ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
65
ВЫПУСК
7



«НАУКА»
1991

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в январе 1930 года

Выходит 12 раз в год

Том 65 Июль 1991 Вып. 7

Москва «Наука»

УДК 543.544

© 1991 г.

Чижков В. П., Стерхов Н. В., Забокрицкий М. П., Горячко Ю. В., Варивончик Э. А.

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ХРОМАТОГРАФИЯ

Общая теория разделения распространена на область хроматографии с использованием принципа движущегося противоточного хроматографического каскада. Разработаны и распространены на распределительные системы фракционирования модель ступени равновесного разделения бинарной смеси и схема идеального хроматографического каскада, состоящая из ряда ступеней равновесного разделения. С использованием предложенной схемы имитирован процесс непрерывного разделения эквимолярной бинарной смеси проявительной хроматографией и разработана модель хроматографического каскада непрерывного действия. Термодинамически обоснованы уравнения теоретической работы разделения ступени и каскада в целом, а также уравнения КПД реальных препаративных хроматографических систем.

Хроматография является многоступенчатым процессом и служит основой для создания лабораторных препаративных установок и высокоэффективных технологических процессов тонкого разделения, предназначенных для выделения индивидуальных веществ из смеси, разделения изомеров и изотопов [1—4].

Все реальные процессы, в том числе и процессы хроматографического разделения веществ, являются неравновесными и необратимыми. По сравнению с равновесными идеализированными реальные неравновесные процессы менее выгодны с точки зрения затраты работы. В связи с этим представляет большой интерес [5—9] определение теоретической работы в гипотетическом равновесном процессе хроматографического разделения. Тогда сравнение с минимальной потребной работой можно будет оценивать

© Отделение общей и технической химии АН СССР
Институт физической химии АН СССР, 1991 г.

совершенство тех или иных реальных хроматографических систем, приборов или установок.

Вопрос о наименьших энергетических затратах при хроматографическом разделении компонентов идеальной газовой смеси или совершенного раствора, образующегося без теплового эффекта ($\Delta H=0$), обсуждался в [1] на основе представлений об идеализированных полупроницаемых перегородках и возможности получения абсолютно чистых веществ при конечных затратах энергии или вообще без затрат энергии. Работа обратимого разделения бинарного раствора и принципы равновесного разделения газовой смеси с использованием полупроницаемых перегородок подробно рассматриваются также в [8, 10, 11].

Для описания и объяснения процессов разделения веществ, весьма близких по своим физико-химическим свойствам, часто применяют концепцию идеального каскада непрерывного действия [12–16]. В [17] общая теория разделения распространена на область хроматографии с использованием принципа идеального хроматографического каскада, в котором зоны разделяемых веществ описываются функцией нормального распределения.

В теорию идеального каскада [12–16] вводят понятия единичной ступени (ячейки, элемента) разделения и конечного коэффициента разделения α. Эти понятия априори [18] накладывают ограничение на полноту разделения бинарной смеси в каскаде конечных размеров и при конечных затратах энергии. В качестве меры удельной работы ступени (т. е. работы, отнесенной к определенному количеству смеси, разделяемой ступенью идеального каскада), используют [13] функцию

$$A_{T,\text{уд}}=\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}).$$

Удельную работу разделения связывают [13, 16] с суммарным межступенчатым потоком $\sum \Pi$ и разделительной мощностью ΔU идеального каскада непрерывного действия соотношением

$$\Delta U \Big/ \sum \Pi = A_{T,\text{уд}}.$$

В идеальном каскаде время установления стационарного режима минимально [13]. При непрерывной работе каскада в стационарном режиме минимален также и суммарный межступенчатый поток [13]. На практике, если хотят по возможности наиболее приблизиться к условиям идеального каскада, реализуют каскад [13, 15] в виде системы последовательно соединенных ступеней, состоящих из параллельно включенных разделительных элементов (ячеек) с постоянным расходом, который в то же время уменьшается при переходе от ступени питания к концевым ступеням каскада. Суммарный межступенчатый поток при непрерывной работе каскада в стационарном режиме определяется [13] из уравнения

$$\sum \Pi = \varphi \Pi_\varphi,$$

где φ — число ячеек в каскаде, Π_φ — поток смеси через каждую ячейку каскада.

Разделительная мощность каскада следует из уравнений [13, 16]

$$\Delta U = \Pi_P \Phi(X_P) + \Pi_W \Phi(X_W) - \Pi_0 \Phi(X_0),$$

$$\Phi(X)=(2X-1)\ln\frac{X}{1-X},$$

где $П_0$, $П_P$ и $П_W$ — поток питания каскада и потоки продуктов; X_0, X_P и X_W — концентрации одного из двух разделяемых компонентов смеси в соответствующих потоках; $\Phi(X)$ — разделительный потенциал или функция ценности [13]. Отметим, что для многокомпонентных систем разделительный потенциал определяют [5] из уравнения

$$\Phi(X_j)=\sum_{j=1}^{i} X_j\ln\frac{X_j}{1-X_j}.$$

Разделительная мощность ΔU характеризует увеличение ценности продукта в единицу времени, а величину, характеризующую увеличение ценности определенного количества продукта, называют [13] работой разделения. Работа разделения и объем идеального каскада минимальны [13], поэтому такой каскад может служить образцом для проектирования реальных каскадов [13, 15, 16], обеспечивающих получение продуктов с наименьшей себестоимостью [9].

В частном случае симметричного каскада ($П_0=П_W/2=П_P/2$, $X_0=0{,}5$ и $X_P=1-X_W$)

$$\Delta U=\frac{П_0}{2}(2X_P-1)\ln\frac{X_P}{1-X_P}+\frac{П_0}{2}(2X_W-1)\ln\frac{X_W}{1-X_W}-П_0(2X_0-1)\ln\frac{X_0}{1-X_0}=$$

$$=П_0(2X_P-1)\ln\frac{X_P}{1-X_P}=П_0\Phi(X_P)=П_0\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln(\tilde{\alpha}^{1/2}),$$

где $\tilde{\alpha}$ — степень разделения, достигаемая в каскаде, или коэффициент разделения каскада в целом. Эту величину определяют [13, 16] из уравнения

$$\tilde{\alpha}=\frac{X_P}{1-X_P}\Big/\frac{X_W}{1-X_W}=\alpha^{\frac{N+1}{2}},$$

где N — число ступеней в каскаде.

Разделительный потенциал при $X_0=0{,}5$ равен нулю. При других значениях концентраций $\Phi(X_P)>0$; при $X_P\to1$ функция $\Phi(X_P)\to\infty$. Это (по данным [5—7, 13]) означает, что для получения абсолютно чистых компонентов нужен каскад бесконечных размеров. Уравнения, подобные приведенным, нашли применение в теории и практике разделения изотопов [12, 13, 15, 16] и глубокой очистки веществ [9, 14]. По данным [5—7, 9] термодинамическое обоснование этих функций отсутствует.

В настоящей статье, которая является обобщением и продолжением ранее выполненных исследований [17, 19—23], предпринята попытка термодинамического обоснования представлений об идеальном хроматографическом каскаде и теоретической работе разделения в духе термодинамики равновесных процессов [10, 11].

Термодинамический анализ

Рассмотрим процесс разделения эквимолярной бинарной смеси проявительной хроматографией в подвижной системе координат, связанной с сечением O (рис. 1, *а*), расположенным в середине расстояния между макси-

мумами зон разделяемых компонентов А и В и движущимся вместе с этими компонентами относительно неподвижного слоя сорбента.

В соответствии с результатами исследований, обобщенными в [4, 17, 23], в движущейся хроматографической полосе имеет место относительное противоточное движение фаз: сорбент, оставаясь физически неподвижным, как бы движется вверх, раствор, противотоком к сорбенту, — вниз [4, 17]. Исходя из аналогии с зоной Спеддинга [3, 4, 17] и используя понятие высоты хроматографической колонки, эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС) [4, 17, 23], можно представить полосу эквимолярной бинарной смеси, отдельные зоны которой описываются функцией нормального распределения, в виде движущегося противоточного симметричного каскада, изображенного на рис. 1, *б*.

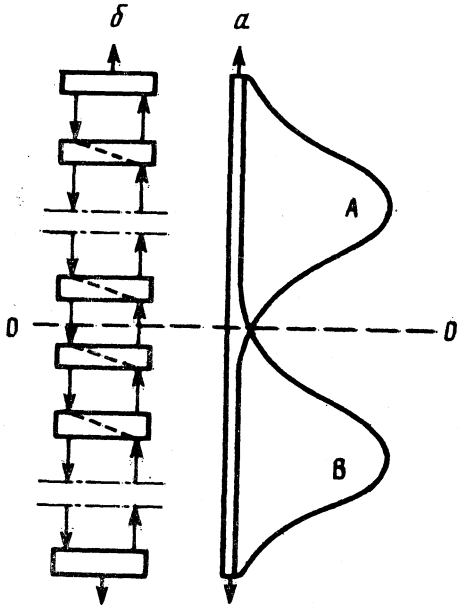


Рис. 1. Полоса хроматографируемых веществ А и В (*а*) и схема хроматографического каскада (*б*)

Уравнение, связывающее высоту h хроматографической колонки, эквивалентную теоретической ступени разделения, с хроматографическими параметрами при тонком разделении (когда $\alpha-1 \ll 1$ [13], а зависимостью h от коэффициента разделения α можно пренебречь [13, 24]), получено в [17] и имеет вид

$$h=H\frac{1+k}{2k},$$

где H — широко применяемое в хроматографии понятие «высоты, эквивалентной теоретической тарелке» [1] и k — коэффициент емкости, определяемый [23] из уравнения

$$k=(k_A k_B)^{1/2}$$

Здесь k_A, k_B — коэффициенты емкости компонентов разделяемой смеси.

Для значений α, существенно отличающихся от единицы и при $k=1$, в соответствии с данными [17] будем иметь

$$h=H\frac{0{,}5\ln\alpha}{1-1/\alpha^{1/2}}.$$

При $\alpha-1 \ll 1$ справедливы равенства $\ln(\alpha^{1/2}) \cong \alpha^{1/2}-1$, $h \cong H$.

Ступень рассматриваемого каскада показана на рис. 2, *а*. Она обеспечивает осуществление элементарного акта разделения, поэтому на такой ступени из исходного количества моль разделяемых веществ $A_0+B_0=(A_{0,1}+A_{0,2})+(B_{0,1}+B_{0,2})$ можно получить две фракции, различающиеся содержанием компонентов (A_1, B_1 — для одной фракции и A_2, B_2 — для другой фракции).

Элементарный процесс характеризуют обычно [12, 13, 16] параметром α и эффективным коэффициентом разделения β, которые в изучаемом слу-

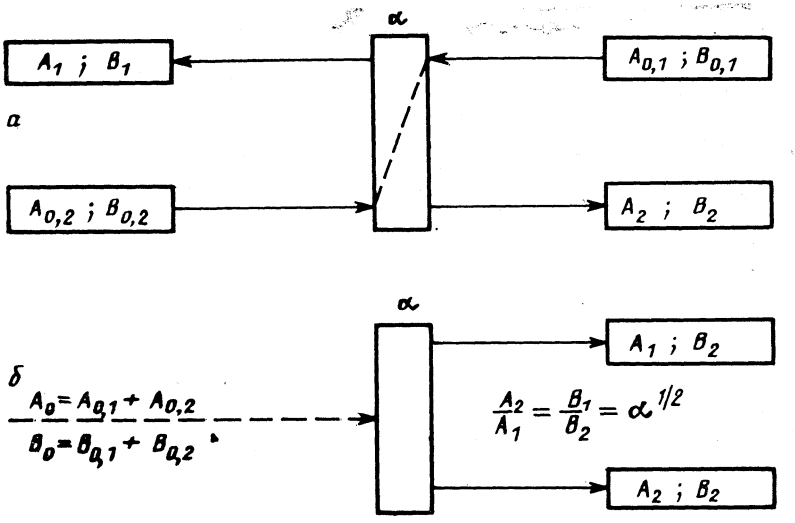


Рис. 2. Ступени разделения хроматографического каскада: *а* – в каскаде, изображенном на рис. 1; *б* – в каскаде со смешением фракций

чае определяются из уравнений

$$\alpha=\left(\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}\right)\Big/\left(\frac{1-B_1/B_0}{1-A_1/A_0}\right)=\frac{B_1/A_1}{B_2/A_2},\qquad \beta=\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}.$$

Рассмотрим частный случай распределительной хроматографии. Примером может служить газожидкостная хроматография [1]. Если паровая фаза идеальный газ, то $B_1/(A_1+B_1)=p_B/p$, $A_1/(A_1+B_1)=p_A/p$, где p_A и p_B парциальные давления компонентов ($p=p_A+p_B$). Если раствор в жидкой фазе подчиняется закону Рауля, то $p_B=P_B^0B_2/(A_2+B_2)$, $p_A=P_A^0A_2/(A_2+B_2)$. Следовательно, идеальный коэффициент α – это отношение упругостей насыщенных паров чистых веществ, что справедливо не только для газожидкостной хроматографии, но и для ректификации [13].

Принимаем в дальнейшем, что распределительная хроматография при разделении бинарной смеси осуществляется при постоянных температуре T и давлении p в условиях бесконечного разбавления. Тогда, в соответствии с данными [21, 22], после осуществления элементарного процесса разделения, разница энтропий смешения первоначальной смеси и полученных фракций имеет вид уравнения

$$\Delta S_{см,\alpha}=R\left\{B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{1-\theta}+\left(1-\frac{B_1}{B_0}\right)\ln\frac{1-B_1/B_0}{\theta}\right]+\right.$$

$$+A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{1-\theta}+\left(1-\frac{A_1}{A_0}\right)\ln\frac{1-A_1/A_0}{\theta}\right]+$$

$$\left.+(\Delta n_A-\Delta n_B)\ln\frac{(B_{0,1}+A_{0,1})/C_0}{(B_{0,2}+A_{0,2})/D_0}\right\}.$$

Здесь C_0, D_0 — количество молей растворителей (экстрагентов [17]);

$$\Delta n_B = B_1 - B_{0,1} = B_{0,2} - B_2; \quad \Delta n_A = A_2 - A_{0,2} = A_{0,1} - A_1;$$

$$\theta = (A_1 + B_1)/(A_0 + B_0); \quad 1 - \theta = (A_2 + B_2)/(A_0 + B_0),$$

где θ — степень деления фракций [12, 13, 16, 17].

Аналогичное уравнение получено в [20] и для классической ступени (рис. 2, *б*) в каскаде со смешением фракций [12, 13, 17]. Это уравнение имеет вид

$$\Delta S_{см,\alpha} = R\left\{B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{\theta} + \left(1 - \frac{B_1}{B_0}\right)\ln\frac{1-B_1/B_0}{1-\theta}\right] + \right.$$

$$\left. + A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{\theta} + \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right)\ln\frac{1-A_1/A_0}{1-\theta}\right]\right\}.$$

Оба полученных уравнения для величин $\Delta S_{см,\alpha}$ приводят к одинаковому результату

$$\Delta S_{см,\alpha} = R\frac{A_0+B_0}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

если $\alpha - 1 \ll 1$, $\beta = \alpha^{1/2}$ и для ступени хроматографического каскада выполняются равенства [21, 22]

$$\frac{C_0}{D_0} = \frac{A_{0,1}}{A_{0,2}} = \frac{B_{0,1}}{B_{0,2}} = \frac{A_{0,1}+B_{0,1}}{A_{0,2}+B_{0,2}} = \frac{A_2+B_2}{A_1+B_1} = \frac{1-\theta}{\theta} \cong 1.$$

Исходя из вышеизложенного и данных, полученных в [17], теоретическую ступень разделения, изображенную на рис. 2, *а*, для случая тонкого разделения можно представить также в виде ступени в каскаде со смешением фракций [17], изображенную на рис. 2, *б*.

В соответствии с законами термодинамики [10, 11] и на основе полученных уравнений, теоретическая работа разделения на любой ступени хроматографического каскада при равновесном осуществлении элементарного процесса тонкого разделения следует из уравнений

$$A_T = T\Delta S_{см,\alpha} = RT\frac{A_0+B_0}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}) = \frac{RT}{4}(\Delta n_A + \Delta n_B)\ln\alpha =$$

$$= RT\frac{A_0+B_0}{2}\left[\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\right]^2 = RT\frac{A_0+B_0}{2}\frac{(\alpha-1)^2}{16}.$$

Полученные нами уравнения работы разделения [21, 22] отличаются от приведенных в вводной части статьи и в [13] множителем $RT/4$.

Для того, чтобы лучше понять физический смысл новых уравнений и убедиться в их достоверности, рассмотрим некоторые свойства симметричной ступени разделения [21, 22]. Для симметричного разделения, когда точно выполняются равенства $A_0 = B_0 = 1$, $A_{0,1} = A_{0,2} = B_{0,1} = B_{0,2}$, $\theta = 1 - \theta = 0{,}5$, $A_1 = B_2$, $B_1 = A_2$, $\Delta n_A = \Delta n_B$, в [21, 22] получено следующее уравнение работы:

$$A_T = 2RT\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1} + \frac{1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2}+1}\right],$$

которое справедливо для любых значений α ($1 \leqslant \alpha \leqslant \infty$) при равновесном разделении совершенного раствора или идеальной газовой смеси.

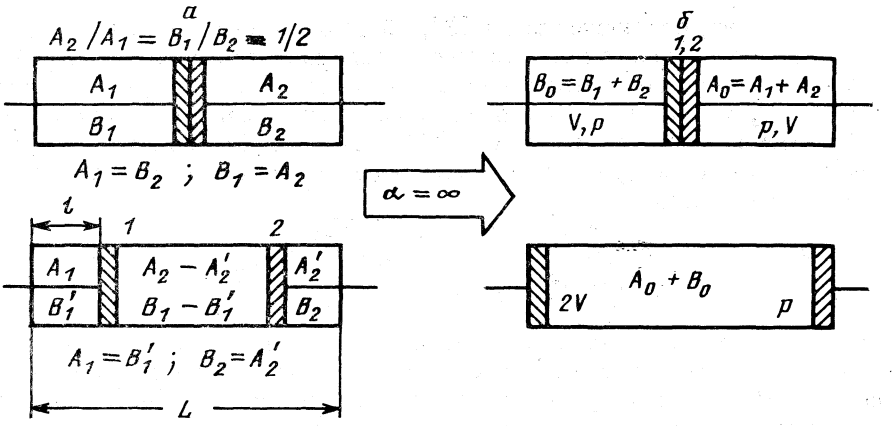


Рис. 3. Модели равновесного разделения (смешения) газов с полупроницаемыми перегородками: *а* – новая модель; *б* – модель Видбурга; *1* – перегородка, проницаемая для В; *2* – перегородка, проницаемая для А

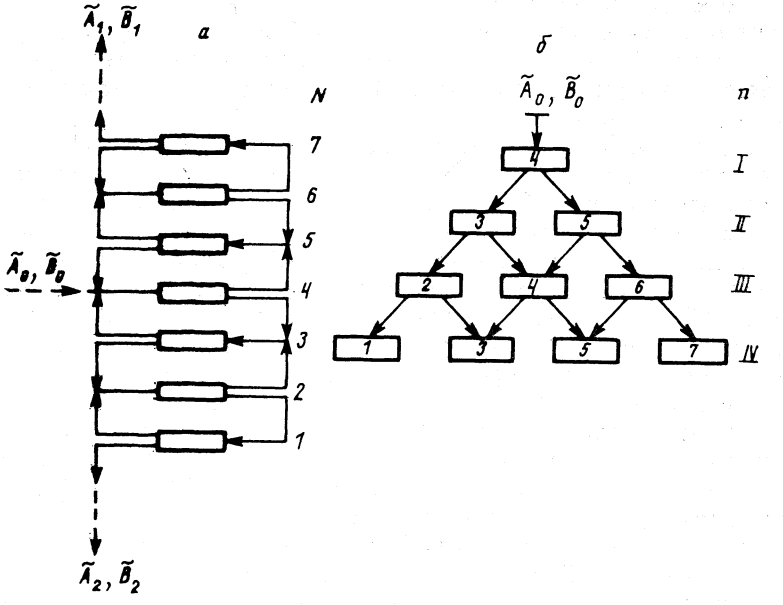


Рис. 4. Идеальный хроматографический каскад: *а* – часть каскада со смешением фракций; *б* – схема имитации процесса разделения одной порции смеси в каскаде

Этому уравнению при $\alpha - 1 \ll 1$, $\Delta n_A = \Delta n_B = 1$ соответствует также выражение [21, 22]

$$A_T = RT \ln \beta = -\Delta(\Delta G)/2.$$

Здесь $\Delta(\Delta G)$ – разность изменения свободной энергии процессов растворения (или адсорбции) разделяемых компонентов [1, 25] и $\beta = k_B = 1/k_A = \alpha^{1/2}$.

На рис. 3, *а* изображена модель ступени равновесного разделения (смешения) идеальных газов при заданных и постоянных температуре и давлении с использованием двух идеализированных полупроницаемых порш-

ней. Эта модель, предложенная в [21, 26], по достигаемой степени разделения эквивалентна симметричной ступени разделения хроматографического каскада и поэтому отличается от известной модели, подробно описанной [10, 11], в которой $\alpha=\infty$ и процесс разделения завершается получением абсолютно чистых веществ A и B (рис. 3, *б*). Для описываемой нами модели справедливы уравнение теоретической работы симметричного разделения и равенства

$$A_1+A_2=A_0=B_0=B_1+B_2=1,$$
$$A_1=B_2,\quad A_2=B_1,\quad A_2/A_1=B_1/B_2=\alpha^{1/2},$$
$$B_1'=A_1,\quad B_2=A_2',\quad l=L/(\alpha^{1/2}+1).$$

Если в уравнении для A_T симметричной ступени принять $\alpha\to\infty$, то получим $A_T\to 2RT\ln 2$, т. е. мы приходим к результату, который получают в известной модели с полупроницаемыми перегородками [10, 11] или при обратимом разделении идеального раствора [8] в условиях постоянства параметров T и p. Отметим, что принципиально существует [10, 18] возможность перевода совершенного раствора в идеальное газовое состояние с последующей затратой теоретической работы на разделение газовой смеси по описанным моделям (см. рис. 3).

Таким образом раскрывается физический смысл и подтверждается достоверность новой идеализированной модели равновесного разделения газовой смеси и полученных уравнений теоретической работы равновесного разделения на ступени.

Перейдем теперь к интерпретации теоретической работы разделения хроматографического каскада в целом. На рис. 4, *а* показана часть каскада со смешением фракций [17], а на рис. 4, *б* представлена схема имитации процесса разделения одной порции смеси в хроматографическом каскаде, где N — *число ступеней разделения*, n — *число стадий равновесного разделения*. Принцип работы таких схем хорошо известен (см., например, работы [16, 24, 27]). Они нашли применение в теории и практике мембранных процессов разделения, жидкостной экстракции (аппараты Крейга [27]), кристаллизации и других процессов разделения для многократного умножения элементарного акта разделения.

Идеальным (рациональным [12, 24]) считают каскад, в котором концентрации составляющих питание каждой ступени равны и при смешении фракций не происходит возрастание энтропии [12, 13, 17, 24]. Для ступеней такого каскада справедливо уравнение $\beta=\alpha^{1/2}$. Особенностью предлагаемой схемы идеального хроматографического каскада является то, что она содержит ряд ступеней, также работающих при $\beta=\alpha^{1/2}=A_2/A_1=B_1/B_2$ (т. е. в условиях, когда при смешении фракций возрастания энтропии не имеет места), но по принципу модели, изображенной на рис. 3, *а*.

В [21, 26] показано и это нетрудно видеть из рассмотрения и сопоставления рис. 4, *а* и 4, *б*, что теоретическая работа разделения эквимолярной бинарной смеси в рассматриваемой схеме (см. рис. 4, *б*) многостадийного повторения элементарных процессов тонкого разделения, имитирующей процесс разделения в хроматографическом каскаде (рис. 1 и рис. 4, *а*), следует из уравнения

$$A_{T,\text{к}}=n\left[\frac{RT}{4}(\bar{A}_0+\bar{B}_0)\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2})\right]=\frac{N+1}{2}\frac{RT}{4}(\bar{A}_0+\bar{B}_0)\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}).$$

Приведенные уравнения получены [21, 26] для хроматографического каскада, в котором эквимолярная бинарная смесь располагается в виде отдельных зон (см. рис. 1, *а*), описываемых функций нормального распре-

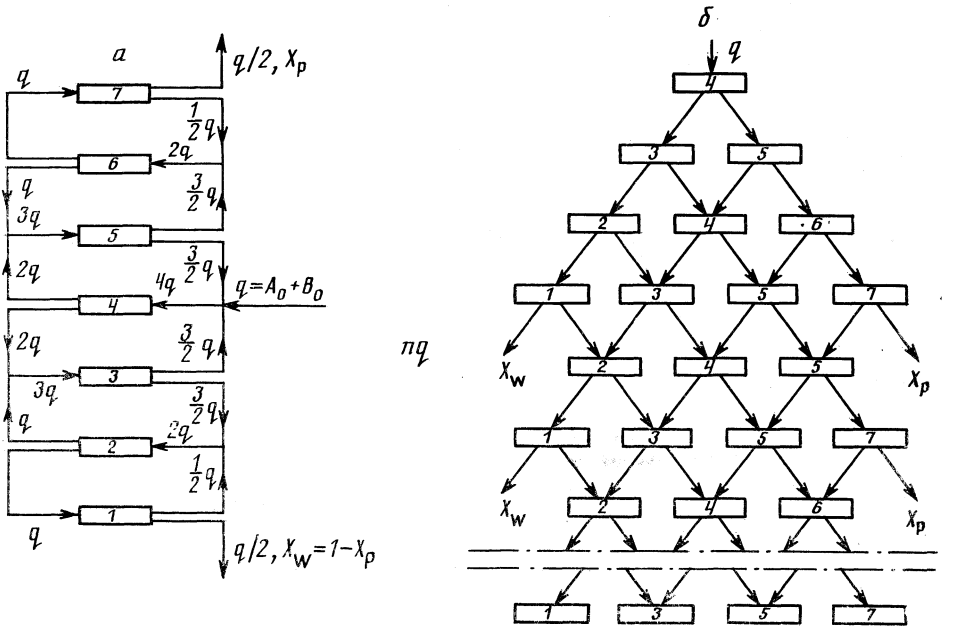


Рис. 5. Хроматографический каскад непрерывного разделения: *а* – часть каскада со смешением фракций; *б* – схема имитации процесса разделения *n* порций смеси в каскаде

деления. Представляет интерес и рассмотрение соответствующего процесса непрерывного хроматографического разделения с отбором обогащенных концевых частей полосы [28].

В [28] процесс непрерывного разделения смеси проявительной хроматографией интерпретируется как бесконечное множество импульсных вводов смеси в сечение питания 0 [29] (см. рис. 1, *а*). Хроматографический каскад непрерывного действия представлен на рис. 5, *а*, а на рис. 5, *б* показана схема имитации процесса непрерывного разделения *n* порций смеси в таком каскаде.

Принцип работы рассматриваемой схемы имитации непрерывного процесса поясняется на рис. 6. На этом рисунке изображены начальные стадии процесса. На стадии I осуществляется ввод порции бинарной эквимолярной смеси в количестве $q=A_0+B_0$ на ступень 4 каскада, которая является ступенью питания (симметричная ступень разделения). На стадии II обогащенные фракции переводятся на ступени 3 и 5 и осуществляется подпитка каскада свежей порцией разделяемой смеси. Стадия III вновь сопровождается вводом на ступень 4 свежей порции разделяемой смеси, при этом обогащенные фракции предыдущей пробы переносятся на ступени 3 и 5, а фракции первой порции смеси на ступени 2, 4 и 6. На стадии IV процесс аналогичным образом продолжается. Следующая стадия V сопровождается уже отбором фракций с концевых ступеней изучаемого каскада и выводом их из системы в соответствующие сборники фракций. Таким образом, можно осуществить *n* стадий, что иллюстрируется схемой, изображенной на рис. 5, *б*.

Процесс непрерывного хроматографического разделения сопровождается накоплением смеси на каждой ступени каскада до установления стационарного режима. Суммарное содержание смеси на любой ступени *N*

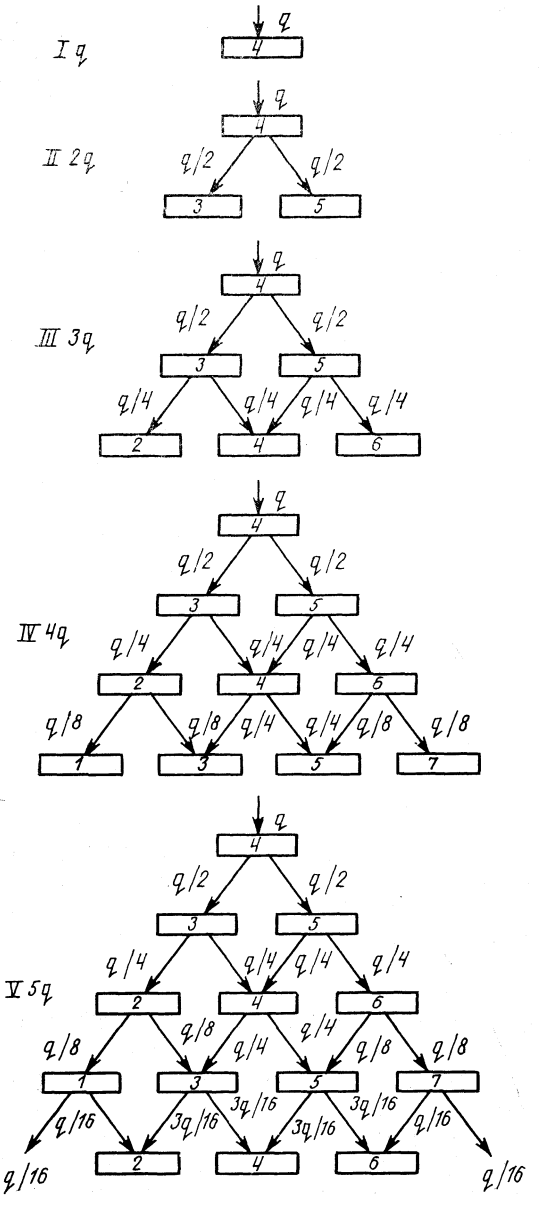


Рис. 6. Начальные стадии процесса разделения n порций смеси в каскаде на рис. 5

каскада обозначим $\sum_N$. В качестве примера рассмотрим ступень питания каскада. На стадии I (рис. 6) ступень 4 содержит $\sum_4 = q$, на третьей стадии — $\sum_4 = q + q/2$, на стадии V получим $\sum_4 = q + q/2 + 3q/8$ и т. д. Графики $\sum_N = f(n)$ представлены на рис. 7. Из этого рисунка следует, что после установления стационарного режима ($n = \infty$) значения $\sum_N$ для каждой ступени рассматриваемого каскада (см. рис. 5, *а*) следуют из уравне-

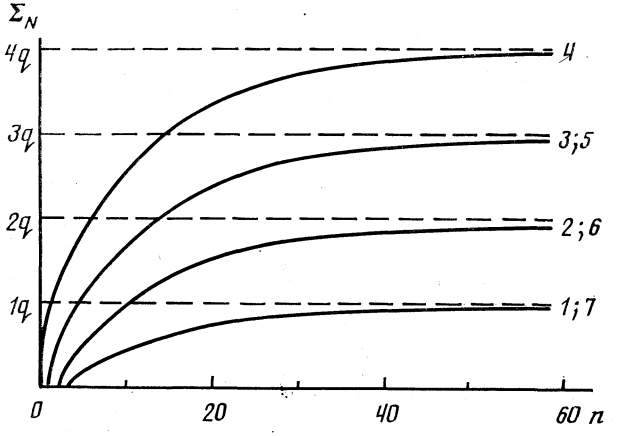


Рис. 7. Графики $\Sigma_N = f(n)$, иллюстрирующие процесс накопления смеси на каждой ступени идеального хроматографического каскада непрерывного разделения

ний $\sum_4 = 4q$, $\sum_3 = \sum_5 = 3q$, $\sum_2 = \sum_6 = 2q$, $\sum_1 = \sum_7 = q$, а соответствующие уравнения работы равновесного разделения имеют вид

$$A_{T,4} = 4q \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1} \ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A_{T,3} = A_{T,5} = 3q \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1} \ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A_{T,2} = A_{T,6} = 2q \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1} \ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A_{T,1} = A_{T,7} = q \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1} \ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A_{T,\varphi} = \sum_{N=1}^{N=7} A_T = 16q \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1} \ln(\alpha^{1/2}).$$

Таким образом, в общем случае каскада, состоящего из N ступеней, получим следующее уравнение работы разделения:

$$A_{T,\varphi} = \left(\frac{N+1}{2}\right)^2 q \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1} \ln(\alpha^{1/2}).$$

Отметим, что при $\bar{A}_0 + \bar{B}_0 = \frac{N+1}{2} q$ (при $N=7$, $\bar{A}_0 + \bar{B}_0 = 4q$) будем иметь $A_{T,\varphi} = A_{T,к}$.

В соответствии с приведенными данными, каждую ступень хроматографического каскада непрерывного действия мы можем представить состоящей из параллельно включенных ячеек так, как это показано на рис. 8. Изображенный на этом рисунке хроматографический каскад подобен известному идеальному каскаду непрерывного действия [13, 15].

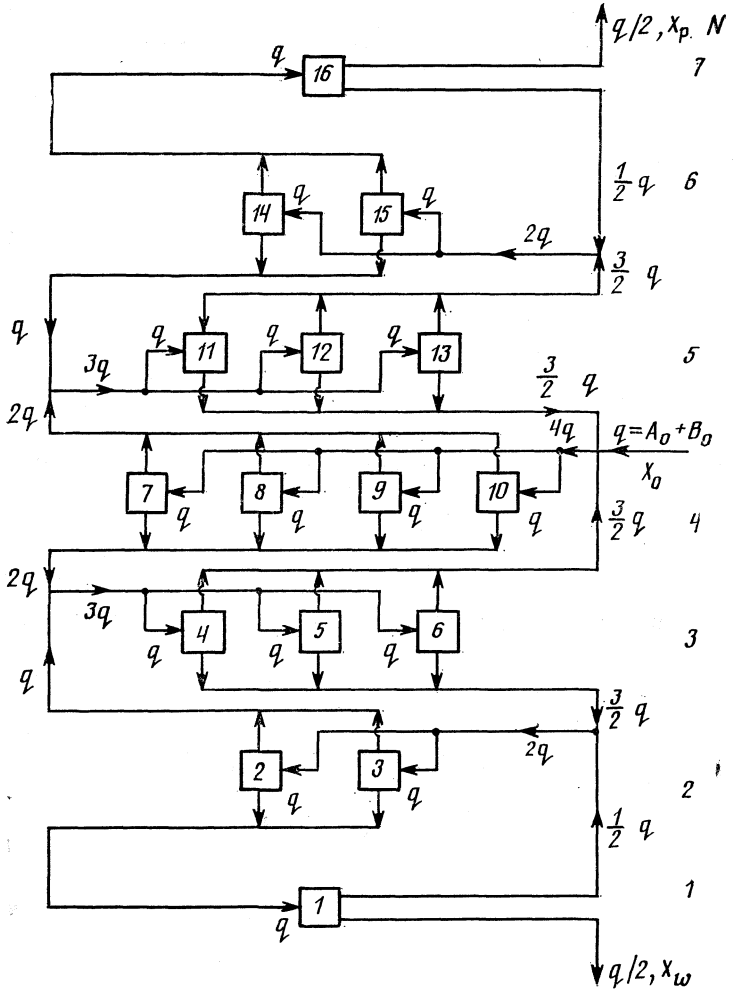


Рис. 8. Идеальный каскад непрерывного разделения, состоящий из системы ячеек (элементов), $\varphi=16$

Из рассмотрения рис. 8 получим следующее модифицированное уравнение работы разделения:

$$A_{T,\varphi} = \varphi q \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1} \ln(\alpha^{1/2}).$$

Отсюда [21, 22]

$$\frac{A_{T,\varphi}}{\varphi q} = \frac{\Delta U}{\Sigma \Pi} = \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1} \ln(\alpha^{1/2}).$$

Эти уравнения отличаются от приведенных в вводной части статьи и в [13] множителем $RT/4$.

Таким образом, полученные нами уравнения работы разделения отличаются от известных и могут быть использованы в теории и на практике для оценки теоретической работы разделения и для сравнения на основе

термодинамического КПД степени совершенства неравновесных процессов тонкого хроматографического разделения.

Рассмотрим в качестве примера две системы препаративной жидкостной хроматографии: циркуляционную схему, подробно описанную в работе [30], и эквивалентную ей систему последовательно соединенных колонок относительно большой длины. Длину каждой из колонок, включенных в циркуляционную схему или в систему последовательно соединенных колонок, можно определить из уравнения [30, 31]

$$L_0 = \frac{32\gamma_0 R'(R'+1)}{\alpha-1} h,$$

где γ_0 — поправочный множитель и R' — критерий разделения [3] (при $R'=1{,}72$ получим $\gamma_0 \approx 1$).

Число полуциклов или число пройденных колонок следует из уравнения $m=L'/L_0$, где общая длина L' системы последовательно соединенных колонок определяется из формулы

$$L' = \frac{16(R')^2}{(\alpha-1)^2} H\left(\frac{1+k}{k}\right)^2.$$

Из условия равенства объемов сорбента в изучаемых системах получим

$$\left(\frac{d_ц}{d_н}\right)^2 = \frac{L'}{2L_0} = \frac{m}{2},$$

где $d_ц$ — диаметр двух колонок циркуляционной схемы [30], $d_н$ — диаметр колонок в эквивалентной системе последовательно соединенных колонок.

Условию равенства объемов сорбента отвечает соотношение

$$\Delta p_ц v_ц = \Delta p_н v_н,$$

где перепад давления в каждой из систем следует из уравнений:

$$\Delta p_ц = \frac{\eta}{K} 2L_0 u,$$

$$\Delta p_н = \frac{\eta}{K} L' u,$$

а объемная скорость — из соотношений

$$v_ц = \frac{\pi d_ц^2}{4} \varkappa u,$$

$$v_н = \frac{\pi d_н^2}{4} \varkappa u.$$

Здесь η — вязкость подвижной фазы, $\varkappa$ — доля сечения колонки, занятая подвижной фазой, u — линейная скорость подвижной фазы и коэффициент проницаемости

$$K = \frac{d_р^2}{180} \cdot \frac{\varkappa^3}{(1-\varkappa)^2},$$

где $d_р$ — диаметр частиц насадочной колонки.

Расход подвижной фазы определяется из уравнений

$$v_{\text{ц}}^{\circ}=v_{\text{ц}}t_R,$$
$$v_{\text{н}}^{\circ}=v_{\text{н}}t_R,$$

где время разделения t_R следует из соотношения [17, 29]

$$t_R=\frac{32(R')^2}{\alpha-1}\frac{h}{u}\frac{(1+k)^2}{k}.$$

Полагая h/u=const [30, 31] и дифференцируя приведенное для t_R уравнение по k, найдем, что значение t_R становится минимальным при k=1.

После осуществления m полуциклов или после прохождения полосой хроматографируемых соединений m колонок достигается в сравниваемых системах заданное значение критерия R' и полоса хроматографируемых веществ размывается на всю длину одной из колонок циркуляционной схемы или на всю длину колонки m в системе последовательно соединенных колонок.

Принимая α=1,043, R'=1,72, k=1 и $h=H=3{,}7d_{\text{р}}=3{,}7\cdot20\cdot10^{-4}$ см, получим L_0=25 см и L'=725 см (значению u=0,06 см/с соответствует $t_R\cong$ 7 ч). Число теоретических ступеней разделения найдем из уравнения

$$N=\frac{L_0}{h}=\frac{25}{3{,}7\cdot20\cdot10^{-4}}=3369.$$

Этому числу ступеней при T=300 К и R=1,987 кал/К·моль, $\bar{A}_0+\bar{B}_0=Q$ моль и α= 1,043 соответствует конечная теоретическая работа разделения

$$A_{T,\text{к}}/Q=55{,}6 \text{ кал/моль}=2{,}2 \text{ л·атм/моль}.$$

Отбор фракций элюируемого материала можно осуществить следующим способом [1, 3]: часть хроматографической полосы до сечения 0 (см. рис. 1, *а*) направляется в соответствующий сборник, а оставшаяся часть полосы — в другой сборник.

Чистоту собранных фракций определяют [1] из уравнения

$$X_{\text{р}}=1-\frac{1}{4R'(\pi/2)^{1/2}}\exp[-2(R')^2].$$

Значению R'=1,72 соответствует $X_{\text{р}}\cdot100$=99,97%. Очевидно, что для выделения абсолютно чистых зон разделяемых веществ А и В ($R'\to\infty$) потребуется каскад бесконечных размеров ($N\to\infty$), что соответствует бесконечно большим затратам работы ($A_{T,\text{к}}\to\infty$). Напротив, по известным моделям [8, 10, 11] теоретическая работа полного разделения идеальных газов или компонентов совершенного раствора конечна и при T=300 К следует из уравнений

$$A_{T,\text{к}}/Q=RT\ln 2=413{,}2 \text{ кал/моль}.$$

Принимаем, что в реальных автоматизированных системах препаративной жидкостной хроматографии с рециркуляцией элюента [3, 30] эксплуатационные расходы связаны, в основном, с работой насоса. При одинаковом объеме используемого сорбента величина пробы, вводимой в циркуляционную систему, будет в $m/2$ раз больше, чем при вводе в эквивалентную систему последовательно соединенных колонок. Поэтому для изучаемых ре-

альных систем разделения можно записать

$$\text{КПД}_\text{ц} \cong \frac{0{,}5(m/2)Q}{\Delta p_\text{ц} v_\text{ц}^\circ},$$

$$\text{КПД}_\text{н} \cong \frac{0{,}5Q}{\Delta p_\text{н} v_\text{н}^\circ}.$$

Учитывая равенство $\Delta p_\text{ц} v_\text{ц}^\circ = \Delta p_\text{н} v_\text{н}^\circ$, справедливое для сравниваемых систем, при $m = L' / L_0 = 30$ получим $\text{КПД}_\text{ц}/\text{КПД}_\text{н} = 15$. Таким образом, КПД препаративного циркуляционного хроматографического процесса существенно превышает КПД эквивалентного процесса в системе последовательно соединенных колонок.

Отметим, что подобный подход к сопоставлению хроматографических систем был разработан ранее [32] и для сравнения процессов непрерывного разделения [28].

Список литературы

1. *Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 442.
2. *Даванков В. А., Новаратил Дж., Уолтон Х.* Лигандообменная хроматография. М.: Мир, 1989. С. 294.
3. Препаративная жидкостная хроматография/Под ред. Б. Бидлингмейера. Перевод О. Ларионова. М.: Мир, 1990. С. 258.
4. *Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г.* Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. С. 205.
5. *Кузнецов П. Г., Соколов В. А., Седин И. П.* // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114.
6. *Вигдорович В. Н., Вольпян А. Е., Нисельсон Л. А.* // Материалы Всесоюз. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1967. С. 40.
7. *Нисельсон Л. А., Вигдорович В. Н.* // Там же. С. 48.
8. *Кириллин В. А., Шейдлин А. Е., Шпильрайн Э. Э.* Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
9. *Нисельсон Л. А., Калашник О. Н.* // Высокочистые вещества. 1990. № 4. С. 220.
10. *Еремин Е. И.* Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1974. С. 81.
11. *Базаров И. П.* Термодинамика. М.: Высш. шк., 1983. С. 277.
12. *Давтян О. К.* // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. С. 283.
13. *Розен А. М.* Теория разделения изотопов в колонках. М.: Атомиздат, 1960. С. 231.
14. *Степин Б. Д., Горштейн И. Г., Блюм Г. З. и др.* Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: Химия, 1969. С. 480.
15. *Ран Ф., Адамантиадес А., Кентон Дж., Браун Ч.* Справочник по ядерной энерготехнологии. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 748.
16. *Хванг С.-Т., Каммермейер М.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. С. 435.
17. *Чижков В. П.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 161.
18. *Голуб А. Е., Ефремов А. А., Аронов А. Р.* // Теорет. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. С. 297.
19. *Чижков В. П., Стерхов Н. В., Литвин Е. Ф.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 2944.
20. *Чижков В. П., Стерхов Н. В., Шехтман Г. И. и др.* // Там же. 1984. Т. 58. С. 1904.
21. *Чижков В. П., Ландау В. В., Забокрицкий М. П.* // Тез. докл. VI Дунайского симпозиума по хроматографии. Варна, 1987. С. 36.
22. *Ландау В. В., Забокрицкий М. П., Стерхов Н. В., Чижков В. П.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 2978.
23. *Чижков В. П., Варивончик Э. А., Горячко Ю. В. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. С. 1.
24. *Девятых Г. Г., Еллиев Ю. Е.* Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. С. 250.
25. *Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф.* Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. шк., 1975. С. 302.
26. *Варивончик Э. А., Забокрицкий М. П., Ландау В. В., Чижков В. П.* // Научное приборостроение. Л.: Наука, 1989. С. 22.

27. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 458.
28. *Чижков В. П.* // Теорет. основы хим. технологии. 1969. Т. 3. С. 518.
29. *Чижков В. П., Стерхов Н. В., Шехтман Г. И., Литвин Е. Ф.* // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. С. 463.
30. *Забокрицкий М. П., Ландау В. В., Чижков В. П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 5. С. 1052.
31. *Чижков В. П., Варивончик Э. А., Горячко Ю. В. и др.* // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. С. 1798.
32. *Чижков В. П., Синицына Л. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 3. С. 674.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Москва

Поступила в редакцию
18.I.1991

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 541.124

© 1991 г.

Победимский Д. Г., Кирпичников П. А.

РЕГУЛЯЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ АНТИОКСИДАНТАМИ. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ И ИХ РЕАЛИЗАЦИЯ

Рассмотрена концепция нетрадиционного взгляда на антиоксиданты, состоящая в том, что эти добавки являются регуляторами окислительных процессов как в органических синтетических средах, так и в биологических системах.

Открытие антиоксидантного действия — явления, состоящего в том, что химически индивидуальное вещество (антиоксидант), обладающее селективной функциональной группой, защищает синтетические материалы и живые организмы от атаки кислородсодержащих агентов, стало важным достижением химии и химической физики. Исследованию этого явления посвящено огромное количество работ, большинство из которых направлено на эмпирический поиск и подбор веществ антиоксидантного действия, способных подавить (или затормозить) повреждающее влияние кислородсодержащих агентов.

Но обнаружение антиоксидантного действия в разных классах химических реакций, часто качественное, сейчас не так злободневно, так как ясно, что оно будет проявляться почти во всех окислительных реакциях и для многих органических, биоорганических и металлорганических соединений. Поэтому значительно важнее работы, связанные с кинетикой и механизмом реакций антиоксидантов, установлением механизмов по кинетике изменения физико-химических характеристик антиоксидантов (по данным ЯМР-спектроскопии, биокинетики, химической поляризации ядер, математического моделирования, кинетической полярографии и т. д.), определением констант скорости лимитирующих стадий и т. п.

По определению, химическая стабилизация основана на акцептировании деструктирующих промежуточных активных частиц химическими добавками (акцептировании пероксидных радикалов, обеспечивающем обрыв кинетических цепей окисления или молекулярной деструкции; акцептировании и разрушении промежуточных продуктов, разветвляющих цепи — гидропероксидов, альдегидов и др.; акцептировании молекулярных агентов — кислорода, озона и др.), т. е. цель стабилизации — предотвратить деструктивный процесс. Такая точка зрения верна, но ориентирует на решение лишь одной важной проблемы — обеспечение исходного (природного) состояния материала, объекта повреждающего действия кислородсодержащих агентов. Расширенное толкование традиционного взгляда на проблемы деструкции и стабилизации состоит в том, что антиоксиданты (АО) могут быть *регуляторами* окислительных процессов (т. е. термин антиоксидант был узким и соответствовал только одной из его функций).

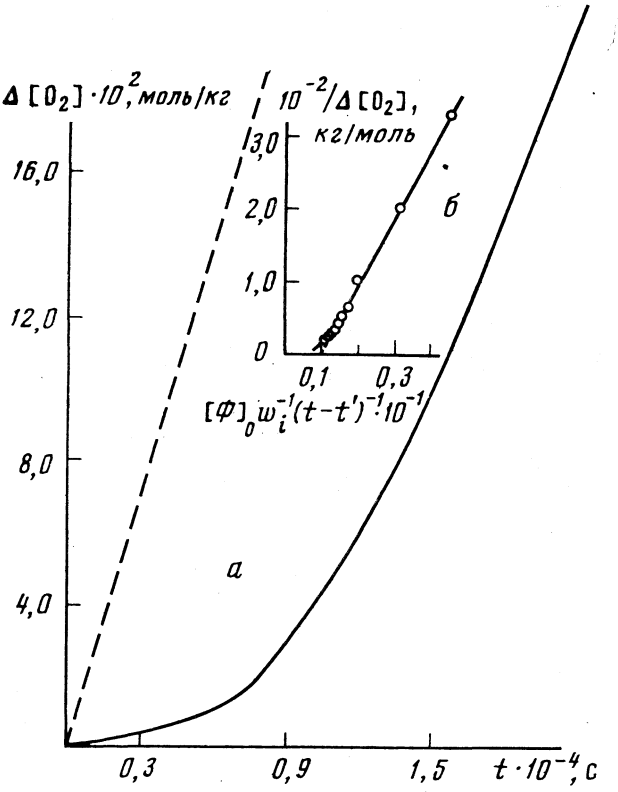


Рис. 1. Ингибированное три-(4-метил-2-*трет*-бутил)фенилфосфитом ($1{,}75\cdot10^{-2}$ моль/кг) окисление твердого полиэтилена ($w_i=1{,}6\cdot10^{-6}$ моль/кг·с, 117° С, $p_{O_2}=700$ Торр): *а* – кинетическая кривая (штрих в отсутствие ингибитора), *б* – ее анаморфоза в координатах $1/\Delta[O_2]-1/(t-t')$

В настоящей работе мы ставим задачу конкретизировать эту концепцию на ряде примеров исследований, которые представляются взаимосвязанными направлениями регуляции окислительных процессов в органических средах (жидкие низкомолекулярные углеводороды и полимеры) и биологических системах (неизолированные клетки и их структуры in vivo).

Рассмотрим результаты по провлению регуляторных свойств антиоксидантов.

1. *Нецепное расходование ингибитора ↔ цепное* (*бесполезное*) *расходование ингибитора* в реакциях цепного самоокисления. Ингибиторы, действующие по механизму обрыва кинетических цепей, наиболее распространены (стерически затрудненные фенолы, ароматические амины, фосфиты и тио-*бис*-фенолы). Принцип действия таких ингибиторов — акцептирование пероксирадикалов, ведущих цепи окисления с молекулой ингибитора. Типичная кинетическая картина поглощения кислорода твердым полиолефином в условиях его ингибированного окисления при постоянной скорости инициирования показана на рис. 1 [1]. Оказалось, что малые добавки ароматического фосфита достаточны, чтобы перевести быстрый цепной процесс в медленный, с малой длиной цепи. Линеаризация кинетической кривой в рамках алгоритма, предложенного Е. Т. Денисовым (анаморфоза *б*), позволяет вычислить как эффективность ингибитора, так и его силу,

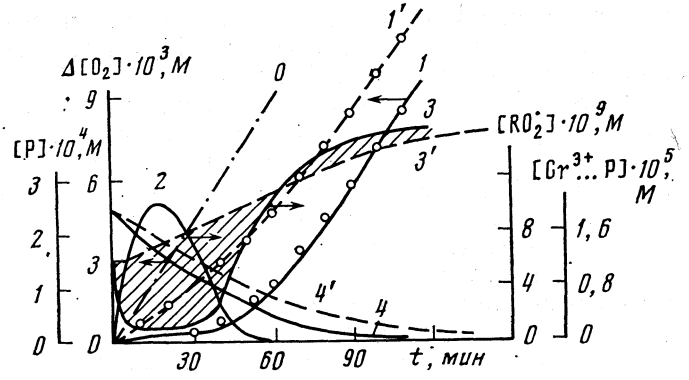


Рис. 2. Рассчитанные на ЭВМ кинетические кривые поглощения O_2 (*1*, *1′*), образования и гибели комплекса (*2*), накопления пероксорадикалов (*3*, *3′*) и расхода фосфита (*4*, *4′*) при инициированном окислении стирола в присутствии ингибитора и $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л Cr(acac)$_3$; *0* – без добавок, точки – экспериментальная зависимость, *1′*, *3′*, *4′* – окисление стирола в присутствии лишь одного фосфита

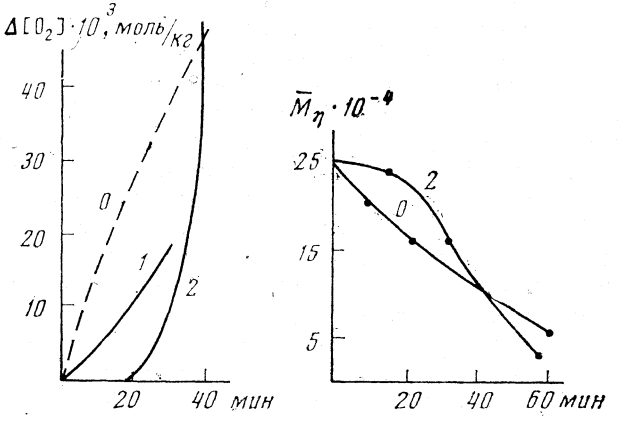


Рис. 3. Кинетические кривые падения молекулярной массы $\bar{M}_\eta$ и поглощения O_2 окисляющимся полипропиленом: *0* – холостой опыт с инициатором; *1* и *2* с добавками – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг фосфита и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг комплекса [CuCl·фосфит] соответственно

т. е. способность к передаче цепи. Подобные эксперименты и расчеты проводили многие авторы для различных по структуре ингибиторов и объектов окисления в различных фазовых состояниях (твердом полимере, расплаве и низкомолекулярном углеводороде). Наилучшие ингибиторы, как правило, резко уменьшают длину кинетических цепей и не участвуют в дальнейшей передаче цепей.

Однако многие ингибиторы могут окисляться молекулярным кислородом или озоном. Более того, чем эффективнее ингибитор, тем сильнее он окисляется. В результате появляется дополнительный канал бесполезного расходования ингибитора, создается дополнительный источник инициирования за счет образования активных радикалов при цепном самоокислении ингибитора. Мы предположили, что такие ингибиторы целесообразно вводить в систему окисления в больших концентрациях, если необходимо снизить продолжительность их защитного действия. Прямые доказательства

участия ингибитора в передаче цепей получены нами при инициированном окислении алифатических фосфитов кислородом воздуха или озоном. И химическая поляризация ядер фосфора ^{31}P в молекулах фосфата — продукта окисления ингибитора [2], и количественные измерения длин цепей окисления субстрата в присутствии повышенных концентраций ингибитора свидетельствуют об *инициирующей* функции ингибитора. По такому же механизму могут окисляться и органические сульфиды. Принцип реализации инициирующей функции ингибитора перспективен, позже мы назовем еще ряд ингибиторов, способных к обращению, т. е. инверсии своей ключевой функции. Поиски их — дело актуальное с точки зрения создания так называемых экологических добавок.

2. *Генерация нового ингибитора ↔ дегенерация ингибитора* (перерождение в катализатор окисления). Известно, что защитное действие ингибиторов может быть особенно сильным, если в результате их конверсии образуется новый ингибитор. Примеры генерации ингибиторов особенно ярки в случае смесей ароматических аминов и солей меди [3], фенола и хелатных соединений никеля [4], ароматических фосфитов и ацетилацетоната Cr(III). Во всех этих случаях предполагалось, что ингибитор активируется в координационной сфере иона металла; именно такая активация может рассматриваться как следствие генерации нового ингибитора. Но в принципе химические механизмы генерации ингибиторов могут быть разнообразными. Выбор наиболее вероятной схемы механизма генерации, дискриминацию других схем мы провели на примере системы фосфит+ +ионы Cr(III) расчетом на ЭВМ значений минимальных дисперсий для соответствующих схем. Результаты математического моделирования кинетики реакции ингибированного окисления (рис. 2) иллюстрируют динамику комплексообразования и точно передают активацию фосфита как ингибитора при координации его в сфере иона металла [5]. Так, константа скорости ингибирования k_7 для комплексно связанного фосфита в 10^2 раз выше, чем для свободного фосфита.

Эффекты комплексообразования существенны не только с точки зрения генерации нового поколения ингибиторов, но и в случаях, когда необходимо обеспечить кратковременную, т. е. детерминированную во времени стабильность углеводорода или полимера. Принцип контролируемой стабилизации полезен и его можно умело использовать. Имеются убедительные примеры эффективности такого принципа стабилизации, когда в ходе процесса комплексный ингибитор инвертирует в свою противоположность — в катализатор окисления; этот переход мы назвали дегенерацией (или перерождением) ингибитора.

Как видно из рис. 3 [6], на начальном участке окисления твердого полипропилена (ПП) сложный ингибитор — комплекс однохлористой меди с трифенилфосфитом — значительно сильнее подавляет окислительный процесс (наблюдается период индукции (кривая *2*)), чем свободный фосфит (кривая *1*). На поздних стадиях процесса, после выхода его из периода индукции, окисление ПП в присутствии металлокомплексной добавки протекает в режиме каталитической реакции, при этом глубина поглощения O_2 полимером становится намного больше (кривая *2*), чем глубина, задаваемая расходом инициатора (кривая *0*). Сопоставление кинетических кривых для макромолекулярной деструкции (по значению $\overline{M}_n$) и для поглощения O_2 (по значению $\Delta[O_2]$) привело нас к выводу, что деструкция молекулярных цепей коррелирует с интегральным расходом кислорода (точки пересечения кривых *0* и *2* совпадают во времени) и, главным образом, определяется вторичными автоокислительными процессами, в частно-

сти, экспрессией нового более мощного канала автоинициирования — распада накопившихся гидроперекисей полимера. Таким образом, использование дуализма фосфитных комплексов Cu(I) (переход ингибитор ↔ катализатор) может стать перспективным подходом в обеспечении режима контролируемой стабилизации полиолефина. В этом смысле указанные комплексы мы и Курашов В. И. назвали экологическими добавками.

Следует отметить, что есть и другие замечательные особенности поведения исследованных медь-фосфитных комплексов. Например, при использовании их в смесях с индивидуальными фосфитами или ароматическими аминами (*п*-толуидин) можно обеспечить автоколебательный процесс смены режима генерации ингибитора на его дегенерацию (подробнее см. [7]).

3. *Молекулярные декомпозиторы* (*разрушители*) *гидропероксидов* ↔ ↔ *прооксиданты.* Механизм защитного действия многих стабилизаторов полимеров может быть основан на распаде гидропероксидов — главных промежуточных продуктов, которые индуцируют процессы вырожденного разветвления цепей и ответственны за автоокисление полимеров.

Однако необходимо обратить внимание на следующее альтернативное и важное обстоятельство — ингибиторы могут сами участвовать в вырожденном разветвлении цепей, реагируя с гидропероксидами и увеличивая выход радикалов в окисляемой системе. Несколько примеров иллюстрируют участие ингибитора в вырожденном разветвлении. Так, по данным [8] при 130° С выход радикалов при распаде гидропероксида полипропилена в присутствии реперного ингибитора ионола — увеличивается в 5 раз (по отношению к выходу радикалов в отсутствие ингибиторов). В работе [9] показано, что при использовании циклических фосфитов, которые широко рекламирует концерн Сиба — Гейги, может создаваться ситуация, когда скорость разветвления цепей с участием ингибитора будет значительно превышать скорость их обрыва и процесс окисления снова становится нестационарным. Это обстоятельство необходимо учитывать в технологии использования подобных ингибиторов, которые в действительности оказываются прооксидантами, а не антиоксидантами.

Итак, чтобы подавить разветвление кинетических цепей, разрушающие добавки должны быстро реагировать с гидропероксидом и не генерировать при этом радикалов. К числу таких молекулярных декомпозиторов гидропероксидов совсем недавно относили органические фосфиты и сульфиды, с которыми связывали проявление наиболее мощных синергических эффектов торможения окисления, когда основным ингибитором был фенол или ароматический амин.

Химическая поляризация ядер фосфора ^{31}P, которая является однозначным доказательством радикальных стадий реакции, была обнаружена нами в [10], а позднее К. Рюгером [11] лишь в фосфонатах — побочных продуктах реакции алифатических и циклических фосфитов с гидропероксидами; основной продукт реакции — фосфат — не поляризован (рис. 4, [10]). И химическая поляризация ядер, и количественные измерения выходов радикалов свидетельствуют, что реакция фосфитов с гидропероксидами происходит по двум конкурирующим механизмам: радикальному и молекулярному, причем вклад радикального пути, индуцирующего поляризацию ядер, составляет от 0,01 до 10%, в зависимости от структуры фосфита. Такая конкуренция механизмов (своеобразный химический «плюрализм» реакционных механизмов) разрушения гидропероксидов показывает, что синергизм в системе фенол — фосфит, скорее всего, следует рассматривать как результат генерации нового стабилизатора, а не эффективного подавления фосфитом разветвления цепей.

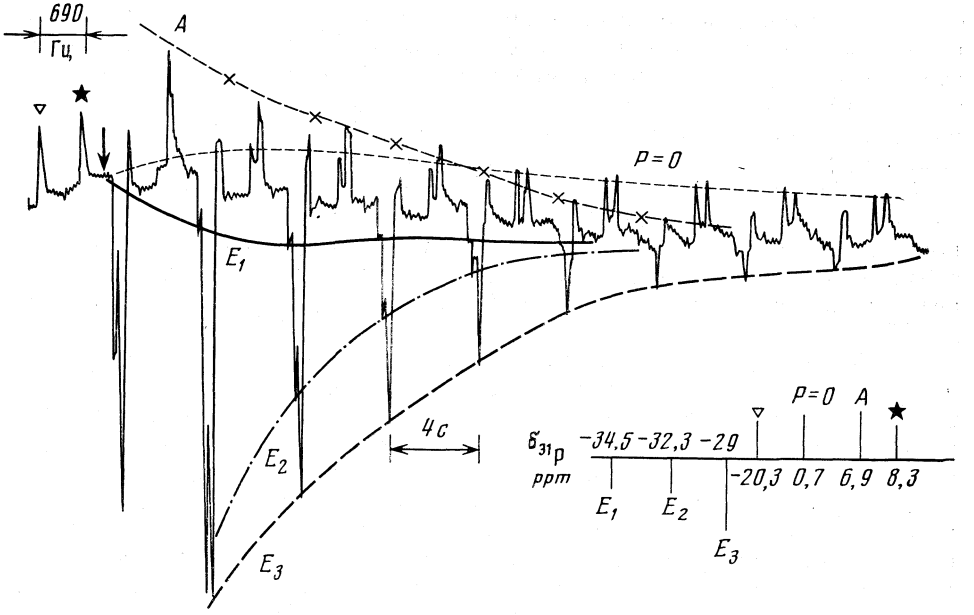


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{31}P в фосфатной области (−35÷10 м.д.) продуктов реакции гидропероксида *трет*-бутила с триэтилфосфитом в стироле. Стрелкой указан момент смешения реагентов, звездочками помечен дублет репера – диэтилфосфористой кислоты

4. Катализ разложения гидропероксидов ↔ ингибирование этого распада. Жидкофазное автоокисление углеводородов стало широкой сферой промышленного приложения химии гидропероксидов. Известны процессы получения фенола и ацетона, разнообразных эпокисей α-олефинов и мономеров для СК и т. д. При этом для технологии важно обеспечить временную стабилизацию основного промежуточного продукта автоокисления – гидропероксида. Нам удалось показать, что ингибиторы окисления в избыточных концентрациях оказываются стабилизаторами, консервантами гидропероксидов. Эффективная константа скорости разрушения гидропероксида в присутствии трифенилфосфита и ацетилацетоната молибденила значительно уменьшается, когда фосфит взят более чем в 20-кратном избытке по отношению к гидропероксиду [12]. Очевидно, что фосфит образует с ионом металла комплексы, каталитически неактивные по отношению к гидропероксиду. Рассмотренный механизм стабилизации гидропероксидов ингибиторами возможен и для других антиоксидантов.

Однако если в ходе автоокисления ингибиторы (фосфиты или сульфиды) претерпевают многообразные вторичные реакции, то продукты их превращения (фосфористые кислоты, тио- или дитиофосфорные кислоты, сульфокислоты или их металлокомплексы) могут индуцировать мощное кислотно-каталитическое разложение гидропероксидов, что значительно дестабилизирует их накопление в окисляющей системе. Эти реакции протекают исключительно быстро, с аномально высокими стехиометрическими коэффициентами расхода гидропероксида. Так, для реакции дитиокислот фосфора с гидропероксидом кумола (ГПК) они составляют от 4000 до 25 000 единиц [13]. Такой же результат получается в условиях ступенчатой кинетики расходования ГПК при дробной подаче последней в реактор по мере его расходования (рис. 5, [13]), при этом скорость разложения

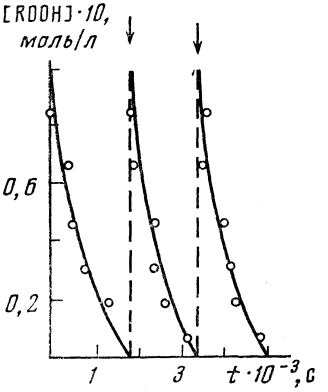


Рис. 5. Кинетические кривые разложения гидропероксида кумола под действием диизопропилдитиофосфорной кислоты ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) 100° С; [ГПК] = $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л; растворитель – хлорбензол; стрелками обозначено введение свежей порции гидропероксида кумола

новой порции ГПК такая же, как и на первом этапе реакции. Таким образом, генерация деструктантов гидропероксидов из ингибиторов значительно снижает защитное действие последних.

Итак, мы показали следствия одного общего явления: *ингибиторы (антиоксиданты) действительно могут быть регуляторами окислительных процессов в полимерах и жидких углеводородах.* На основе этой концепции можно создавать условия для смены контролируемой стабилизации на ускоренную (за контролируемый период времени) деструкцию материала, полезную с экологической точки зрения. С другой стороны, регуляция процессов окисления антиоксидантами может существенно расширить долговечность многих органических материалов синтетического и природного происхождения, например за счет создания эффектов синергизма, генерации новых ингибиторов из исходных антиоксидантов и т. п.

Возникает вопрос, можно ли переносить сформулированные для неживой природы обобщения и закономерности регуляторного действия АО на живые организмы. Окружающая нас атмосфера насыщена кислородом. Эта естественная в природе ситуация обусловливает протекание химических окислительных процессов. В аэробных условиях протекает рост и развитие многих живых организмов. С участием атмосферного кислорода происходит процесс дыхания растений и организмов – от высокоорганизованных (человека) до простейших (микроорганизмов). В процессе дыхания (окисления) осуществляются накопление в организме энергии и последующее ее потребление для биосинтеза. С другой стороны, в организмах протекает непрерывно свободнорадикальное окисление (СРО), которое в норме имеет очень низкую эффективность и является одним из типов нормальных метаболических процессов. Однако выход СРО из нормы, накопление продуктов СРО в избыточном количестве приводят к нежелательным превращениям биомолекул (липидов, липидзависимых ферментов) и надмолекулярных биоструктур (например, мембран), влияет на процессы роста, пролиферации (размножения) клеток и их старение.

Как показано в [14–17], типичные синтетические антиоксиданты – производные затрудненных фенолов, введенные in vivo в полезные микроорганизмы, модифицируют физико-химическую систему регуляции клеточного метаболизма, через ингибирование и активацию СРО[1]. Таким образом, установлено еще одно проявление регуляторных свойств АО.

[1] Следует признать, что АО могут существенно влиять на клеточный метаболизм и нерадикальными путями (например при взаимодействии с геномом клетки, рецепторами, каталитическими и аллостерическими центрами ферментов, включением в мембраны).

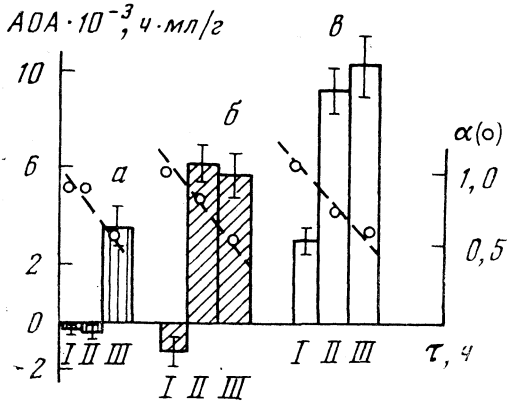


Рис. 6. Изменение показателей АОА и отношения суммы насыщенных жирных кислот к сумме ненасыщенных жирных кислот в липидах (α) в ходе роста дрожжей родов Candida maltosa на *н*-алканах; *а* – контроль; $c_{АО}$: *б* – 0,01, *в* – 0,025 г/л; I – начало экспоненциальной фазы роста (9 ч) II – конец экспоненциальной фазы (14 ч), III – стационарная фаза роста (18 ч)

5. *Катализ* (*положительная регуляция*) *антиоксидантами роста и метаболизма микроорганизмов* ↔ *ингибирование* (*отрицательная регуляция*) *этих процессов*. При этом подчеркнем, что новый аспект развиваемой нами методологии регуляторного действия антиоксидантов состоит в обогащении белком дрожжей — продуцентов белковых веществ, что может иметь фундаментальное значение для химии пищи в целом. Алгоритм управления процессов культивирования этанолокисляющих дрожжей рода Candida задавался различными удельными скоростями μ роста дрожжей, лимитированного (контролируемого) концентрацией субстрата — этанола [14]. Средняя концентрация белка в опытном варианте с АО равна 44,8% от абсолютно сухой биомассы (АСБ), в то время как в контроле — 37,9% от АСБ, т. е. на 18,2% отн. ниже, чем содержание белка в клетках, выращенных в присутствии АО. При $\mu \geqslant 0{,}2$ ч$^{-2}$ внесение в среду малых доз АО ($1 \cdot 10^{-4}$ г/л) также позволяет существенно повысить выход белка.

Механизм биохимического действия АО на уровне микробных клеток может быть связан с ингибированием СРО липидов клеточных мембран. Вычисленные эффекты ингибирования правильно передают масштаб и вид экспериментально наблюдаемых эффектов стимуляции роста дрожжей [15]. Оказалось, что амплитуда величины антиокислительной активности (АОА) выделенных липидов и доля ненасыщенных жирных кислот — наиболее лабильных компонентов этих же липидов — колеблются в зависимости от фазы роста. Как следует из диаграмм рис. 6 [16], экзогенный антиоксидант увеличивает уровень стабильности липидов (АОА) и повышает степень ненасыщенности (величину, обратную параметру α). Такая стабилизация системы регуляции метаболизма наиболее эффективна в переходной стадии роста — между экспоненциальной и стационарной фазами, т. е. в метаболически наиболее результативной стадии клеточного цикла воспроизводства. Необходимо обратить внимание на следующее важное обстоятельство: эффекты регуляции внутриклеточных процессов антиоксидантами являются концентрационно-зависимыми. Если концентрация АО очень велика, может создаться ситуация (как и при окислении в жидкой фазе и в полимерах), когда скорость разветвления СРО с участием ингибитора будет выше скорости обрыва кинетических цепей и процесс СРО снова станет нестационарным (выйдет из нормы). Так, максимальная удельная скорость роста липидсинтезирующих дрожжей Trichosporon на этаноле экстремально зависела от концентрации вводимого антиоксиданта в интервале $5 \cdot 10^{-6}$—$7{,}5 \cdot 10^{-5}$ г/л (максимальный эффект стимуляции роста составил 29% при $3 \cdot 10^{-5}$ г/л АО), однако, при концентрации АО

выше $1 \cdot 10^{-4}$ г/л антиоксидант угнетал рост микроорганизмов (максимальный эффект ингибирования роста составил 20% $1 \cdot 10^{-2}$ г/л АО) [17]. Поэтому мы заключили, что обнаруженные и проанализированные здесь (критические) переходы в поведении антиоксидантов ингибитор ↔ активатор (катализатор) характерны и для механизма действия антиоксидантов в живых клетках.

Таким образом, существуют общие методологические особенности и общие свойства регуляторного действия антиоксидантов как феномена, независимо от конкретного типа разрушения, объекта окислительной модификации (деструкции) или природы антиоксиданта. Такой подход дает основу для углубления фундаментальных исследований и поиска новых эффектов регуляции, для решения актуальных задач по обеспечению прогнозируемой продолжительности (долговечности) органических материалов синтетического и биологического происхождения.

Список литературы

1. *Robedimskii D. G., Kirpichnikov P. A.* // J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. P. 815.
2. *Kirpichnikov P. A., Pobedimskii D. G.* // Plaste und Kautschuk. 1975. B. 22. № 5. S. 400.
3. *Ветчинкина В. Н., Скибида И. П., Майзус З. К.* // Теория и практика жидкофазного окисления. М.: Наука, 1974. С. 219–230.
4. *Матиенко Л. И., Майзус З. К.* // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 317.
5. *Победимский Д. Г.* // Нефтехимия. 1978. Т. 18. № 5. С. 701.
6. *Курашов В. И., Победимский Д. Г., Кирпичников П. А.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 3. С. 622.
7. *Pobedimskii D. G., Kurashov V. I., Kirpichnikov P. A.* // J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 55.
8. *Пудов В. С., Нейман М. Б.* // Нефтехимия. 1962. Т. 6. С. 918.
9. *Humphris K. J., Scott G.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1973. P. 826.
10. *Pobedimskii D. G., Kirpichnikov P. A., Mukmeneva N. A.* // Developments in Polymer Stabilization/Ed. by G. Scott. Elsevier: Applied Sci. Publ. Ltd. 1980. V. 2. Ch. 4. P. 125–182.
11. *Rüger C.* // Dissertation Dr. sc. nat. «Zum Wirkungsmechanismus phosphororganischer Verbindungen als Stabilizatoren für Polymere». Dresden: Technische Universität, 1982.
12. *Победимский Д. Г., Кирпичников П. А., Бучаченко А. Л. и др.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 3. С. 641.
13. *Черкасова О. А., Мукменева Н. А., Победимский Д. Г.* // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 1. С. 76.
14. *Крыницкая А. Ю., Ерошин В. К., Решетник О. А., Победимский Д. Г.* // Прикл. биохимия и микробиология. В печати.
15. *Победимский Д. Г., Бурлакова Е. Б., Решетник О. А. и др.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 4. С. 1000.
16. *Сметанина С. В., Решетник О. А., Победимский Д. Г., Шишкина Л. Н.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Биоантиоксидант». М., 1989. Т. 1. С. 91.
17. *Дедюхина И. Н., Решетник О. А., Ерошин В. К.* // Прикл. биохимия и микробиология. 1990. Т. 26. № 1. С. 67.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
12.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.783

© 1991 г.

Бурмистров В. А., Александрийский В. В.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ АЦЕТОНИТРИЛА И НИТРОМЕТАНА В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Из характеристик удерживания, измеренных методом газожидкостной хроматографии, рассчитаны термодинамические характеристики (коэффициенты активности, парциальные мольные энтальпии и энтропии) ацетонитрила и нитрометана в нематических фазах трех азометинов и 4-пентилокси-4′-цианодифенила. Проанализировано влияние ориентационной упорядоченности растворителей и их молекулярной структуры на термодинамику растворения полярных немезогенов. С использованием данных об ориентационных параметрах порядка компонентов, полученных из спектров ЯМР ^1H, сделаны выводы о влиянии диполь-дипольных взаимодействий на ориентационные и термодинамические характеристики немезоморфных веществ.

Мезоморфные проявления диполь-дипольных взаимодействий в системах на основе нематических жидких кристаллов (ЖК) привлекают заметный интерес благодаря широкому применению анизотропных растворов в разнообразных областях науки и техники [1]. В работе [2] установлено влияние молекулярной структуры компонентов, ассоциативного состояния ацетонитрила и нитрометана на мезоморфные и ориентационные свойства их растворов в нематических основаниях Шиффа. Сделано предположение

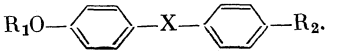
Таблица 1

Температуры фазовых переходов жидких кристаллов I–V

ЖК	R_1	X	R_2	T_{CN}, К	T_{NI}, К
I	CH_3	CH=N	C_4H_9	295	319
II	C_2H_5	CH=N	C_4H_9	310	352
III	C_6H_{13}	CH=N	CH_3	330	346,5
IV	C_2H_5	CH=N	$OCOC_6H_{13}$	340	389
V	C_5H_{11}	–	CN	326	340,5

о влиянии локальных диполь-дипольных взаимодействий ЖК – немезоген на параметр ориентационного порядка последнего.

В связи с этим, а также учитывая необходимость независимого подтверждения сделанных в работе [2] предположений, проведено изучение термодинамики растворения ацетонитрила и нитрометана в нематических фазах различных растворителей (табл. 1) с использованием метода газожидкостной хроматографии:



Экспериментальная часть

Нематические жидкие кристаллы (II) – (V) трехкратно перекристаллизовывали из этанола с последующим вакуумированием до постоянства температур фазовых переходов (табл. 1). Ацетонитрил и нитрометан подвергали очистке по методикам [3].

Характеристики удерживания немезоморфных сорбатов в условиях предельного разбавления определяли методом газожидкостной хроматографии на приборе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором. Жидкокристаллические растворители осаждали на инертный твердый носитель «Chromaton N-AW» с удельной поверхностью 1 м^2/г и размером частиц 0,25–0,315 мм.

Насадку, степень пропитки которой составляла 15% от общей массы, помещали в металлическую колонку длиной 1 м и диаметром 4 мм. Температуру колонки термостатировали с точностью ±0,1 К.

Удельные удерживаемые объемы сорбатов на ЖК (V_g) вычисляли по известному выражению [4]

$$V_g = \frac{\tau_r - \tau_0}{m} F j \left(1 - \frac{p_{H_2O}}{p_{атм}}\right) \frac{T}{T_{пр}},$$

где τ_r – время удерживания сорбата; τ_0 – «мертвое» время несорбирующего газа (метана), регистрируемое интегратором ИТ-2 с точностью 0,01 с; F – расход газа-носителя (гелий), p_{H_2O} – давление насыщенного пара при температуре пенного измерителя расхода $T_{пр}$, T – температура колонки, m – масса неподвижной жидкой фазы (3,5–3,7 г), j – фактор сжимаемости газа.

Предельные коэффициенты активности растворенного вещества рассчитывали с учетом неидеальности газовой смеси [5]

$$\ln \gamma_2^{\infty} = \ln \frac{RT}{V_g p_2^{\circ} M_1} - \frac{p_2 B_{22}}{RT},$$

где M_1 – молекулярная масса ЖК, p_2^0 – давление насыщенного пара чистого сорбата при T, вычисляемое по уравнению Антуана [6], B_{22} – второй вириальный коэффициент для растворенного вещества [6].

Параметры ориентационного порядка ЖК и немезоморфных веществ (НМВ) измеряли как и в работе [2]. Погрешность определения величин S_1 и S_2 не превышала 5 и 3% соответственно.

Обсуждение результатов

Выбор нематических растворителей для изучения термодинамики сорбции НМВ предопределялся различиями в их ориентационной упорядоченности, полярности и примерно одинаковым объемным соотношением ароматической и алифатической частей молекул, учитывая возможность различных механизмов растворения немезоморфных сорбатов [7].

В табл. 2 приведены значения удельного удерживаемого объема ацетонитрила и нитрометана в нематической фазе ЖК (II–V) при различных температурах [1]. Из этих зависимостей методом, описанным в работе [4], были рассчитаны парциальные мольные энтальпии $\overline{\Delta H_2}$ и энтропии $\overline{\Delta S_2}$ растворения, а также коэффициенты активности γ_2^{∞} немезоморфных ве-

[1] Погрешность определения величин V_g не превышала 1,2%.

Таблица 2

Логарифмы удельных удерживаемых объемов ($м^3$/кг) CH_3CN и CH_3NO_2 в нематической фазе НЖК

II		III		IV		V	
10^3/T, K^{-1}	$-\ln V_g$	10^3/T, K^{-1}	$-\ln V_g$	10^3/T, K^{-1}	$-\ln V_g$	10^3/T, K^{-1}	$-\ln V_g$
			Ацетонитрил				
3,133	2,64	3,014	2,89	2,910	3,08	3,059	1,92
3,090	2,74	3,007	2,91	2,900	3,12	3,041	1,99
3,052	2,84	2,991	2,93	2,893	3,14	3,020	2,04
3,015	2,95	2,980	2,95	2,885	3,16	2,998	2,08
2,977	3,08	2,953	2,98	2,875	3,19	2,982	2,11
2,945	3,08	2,909	3,07	2,860	3,23	2,961	2,17
			Нитрометан				
3,118	1,84	3,014	2,16	2,910	2,30	3,059	1,26
3,066	1,97	3,007	2,18	2,885	2,40	3,041	1,31
3,018	2,10	2,969	2,24	2,860	2,47	3,020	1,35
2,970	2,23	2,953	2,27	2,832	2,56	2,998	1,41
2,928	2,29	2,938	2,27	2,804	2,65	2,982	1,44
2,889	2,37	2,909	2,33	2,780	2,71	2,962	1,47

Таблица 3

Термодинамические характеристики ацетонитрила и нитрометана в нематических ЖК (S_1 – при $T_{пр}$=5К, и $\overline{\Delta S_2}$ и γ_2^∞ – при 298 К)

ЖК	S_1	$\bar{a}$	γ_2^∞	$-\overline{\Delta H_2}$, кДж/моль	$-\overline{\Delta S_2}$, Дж/моль·К
			ацетонитрил		
II	0,565	0,125±0,04	6,2	19,9	82
III	0,615	0,121±0,004	7,2	13,1	61
IV	0,510	0,107±0,004	3,9	21,3	83
V	0,460	0,165±0,006	2,7	19,8	75
			нитрометан		
II	0,565	0,05±0,01	6,9	18,8	79
III	0,615	0,06±0,01	9,2	11,8	58
IV	0,510	0,06±0,01	3,8	23,9	91
V	0,460	0,08±0,01	3,7	17,4	69

ществ (CH_3CN и CH_3NO_2) при бесконечном разбавлении в фазе ЖК. Термодинамические характеристики полярных немезогенов представлены в табл. 3 [2].

Использование метода газожидкостной хроматографии позволяет рассчитать эти параметры в условиях предельного разбавления, исключающего возможность ассоциативных взаимодействий НМВ, которые оказывают существенное влияние на свойства жидкокристаллических систем [2]. Однако и в этом случае величины, приведенные в табл. 3, носят интегральный (эффективный) характер, поскольку, в соответствии с [8], обусловлены потерями трансляционной, вращательной и колебательной

[2] Погрешности определения величин γ_2^∞, $\overline{\Delta H_2}$ и $\overline{\Delta S_2}$ составили 3, 5 и 5% соответственно.

энергии. Очевидно, что соотношение этих вкладов зависит не только от преимущественного механизма межмолекулярных взаимодействий растворитель – растворенное вещество, но и от ориентационной упорядоченности ЖК (S_1).

Для оценки влияния S_1 жидких кристаллов были проанализированы литературные данные по парциальным мольным энтальпиям и энтропиям НМВ и ЖК [9, 10]. Параметры порядка ЖК определены нами при помощи метода ЯМР ^{1}H. Выбор немезоморфных сорбатов определялся отсутствием диполь-дипольных взаимодействий ЖК – НМВ и различной природой немезогенов (гибкий углеводород и жесткое ароматическое соединение) при их примерно одинаковом молекулярном объеме.

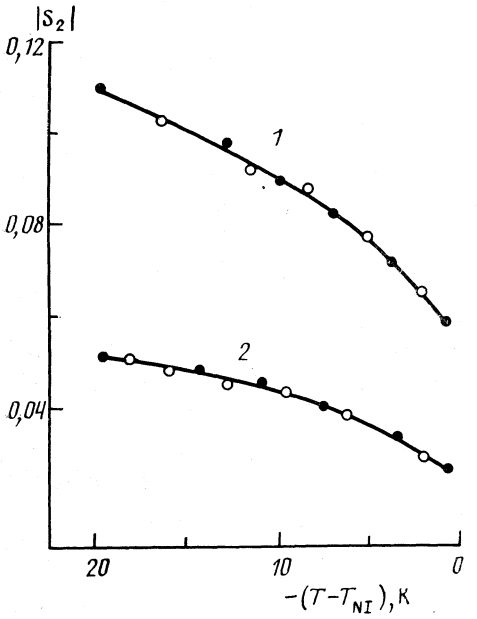
Анализ литературных данных по термодинамике сорбции [9, 10] показывает, что увеличение упорядоченности оснований Шиффа при $T-T_{NI}=-5$ К (для ЖК (I) величина $S_1=0{,}475$, для ЖК (III) величина $S_1=0{,}615$) приводит к весьма существенному снижению абсолютной величины $\overline{\Delta H_2}$ вне зависимости от природы неполярного НМВ. Так, например, для *н*-октана, растворенного в нематической фазе ЖК (I): $\overline{\Delta H_2}=-34{,}8$ кДж/моль, $\overline{\Delta S_2}=-110$ Дж/моль·К [9], а в ЖК (III) – 14,5 кДж/моль и –53 Дж/моль·К [10] соответственно. Для *п*-ксилола в НЖК (I): $\overline{\Delta H_2}=-33{,}2$ кДж/моль, $\overline{\Delta S_2}=-110$ Дж/моль·К [9], а в ЖК (III) эти величины равны соответственно –19,4 кДж/моль и –59 Дж/моль·К. Аналогичный эффект наблюдается и при переходе от изотропной к нематической фазе самых разных ЖК [8, 9] и связан с ограничением межмолекулярных взаимодействий, накладываемым ориентационно упорядоченной матрицей анизотропного растворителя. Симбатное понижение парциальной мольной энтропии также не вызывает удивления, поскольку известна четкая корреляция между величинами $\overline{\Delta H_2}$ и $\overline{\Delta S_2}$ [8], в связи с тем, что основной вклад в понижение энтропии $\overline{\Delta S_2}$ обусловлен снижением трансляционной подвижности при осуществлении парных взаимодействий типа ЖК – НМВ.

Переходя к обсуждению полученных нами данных (табл. 3) и учитывая, что молекулярная структура, а значит и диэлектрические свойства ЖК (II) и (III) близки, можно утверждать, что малые значения $|\overline{\Delta H_2}|$ и $|\overline{\Delta S_2}|$ в случае (III) обусловлены в основном более высокой упорядоченностью растворителя. Это сопровождается и общим ухудшением растворимости полярных немезогенов в ЖК (III) (бóльшие значения γ_2^∞).

Введение полярной сложноэфирной группы в молекулу основания Шиффа (IV) приводит не только к увеличению экзотермии растворителя, что вызвано, очевидно, снижением S_1, но и к значительному повышению сродства к полярным сорбатам за счет усиления межмолекулярных взаимодействий (γ_2^∞). Следует отметить, что это сопровождается понижением параметра порядка НМВ и коэффициента ориентационной корреляции ($\bar{a}$) в связи с особенностями ориентации карбонильной связи относительно длинной молекулярной оси ЖК [2].

Характер полученных результатов позволяет ожидать существенного усиления межмолекулярных взаимодействий при растворении ацетонитрила и нитрометана в таком сильнополярном нематическом растворителе как 4-пентилокси-4′-цианодифенил (V). Однако результаты, приведенные в табл. 3, не подтверждают этих предположений. Действительно величина $\overline{\Delta H_2}$ остается небольшой, учитывая к тому же и низкую ориентационную упорядоченность растворителя. Одной из причин этого могут являться

значительные препятствия для осуществления парных взаимодействий ЖК – НМВ из-за сильной диполь-дипольной ассоциации цианодифенилов [1]. При этом увеличение диэлектрической проницаемости растворителя способствует облегчению растворения полярных НМВ в ЖК (V), что иллюстрируется малыми значениями γ_2^∞ в основном за счет малой энтропии этого процесса, которая в свою очередь обусловлена отсутствием заметных ограничений трансляционной подвижности немезогена.



Температурные зависимости параметров порядка межпротонного вектора ацетонитрила (*1*) и нитрометана (*2*) в ЖК (V)

Для подтверждения этих предположений методом ЯМР ^{1}H были получены температурные и концентрационные зависимости ориентационного параметра порядка как ЖК, так и НМВ (рисунок) в системах ацетонитрил – (V) и нитрометан – (V). Учитывая, что для корректной оценки ориентационной корреляции компонентов нужно учитывать как S_2, так и S_1 [2], были рассчитаны коэффициенты $\bar{a}=S_2/S_1$, представленные в табл. 3. Анализ данных рисунка и табл. 3 показывает, что ориентационная взаимосвязь между полярным НМВ и ЖК наиболее эффективно реализуется в 4-пентилокси-4′-цианодифениле (V).

Таким образом, можно утверждать, что усиление межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий оказывает неоднозначное влияние на ориентационную упорядоченность компонентов растворов. Оно определяется не только молекулярной структурой и полярностью НМВ, а также ориентационной упорядоченностью жидкокристаллического растворителя. Крайне важной оказывается ориентация молярных фрагментов в молекуле ЖК относительно его длинной молекулярной оси.

Список литературы

1. *Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В.* // Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
2. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 826.
3. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
4. *Ногаре С. Д., Джувет Р. С.* // Газожидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966. 471 с.
5. *Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М., Пукимский И. Б.* Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.
6. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
7. *Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В. и др.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 5. С. 943. № 5. С. 943.
8. *Chow L. C., Martire D. E.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 13. P. 2005.
9. *Oweimreen G. A., Lin G. C., Martire D. E.* // Ibid. 1979. V. 83. № 16. P. 2111.
10. *Щербакова О. А.* // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1986. 16 с.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 14.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 542.87:541.12.017:546.49:546.47

© 1991 г.

Киселев В.Ф., Нигметова Р.Ш., Болотова О.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ СИСТЕМ РТУТЬ — ГАЛЛИЙ — ОЛОВО И РТУТЬ — ГАЛЛИЙ — ЦИНК γ-МЕТОДОМ

Для изучения физико-химических свойств расслаивающихся металлических систем использован γ-метод с применением сдвоенного источника – цезия-137 и кобальта-60. Определены составы равновесных жидких фаз в сплавах Hg–Ga–Zn и Hg–Ga–Sn, коэффициенты распределения олова и цинка в галлиевых амальгамах.

В данной работе определены составы равновесных фаз в расслаивающихся тройных системах Ga–Hg–Zn и Ga–Hg–Sn с помощью γ-метода [1–4].

Бинарная система Hg – Ga, являющаяся граничной для обеих исследованных систем, характеризуется широкой областью расслаивания (от 1,51 до 96 ат.% Hg при температуре монотектического равновесия 27,7° С) с критической температурой 204° С и составом 50 ат.% [5]. Естественно ожидать, что введение в систему третьего компонента приведет к уменьшению протяженности области расслаивания как по температуре, так и по компонентному составу. Так, по данным [6] при содержании 10 ат.% Zn граница расслаивания при монотектической температуре сужается до интервала 8–81 ат.% Hg, а максимальная температура, выше которой несмешиваемость жидкостей исчезает, равна 160° С. Критическая точка приходится на содержание цинка ~25 ат.%. Никаких данных по составам равновесных жидких фаз этой системы, направлению нод, коэффициентам распределения в литературе нет. Диаграмма состояния системы Hg – Ga – Sn исследовалась в [7]. Характер межатомного взаимодействия в обеих тройных системах определяется компонентами и фазами двойных граничных систем, тройные интерметаллические соединения не образуются [6, 8, 9].

Таблица 1

Параметры исследуемых образцов (эффективная толщина d, масса m и массовые доли компонентов)

Сплав	d, см	m, г	Ga	Hg	Sn	Zn
1	1,72	81,631	0,246	0,710	0,054	–
2	1,73	78,600	0,243	0,699	0,058	–
3	1,68	78,185	0,235	0,677	0,088	–
4	1,80	77,319	0,223	0,642	0,135	–
5	1,82	92,204	0,252	0,723	–	0,025
6	1,81	87,275	0,245	0,704	–	0,051

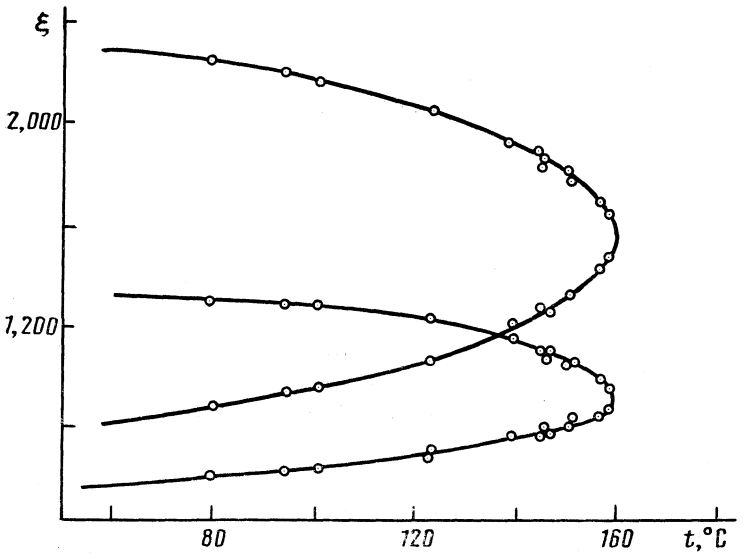


Рис. 1. Температурная зависимость степени ослабления излучений фазами сплава 1

Все образцы сплавов готовили непосредственным смешением компонентов в пирексовых ампулах. Предварительная градуировка ампул включала в себя регистрацию спектров γ-излучения, прошедшего через пустую и заполненную ртутью ампулу при комнатной температуре. Спектры обрабатывали на ЭВМ с целью получения значений интенсивности отдельных линий спектра (описание программы обработки спектра приведено в [4]). По известной плотности ртути и с использованием полученного ранее значения массового коэффициента ослабления излучения ртутью рассчитывали эффективный диаметр образца. Характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

Измерение величин степени ослабления излучения $\xi=\ln(N_0/N)$ [4] осуществляли в диапазонах температур от 60—80° С до температур расслаивания соответствующих образцов. Характер температурных зависимостей этих величин для всех исследованных образцов одинаков и отражает тот факт, что после расслаивания с понижением температуры галлиевые и ртутные фазы все в большей степени обогащаются галлием и ртутью соответственно. Показанные на рис. 1 эти зависимости (для сплава № 1) представлены двумя кривыми: верхняя (ξ_1, ξ_2) — для излучения цезия, нижняя (ξ_1', ξ_2') — кобальта. При этом верхняя половина каждой кривой относится к ртутной фазе (ξ_1, ξ_1'), нижняя (ξ_2, ξ_2') — к галлиевой (будем использовать эти названия фаз, помня, что в каждой из них присутствуют все три компонента исходных амальгам).

Составы равновесных фаз рассчитывались по [4] для температур, кратных десяти градусам. При этом необходимые значения ξ находили интерполяцией из их температурных зависимостей. Результаты расчетов для сплавов 1 и 5 представлены в табл. 2 и 3, для сплавов 2 и 6 — графически, как политермические разрезы областей расслаивания соответствующих образцов (рис. 2, 3).

Анализ подобных данных для всех сплавов выявляет, в частности, закономерности взаимного влияния металлов на их растворимость в ртути

Таблица 2

Исходные данные и составы равновесных фаз (ат. доли галлия (x_{21}, x_{22}) и ртути (x_{11}, x_{12})) расслоившегося образца (сплав 1)

t, °C	ξ_1	ξ_2	ξ_1'	ξ_2'	x_{11}	x_{21}	x_{12}	x_{22}
60	0,840	2,280	0,578	1,328	0,037	0,945	0,884	0,038
70	0,860	2,261	0,592	1,332	0,048	0,932	0,875	0,049
80	0,890	2,240	0,608	1,311	0,063	0,918	0,865	0,058
90	0,923	2,211	0,630	1,301	0,080	0,897	0,850	0,074
100	0,950	2,173	0,649	1,286	0,096	0,879	0,835	0,092
110	0,986	2,130	0,673	1,262	0,121	0,852	0,809	0,118
120	1,043	2,073	0,696	1,233	0,150	0,821	0,783	0,146
130	1,117	2,005	0,732	1,194	0,192	0,780	0,744	0,186
140	1,211	1,923	0,772	1,143	0,246	0,720	0,692	0,242
150	1,333	1,800	0,813	1,056	0,322	0,638	0,619	0,320
158	1,473	1,660	0,870	0,967	0,416	0,540	0,538	0,406

Таблица 3

Исходные данные и составы равновесных фаз (ат. доли Ga (x_{21}, x_{22}) и Hg (x_{11}, x_{12})) сплава 5

t, °C	ξ_1	ξ_2	ξ_1'	ξ_2'	x_{11}	x_{21}	x_{12}	x_{22}
60	0,870	2,400	0,661	1,472	0,040	0,951	0,878	0,034
70	0,892	2,380	0,670	1,458	0,050	0,934	0,869	0,047
80	0,915	2,370	0,679	1,450	0,061	0,927	0,861	0,052
90	0,940	2,360	0,690	1,442	0,072	0,913	0,857	0,062
100	0,980	2,330	0,700	1,415	0,090	0,893	0,838	0,080
110	1,011	2,307	0,708	1,394	0,105	0,874	0,825	0,097
120	1,048	2,286	0,720	1,376	0,123	0,863	0,811	0,106
130	1,090	2,260	0,743	1,362	0,142	0,834	0,796	0,129
140	1,140	2,221	0,769	1,341	0,167	0,808	0,773	0,152
150	1,200	2,173	0,804	1,319	0,197	0,776	0,746	0,180
160	1,290	2,110	0,853	1,287	0,242	0,727	0,706	0,225
170	1,411	2,010	0,921	1,238	0,660	0,645	0,289	0,530

в зависимости от температуры, что представляет несомненный интерес для практического осуществления процессов амальгамной металлургии, где в ртутную фазу в процессе обмена или растворения переходит, как правило, несколько металлов.

На наш взгляд, исследование именно расслаивающихся амальгамных систем в плане определения линий связи, составов равновесных фаз позволяет получить наиболее полную информацию по этим вопросам — исследования лишь одного образца такой системы позволяет получить данные о взаимной растворимости двух металлов в присутствии третьего и в довольно широких температурных диапазонах.

Так, известно, что растворимость галлия в ртути при 100° С составляет 6,8 ат.% [10]. Из представленных результатов следует, что введение в амальгаму галлия олова в количествах 7,3; 9,1 и 13,2 ат.% обеспечивает при этой температуре растворимость 9,2; 10,5 и 14,9 ат.% галлия в ртути, что в пересчете на бинарную систему составило бы 9,9; 11,6 и 17,2 ат.% соответственно. Примерно такое же увеличение растворимости галлия в ртути вызывает и цинк. Рост его содержания в амальгаме гал-

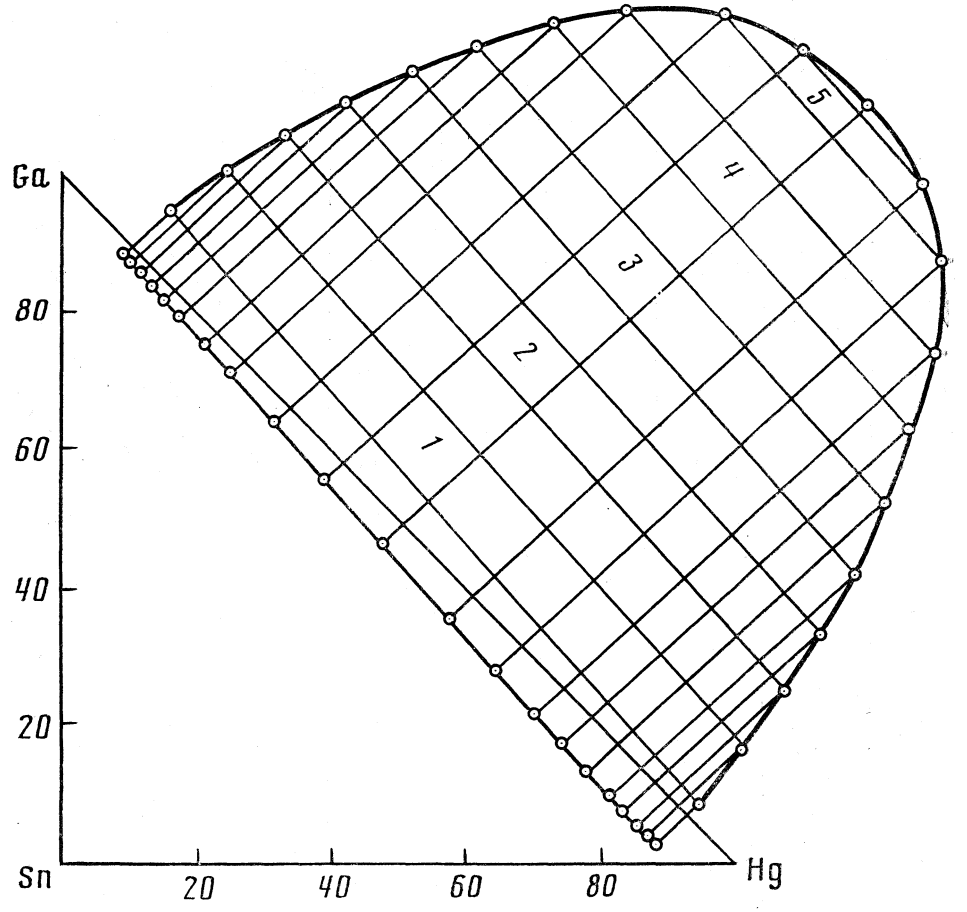


Рис. 2. Температурная зависимость составов сосуществующих жидких фаз сплава 2: *1* – 60, *2* – 80, *3* – 100, *4* – 120, *5* – 140° С

лия с 8,2 до 14,8 ат.% увеличивает ее при 100° С с 8,0 до 10,7 ат.% (с 8,7 до 12,6 ат.% при пересчете на бинарную систему).

По этим же данным о равновесных фазах можно проследить и влияние олова и цинка на растворимость ртути в галлии. По данным Пределя [5] при этих же 100° С она составляет 8,0 ат.%. Введение 2,5; 4,1 и 7,0 ат.% олова в галлиевый раствор ртути делает ее равной 9,6; 14,2 и 21,7 ат.% (для бинарной 9,8; 14,8 и 23,3 ат.% соответственно). Влияние цинка характеризуется следующими данными: увеличение его добавок в такой раствор с 1,7 до 4,6 ат.% вызывает рост растворимости ртути в галлии с 9,0 до 11,3 ат.% (или с 9,2 до 11,8 ат.% при рассмотрении соотношений лишь ртути и галлия). Сопоставление приведенных данных показывает, что олово по сравнению с цинком вызывает несколько больший рост растворимости как галлия в ртути, так и ртути в галлии.

Наиболее наглядное представление о форме области (купола) расслаивания дают проекции изотермических сечений на треугольник составов. На рис. 4, 5 они приведены для исследованных в работе систем. Здесь уместно подчеркнуть, что приведенные рисунки впервые показывают не

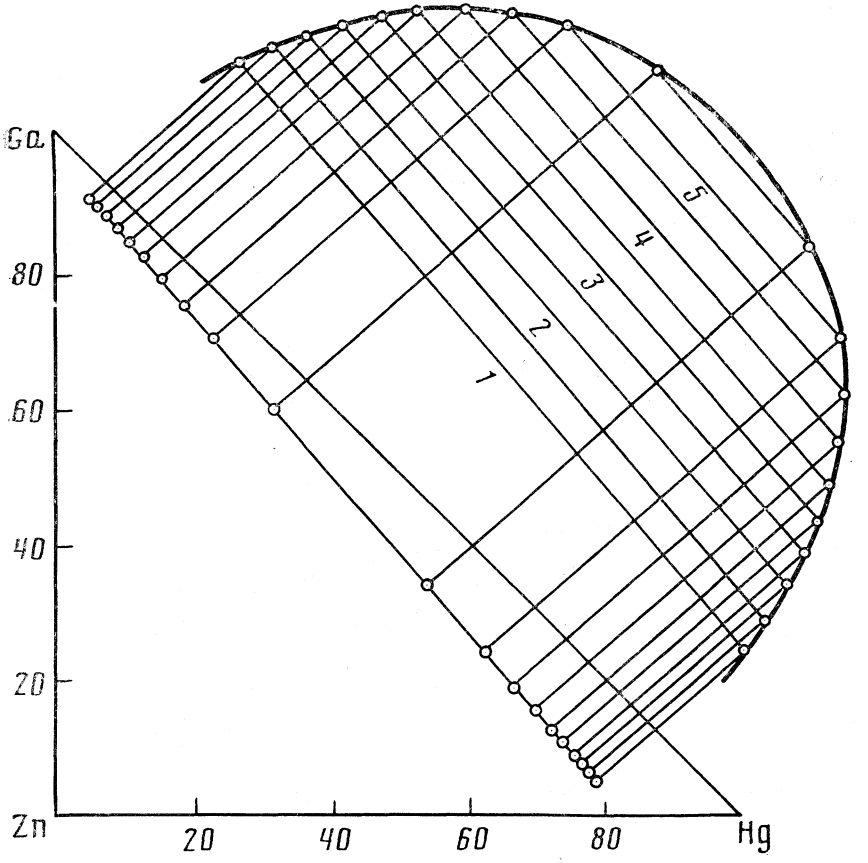


Рис. 3. Температурная зависимость составов сосуществующих жидких фаз сплава 6: *1–5* – см. рис. 2

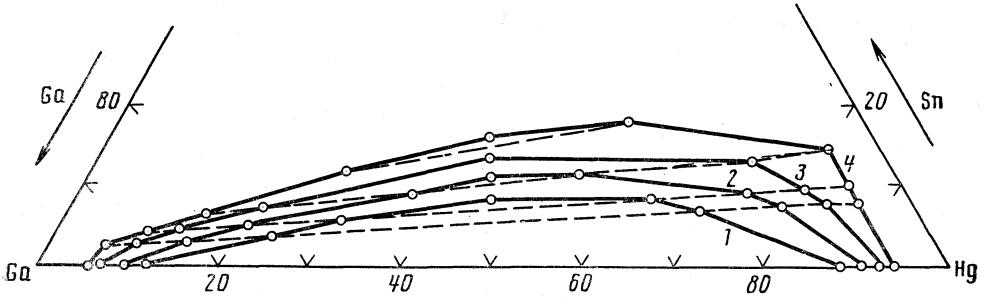


Рис. 4. Изотермические сечения области расслаивания в системе ртуть – галлий – олово (*1* – 140, *2* – 120, *3* – 100, *4* – 80° С)

только границы несмешиваемости в этих системах, но и направление нод, являющихся «одной из важных характеристик жидкофазного гетерогенного равновесия» [11].

Полученные результаты интересно использовать для выяснения влияния температуры и общего состава сплава на распределение третьего компонента Ме (Ме — олово или цинк) в ртутной и галлиевой фазах. Зависи-

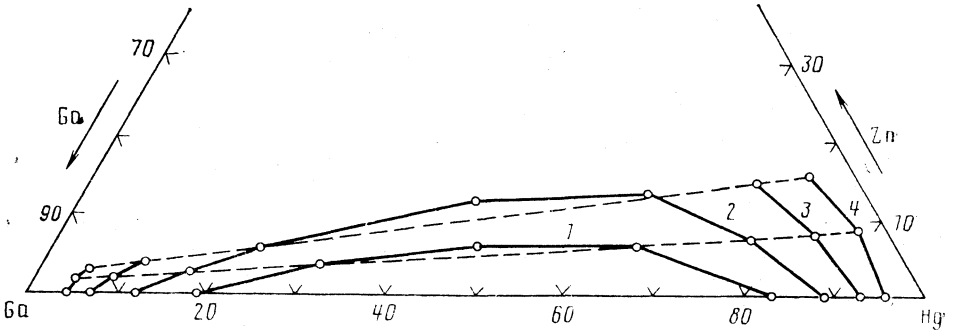


Рис. 5. Изотермические сечения области расслаивания в системе ртуть – галлий – цинк (*1* – 170, *2* – 140, *3* – 100, *4* – 60° С)

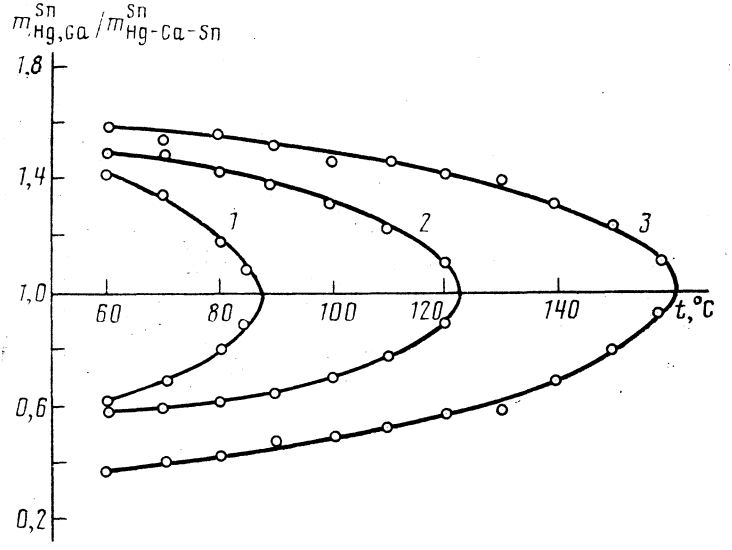


Рис. 6. Влияние общего содержания олова в системе ртуть – галлий – олово (*1* – 15, *2* – 10, *3* – 5 ат.%) на его распределение в жидких фазах при расслоении

мость коэффициента распределения Me в жидких фазах

$$K = m_{Ga}^{Me}/m_{Hg}^{Me}$$

(m_{Ga}^{Me} и m_{Hg}^{Me} – атомные доли третьего компонента в соответствующих фазах) от температуры для всех исследованных образцов близка к экспоненциальной. Для сплавов обеих систем зависимости $m_{Ga}^{Me}(m_{Hg}^{Me})$ показывают, что с повышением температуры содержание третьего компонента в ртутной фазе уменьшается, что, видимо, объясняется все большей ролью конкурирующей (в смысле растворимости олова или цинка) галлиевой фазы. При постоянной температуре эти зависимости показывают, что увеличение концентрации третьего компонента в одной из фаз вызывает пропорциональное повышение его содержания в другой. Обращает на себя внимание то, что для всех исследованных сплавов взаимосвязь долей m_{Ga}^{Me} и m_{Hg}^{Me} носит одинаковый характер. Указанные особенности зависимости $m_{Ga}^{Me}(m_{Hg}^{Me})$ отмечались и в работе [12] для сплавов системы Hg – Ga – Zn.

Рассматривая зависимости отношений содержания третьего компонента в каждой из фаз к его общему содержанию в сплаве для различных образцов исследованных амальгам (на рис. 6, для примера, они показаны для сплавов системы Hg — Ga — Sn), интересно отметить, что чем меньше примесь олова или цинка в амальгамах, тем ярче проявляется их большее сродство к ртути, чем к галлию.

Список литературы

1. *Киселев В. Ф., Нигметова Р. Ш.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2485.
2. *Сокольский Д. В., Киселев В. Ф., Нигметова Р. Ш.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 3. С. 655.
3. *Nigmetova R., Kiselev V. F.* // Z. Metallkde. 1988. B. 79. H. 12. S. 770.
4. *Киселев В. Ф., Нигметова Р. Ш., Болотова О. Н.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 3101.
5. *Predel B.* // Z. physik. Chem. 1960. B. 24. S. 206.
6. *Носек М. В., Атаманова Н. М., Абишева З. Д.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 4. С. 198.
7. *Атаманова Н. М., Алисултанова З. Т.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1990. № 2. С. 57.
8. *Козин Л. Ф., Нигметова Р. Ш.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 8. С. 2136.
9. *Козин Л. Ф., Нигметова Р. Ш., Смирнова О. Я.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1979. № 3. С. 16.
10. *Козин Л. Ф.* Амальгамная пирометаллургия. Алма-Ата: Наука, 1983.
11. *Аносов В. Я., Озерова М. И.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.
12. *Козин Л. Ф., Мальцев Ю. Т.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1969. № 5. С. 38.

Академия наук КазССР
Институт органического катализа и электрохимии
им. Д. В. Сокольского
Алма-Ата

Поступила в редакцию
20.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 541.8, 541.11

© 1991 г.

Дуров В. А.

ТЕРМОДИНАМИКА НЕИДЕАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ АССОЦИАТОВ И ИЗБЫТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Развиты методы учета неидеальности смесей ассоциативных образований в жидких растворах, обусловленной неспецифическими межмолекулярными взаимодействиями, в рамках концепции контактных взаимодействий и в континуальном приближении. Рассмотрены проявления структурной поливариантности ассоциатов в избыточных функциях растворов, термодинамических характеристиках ассоциативных равновесий. Сопоставлены значения средних степеней ассоциации в *н*-алканолах, определенных по данным диэлектрометрии, термодинамики, спектроскопии; установлена относительно слабая зависимость степеней ассоциации по отношению к структурной поливариантности цепочечных ассоциатов. Приведены выражения для избыточных термодинамических функций растворов ассоциирующих в линейные цепи веществ в «инертных» и «сольватирующих» растворителях, а также для растворов с комплексообразованием между неассоциированными в чистом виде компонентами.

Ассоциированные жидкости и растворы представляют собой широкий и в известной степени особый класс жидких систем [1—3]. Ограниченные возможности количественного приложения методов строгой статистико-механической теории [4] и компьютерного моделирования [5] по отношению к ассоциированным жидкостям определяют ведущую роль модельных подходов, к основным из которых относятся решеточные модели ассоциированных растворов, теории ассоциативных равновесий, при интерпретации и анализе термодинамических, и ряда других, свойств этих жидких систем [1—3]. Отметим, что возможности этих модельных подходов в плане как природы исследуемых систем, так и рассматриваемых свойств, вообще говоря, различны [1, 2]. Модели ассоциативных равновесий разработаны в основном для жидкостей с цепочечным и(или) циклическим характером ассоциативных процессов, но, с другой стороны, помимо термодинамических функций смешения они применимы также и для анализа, например, диэлектрических (статическая диэлектрическая проницаемость) и оптических (коэффициенты изотропного и анизотропного рэлеевского рассеяния света) свойств, связанных соответственно с векторными и тензорными характеристиками молекул [2].

Настоящая работа посвящена дальнейшей разработке моделей растворов ассоциативных образований произвольного состава, позволяющих включить в круг доступных для изучения систем растворы ассоциированных веществ (различные одноатомные спирты, фенолы, N-монозамещенные амиды и др.) [2, 6—8]. Основное внимание уделено учету неспецифических межмолекулярных взаимодействий в смесях ассоциатов, а также рассмотрению проявлений структурной поливариантности ассоциа-

тивных образований в функциях смешения, параметрах ассоциативных равновесий.

В рамках модели атермического ассоциированного раствора (ААР), с использованием для числа конфигураций в смеси ассоциатов статистики Флори — Хаггинса, выражения для коэффициентов активности компонентов и мольной энтальпии смешения H^E бинарного раствора имеют вид [2]

$$\gamma_{A,B} = \frac{c_{a,b}}{\bar{c}_{a,b}\overset{\circ}{x}_{A,B}} \exp\left(\frac{1}{\bar{n}_{A,B}} - \frac{\overset{\circ}{\varphi}_{A,B}}{\overset{\circ}{x}_{A,B} n_{AB}}\right) = \frac{c_{a,b}}{\bar{c}_{a,b}\overset{\circ}{x}_{A,B}} \exp\left(\frac{1}{\bar{n}_{A,B}} - \frac{V_{m,A,B}}{n_{AB}V_m}\right), \quad (1)$$

$$H^E = V_m \tilde{c}\{\mathbf{X} + [\mathbf{X}\mathbf{V}' + \mathbf{V}(\mathbf{E}_{2q} - \mathbf{V}')^{-1}\mathbf{X}'](\mathbf{E}_{2q} - \mathbf{V}')^{-1}\mathbf{I}_{2q}\} -$$

$$- \sum_{\substack{j=a,b}} x_j^{\circ} V_{m,j} \bar{c}_j \{\bar{\mathbf{X}}_{jj} + [\bar{\mathbf{X}}_{jj}\bar{\mathbf{V}}_{jj}' + \bar{\mathbf{V}}_{jj}(\mathbf{E}_q - \bar{\mathbf{V}}_{jj}')^{-1}\bar{\mathbf{X}}_{jj}'](\mathbf{E}_q - \bar{\mathbf{V}}_{jj}')^{-1}\mathbf{I}_q\}, \quad (2)$$

где $c_{a,b}$ — мольно-объемные концентрации мономерных молекул, $\overset{\circ}{x}_{A,B}$ и $\overset{\circ}{\varphi}_{A,B}$ — стехиометрические мольные и объемные доли компонентов,

$$n_{AB} = \frac{c_A^{\circ} + c_B^{\circ}}{\sum_n c_n} = \frac{c_a + c_b + \tilde{c}\mathbf{V}(2\mathbf{E}_{2q} - \mathbf{V}')(\mathbf{E}_{2q} - \mathbf{V}')^{-2}\mathbf{I}_{2q}}{c_a + c_b + \tilde{c}\mathbf{V}(\mathbf{E}_{2q} - \mathbf{V}')^{-1}\mathbf{I}_{2q}} - \quad (3)$$

средняя степень ассоциации в растворе, $\bar{n}_A$, $\bar{n}_B$ — средние степени ассоциации в чистых жидкостях А и В [1]; $\tilde{c} = [c_a c_b]$, $\mathbf{V}$, $\mathbf{V}'$ — матрицы порядка $2\times 2q$ и $2q\times 2q$ соответственно, блоками которых являются вектор-строки $\mathbf{V}_{j_1 j_2}$ порядка q и матрицы $\mathbf{V}'_{j_1 j_2}$ порядка $q\times q$ следующего вида:

$$(\mathbf{V}_{j_1 j_2})_{l_1} = K_{j_1 j_2, l_1} c_{j_2}, \qquad (\mathbf{V}'_{j_1 j_2})_{l_1 l_2} = K'_{j_1 j_2, l_1 l_2} c_{j_2}, \qquad j_1;\ j_2 = a, b,\ l_1, l_2 = 1, 2, \ldots, q, \quad (4)$$

$\mathbf{X}$, $\mathbf{X}'$ — матрицы порядка $2\times 2q$ и $2q\times 2q$ с блоками

$$(\mathbf{X}_{j_1 j_2})_{l_1} = K_{j_1 j_2, l_1} c_{j_2} H_{j_1 j_2, l_1}, \quad (\mathbf{X}'_{j_1 j_2})_{l_1 l_2} = K'_{j_1 j_2, l_1 l_2} c_{j_2} H'_{j_1 j_2, l_1 l_2}, \quad (5)$$

$\mathbf{E}$, $\mathbf{I}$ — единичные матрицы, и вектор-столбцы, состоящие из единиц.

В соотношениях (4), (5) величины $K'_{j_1 j_2, l_1}$, $H_{j_1 j_2, l_1}$ — константы равновесия и энтальпии процессов димеризации, $K'_{j_1 j_2, l_1 l_2}$, $H'_{j_1 j_2, l_1 l_2}$ — константы равновесия и энтальпии процессов образования цепочечных ассоциатов более высокого порядка ($n \geqslant 3$), зависящие от вида молекул (j_1, $j_2 = a, b$), участвующих в образовании связи, состояний образующейся (l_2) и предшествующей ей (l_1) связей. Индекс l ($l = 1, 2, \ldots q$) в (4), (5) обозначает различные способы образования межмолекулярных связей в ассоциатах, которые для краткости названы состояниями связей [2], q в (1)—(5) и далее — число состояний связей в ассоциатах.

Модель ААР позволяет описать вклад в неидеальность смеси ассоциатов, обусловленный различиями их «размеров», характеризующих короткодействующую отталкивательную ветвь потенциала межмолекулярных

[1] Отметим, что объемы смешения V^E даются соотношениями, по форме аналогичными выражениям (2).

сил. Учет вклада в неидеальность вследствие притягивательной составляющей потенциала универсальных межчастичных взаимодействий проводится различными методами [2]. Общей их чертой является предположение о короткодействующем характере сил притяжения, описываемых полуэмпирическими параметрами типа энергий контактных взаимодействий молекул. Здесь используем для конфигурационной энергии раствора ассоциатов выражение Баркера – Гуггенгейма [9–12], записанное в приближении Брэгга – Вильямса [13–15],

$$E = \frac{1}{2} z \sum_n q_n n_n \left(\sum_{\varepsilon,\mu} \theta_\varepsilon \theta_\mu u_{\varepsilon\mu} \right), \tag{6}$$

где

$$\theta_\varepsilon = \sum_n \theta_{\varepsilon,n} \theta_n \simeq \theta_A^\circ \theta_{\varepsilon,a} + \theta_B^\circ \theta_{\varepsilon,b} \quad (\varepsilon = 1, 2, \ldots, r) \tag{7}$$

есть поверхностные доли, отвечающие контактным участкам типа ε в смеси ассоциатов, $\theta_{\varepsilon,n}$ – доли неспецифических контактных участков типа ε в ассоциате n, $zq_n = (z-2)r_n + 2$ – число контактных взаимодействий ассоциата n, $u_{\varepsilon\mu}$ – молярные энергии (свободные энергии) контактных взаимодействий. Далее в формулах используем приближенные равенства в (7), в которые входят стехиометрические поверхностные доли компонентов θ_A°, θ_B°, и доли участков типа ε в молекулах a и b – $\theta_{\varepsilon,a}$, $\theta_{\varepsilon,b}$.

В итоге выражения для химических потенциалов ассоциатов имеют вид

$$\mu_n = \mu_n^\circ + RT(\ln \varphi_n + 1 - \varphi_n/x_n) + \frac{z}{2} q_n \sum_{\varepsilon \neq \mu} \omega_{\varepsilon\mu} (2\theta_{\varepsilon,n}\theta_\mu - \theta_\varepsilon\theta_\mu - \theta_{\varepsilon,n}\theta_{\mu,n}), \tag{8}$$

где $\omega_{\varepsilon\mu}$ – молярные энергии взаимообмена. Используя условия Пригожина – Дефея $\mu_{A,B} = \mu_{a,b}$, получаем формулы для коэффициентов активности компонентов

$$\gamma_{A,B} = \gamma_{A,B}^{acc} \exp\left[\frac{z q_{a,b} \theta_{B,A}^{\circ 2}}{RT} \sum_{\varepsilon<\mu} \omega_{\varepsilon\mu} (\theta_{\varepsilon,a} - \theta_{\varepsilon,b})(\theta_{\mu,b} - \theta_{\mu,a}) \right], \tag{9}$$

в которых первые сомножители формально определяются выражениями (1), и, далее, соотношения для мольных избыточных энергии Гиббса и энтальпии

$$G^E = G^{E,acc} + z(q_a x_A^\circ + q_b x_B^\circ)\theta_A^\circ \theta_B^\circ \sum_{\varepsilon<\mu} \omega_{\varepsilon\mu} (\theta_{\varepsilon,a} - \theta_{\varepsilon,b})(\theta_{\mu,b} - \theta_{\mu,a}), \tag{10}$$

$$H^E = H^{E,acc} + z(q_a x_A^\circ + q_b x_B^\circ)\theta_A^\circ \theta_B^\circ \sum_{\varepsilon<\mu} h_{\varepsilon\mu} (\theta_{\varepsilon,a} - \theta_{\varepsilon,b})(\theta_{\mu,b} - \theta_{\mu,a}), \tag{11}$$

где введена молярная энтальпия взаимообмена $h_{\varepsilon\mu} = \omega_{\varepsilon\mu} - T(\partial\omega_{\varepsilon\mu}/\partial T)$.

В простейшем случае

$$\gamma_{A,B} = \gamma_{A,B}^{acc} \exp\left(\frac{z q_{a,b} \theta_{B,A}^{\circ 2} \omega_{ab}}{RT} \right), \tag{12}$$

$$\begin{aligned} G^E &= G^{E,acc} + z(q_a x_A^\circ + q_b x_B^\circ)\theta_A^\circ \theta_B^\circ \omega_{ab}, \\ H^E &= H^{E,acc} + z(q_a x_A^\circ + q_b x_B^\circ)\theta_A^\circ \theta_B^\circ h_{ab}. \end{aligned} \tag{13}$$

Для модели неатермической смеси ассоциатов от концентрации не зависят величины, определяемые выражениями

$$K_{aa}^{\text{т}} = K_{aa}^{\text{ат}} \exp\left(\frac{u_{aa}}{RT}\right) = K_{aa} \exp\left(-\frac{2\omega_{ab}\theta_{\text{B}}^{\circ 2}}{RT}\right),$$

$$K_{ab}^{\text{т}} = K_{ab}^{\text{ат}} \exp\left(\frac{u_{aa}+u_{bb}}{2RT}\right) = K_{ab} \exp\left[-\frac{2\omega_{ab}(\theta_{\text{A}}^{\circ 2}+\theta_{\text{B}}^{\circ 2})}{RT}\right],$$

$$K_{ba}^{\text{т}} = K_{ba}^{\text{ат}} \exp\left(\frac{u_{aa}+u_{bb}}{RT}\right) = K_{ba} \exp\left[-\frac{2\omega_{ab}(\theta_{\text{A}}^{\circ 2}+\theta_{\text{B}}^{\circ 2})}{RT}\right],$$

$$K_{bb}^{\text{т}} = K_{bb}^{\text{ат}} \exp\left(\frac{u_{bb}}{RT}\right) = K_{bb} \exp\left(-\frac{2\omega_{ab}\theta_{\text{A}}^{\circ 2}}{RT}\right), \qquad (14)$$

где через $K^{\text{ат}}$ обозначены выражения для констант равновесия, принимаемые в модели ААР и определяемые значениями статистических сумм ассоциатов и их геометрическими характеристиками [2], K — концентрационные «константы» равновесия. В модели ААР химические потенциалы ассоциатов определялись по отношению к произвольно выбранному началу отсчета энергии, и для нее в (14) достаточно принять $u_{aa}=u_{ab}=u_{bb}=0$. В модели неатермической смеси ассоциатов происходит перенормировка $K^{\text{ат}}$ по отношению к единому уровню отсчета энергии. Зависимости концентрационных «констант» равновесия от состава раствора даются формулами вида

$$K_{aa}=\overline{K}_{aa} \exp\left(\frac{2\omega_{ab}\theta_{\text{B}}^{\circ 2}}{RT}\right), \quad K_{ab}=\overline{K}_{ab} \exp\left(-\frac{4\omega_{ab}\theta_{\text{A}}^{\circ}\theta_{\text{B}}^{\circ}}{RT}\right). \qquad (15)$$

Термодинамические характеристики процессов ассоциации и значения этих величин, определяемые по данным о K в модели ААР, связаны соотношениями вида

$$H_{aa}=H_{aa}^{\text{ат}}-u_{aa}=H_{aa}+2h_{ab}\theta_{\text{B}}^{\circ 2}. \qquad (16)$$

Тепловые эффекты, помимо энтальпий образования связей, включают неспецифические взаимодействия; из данных о K определяются комбинации этих величин. Для оценки энергий взаимообмена неспецифических взаимодействий молекулярных групп в растворах ассоциатов, вероятно, могут быть использованы значения этих величин, найденные на основе решеточной модели растворов Баркера — Гуггенгейма или ее групповых вариантов [16—22].

В известной степени, в качестве обоснования концепции контактных взаимодействий может рассматриваться атом-атомная схема описания потенциалов взаимодействия многоатомных молекул [1, 23, 24], при дополнительном предположении об «обрезании» радиуса действия атом-атомных потенциалов ближайшими соседями; для полярных молекул при этом, кроме того, исключаются также и дальнодействующие составляющие электростатических дипольных сил. Вероятная неадекватность такого подхода по отношению к растворам полярных веществ, как можно полагать, в значительной степени маскируется эмпирическим определением энергий взаимообмена [2]. Эмпирический характер имеют также и используемые модификации теории Скэтчарда — Гильдебрандта [25], имеющие целью выделение и учет ориентационно-индукционных вкладов в неидеальность растворов полярных веществ [26, 27].

В [28] разработан континуальный подход для учета неатермичности растворов полярных веществ (смесей ассоциатов в частности), обусловленной диполь-дипольными и диполь-индукционными межчастичными взаимодействиями на основе концепции реактивного поля [29]. Коэффициенты активности компонентов раствора в модели неатермической смеси полярных ассоциатов даются выражениями

$$\gamma_{A,B} = \gamma_{A,B}^{acc} \exp\left[-\frac{\mu_{a,b}^2 (f-\bar{f}_{A,B})}{RTV_{m,A,B}} \right], \qquad (17)$$

где $\mu_{a,b}$ — дипольные моменты молекул a и b, $V_{m,A,B}$ — мольные объемы компонентов

$$f = \frac{4\pi N_A^2 (\varepsilon_s - 1)(\varepsilon_\infty + 2)}{9(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}, \qquad (18)$$

величины $\bar{f}_{A,B}$ в (17) определяются формулами вида (18) для чистых жидкостей A и B. В соотношении (18) величины ε_s, ε_∞ — статическая и деформационная диэлектрические проницаемости раствора, N_A — число Авогадро. Зависимости входящих в множители $\gamma_{A,B}^{acc}$ (1) в (17) «констант» равновесия от состава раствора определяются выражениями вида

$$K_{aa} = \bar{K}_{aa} \exp\left[\frac{\mu_a^2 (\bar{f}_A - f)}{RTV_{m,A}} \right], \quad K_{ab} = \bar{K}_{ab} \exp\left[\frac{\mu_b^2 (\bar{f}_B - f)}{RTV_{m,B}} \right], \qquad (19)$$

а полярные вклады в избыточные энергию Гиббса — $G^{E,R}$, энтальпию — $H^{E,R}$, энтропию — $S^{E,R}$ — соотношениями

$$G^{E,R} = \sum_{j=1}^{k} \frac{x_j^\circ \mu_j^2 (\bar{f}_j - f)}{V_{m,j}}, \quad S^{E,R} = \frac{H^{E,R} - G^{E,R}}{T}, \qquad (20)$$

$$H^{E,R} = \frac{4\pi N_A^2}{9} \sum_{j=1}^{k} \frac{x_j^\circ \mu_j^2}{V_{m,j}} \left[\frac{(\bar{\varepsilon}_{s,j} - \bar{\varepsilon}_{\infty,j})(\bar{\varepsilon}_{\infty,j} + 2)}{2\bar{\varepsilon}_{s,j}^2 + \bar{\varepsilon}_{\infty,j}^2} - \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\varepsilon_\infty + 2)}{2\varepsilon_s^2 + \varepsilon_\infty^2} \right]. \qquad (21)$$

Для растворов циклогексан — циклогексанол полярные вклады в величины G^E, H^E, S^E достигают соответственно 30, 40, 25% от экспериментальных значений этих величин [30]. Модель неатермической смеси полярных ассоциатов предсказывает возрастание относительной устойчивости неполярных (или слабополярных) циклических ассоциатов по сравнению с цепочечными ассоциатами при уменьшении концентрации полярного компонента; циклические структуры в разбавленных растворах постулированы для ряда систем [2].

Учет дисперсионных взаимодействий молекул в растворах в рамках континуального приближения [31—33] сводится к нахождению явных выражений для энергий взаимообмена в формулах (12) и приводит к следующим соотношениям для соответствующих составляющих в выражениях для коэффициентов активности компонентов:

$$RT \ln \gamma_A^W \simeq \beta V_{m,A} \varphi_B^{\circ 2}, \quad RT \ln \gamma_B^W \approx \beta V_{m,B} \varphi_A^{\circ 2},$$

$$\beta \simeq \frac{N_A}{2} \left[\frac{c_{aa} \Phi_A^2}{V_{m,A}} + \frac{c_{bb} \Phi_B^2}{V_{m,B}} - \frac{2c_{ab} \Phi_A \Phi_B}{(V_{m,A} V_{m,B})^{1/2}} \right], \qquad (22)$$

где $\Phi_j = (\varepsilon_{\infty j} - 1)/(\varepsilon_{\infty j} + 2)$, $j = 1, 2$, и для описания дисперсионных состав-

ляющих потенциалов межчастичных взаимодействий использованы соотношения $u_{ij}=-c_{ij}\alpha_i\alpha_j/R^6$, а поляризуемости молекул выражены через формулы типа Клаузиуса — Мосотти (Лоренц — Лоренца). Дисперсионные составляющие в энергии (энтальпии) испарения даются формулами $U_j^W \cong H_j^W = -\frac{N_A c_{jj}}{2}\Phi_j^2$ $(j=1,2)$. В ассоциированных растворах, в отличие от классических формул Скэтчарда — Гильдебрандта [25], дисперсионные вклады (22) представляют собой поправку к основным вкладам в неидеальность растворов, определяемым специфическими и дипольными взаимодействиями молекул (17). Для слабоассоциированных веществ $(n_{AB}\cong 1,\ \bar{n}_{A,B}\cong 1)$ $\gamma_{A,B}^{ат} \simeq \frac{V_{m,A,B}}{V_m}\exp\left(1-\frac{V_{m,A,B}}{V_m}\right)$, $H^{E,\,ат}=0$, и полученные соотношения могут быть использованы для описания неидеальности растворов полярных веществ вследствие неспецифических взаимодействий.

Отметим вместе с тем, что приведенные выражения для дисперсионных вкладов в функции взаимодействия и смешения в общем случае вряд ли позволяют рассчитывать на количественное описание вследствие известной неопределенности в виде и параметрах дисперсионного (и межмолекулярного вообще) потенциала в области коротких и средних расстояний между молекулами [24], а также принятого в (22), согласно [31, 33], вида парной корреляционной функции $g=g(R)$. Можно тем не менее полагать, что для небольших молекул с не слишком высокой асимметрией описание может оказаться вполне удовлетворительным и количественно. Так, для метанола и этанола при $T=293$ К с использованием потенциала Лондона ($c={}^3/_4 I$), $I=10{,}85$ и $10{,}47$ эВ [34], получаем: $-H^W=16{,}2$ и $18{,}6$ кДж/моль соответственно; с другой стороны, значения этих величин, найденные из энтальпий испарения спиртов H^V, вкладов в энтальпию Н-связей H^{HB}, дипольных сил H^R, $-H^W=-H^V+H^{HB}+H^R$ [35], равны $-16{,}5$ и $-21{,}9$, кДж/моль. Для последующих членов ряда алканолов расхождения возрастают, что, вероятно, связано с неадекватностью формулы Лондона для анизотропных дисперсионных взаимодействий. Отметим также, что полученные результаты могут оказаться полезными для нахождения и обоснования корреляционных соотношений в термодинамике и кинетике химических реакций [36], термохимии растворения и сольватации неэлектролитов в неводных средах [37].

Тип ассоциативных процессов и соответственно конкретный вид выражений для коэффициентов активности компонентов, энтальпий смешения растворов определяется матрицами $\mathbf{V}$, $\mathbf{V}'$ в формулах (1), (2). Учет в разработанных нами моделях нескольких способов образования межмолекулярных связей в ассоциатах приводит, во-первых, к видоизменению выражений для избыточных функций, и вследствие этого, к изменениям численных значений концентраций ассоциатов, констант равновесия процессов их образования, рассчитываемых из опытных данных, по сравнению с традиционно используемыми моделями ассоциации спиртов, N-амидов и других веществ и, во-вторых, к существованию в рамках одного топологического класса строения (линейный, циклический и др.) множества ассоциативных образований, структура и свойства которых различны [2]. Это ставит новую задачу — изучения и обоснования поливариантных структур ассоциатов в жидких системах [2].

Здесь рассмотрим ряд частных форм выражений для коэффициентов активности компонентов, энтальпий смешения растворов, ограничившись

записью членов, отвечающих приближению атермического ассоциированного раствора (1), (2). Будем считать также, что число состояний связей в ассоциатах q равно двум. К таким жидкостям относятся, например, одноатомные спирты, в которых вследствие наличия у атомов кислорода двух неподеленных пар электронов водородные связи O—H...O в ассоциатах могут быть реализованы двумя различными способами, N-монозамещенные амиды, в которых связи N—H...O=C могут реализовываться двумя способами и др. [2, 38—41]. Необходимость учета двух состояний связей в ассоциатах одноатомных спиртов, N-амидов, впервые выявленная нами [38], обусловливается указанными особенностями поля межмолекулярных сил в этих веществах.

А. Раствор ассоциирующего вещества в «инертном» растворителе (например, растворы спиртов в насыщенных углеводородах). В этом случае в матрицах $\mathbf{V}$, $\mathbf{V}'$ отличны от нуля лишь матрицы — блоки с индексами bb. Для модели линейной ассоциации имеем

$$n_b = \frac{1+\mathbf{V}_{bb}(2\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')(\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-2}\mathbf{I}_2}{1+\mathbf{V}_{bb}(\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-1}\mathbf{I}_2}, \qquad n_{AB} = \frac{n_B}{n_B x_A^\circ + x_B^\circ}, \tag{23}$$

$$H^E = V_m c_b \{\mathbf{X}_{bb} + [\mathbf{X}_{bb}\mathbf{V}_{bb}' + \mathbf{V}_{bb}(\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-1}\mathbf{X}_{bb}'](\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-1}\}\mathbf{I}_2 -$$
$$-x_B^\circ V_{m,B}\bar{c}_B\{\overline{\mathbf{X}}_{bb} + [\overline{\mathbf{X}}_{bb}\overline{\mathbf{V}}_{bb}' + \overline{\mathbf{V}}_{bb}(\mathbf{E}_2-\overline{\mathbf{V}}_{bb}')^{-1}\mathbf{X}_{bb}'](\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-1}\}\mathbf{I}_2. \tag{24}$$

Соотношения (1), (23), (24) в общем случае описывают множество цепочечных ассоциативных структур, и их конкретные формы определяются видом матриц второго порядка $\mathbf{V}_{bb}$, $\mathbf{V}_{bb}'$. В дальнейшем для упрощения обозначений индекс b будем по возможности опускать и введем обозначение $c_b = c_1$. Рассмотрим вид соотношений (1), (23), (24) для двух «предельных» моделей поливариантной цепочечной ассоциации, введенных нами для индивидуальных жидкостей в [6, 38—40] и исследованных методами диэлектрометрии и рассеяния света для ряда классов жидких систем [2].

В модели 1 состояния связей в ассоциатах коррелированы друг с другом и являются одинаковыми (коллективные H-связи). В этом случае

$$n = \frac{1+c_1\sum_{s=1}^{2} K_s(2-K_s'c_1)(1-K_s'c_1)^{-2}}{1+c_1\sum_{s=1}^{2} K_s(1-K_s'c_1)^{-1}}. \tag{25}$$

Если, кроме того, выполняются условия $K_s=K$, $K_s'=K'$ ($s=1, 2$), что имеет место, в частности, в силу симметрии для одноатомных спиртов [40], то

$$n = [1+2Kc_1(2-K'c_1)(1-K'c_1)^{-2}]/[1+Kc_1(1-K'c_1)^{-1}]. \tag{26}$$

Если, далее, константы равновесия процессов димеризации K и образования ассоциатов более высокого порядка K' одинаковы, $K=K'$, то

$$c^0 = c_1(2n_0^2-1), \quad n=(2n_0^2-1)/(2n_0-1), \quad n_0 = 1/(1-Kc_1). \tag{27}$$

Формулы для коэффициентов активности и энтальпии смешения в этом случае имеют вид

$$1.\ \gamma_A = \frac{V_{m,A}}{V_m}\exp\left[1-\frac{V_{m,A}(x_A^\circ n_B + x_B^\circ)}{n_B V_m}\right],$$

$$2.\ \gamma_B = \frac{V_{m,B}(2\bar{n}_{0,b}^2-1)}{V_m(2n_{0,b}^2-1)}\exp\left[\frac{1}{\bar{n}_B}-\frac{V_{m,B}(x_A^0 n_B+x_B^0)}{n_B V_m}\right], \quad (28)$$

$$H^E = Hx_B^0\left(\frac{1}{\bar{n}_B}-\frac{1}{n_B}\right). \quad (29)$$

Сопоставим формулы (25)—(29) с выражениями, отвечающими моделям ассоциации, в которых существование двух состояний связей не учитывается ($q=1$). Имеем

$$c^0 = c_1 + Kc_1^2(2-K'c_1)(1-K'c_1)^{-2},\ n = c^0/c_1[1+Kc_1(1-K'c_1)^{-1}], \quad (30)$$

$$c^0 = c_1 n^2,\ n = 1/(1-Kc_1). \quad (31)$$

Формулы (28.1) и (29) сохраняют свой вид, а для γ_B имеем

$$\gamma_B = \frac{V_{m,B}\bar{n}_B^2}{V_m n_B^2}\exp\left[\frac{1}{\bar{n}_B}-\frac{V_{m,B}(x_A^0 n_B+x_B^0)}{n_B V_m}\right]. \quad (32)$$

Прежде всего из уравнений баланса для c^0 (27), (31) следует, что значения констант равновесия K, K', концентраций мономерных молекул c_1 для этих моделей различны; при больших степенях ассоциации, $n \simeq n^0 \to \infty$ эти величины отличаются в два раза: $c_1^0/c_1 \cong 2$, $K/K^0 \cong 2$, где индексом «0» обозначены величины, отвечающие модели с $q=1$. Эти соотношения приближенно выполняются и для конечных значений средней степени ассоциации, и, следовательно, $K^0 c_1^0 \simeq Kc_1$. Из последнего равенства, формул (26), (27) и (30), (31) следует, что средние степени ассоциации, рассчитываемые в рамках этих двух моделей, должны отличаться в меньшей степени.

Переходя к избыточным функциям (28), (29), (32), отметим, что учет двух состояний связей приводит как к явным изменениям функциональных зависимостей (см. (28.2) и (32)), так и к неявным, связанным с различием выражений для средней степени ассоциации. Это является дополнительной причиной формального характера величин K^0, c_1^0, рассчитываемых для моделей с $q=1$ по данным об избыточных функциях G^E, H^E в области умеренных концентраций растворов. Из сопоставления формул (28.2) и (32) для бесконечно разбавленных растворов следует, что для сильноассоциированных веществ ($n_B \gg 1$) предельные значения коэффициента активности вещества В для этих моделей отличаются примерно в два раза: $\gamma_B^\infty/\gamma_B^{0,\infty} \cong 2$, что также может быть использовано для изучения рассматриваемых весьма тонких эффектов, касающихся моделей ассоциации.

Таким образом, можно утверждать, что используемые модели цепочечной ассоциации спиртов, фенолов и др., в которых не учитывается существование двух состояний связей, приводят к некорректным оценкам для концентраций ассоциатов и констант равновесия их образования, в то время как значения средних степеней ассоциации, рассчитываемые в рамках этих двух моделей, более удовлетворительны. В табл. 1, 2 приведены значения средней степени ассоциации в *н*-алканолах, рассчитанные на основании анализа их диэлектрических свойств [41] и вычисленные нами по данным о константах равновесия ассоциации при $T=323$ К и энтальпиях образования Н-связей, определенных на основе анализа избыточных функций растворов спиртов в «инертных» растворителях [42, 43], и по данным об относительной доле свободных гид-

Таблица 1

Значения средней степени ассоциации $\bar{n}$ в *н*-алканолах, рассчитанные по данным диэлектрометрии [41], термодинамики [42, 43], спектроскопии [44, 45] в интервале 253–473 К

Литература	253	273	293	298	313	323	373	423	473
				метанол					
[41]	90	53	42	37	31	27	14	7,8	4,6
[42]	77	50	35	30	25	22	12	7,6	5,4
[43]	101	62	42	36	29	24	12	6,9	4,3
[44]	–	–	29÷50	–	–	–	11÷12	4,8	2,6
				этанол					
[41]	42	28	19	17	15	13	7,3	5,2	3,0
[42]	50	33	23	20	16	14	7,9	5,5	3,7
[43]	60	39	27	24	19	16	8,5	5,6	3,5
[44]	–	–	34÷66	–	–	–	9÷11	5÷6	2÷2,3
[45]	–	200	–	42	–	30	11	4,8	2,4
				н-пропанол					
[41]	33	23	16	15	13	11	6,5	3,0	2,0
[42]	35	23	16	15	12	10	5,6	3,6	2,7
[43]	67	43	29	26	21	18	9	4,9	3,2

Таблица 2

Значения средней степени ассоциации $\bar{n}$ в *н*-алканолах в интервале 213–323 К, рассчитанные различными методами (см. табл. 1)

Литература	213	253	273	293	313	323
			н-бутанол			
[41]	90	30	21	14	10	8,5
[42]	99	33	21	15	11	9,5
[43]	89	34	23	16	11	9,5
			н-пентанол			
[41]	53	23	19	12	8,8	7,8
[43]	56	24	20	14	10	8,7
			н-гексанол			
[41]	74	26	13	9,9	7,2	6,4
[43]	66	33	20	14	10	9
			н-гептанол			
[41]	28	19	14	9,8	6,7	4,9
[43]	40	28	19	13	10	8

роксильных групп в чистых спиртах $\alpha_{OH}=c/c^0=1/\bar{n}$, определенных спектроскопическими методами в работах [44, 45].

Значения $\bar{n}$ для метанола, полученные по данным [44], вполне удовлетворительно согласуются с результатами работ [41–43]; для этанола значения $\bar{n}$, рассчитанные по данным работ [44, 45], представляются завышенными, что, вероятно, связано с известными трудностями

количественного анализа спектроскопических данных для сильноассоциированных жидких систем [2, 46]. Значения $\bar{n}$ [41] и рассчитанных по данным работ [42, 43] в большинстве случаев близки или совпадают (таблица) [2].

В другой предельной модели цепочечной ассоциации — модели 2 — принимается, что состояния связей в ассоциатах не коррелируют друг с другом (неколлективные межмолекулярные связи). В этой модели, при условии равенства констант равновесия димеризации и образования ассоциатов более высокого порядка,

$$c^0=c_1n^2,\ n=1/(1-\overline{K}c_1),\ \overline{K}=K_1+K_2; \tag{33}$$

для одноатомных спиртов, кроме того, $K_1=K_2=K$ и $n=1/(1-2Kc_1)$. Коэффициенты активности компонентов и энтальпии смешения раствора для этой модели ассоциации выражаются формулами (28), (29). Если, например, в спиртах реализуется эта модель ассоциации [49, 50], то анализ на основе модели с числом состояний связей $q=1$ приведет к значениям констант равновесия, вдвое превышающим истинное значение этой величины: $K^0/K=2$. В остальном при анализе функций смешения эти модели ассоциации неразличимы.

В. Растворы ассоциирующего вещества В в «сольватирующем» растворителе А, например, растворы спиртов в бензоле, четыреххлористом углероде [2] (модели $A_1+B_1+B_2+\ldots+B_n+A_1B_1+A_1B_2+\ldots+A_1B_m+\ldots$). В этом случае в матрицах $\mathbf{V}$, $\mathbf{V}'$ отличны от нуля матричные блоки с индексами ab и bb. Ограничиваясь цепочечными ассоциатами, имеем

$$c_A{}^0=c_a[1+\mathbf{V}_{ab}(\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-1}\mathbf{I}_2], \tag{34}$$

$$c_B{}^0=c_b[1+\mathbf{V}_{bb}(2\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')(\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-2}\mathbf{I}_2+c_a\mathbf{V}_{ab}(\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-2}\mathbf{I}_2], \tag{35}$$

$$n_{AB}=\frac{c_A{}^0+c_B{}^0}{c}=\frac{c_A{}^0+c_B{}^0}{c_a+c_b+(c_a\mathbf{V}_{ab}+c_b\mathbf{V}_{bb})(\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-1}\mathbf{I}_2}, \tag{36}$$

$$\begin{aligned}H^E=V_m\{&c_a(\mathbf{X}_{ab}+[\mathbf{X}_{ab}\mathbf{V}_{ab}'+\mathbf{V}_{ab}(\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-1}\mathbf{X}_{ab}'](\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-1}+\\&+c_b(\mathbf{X}_{bb}+[\mathbf{X}_{bb}\mathbf{V}_{bb}'+\mathbf{V}_{bb}(\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-1}\mathbf{X}_{bb}'](\mathbf{E}_2-\mathbf{V}_{bb}')^{-1}-\\&-x_B{}^0V_{m,B}\bar{c}_b(\overline{\mathbf{X}}_{bb}+[\overline{\mathbf{X}}_{bb}\overline{\mathbf{V}}_{bb}+\overline{\mathbf{V}}_{bb}(\mathbf{E}_2-\overline{\mathbf{V}}_{bb}')^{-1}\overline{\mathbf{X}}_{bb}](\mathbf{E}_2-\overline{\mathbf{V}}_{bb}')^{-1}\}\mathbf{I}_2.\end{aligned} \tag{37}$$

Для модели ассоциатов с одинаковыми состояниями связей в предположении равенства констант равновесия образования ассоциатов разных порядков формулы (34)—(37) принимают вид

$$c_A{}^0=c_a(1+2K_{ab}c_bn_{0,b}),\quad c_B{}^0=c_b[2c_aK_{ab}n_{0,b}^2+(2n_{0,b}^2-1)], \tag{38}$$

$$n_{AB}=\frac{c_A{}^0+c_B{}^0}{c_a+c_b+2c_b(K_{ab}c_a+K_{bb}c_b)n_{0,b}}, \tag{39}$$

$$\begin{aligned}H^E=&2V_m[H_{ab}K_{ab}c_ac_b(1+K_{ab}c_b+K_{ab}c_bn_{0,b})+\\&+H_{bb}c_bn_{0,b}(n_{0,b}-1)]-2x_B{}^0V_{m,B}H_{bb}\bar{c}_b(\bar{n}_{0,b}-1)\bar{n}_{0,b}.\end{aligned} \tag{40}$$

В этих формулах параметр $n_{0,b}$ определен соотношением (27.3). Выра-

[2] Отметим, что рассчитанные в работах [47, 48] значения средней степени ассоциации в одноатомных спиртах и ряде других жидкостей на основе анализа диэлектрических свойств не являются корректными в связи с ошибочностью используемых автором выражений для фактора корреляции молекул в ассоциированных жидкостях, и существенно ниже также определенных спектроскопическими и термодиначескими методами.

жения (34)–(36) и (38), (39) достаточны для определения коэффициентов активности (1).

Отметим, что предельные коэффициенты активности компонентов в растворах ассоциирующего вещества B в «инертном» (i) и «сольватирующем» (s) растворителях связаны выражениями $\gamma^{\infty}_{A,s}=\gamma^{\infty}_{A,i}/(1+2K_{ab}\bar{c}_B{}^0\bar{n}_{0,b})$, $\gamma^{\infty}_{B,s}=\gamma^{\infty}_{B,i}/(1+2K_{ab}\bar{c}_A{}^0)$, которые полезны как для качественного анализа сольватирующей способности растворителей, так и для количественного определения констант сольватации ассоциирующего вещества K_{ab}.

В. Приведем также вид формул (1), (2) для моделей, описывающих бинарные растворы неассоциированных в чистом состоянии жидкостей, между молекулами которых в растворе имеют место процессы комплексообразования (модель $A_1+B_1+A_1B_1+A_1B_2$). Имеем

$$c_A{}^0=c_a+Kc_ac_b+KK'c_ac_b{}^2,\quad c_B{}^0=c_b+Kc_ac_b+2KK'c_ac_b{}^2, \tag{41}$$

$$n_{AB}=\frac{c_A{}^0+c_B{}^0}{c_A{}^0+c_B{}^0}=\frac{c_a+c_b+2Kc_ac_b+3KK'c_ac_b{}^2}{c_a+c_b+Kc_ac_b+KK'c_ac_b{}^2}, \tag{42}$$

$$\gamma_A=\frac{c_aV_{m,A}}{x_A{}^0}\exp\left(1-\frac{V_{m,A}}{n_{AB}V_m}\right),\quad \gamma_B=\frac{c_bV_{m,B}}{x_B{}^0}\exp\left(1-\frac{V_{m,B}}{n_{AB}V_m}\right), \tag{43}$$

$$H^E=Kc_ac_b(H_{ab}+H_{ab}'K'c_b), \tag{44}$$

где через K, K' и H_{ab}, H_{ab}' обозначены соответственно константы и энтальпии последовательного образования комплексов A_1B_1 и A_1B_2. Аналогично могут быть рассмотрены и более сложные модели ассоциации.

Полученные результаты могут служить основой при количественном анализе ассоциативных равновесий и межмолекулярных взаимодействий в жидких растворах с весьма сложными и разнообразными типами зависимостей функций смещения от состава раствора, способствовать разработке методов их прогнозирования.

Список литературы

1. *Смирнова Н. А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
2. *Дуров В. А.* // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36–102.
3. *March K. N., Köhler F.* // J. Mol. Liquids. 1985. V. 30. № 1. P. 13.
4. *Chapman W. G., Gubbins K. E., Joslin C. G., Gray C. G.* // Pure and Appl. Chem. 1987. V. 59. № 1. P. 53.
5. *Fishnan A.* // Adv. Chem. Phys. 1985. V. 63. P. 377.
6. *Дуров В. А.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 4. С. 882.
7. *Дуров В. А.* // Там же. 1982. Т. 56. № 8. С. 882.
8. *Дуров В. А.* // Проблемы термодинамики растворов. Межвузовский сборник. М.: Изд. МХТИ. 1982. С. 71–82.
9. *Guggenheim E. A.* // Proc. Roy. Soc. (London). 1944. V. 183. A. N 11. P. 213.
10. *Barker J. A.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 5. P. 794.
11. *Barker J. A.* // Ibid. 1952. V. 20. № 5. P. 1526.
12. *Barker J. A., Smith F.* // Ibid. 1954. V. 22. № 3. P. 375.
13. *Redlich O., Derr O. L., Pieroti J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 10. P. 2283.
14. *Lackmann R.* // Z. Phys. Chem. N. F. 1962. B. 35. H. 1. S. 86.
15. *Комаров Е. В.* // Радиохимия. 1970. Т. 12. № 2. С. 312.
16. *Kehiaian H. V., Grolier J.-P. E., Benson G. C.* // J. chim. phys. et phys. chim. biol. 1978. V. 75. P. 1031.
17. *Смирнова Н. А.* // Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. Вып. 5. С. 87–127.
18. *Kehiaian H. V.* // Fluid Phase Rquil. 1983. V. 13. P. 243.

19. *Marongiu B., Kehiaian H. V.* // Ibid. 1986. V. 27. P. 445.
20. *Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М.* // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 8. С. 1701.
21. *Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М., Викторов А. И.* // Там же. 1985. Т. 58. С. 1261.
22. *Abusleme J. A., Vera J. H.* // Fluid Phase Equil. 1985. V. 22. P. 123.
23. *Китайгородский А. И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
24. *Каплан И. Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
25. *Hilderbrandt J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L.* Regular and related solutions. Amsterdam: Van Nostrand, 1970. 228 p.
26. *Weimer R. F., Prausnitz J. M.* // Hydrocarbon Processing. 1965. V. 44. P. 237.
27. *Helpinstill J. H., Van Wincle H.* // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1968. V. 7. № 2. P. 213.
28. *Дуров В. А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1750. 1759; № 8. С. 2033.
29. *Böttcher C. J. F.* Theory of electric polarisation. 2-nd ed. Amsterdam ets: Elsevier, 1973. 400 p.
30. *Дуров В. А., Бурсулая Б. Д.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1220.
31. *Бахшиев Н. Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Химия, 1972. 264 с.
32. *Симкин Б. Я., Шейхет И. И.* // Физическая химия. Современные проблемы./Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1983. С. 148–179.
33. *Бахшиев Н. Г.* // Сольватохромия. Проблемы и методы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 11–54.
34. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник/Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 352 с.
35. *Дуров В. А., Бурсулая Б. Д., Иванова Н. А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 34.
36. *Пальм В. А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
37. *Королев В. П.* // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 103–106.
38. *Дуров В. А.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2833.
39. *Дуров В. А.* // Там же. 1981. Т. 55. № 11. С. 2842.
40. *Дуров В. А.* // Там же. 1982. Т. 56. № 2. С. 384.
41. *Дуров В. А., Усачева Т. М.* // Там же. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
42. *Nagata I.* // Fluid Phase Equil. 1977. V. 1. № 1. P. 93.
43. *Nagata I.* // Thermochim. Acta. 1986. V. 97. № 1. P. 51.
44. *Luck W. A. P., Ditter W.* // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1968. B. 72. H. 3. S. 365.
45. *Luck W. A. P.* // Acta Chim. Hung. 1986. V. 121. № 1–2. P. 119.
46. *Перелыгин И. С.* // Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 100–198.
47. *Дуров В. А., Пухала Ч.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 2. С. 391.
48. *Боровиков Ю. Я.* // Теорет. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. № 5. С. 648.
49. *Боровиков Ю. Я.* Диэлькометрия в органической химии. Киев: Наук. думка, 1987. 216 с.
50. *Дуров В. А., Пухала Ч.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 2. С. 391.
51. *Дуров В. А., Бурсулая Б. Д., Артыков А., Иванова Н. А.* // Там же. 1989. Т. 63. № 12. С. 3192.

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

Поступила в редакцию
5.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 536.423.1

© 1991 г.

Баланкин С. А., Соколов В. С.

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕФЕКТОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОНГРУЭНТНОГО ИСПАРЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ

Получены соотношения, определяющие границу устойчивости конгруэнтного испарения нестехиометрических соединений в зависимости от величины энергии парного взаимодействия различных типов преобладающих дефектов. Показано, что результаты расчета для соединений с кристаллическими структурами типа NaCl и CaF_2 находятся в полном соответствии с имеющимися литературными данными о величинах энергии взаимодействия дефектов в этих соединениях.

Конгруэнтное испарение является важным фактором, влияющим как на технологические параметры получения соединений, так и и на условия их эксплуатации. В работе [1] выведено соотношение, при котором конгруэнтное испарение соединения $A_{1-x}B_x$ является устойчивым, т. е. в данных условиях любой инконгруэнтно испаряющийся состав стремится к конгруэнтному. Аналитическая запись условия устойчивости конгруэнтного испарения имеет следующий вид [1]:

$$1-x(1-x)\,\partial \ln \frac{a_A}{a_B} \Big/ \partial x<0, \qquad (1)$$

где x — атомная доля неметалла в соединениях $A_{1-x}B_x$, a_A, a_B — активности металла и неметалла соответственно. При этом предполагается, что при испарении диффузионные процессы не являются лимитирующим фактором. Применение соотношения (1) к нестехиометрическим соединениям с вакансиями в металлической и неметаллической подрешетках показало, что при отсутствии взаимодействия дефектов конгруэнтное испарение таких соединений носит устойчивый характер [1].

Вместе с тем отклонение от стехиометрического состава может быть обусловлено другими типами точечных дефектов, такими, как междоузельные атомы или дефекты замещения компонентов соединения [2]. Кроме того, с увеличением отклонения от стехиометрического состава число дефектов возрастает, расстояния между ними сокращаются и учет взаимодействия становится необходимым. В этом случае зависимость активности компонентов от состава соединения определяется не только изменением конфигурационной энтропии, но и энергией парного взаимодействия преобладающих дефектов [3].

Поэтому представляет интерес выяснить, как влияют на устойчивость конгруэнтного испарения тип точечных дефектов и энергия их взаимодействия. Для этого упростим неравенство (1), записав его в виде:

$$1+x\left[(1-x)\frac{\partial \ln a_A}{\partial x}+x\frac{\partial \ln a_B}{\partial x}-\frac{\partial \ln a_B}{\partial x}\right]<0. \qquad (2)$$

Нетрудно видеть, что сумма первых двух слагаемых в квадратных скобках в соответствии с уравнением Гиббса – Дюгема равна нулю. Тогда критерий устойчивости конгруэнтного испарения принимает вид

$$\partial \ln a/\partial x > 1/x. \qquad (3)$$

Чтобы определить возможность устойчивого конгруэнтного испарения бинарного соединения по неравенству (3) в отличие от соотношения (1) необходимо знать концентрационную зависимость активности только одного из компонентов.

Отклонение от стехиометрического состава соединения удобно выразить через параметр нестехиометрии. Из идентичности формульной записи нестехиометрического соединения $A_{1-x}B_x = AB_{s\pm\delta}$ имеем

$$x/(1-x) = s \pm \delta, \qquad (4)$$

где s – отношение концентрации неметалла к металлу в стехиометрическом соединении AB; δ – параметр нестехиометрии, выражающий отношение избытка или недостатка атомов B к полному числу атомов A. В соответствии с уравнением (4), проведя в неравенстве (3) замену переменной по правилу дифференцирования сложной функции, получим условие устойчивости конгруэнтного испарения соединения $AB_{s\pm\delta}$ в виде:

$$\pm \frac{\partial \ln a}{\partial \delta} > \pm \frac{1}{(s\pm\delta)(1+s\pm\delta)}, \qquad (5)$$

где «+» соответствует сверхстехиометрическим составам, а «–» – достехиометрическим. В работе [3] получены выражения для концентрационной зависимости активности неметалла с учетом парного взаимодействия преобладающих дефектов, которые представлены в табл. 1, где V_A, V_B – вакансии атомов A и B соответственно; A_i, B_i – дефекты внедрения атомов; A_B, B_A – дефекты замещения атомов B атомами A и атомов A атомами B соответственно; μ – свободная энергия бездефектного кристалла AB_s, g_j – энергии образования дефектов j-го типа; z_A, z_B, z_i – координационные числа в металлической и неметаллической подрешетках, а также для междоузельных атомов соответственно; ε_j – энергия парного взаимодействия дефектов j-го типа; R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Значения s и l характеризуют структуру соединения. Для структуры типа NaCl значение $s=1$, $l=2$; для структуры типа CaF_2 – $s=2$, $l=1$. Подставляя в неравенство (5) выражения для $\ln a_B$ из табл. 1, которым соответствуют определенные типы взаимодействующих дефектов и проведя дифференцирование, получим условие устойчивости конгруэнтного испарения в виде:

$$z_j\varepsilon_j/RT > -\varphi_j(\delta), \qquad (6)$$

где $z_j\varepsilon_j/RT$ – безразмерный параметр, содержащий величину энергии взаимодействия дефектов; $\varphi_j(\delta)$ – функция параметра нестехиометрии, вид которой зависит от типа дефекта. В табл. 2 представлен аналитический вид функции $\varphi_j(\delta)$.

На рис. 1 и 2 для структур NaCl и CaF_2 представлены функции $\varphi_j(\delta)$. Из рисунков видно, что для различных структур кривые имеют однотипный характер и разделяют плоскость на две области. Значения параметра $z_j\varepsilon_j/RT$, лежащие выше соответствующей кривой, согласно условию (6), отвечают устойчивому конгруэнтному испаре-

Таблица 1

Зависимость между активностью a_B и параметром нестехиометрии соединения $AB_{s\pm\delta}^{\pm}$ с учетом взаимодействия между одноименными точечными дефектами [3]

Дефект	$\ln a_B$
	$AB_{s-\delta}$
V_B	$\frac{g_{V_A}}{RT} - \ln\frac{\delta}{s-\delta} - \frac{z_B\varepsilon_{V_B}}{sRT}\delta$
A_i	$\frac{\mu-g_{A_i}}{sRT} - \ln\left\{\frac{[l(s-\delta)]^l\delta}{[l(s-\delta)-\delta]^{l+1}}\right\}^{1/s} - \frac{z_i\varepsilon_{A_i}}{2lsRT}\frac{\delta(2s-\delta)}{(s-\delta)^2}$
A_B	$\frac{\mu-g_{A_B}}{(s+1)RT} - \ln\frac{[(s^2+s-s\delta)^2\delta]^{1/s+1}}{(s+1)(s-\delta)} + \frac{z_A\varepsilon_{A_B}}{2s(s+1)RT}\frac{\delta(2\delta+2-\delta)}{(s+1-\delta)^2}$
	$AB_{s+\delta}$
V_A	$\frac{\mu+g_{V_A}}{sRT} - \ln\left(\frac{s+\delta}{\delta}\right)^{1/s} + \frac{z_A\varepsilon_{V_A}}{2sRT}\frac{\delta(2s\delta)}{(s+\delta)^2}$
B_i	$\frac{g_{B_i}}{RT} - \ln\left(\frac{l-\delta}{\delta}\right) + \frac{z_i\varepsilon_{B_i}}{lRT}\delta$
B_A	$\frac{\mu+g_{B_A}}{(s+1)RT} - \ln\left(\frac{s+1+\delta}{\delta}\right)^{1/s+1} + \frac{z_B\varepsilon_{B_A}}{2(s+1)RT}\frac{\delta(2s+\delta+2)}{(s+1+\delta)^2}$

Таблица 2

Аналитический вид функции $\varphi_j(\delta)$ для различных типов взаимодействующих дефектов

Дефект	$\varphi_j(\delta)$
	$AB_{s-\delta}$
V_B	$s[\delta+s(1+s-\delta)]/\delta(s-\delta)(1+s\delta)$
A_i	$\frac{l(s-\delta)^2}{s^2}\left[\frac{s-(\delta+1)-\delta(l+1)}{\delta(s+1-\delta)} + \frac{(s-\delta)(l+1)^2}{l(s-\delta)-\delta}\right]$
A_B	$s(s+\delta)(1+s-\delta)^2/\delta(s+1)(s-\delta)$
	$AB_{s+\delta}$
V_A	$(s+1)(s+\delta)^2/s\delta(1+s+\delta)$
B_i	$l[\delta^2+ls+l(s+\delta)^2]/\delta(l-\delta)(s+\delta)(1+s+\delta)$
B_A	$s(1+s+\delta)/\delta(s+1)(s-\delta)$

нию. Если значения параметра лежат в нижней области плоскости или на границе, то конгруэнтное испарение неустойчиво. Анализ рис. 1 и 2 позволяет отметить ряд общих закономерностей, характеризующих возможность устойчивого конгруэнтного испарения в соединениях с различным типом взаимодействующих дефектов.

1. Устойчивое конгруэнтное испарение всегда реализуется при отсутствии взаимодействия дефектов ($\varepsilon_j=0$) или при положительных значениях энергии взаимодействия дефектов (отталкивание дефектов).

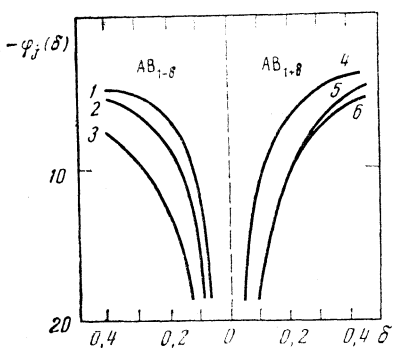


Рис. 1

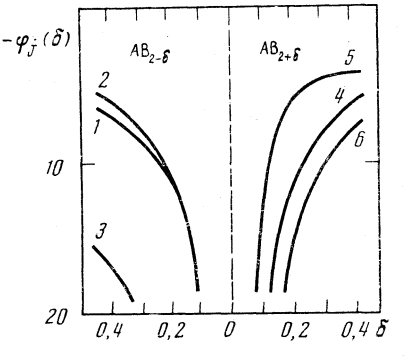


Рис. 2

Рис. 1. Функции $\varphi_j(\delta)$ для различных типов взаимодействующих дефектов соединения $AB_{1\pm\delta}$ со структурой NaCl; *1* – V_B; *2* – A_i; *3* – A_B; *4* – V_A; *5* – B_i; *6* – B_A

Рис. 2. Функции $\varphi_j(\delta)$ для различных типов взаимодействующих дефектов соединения $AB_{2\pm\delta}$ со структурой CaF_2; *1–6* – см. рис. 1

2. Неустойчивость конгруэнтного испарения связана только с отрицательными значениями энергии взаимодействия дефектов и зависит от ее величины, определяемой условием (6). Следовательно, только взаимное притяжение дефектов может ограничивать устойчивость конгруэнтного испарения.

3. В области, близкой к стехиометрическому составу соединения, вероятность устойчивого конгруэнтного испарения возрастает, так как допустимые отрицательные значения энергии взаимодействия дефектов имеют более широкие пределы. С увеличением отклонения состава конгруэнтного испарения от стехиометрического эти пределы резко сужаются и тенденция к неустойчивому конгруэнтному испарению усиливается.

Сравнение кривых функций $\varphi_j(\delta)$, характеризующих различные типы дефектов для структуры NaCl, показывает, что наиболее строгие ограничения на возможность устойчивого конгруэнтного испарения накладывает присутствие вакансий. Для структуры типа CaF_2 аналогичную роль играют дефекты внедрения.

Экспериментальные данные по энергиям взаимодействия дефектов в соединениях, обобщенные в работах [4–6], показывают, что положительные величины энергий характерны для карбидов циркония, гафния, ванадия, ниобия, тория, нитридов циркония, титана, ванадия, гидридов циркония, гафния, церия, урана. Взаимодействия вакансий не обнаружено в $TaC_{1-\delta}$, $UC_{1-\delta}$, $HfN_{1-\delta}$ [4]. Энергии взаимодействия дефектов в $YH_{2-\delta}$ и $GdH_{2-\delta}$, хотя и являются отрицательными величинами, но также удовлетворяют условию устойчивости конгруэнтного испарения.

Таким образом, полученное соотношение (6), определяющее границу устойчивости конгруэнтного испарения нестехиометрических соединений, находится в полном соответствии с устойчивым конгруэнтным испарением, обнаруженным экспериментально для перечисленных выше соединений.

Список литературы

1. *Никольская Т. А., Аварбэ Р. Г.* // Высокотемпературные карбиды. Киев: Наук. думка, 1975. С. 51–58.
2. *Рубенау А.* Проблемы нестехиометрии. М.: Металлургия, 1975. 303 с.
3. *Lightstone J. B., Libowitz G. G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. P. 1025.
4. *Андриевский Р. А., Уманский Я. С.* Фазы внедрения. М.: Наука, 1977. 240 с.
5. *Баланкин С. А., Лошманов Л. П., Скоров Д. М., Соколов В. С.* // Металлургия и металловедение чистых металлов. М.: Атомиздат, 1980. Вып. 14. С. 94–97.
6. *Хоч М.* // Устойчивость фаз в металлах и сплавах. М.: Мир, 1970. С. 356–367.

Московский инженерно-физический институт

Поступила в редакцию
4.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 541.123.2

© 1991 г.

Ярым-Агаев Н. Л., Матвиенко В. Г.

РАСЧЕТ СОСТАВА ПАРА В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ ПО $p-x$-ДАННЫМ

Предложен термодинамически строгий метод расчета состава насыщенного пара двухкомпонентной системы жидкость – пар при повышенных давлениях по давлению и составу равновесной жидкой фазы, когда насыщенный пар описывается уравнением состояния со вторым вириальным коэффициентом.

Ранее была рассмотрена задача расчета состава насыщенного пара в двухкомпонентной системе, когда поведение всех молекулярных форм в насыщенном паре описывается уравнением состояния идеального газа [1, 2].

В данной работе рассматривается равновесие жидкость – пар в двухкомпонентной системе при повышенных давлениях, когда газовая фаза описывается уравнением состояния со вторым вириальным коэффициентом, а компоненты в этой фазе представлены только мономерными молекулами. Предполагается, что известны данные по зависимости равновесного давления от состава жидкой фазы. Для этих условий рассматривается задача вычисления состава насыщенного пара.

Уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом позволяет определить в некотором приближении молярный объем газа V

$$V=RT/p+BRT/(RT+Bp), \qquad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; p – давление; T – абсолютная температура; B – второй вириальный коэффициент газовой смеси, состоящей из компонентов 1 и 2, который зависит только от ее состава и температуры.

Зависимость коэффициента B от состава в (1) передается уравнением

$$B=B_{11}y_1^2+2B_{12}y_1y_2+B_{22}y_2^2. \qquad (2)$$

В этом уравнении B_{11}, B_{22} и B_{12} – соответственно вторые вириальные коэффициенты компонентов 1 и 2 и перекрестный вириальный коэффициент, а y_1 и y_2 – молярные доли компонентов 1 и 2 в газовой фазе.

Парциальный молярный объем компонента в газовой фазе (например, для компонента 1 – $\overline{V}_1$) можно выразить через молярный объем смеси

$$\overline{V}_1=V+y_2(\partial V/\partial y_1)_{p,T} \qquad (3)$$

или на основании (1)

$$\overline{V}_1=\frac{RT}{p}+\frac{BRT}{RT+Bp}+y_2\left(\frac{RT}{RT+Bp}\right)^2\left(\frac{\partial B}{\partial y_1}\right)_{p,T}. \qquad (4)$$

При постоянном составе газовой смеси и постоянной температуре зависимость парциальной летучести компонента 1 (f_1) от давления определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial p}\right)_{y,T} = \frac{\overline{V}_1}{RT}. \qquad (5)$$

После подстановки (4) в (5) получается

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial p}\right)_{y,T} = \frac{1}{p} + \frac{B}{RT+Bp} + \frac{y_2 RT}{(RT+Bp)^2}\left(\frac{\partial B}{\partial y_1}\right)_{p,T}. \qquad (6)$$

Последнее уравнение можно проинтегрировать, разделив переменные и приняв во внимание независимость B и $(\partial B/\partial y_1)_{p,T}$ от давления. Интегрирование проводится от ничтожно малого давления p^* до рассматриваемого давления p. При этом величина f_1 при рассматриваемом давлении p имеет смысл парциальной летучести, а в состоянии сильного разрежения $f_1^* = p_1^*$, где p_1^* – парциальное давление компонента 1

$$p_1^* = p^* y_1. \qquad (7)$$

С учетом (7) в результате интегрирования (6) при постоянном составе газовой смеси и постоянной температуре получается

$$\ln f_1 = \ln p + \ln y_1 + \ln\left(1 + \frac{Bp}{RT}\right) + y_2\left(\frac{p}{RT+Bp}\right)\left(\frac{\partial B}{\partial y_1}\right)_{p,T}. \qquad (8)$$

В общем случае $\ln f_1$ следует рассматривать как функцию параметров p, T, y. Если ограничиться изотермическими состояниями, то полный дифференциал $\ln f_1$ приобретает вид

$$d\ln f_1 = \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial p}\right)_{y,T} dp + \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial y_1}\right)_{p,T} dy_1. \qquad (9)$$

Значение первой частной производной уже определено уравнением (6), а значение второй частной производной можно найти, продифференцировав (8) по y_1

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial y_1}\right)_{p,T} = \frac{1}{y_1} + y_2 \frac{p}{RT+Bp}\left[\left(\frac{\partial^2 B}{\partial y_1^2}\right)_{p,T} - \frac{p}{RT+Bp}\left(\frac{\partial B}{\partial y_1}\right)^2_{p,T}\right]. \qquad (10)$$

После подстановки (6) и (10) в (9) получаем

$$d\ln f_1 = d\ln p + \frac{B}{RT+Bp}dp + \frac{y_2 RT}{(RT+Bp)^2}\left(\frac{\partial B}{\partial y_1}\right)_{p,T} dp + \\ + d\ln y_1 + \frac{y_2 p}{RT+Bp}\left[\left(\frac{\partial^2 B}{\partial y_1^2}\right)_{p,T} - \frac{p}{RT+Bp}\left(\frac{\partial B}{\partial y_1}\right)^2\right] dy_1. \qquad (11)$$

В силу полной симметрии компонентов для компонента 2

$$d\ln f_2 = d\ln p + \frac{B}{RT+Bp}dp + \frac{y_1 RT}{(RT+Bp)^2}\left(\frac{\partial B}{\partial y_2}\right)_{p,T} dp + \\ + d\ln y_2 + \frac{y_1 p}{RT+Bp}\left[\left(\frac{\partial^2 B}{\partial y_2^2}\right)_{p,T} - \frac{p}{RT+Bp}\left(\frac{\partial B}{\partial y_2}\right)^2\right] dy_2. \qquad (12)$$

Следует отметить, что первые производные величины B в уравнениях

(11) и (12) отличаются только знаком, а вторые производные совпадают.

Пусть в равновесии с рассматриваемой газовой фазой находится жидкая фаза, составленная из тех же компонентов. Если пренебречь сжимаемостью жидкой фазы при изменении давления в двухфазной системе, то для рассматриваемой температуры

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0. \tag{13}$$

В написанном уравнении Гиббса – Дюгема для жидкой фазы a_1 и a_2 – активности компонентов в этой фазе, а x_1 и x_2 – молярные доли. При равновесии активности компонентов в жидкой фазе пропорциональны их летучестям, причем коэффициент пропорциональности определяется только выбором стандартного состояния. Очевидно, каким бы ни был выбор стандартного состояния, всегда

$$d \ln f = d \ln a. \tag{14}$$

Это обстоятельство позволяет подставить соотношения (11) и (12) в уравнение (13).

После принципиально несложных, но громоздких преобразований получается уравнение, которое может быть непосредственно использовано для решения поставленной задачи:

$$dy_2 = \left[\frac{1}{p} + \frac{B}{RT+Bp} + \frac{(y_2-x_2)RT}{(RT+Bp)^2}\left(\frac{\partial B}{\partial y_1}\right)_{p,T}\right] dp/(y_2-x_2)\left[\frac{1}{y_1 y_2} + \right.$$

$$\left. + \frac{p}{RT+Bp}\left(\frac{\partial^2 B}{\partial y_1^2}\right)_{p,T} - \left(\frac{p}{RT+Bp}\right)^2 \left(\frac{\partial B}{\partial y_1}\right)^2_{p,T}\right]. \tag{15}$$

В связи с тем, что компоненты 1 и 2 рассматриваются как равноправные, для компонента 1 выражение (15) в силу симметрии можно переписать следующим образом:

$$dy_1 = \left[\frac{1}{p} + \frac{B}{RT+Bp} + \frac{(y_1-x_1)RT}{(RT+Bp)^2}\left(\frac{\partial B}{\partial y_2}\right)_{p,T}\right] dp/(y_1-x_1)\left[\frac{1}{y_1 y_2} + \right.$$

$$\left. + \frac{p}{RT+Bp}\left(\frac{\partial^2 B}{\partial y_2^2}\right)_{p,T} - \left(\frac{p}{RT+Bp}\right)^2 \left(\frac{\partial B}{\partial y_2}\right)^2_{p,T}\right]. \tag{16}$$

Если $B=0$ во всем интервале составов, то равны нулю и производные B, что приводит к уравнению, положенному в основу соотношения для расчета состава насыщенного пара, когда этот пар представлен мономерными молекулами компонентов, для которых справедливо уравнение состояния идеального газа [1].

При практическом использовании (15) или (16) интегрирование заменяется суммированием конечных приращений Δy. При этом задается определенный шаг для зависимости $p=\varphi(x)$ и для каждого шага по ранее вычисленным значениям y определяется величина Δy, которая прибавляется к предыдущему значению y. Очевидно, что уравнение (15) становится неопределенным, когда суммирование, заменяющее интегрирование, начинается от исходного состояния, отвечающего одному из чистых компонентов, например, компоненту 1. Тогда $x_1=1$ и $y_1=1$ и $x_2=y_2=0$.

Для этого последнего случая (15) можно переписать следующим об-

разом:

$$(dy_2)_{x_2=0}=\left\{\left[\frac{1}{p_1^\circ}+\frac{B_{11}}{RT+B_{11}p_1^\circ}\right]\Big/\left(\frac{y_2-x_2}{y_1y_2}\right)_{x_2=0}\right\}(dp)_{x_2=0}. \qquad (17)$$

Таким образом, дальнейший расчет сводится к раскрытию неопределенности в соотношении

$$\left(\frac{y_2-x_2}{y_1y_2}\right)_{x_2=0}=C. \qquad (18)$$

По правилу Лопиталя

$$C=\left[\frac{\frac{d}{dy_2}(y_2-x_2)}{\frac{d}{dy_2}(y_2-y_2^2)}\right]_{x_2=0}=\left(1-\frac{\frac{dx_2}{dy_2}}{1-2y_2}\right)_{x_2=0}=$$

$$=1-\left(\frac{dx_2}{dy_2}\right)_{x_2=0}=1-\left(\frac{dx_1}{dy_1}\right)_{x_2=0}. \qquad (19)$$

Значение производной в уравнении (19) можно найти, совместив правило Льюиса и закон Рауля

$$f_1=f_1^{(p)}y_1, \qquad (20)$$

$$f_1=f_1^\circ x_1, \qquad (21)$$

где $f_1^{(p)}$ — летучесть чистого газообразного компонента 1 при давлении, равном давлению газовой смеси; f_1° — летучесть компонента 1 над жидким 1.

Необходимо иметь в виду, что летучесть f_1° — величина постоянная при данной температуре, а $f_1^{(p)}$ зависит от состава, так как при изменении состава в равновесной двухфазной системе меняется и давление. Для определения производной $\left(\frac{dx_1}{dy_1}\right)_{x_2=0}$ следует приравнять правые части равенств (20) и (21) и продифференцировать полученное соотношение по x_1

$$f_1^\circ=\frac{df_1^{(p)}}{dx_1}y_1+\frac{dy_1}{dx_1}f_1^{(p)}. \qquad (22)$$

Воспользовавшись тождеством

$$\frac{df_1^{(p)}}{dx_1}=\frac{df_1^{(p)}}{dp}\frac{dp}{dx_1} \qquad (23)$$

и сделав некоторые формальные преобразования, получим

$$\frac{dy_1}{dx_1}=\frac{f_1^\circ}{f_1^{(p)}}-\frac{d\ln f_1^{(p)}}{dp}\frac{dp}{dx_1}y_1. \qquad (24)$$

При $x_1=y_1=1$

$$\left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)_{x_2=0}=1-\left(\frac{d\ln f_1^{(p)}}{dp}\right)_{x_2=0}\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_{x_2=0}. \qquad (25)$$

Последнее соотношение позволяет получить новое уравнение для пара-

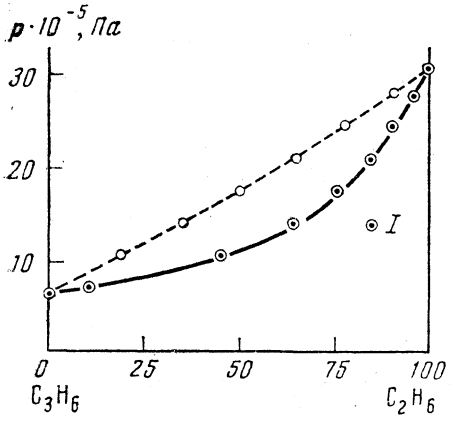


Рис. 1

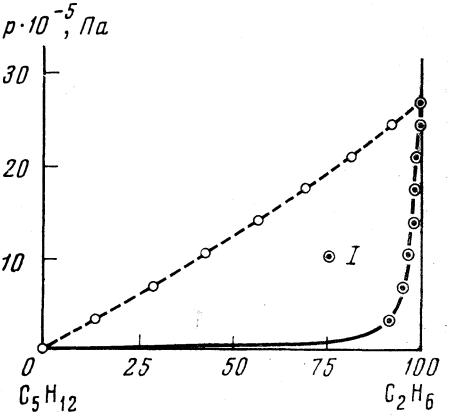


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальная [3] (точки I) и рассчитанная для линии пара (сплошная кривая) изотермы равновесия жидкость – пар в системе пропан – этан при 1000° С

Рис. 2. Экспериментальная (*4*) (точки I) и рассчитанная для линии пара (сплошная кривая) изотермы равновесия жидкость – пар в системе этан – пентан при 4,4° С

метра C

$$C=1-\left[1-\left(\frac{d\ln f_1^{(p)}}{dp}\right)_{x_2=0}\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_{x_2=0}\right]^{-1}=$$

$$=-\left(\frac{d\ln f_1^{(p)}}{dp}\right)_{x_2=0}\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_{x_2=0}\Bigg/\left[1-\left(\frac{d\ln f_1^{(p)}}{dp}\right)_{x_2=0}\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_{x_2=0}\right]. \qquad (26)$$

Совмещение (17), (6) и (26) приводит к соотношению

$$(dy_2)_{x_2=0}=\left[\left(\frac{1}{p_1^\circ}+\frac{B_{11}}{RT+B_{11}p_1^\circ}\right)\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_{x_2=0}-1\right]\Bigg/\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_{x_2=0} \qquad (27)$$

или

$$(dy_2)_{x_2=0}=\left[1+\left(\frac{1}{p_1^\circ}+\frac{B_{11}}{RT+B_{11}p_1^\circ}\right)\cdot\left(\frac{dp}{dx_2}\right)_{x_2=0}\right](dx_2)_{x_2=0}. \qquad (28)$$

Если давление насыщенного пара компонента 1 таково, что равновесный пар описывается законами идеальных газов, то уравнение (28) упрощается, принимая вид ранее полученного уравнения [1]

$$(dy_2)_{x_2=0}=\left[1+\left(\frac{d\ln p_1}{dx_2}\right)_{x_2=0}\right](dx_2)_{x_2=0}. \qquad (29)$$

Соотношение (28) позволяет рассчитать первое значение y при движении от чистого компонента 1. Задавшись шагом для $x-\Delta x$, можно определить первое значение Δy по (28) и далее переходить к расчету Δy с использованием (15).

На основе изложенного метода был проведен расчет состава пара по $p-x$-данным в системе пропан – этан при температуре 10,0° С [3] и в системе этан – пентан при 4,4° С [4]. Значения вторых вириальных коэффициентов компонентов были взяты из [5]. На рис. 1 сплошной линией

показана расчетная изотерма $y=f(p)$ в системе пропан — этан, а на рис. 2 — в системе этан — пентан. Результаты расчета показывают, что отклонения рассчитанной молярной доли более летучего компонента в паре от экспериментальных значений не превышают 0,016 в системе пропан — этан, и 0,007 в системе этан — пентан.

В заключение следует отметить, что метод расчета состава насыщенного пара с учетом сформулированных ограничений термодинамически строг и может служить для расчета состава пара по p—x-данным и оценки надежности экспериментальных данных.

Список литературы

1. *Ярым-Агаев Н. Л., Калиниченко В. П.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 3. С. 612.
2. *Ярым-Агаев Н. Л., Калиниченко В. П.* // Там же. 1982. Т. 56. № 12. С. 2966.
3. *Matschke D. E., Thodos G.* // J. Chem. Eng. Data. 1962. V. 7. № 2. P. 232.
4. *Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N.* // Ibid. 1960. V. 5. № 1. P. 44.
5. *Коган В. Б.* Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 432 с.

Донецкий политехнический институт

Поступила в редакцию 28.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 539.196+547.539—128.2

© 1991 г.

Щеголева Л. Н., Счастнев П. В.

РАСПАД АНИОН-РАДИКАЛОВ ФТОРИРОВАННЫХ БЕНЗОНИТРИЛОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исследована энергетика запрещенной по симметрии реакции распада анион-радикалов фторированных бензонитрилов с отщеплением F^-, барьер которой связан с пересечением П- и Σ-термов. Установлено, что при движении по пути минимальной энергии происходит обход П—Σ-пересечения в результате внеплоскостного отклонения уходящего атома F. Показано, что энергии активации E_a определяются положениями точек пересечения и энергиями стабилизации переходных состояний за счет внеплоскостного искажения, релаксации остова и сольватации; рассчитанные газофазные значения E_a правильно отражают изменения константы скорости распада в ряду радикалов. Сделан вывод, что для грубой оценки E_a можно использовать энергии расщепления П- и Σ-термов в исходных анион-радикалах.

Мономолекулярный распад с отщеплением Hal^- — один из основных путей превращения анион-радикалов (АР) галогенароматических соединений в полярных средах. Для плоских π-АР реакция запрещена по симметрии [1]. Энергетический барьер ее связан с пересечением П- и Σ-термов (П- и Σ-состояния с неспаренным электроном на π- и σ-МО соответственно), поэтому критическое значение имеют координаты точки пересечения, $\Delta r^{\times}_{C-Hal} = r^{\times}_{C-Hal} - r^{0}_{C-Hal}$ и $\Delta E^{\times} = E^{\times} - E_0$, где r^{0}_{C-Hal} и E_0 — равновесная длина C—Hal-связи и полная энергия исходного АР. В соответствии с этим теоретическая интерпретация наблюдаемых закономерностей распада в ряде работ [2—5] основана на оценке $\Delta r^{\times}_{C-Hal}$ (предполагается, что $\Delta r^{\times}$ и $\Delta E^{\times}$ изменяются симбатно), однако прямое исследование энергетики процесса в рядах АР не проводилось.

Хорошую экспериментальную основу для такого исследования представляют данные работ [6, 7], в которых изучены пути превращения АР фторированных бензонитрилов в ДМФА и определены константы ско-

рости распада $k_р$. Этот ряд АР интересен тем, что в его пределах происходит значительное (в диапазоне ~7 порядков) изменение величин $k_р$. Электронное строение АР, как было показано ранее [8] в результате исследования методами ОДЭПР и квантовой химии, также претерпевает существенные изменения в данном ряду. Так АР, содержащие только *мета*-атомы F, представляют собой плоские π-радикалы, тогда как для АР с атомами F в *пара*- и *орто*-положениях по отношению к CN-группе характерны псевдо-ян-теллеровские искажения с внеплоскостными отклонениями связей C—F, приводящие к образованию псевдо-π-радикальных структур с ненулевым σ-вкладом в МО неспаренного электрона. В [7, 9] отмечена симбатность между величиной σ-вклада и легкостью отщепления аниона F^-, что связывается со снятием запрета по симметрии при внеплоскостных искажениях АР.

Цель настоящей работы — квантово-химическое исследование энергетики распада АР фторароматических соединений на примере ряда АР фторированных бензонитрилов, включающее построение поверхности потенциальной энергии (ППЭ), определение положения точки пересечения П- и Σ-термов, анализ проявлений псевдоэффекта Яна — Теллера (ПЭЯТ) и оценку соотношения вкладов, определяющих энергетический барьер реакции.

Методика расчетов

Расчеты проводили стандартным методом INDO UHF, который в отличие от более приспособленного для энергетических исследований метода MNDO (см. [10]) правильно воспроизводит основные особенности электронного и геометрического строения АР полифторароматических соединений [8, 11].

В расчетах использовались геометрические модели трех типов.

1. Кольцо в виде правильного шестиугольника с r_{CC}=1,39 и r_{CH}=1,08 Å, для нитрильной группы r_{C-CN}=1,46 и $r_{C\equiv N}$=1,16 Å, все валентные углы равны 120°, кроме ∠CCF для неплоских структур. (Эту модель применяли только для качественного анализа вида ППЭ.)

2. Во всем ряду АР использовали геометрические параметры кольца и CN-группы, оптимальные для АР бензонитрила, внеплоскостные отклонения учитывали только для уходящего атома F. Длины связей C—F в каждом исходном АР оптимизировали. (Ошибка за счет «замораживания» кольца и CN-группы составляет 0,8 ккал/моль для монофторсодержащих АР, 1,8÷2,3 ккал/моль — для ди- и 3,7 ккал/моль — для АР 2,4,6-трифторбензонитрила.)

3. В каждом случае оптимизировали все длины связей и валентные углы, сохраняя плоскую структуру кольца, но разрешая внеплоскостные смещения всех атомов F. Основанием для такого допущения служат данные работ [8, 11] и результаты оптимизации геометрии $C_6F_6^-$ [12].

Самосогласованные решения для возбужденных состояний получали изменением матрицы плотности начального приближения в сочетании с техникой сдвига уровней, реализованной в программе СПИН-ГАМИЛЬТОНИАН [13]. Оптимизацию геометрии проводили по программе GEOMO [14]. Эффекты растворителя оценивали в модели сольватонов (вариант G-1,2 [15] по программе CNINDO/SOLV [16]).

Обсуждение результатов

ППЭ отщепления F^- (*качественное описание*). Энергетика растяжения связи C—F в плоскости бензольного кольца показана на рис. 1 на примере АР *п*-фторбензонитрила (I). Во всем ряду АР минимум Σ-терма имеет место при $r^\circ < r_{CF} < r^\times$, т. е. расположен до пересечения с П-термом. Полученный в [4] из INDO-расчетов АР I излом на энергетической кривой, интерпретированный как признак существования метастабильного Σ-состояния в ходе реакции, связан с переходом с П-терма на Σ после точки пересечения ($r_{CF} > r^\times$), когда в стандартном (хюккелевском) начальном приближении метода INDO впервые становится основным Σ-состоя-

ние. Расчет П- и Σ-состояний в каждой точке (см. рис. 1) показывает, что в действительности имеет место пересечение двух плавных кривых.

Необходимо отметить, что метод INDO значительно завышает энергию отрыва F^- для АР. Так, оценка энергетики процесса $ArF^{\cdot-} \rightarrow Ar^{\cdot} + F^-$:

$$\Delta E^{\infty} = (E_{Ar^{\cdot}} + E_{F^-}) - E_{ArF^{\cdot-}} = (E_{Ar^{\cdot}} + E_{F^{\cdot}} - A_{F^{\cdot}}) - (E_{Ar^{\cdot}} + E_{F^{\cdot}} - D_{CF} - A_{ArF}) = -A_{F^{\cdot}} + D_{CF} + A_{ArF},$$

где A — сродство к электрону, а D_{CF} — энергия разрыва связи C—F в нейтральном ArF, для $C_6H_4FCN^{\cdot-}$ приводит к $\Delta E^{\infty} \approx 2{,}2$ эВ ($D_{CF}=5{,}3$, $A_{F^{\cdot}}=3{,}4$ эВ [17]; величина $A_{C_6H_4FCN}$, по данным [18], близка к сродству $A_{C_6H_5CN}$, газофазное значение которого 0,24 эВ [19]). Расчет ΔE^{∞} для АР монофторбензонитрилов методом INDO с оптимизацией геометрии реагентов и продуктов дает в ~4,5 раза завышенную величину $\Delta E^{\infty}=9{,}8 \div 10$ эВ.

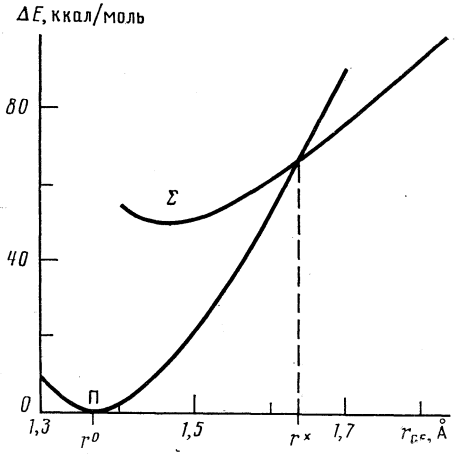


Рис. 1. Энергетика растяжения связи C—F в плоском АР *n*-фторбензонитрила

Как показано в [8], взаимодействие рассматриваемых на рис. 1 П- и Σ-термов в рамках ПЭЯТ может приводить к внеплоскостным отклонениям C—F-связей уже в исходных АР [1], т. е. при $r_{CF}=r^0$. Сближение термов по мере увеличения r_{CF} (рис. 1) должно усиливать ПЭЯТ, создавая, таким образом, возможность обхода точки пересечения за счет внеплоскостного искажения АР.

Два основных типа ППЭ растяжения связи C—F в АР I при учете ее отклонения от плоскости кольца на угол θ_F показаны на рис. 2, *а*, *б* на примере АР *п*-(I) и *м*-(II) фторбензонитрилов соответственно. Как видно из рис. 2, в обоих случаях происходит обход точки П — Σ-пересечения в результате внеплоскостного отклонения уходящего атома F, но в первом случае (АР I, рис. 2, *а*) он осуществляется за счет ПЭЯТ в основном П-, а во втором (АР II, рис. 2, *б*) — за счет ПЭЯТ в возбужденном П*-состоянии, что связано с разной локализацией МО неспаренного электрона в Σ-состоянии этих АР (см. [1]). При движении по пути минимальной энергии происходит плавный переход системы из П- в Σ-состояние через неплоские псевдо-П- и псевдо-Σ-структуры. Равенство π- и σ-вкладов в МО неспаренного электрона достигается при $\Delta r_{CF} \approx \Delta r^{\times}$, при этом заряд уходящего атома фтора $Q_F \approx -0{,}5$, а энергия стабилизации за счет внеплоскостного искажения ($\Delta E_{ст}=\Delta E^{\pi}_{пэят}$ для ППЭ типа рис. 2, *а*; $\Delta E_{ст}=\Delta E^{\pi}_{пэят}-\Delta E_{пп^*}$ для ППЭ типа рис. 2, *б*) и соответствующий угол θ_F максимальны. Заметим, что случай наличия искажения в исходном АР (см. [4, 20]) можно описать

[1] Проявление ПЭЯТ в АР (см. [8, 11]) определяется энергетическим расщеплением П- и Σ-состояний ($\Delta\Sigma_{п\Sigma}$) и совпадением локализации соответствующих однозаполненных МО. В АР фторированных бензонитрилов в основном П-состоянии неспаренный электрон занимает МО b_1-типа с максимальной локализацией в *пара-* и *ипсо*-положениях, а в Σ-состоянии локализован преимущественно на атомах С, связанных с F.

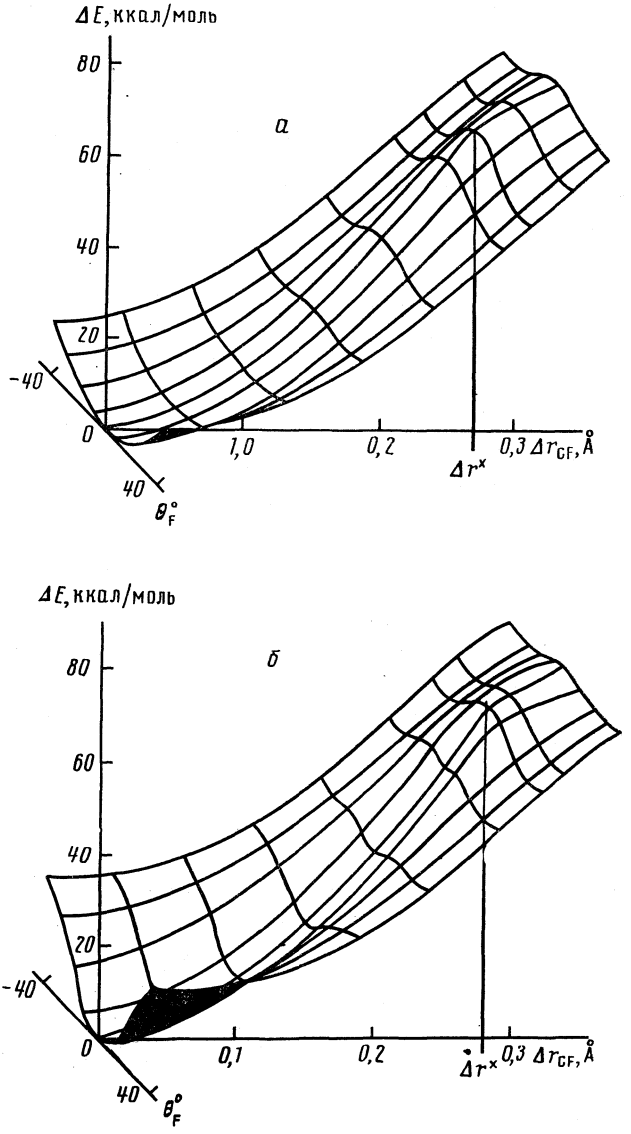


Рис. 2. ППЭ растяжения связи C–F при учете ее отклонения от плоскости кольца:– ПЭЯТ в основном П-состоянии (АР *п*-фторбензонитрила), *б* – ПЭЯТ в возбужденном П-состоянии (АР *м*-фторбензонитрила)

смещением начальной точки $\Delta r_{CF}=0$ в область, где долина ППЭ уже разветвлена; качественно это не изменяет вида ППЭ рис. 2, *а*, *б* в окрестности точки пересечения. Таким образом, независимо от наличия ПЭЯТ в исходном АР, переход из П- в Σ-состояние сопровождается отклонением уходящего атома F от плоскости кольца.

Проведенное рассмотрение относится к газовой фазе, в которой, по данным расчетов, а также эксперимента [21], самопроизвольного отщепления F^- не происходит. Σ-Терм становится диссоциативным лишь в полярном растворителе за счет большой энергии сольватации аниона F^-;

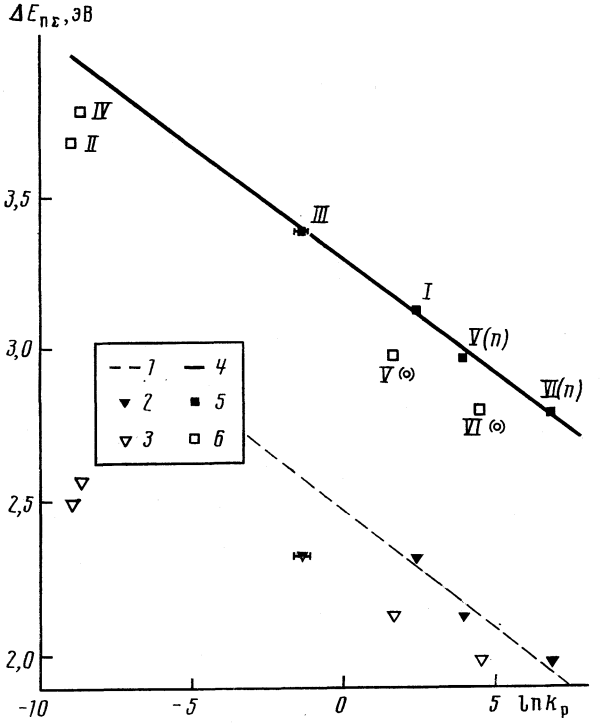


Рис. 3. Зависимость между $\ln k_p$ и величинами $\Delta\Sigma_{n\Sigma}$ в исходных АР при использовании геометрических моделей 1 (*1–3*) и 2 (*4–6*); *3* и *6* – верхняя оценка для k_p. Прямые проведены по точкам для АР I, V-*n* и VI-*n*, отвечающим наиболее надежным экспериментальным данным

($E_s(F^-) \approx -5{,}3$ эВ по оценке для ДМФА в модели Борна [22]). С точки зрения предыдущего анализа, принципиальным является вопрос о влиянии сольватации на вид ППЭ рис. 2, *а*, *б*. Выполненные для АР I и II расчеты с учетом растворителя в модели сольватонов показали, что для Σ-состояний понижение энергии за счет сольватации больше, чем для Π. Это приводит к уменьшению начального расщепления Π- и Σ-термов по сравнению с газовой фазой. Сближение термов в области $\Delta r^0 \leqslant \Delta r_{CF} \leqslant r^\times$ вызывает усиление ПЭЯТ в π-состояниях системы, т. е. полярный растворитель способствует внеплоскостным отклонениям связей C–F. Качественно вид ППЭ рис. 2, *а*, *б* для $\Delta r_{CF} \leqslant \Delta r^\times$ не изменяется.

В области $\Delta r_{CF} > \Delta r^\times$ энергия сольватации Σ-терма S-образно возрастает с растяжением связи. По данным расчетов, для АР I и продуктов его распада в ДМФА значения $E_s(ArF^{\cdot-}) = -3{,}0$; $E_s(Ar^\cdot) = -0{,}4$ и $E_s(F^-) = -5{,}7$ эВ. Суммарный выигрыш энергии за счет сольватации ($\Delta E_s^\infty = E_s(Ar^\cdot) + E_s(F^-) - E_s(ArF^{\cdot-}) = -3{,}1$ эВ) превышает затраты на отрыв F^- в газовой фазе ($\approx 2{,}2$ эВ по проведенной выше оценке), т. е. в ДМФА отщепление F^- становится энергетически выгодным. Заметим, что использованная модель растворителя [15] параметризована на воспроизведение экспериментальных энергий сольватации ионов (ср. также величину $E_s(F^-)$, полученную для ДМФА из расчета с оценкой по Борну), в то же время газофазная энергия отщепления F^- в АР, как отмечалось ранее, сильно завышена. Это противоречие не дает возможности получить кор-

ректную кривую энергетики отщепления F^- в полярном растворителе. Поэтому в дальнейшем сопоставление с экспериментом проводится на основе корреляции $k_р$ с энергетическими характеристиками АР в области П—Σ-пересечения, рассчитанными для газовой фазы. Такой подход представляется достаточно обоснованным применительно к ряду родственных АР, в пределах которого эффекты сольватации можно полагать близкими.

Сопоставление с экспериментальными константами скорости распада в ряду АР фторированных бензонитрилов. Согласно изложенному, АР в переходном состоянии при отщеплении F^- имеет неплоское строение, энергетический барьер реакции связан с положением точки пересечения П- и Σ-термов ($\Delta E^{\times}$) и величиной энергии стабилизации при $\Delta r_{CF}=\Delta r^{\times}$ ($\Delta E_{ст}^{\times}$). Положение точки пересечения определяется начальным расщеплением ($\Delta E_{п\Sigma}$) и кривизной термов (рис. 1), а $\Delta E_{ст}^{\times}$ — величиной матричного элемента $\langle П|(\partial\hat{H}/\partial Q)_{Q=0}|\Sigma\rangle$ (Q — искажающая координата, основной вклад в которую вносят внеплоскостные смещения атомов фтора) для ППЭ типа рис. 2, *а* или $\langle П'|(\partial\hat{H}/\partial Q)_{Q=0}|\Sigma\rangle$ и расщеплением $\Delta E_{пп'}$ в случае ППЭ типа рис. 2, *б*. По физическим соображениям, кривизна термов в рассматриваемом ряду АР примерно одинакова, что подтверждается и расчетами, т. е. $\Delta E^{\times}$ зависит в основном от $\Delta E_{п\Sigma}$. Учитывая, что внеплоскостные искажения в исходных АР связаны с величиной отношения $|\langle П|(\partial\hat{H}/\partial Q)_{Q=0}|\Sigma\rangle|^2/\Delta E_{п\Sigma}$, становится понятна причина отмеченной в [7, 9] симбатности между константами $k_р$ и σ-вкладом в МО неспаренного электрона. Отсюда следует также, что можно ожидать зависимости между $k_р$ и $\Delta E_{п\Sigma}$.

Действительно, между значениями $\Delta E_{п\Sigma}$, рассчитанными в [8] для идеализированной геометрии АР, и $\ln k_р$ наблюдается симбатность, которая при использовании оптимизированной геометрии кольца (модель 2) превращается в удовлетворительную линейную зависимость (рис. 3). Наличие линейной корреляции с $\ln k_р$ (см. рис. 3) подтверждает предположение о близости сольватационных эффектов в данном ряду АР. Величины $\Delta E_{п\Sigma}$ могут использоваться в качестве индекса, отражающего

Результаты INDO-расчетов энергетики АР фторированных бензонитрилов при бесконечном удалении F^- и в области П—Σ-пересечения и экспериментальные константы скорости распада в ДМФА (энергии даны в ккал/моль)

АР	Положение F	ΔE^{∞}	$\Delta r^{\times}$, Å	$\Delta E^{\times}$	$-\Delta E_{ст}^{\times}$	$-\Delta E_{рел}^{\times}$	E_a	k_p, $с^{-1}$
I	4 (*п*)	226,1	0,330	91,4	9,1	2,9	80,2	$1{,}1\cdot10^{1}$ [7]
II	3 (*м*)	230,8	0,363	103,3	2,1	6,5	95,5	$\leqslant1{,}2\cdot10^{-4}$
III	2 (*о*)	228,9	0,354	99,9	5,4	6,0	89,3	0,2÷0,3 [24]
IV	3, 5	238,5	0,365	104,7	2,5	7,3	96,4	$\leqslant1{,}7\cdot10^{-4}$
V	2, 4 (*о*)	232,7	0,334	93,0	6,9	7,6	80,8	$\leqslant0{,}5\cdot10^{1}$
	2, 4 (*п*)	232,9	0,320	88,4	10,1	3,4	77,1	$0{,}5\cdot10^{2}$ [7]
VI	2, 4, 6 (*о*)	238,6	0,324	89,7	8,0	8,9	76,5	$0{,}8\cdot10^{2}$
	(*п*)	238,7	0,308	84,4	11,3	5,0	71,8	$\leqslant0{,}8\cdot10^{3}$ [7]

Примечания: ΔE^{∞} — энергия отрыва F^-; $\Delta r^{\times}$ и $\Delta E^{\times}$ — координаты точки П—Σ-пересечения; $\Delta E_{ст}^{\times}$ и $\Delta E_{рел}^{\times}$ — энергии стабилизации переходного состояния за счет внеплоскостного отклонения уходящего атома F и релаксации кольца соответственно. При нахождении $\Delta r^{\times}$, $\Delta E^{\times}$ и $\Delta E_{ст}^{\times}$ использовали «замороженную» геометрию 2, остальные величины получены с оптимизацией геометрии в модели 3 (см. методику расчетов). Равновесные длины C—F-связей $r^0=1{,}361\div1{,}365$ Å. Для АР II и IV значения k_p оценены по временам жизни АР [6]. Отщепления F^- их *орто*-положений АР V и VI экспериментально не наблюдается [7], следовательно, отношение $k_p(о)/k_p(п)\leqslant0{,}1$.

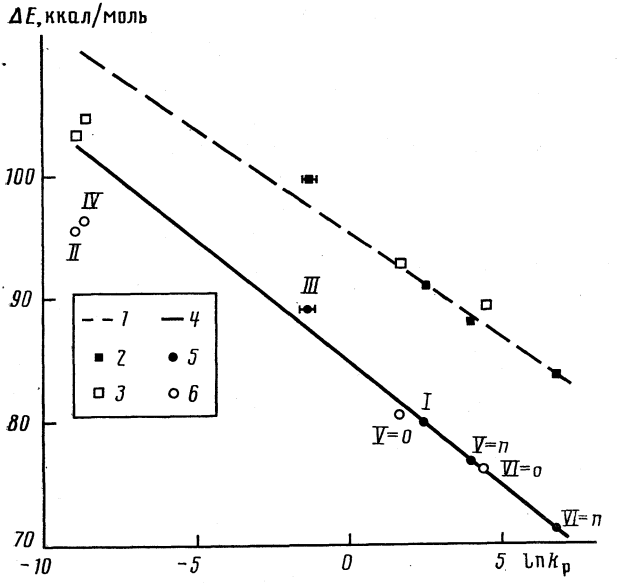


Рис. 4. Корреляции $\ln k$ с ординатой точки П – Σ-пересечения $\Delta E^{\times}$ (*1–3*) и рассчитанной высотой энергетического барьера E_a (*4–6*). Прямые проведены по точкам для АР I, V-*n* и VI-*n*, отвечающим наиболее надежным экспериментальным данным; *3* и *6* – верхняя оценка для k_p см. примечания к таблице

способность АР к отщеплению F^-, однако не объясняют селективности процесса для полифторсодержащих АР. Более детальную информацию можно получить путем непосредственной оценки величин, определяющих барьер распада.

Энергетические характеристики реакции на бесконечном удалении F^- и в окрестности П – Σ-пересечения для ряда АР представлены в таблице вместе с экспериментальными константами k_p. Прежде всего следует отметить, что изменения ΔE^{∞} не отражают ни наблюдаемого в [7] увеличения константы скорости отщепления F^- из *пара*-положения в ряду АР I, V, VI (ΔE^{∞} в этом ряду возрастает), ни селективности процесса для АР V и VI. Корреляция ΔE^{∞} с отражающими высоту барьера расчетными величинами $\Delta E^{\times}$ и E_a также отсутствует. Таким образом, в данном случае имеем нарушение правила Поляни – Семенова о непересечении энергетических кривых в ходе реакций.

При определении положения точек П – Σ-пересечения использовали «замороженную» геометрию (модель 2, см. методику расчетов). Наличие корреляции между $\ln k_p$ и $\Delta E^{\times}$ (пунктирная прямая на рис. 4) показывает, что $\Delta E^{\times}$ можно применять в качестве индекса реакционной способности (ИРС), отражающего также и селективность распада. Малое различие кривизны термов в ряду АР обусловливает существование линейной зависимости между $\Delta E^{\times}$ и $\Delta r^{\times}$ (таблица), что обосновывает использование Δr в качестве ИРС [2–5].

По данным расчетов, обход точки П – Σ-пересечения при отщеплении F^- из *пара*-положений рассмотренных АР обусловлен ПЭЯТ в основном П-состоянии, а из *орто*- и *мета*- – ПЭЯТ в возбужденном $П^*$-состоянии (ППЭ типа рис. 2, *а* и *б* соответственно). В последнем случае стабилизация за счет внеплоскостного отклонения уходящего атома F меньше

(см. таблицу). Энергия стабилизации заметно изменяется в ряду АР, обнаруживая симбатность с $\ln k_р$. Интервал изменения $\Delta E_{ст}^{\times}$ (9,2 ккал/моль) составляет около половины интервала изменения $\Delta E^{\times}$ (20,3 ккал/моль), что указывает на существенную роль внеплоскостных искажений в формировании энергетического барьера реакции.

Собственно высоту барьера ($E_а$) оценивали путем оптимизации (геометрическая модель 3) исходных АР и структур, соответствующих в данном подходе переходным состояниям (ПС), в которых для уходящего атома F полагали $r_{CF}=r^{\times}$. Результирующая корреляция с $\ln k_р$ показана на рис. 4 сплошной линией. Как видно из рис. 4, использование $E_а$ вместо $\Delta E^{\times}$ несколько улучшает согласие с экспериментом для АР III. Для *м*-фторсодержащих АР II и IV расчет по-прежнему преувеличивает способность к отщеплению F^-. Однако в целом тенденции изменения $k_р$ в ряду АР фторированных бензонитрилов воспроизводятся. Это показывает, что в действительности различия в энергиях сольватации и предэкспонентах в ряду АР не очень существенны и главную роль играет различие энергий в окрестности точки П — Σ-пересечения.

Отсутствие принципиальных различий между двумя приведенными на рис. 4 зависимостями связано с симбатностью величин $\Delta E^{\times}$ и $\Delta E_{ст}^{\times}$ (см. таблицу) и компенсирующим влиянием как вклада $\Delta E_{рел}^{\times}$, который будет рассмотрен ниже, так и (в меньшей степени) понижения энергии при оптимизации исходных АР. Таким образом, для практических целей в качестве ИРС можно использовать более просто рассчитываемые величины $\Delta E^{\times}$. В то же время прямые расчеты $E_а$ позволяют сделать некоторые выводы о структуре предполагаемых ПС и соотношении различных вкладов в энергетический барьер реакции.

Результаты расчетов показывают, что заряд уходящего атома F в ПС во всех случаях близок к −0,5 (−0,47÷−0,50), что согласуется с данными неэмпирических расчетов распада CH_3Cl^- [23]. В отличие от исходных АР (см. [8]), в ПС внеплоскостное отклонение существенно только для уходящего атома F ($\theta_F^{\times}=31{,}5\div33{,}5°$), для остающихся θ_F не превышает 2,5° (при движении по пути минимальной энергии отклонения остающихся атомов F проходят через максимум и становятся незначительными при $\Delta r_{CF}=\Delta r^{\times}$).

Таким образом, приведенные в таблице величины $\Delta E_{ст}^{\times}$ корректно отражают стабилизацию ПС за счет внеплоскостных искажений. Учитывая, что метод INDO в ~4,5 раза завышает энергию отрыва F^-, и предполагая аналогичное завышение для высоты барьера, можно оценить реальную стабилизацию ПС за счет псевдо-ян-теллеровского искажения, которая в случае отщепления F^- из *пара*-положения АР VI достигает ~2,5 ккал/моль (соответствует двум порядкам в $k_р$). Величины $\Delta E_{рел}^{\times}$ представляют собой понижение энергии «замороженной» структуры ПС за счет релаксации кольца, которое наиболее существенно в случае ППЭ типа рис. 2, *б* (отщепление F^- из *орто*- и *мета*-положений) в связи с изменением МО неспаренного электрона при переходе из П в псевдо-П*-состояние. При отщеплении *мета*-F имеем $\Delta E_{рел}^{\times} > \Delta E_{ст}^{\times}$, для *орто*-F — $\Delta E_{рел}^{\times} \approx \Delta E_{ст}^{\times}$, и для *пара*-F — $\Delta E_{рел}^{\times} < \Delta E_{ст}^{\times}$ (см. таблицу).

Рассмотренные эффекты понижения энергетического барьера в результате обхода пересечения термов за счет искажения геометрии могут быть важны и в других запрещенных по симметрии реакциях.

Список литературы

1. *Clarke D. D., Coulson C. A.* // J. Chem. Soc. (A). 1969. № 2. P. 169.
2. *Andrieux C. P., Saveant J.-M., Zann D.* // Nouv. J. Chim. 1984. V. 8. № 2. P. 107.
3. *Villar H., Castro E. A., Rossi R. A.* // Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 2525.
4. *Villar H., Castro E. A., Rossi R. A.* // Z. Naturforsch. 1984. B. 39a. № 1. S. 49.
5. *Россu Р. А., де Россu Р. Х.* Ароматическое замещение по механизму $S_{RN}1$. М.: Мир, 1986. С. 144–160.
6. *Ефремова Н. В., Стариченко В. Ф., Штейнгарц В. Д.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 2794.
7. *Ефремова Н. В., Стариченко В. Ф., Штейнгарц В. Д.* // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. № 1. С. 57.
8. *Starichenko V. F., Shchegoleva L. N., Efremova N. V. et al.* // Chem. Phys. 1985. V. 100. № 1. P. 79.
9. *Стариченко В. Ф., Щеголева Л. Н., Ефремова Н. В. и др.* // Тез. Всесоюз. конф. «Магнитный резонанс в исследовании элементарных химических актов». Новосибирск, 1984. С. 99.
10. *Glidewell C.* // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 83. № 3. P. L81.
11. *Shchegoleva L. N., Bilkis I. I., Schastnev P. V.* // Chem. Phys. 1983. V. 82. № 3. P. 343.
12. *Shchegoleva L. N., Schastnev P. V.* // Thesyses of the X Intern. Symp. on the Jahn – Teller effect. Kishinev, 1989. P. 211.
13. *Плахутин Б. Н.* СФКП-23/Информационные материалы СФКП СО АН СССР. Вып. 3. Новосибирск: ИКХиГ, 1989. С. 16.
14. *Горб Л. Г., Ильченко Н. Н., Гребенюк А. Г., Абронин И. А.* // Журн. структур. химии. 1984. Т. 30. № 4. С. 163.
15. *Горб Л. Г., Абронин И. А., Харчевникова Н. В., Жидомиров Г. М.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 1. С. 9.
16. *Горб Л. Г., Абронин И. А.* СФКП-49/Информационные материалы СФКП СО АН СССР. Вып. 3. Новосибирск: ИКХиГ, 1989. С. 22.
17. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
18. *Chen E. C. M., Wentworth W. T.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 3. P. 3183.
19. *Wentworth W. T., Kao L. W., Becher R. S.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 12. P. 1161.
20. *Lozovoy V. V., Grigoriants V. M., Anisimov O. A. et al.* // Chem. Phys. 1987. V. 112. № 3. P. 463.
21. *Fenzlaff M., Illenberger E.* // Chem. Phys. 1989. V. 136. № 3. P. 443.
22. *Энтелис С. Г., Тигер З. П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.
23. *Canadell E., Karafiloglou P., Salem L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 2. P. 855.
24. *Ефремова Н. В., Стариченко В. Ф., Штейнгарц В. Д.* // Журн. орган. химии. В печати.

Академия наук СССР
Сибирское отделение

Новосибирский институт органической химии
Институт химической кинетики и горения
Новосибирск

Поступила в редакцию
18.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 546.22:546.33-36

© 1991 г.

Малеваный М. С., Вайда М. С., Чернов В. П., Глазунова Г. И., Колесникова С. А., Семенишин Е. М., Ефремов Е. М.

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИСУЛЬФИДОВ НАТРИЯ

Установлено, что в границах температур 25–90° С образование полисульфида натрия путем взаимодействия серы с раствором гидроксида натрия реализуется по двум механизмам, установлено значение температурных интервалов, соответствующих определенному механизму процесса.

Растворы полисульфидов натрия широко применяются в гидрометаллургии, химической, кожевенной и в других областях промышленности. Вопросам кинетики образования полисульфидных растворов посвящен ряд работ [1–4], которые, однако, далеко не полностью раскрывают особенности механизма образования полисульфидных форм.

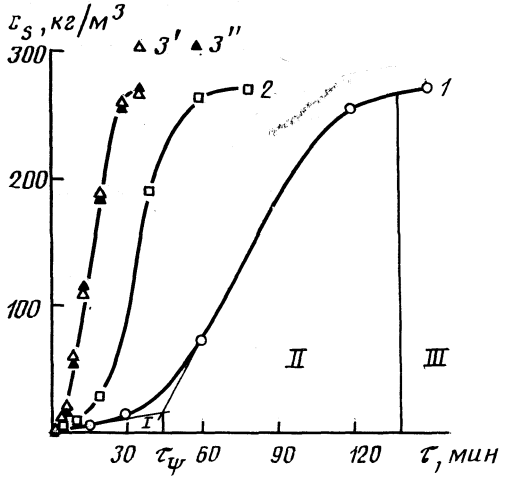


Рис. 1. Кинетика растворения серы в растворе гидроксида натрия при числе оборотов мешалки n=300 (*1*–*3′*) и 600 об/мин (*3″*) и температурах 65 (*1*), 78 (*2*), 90° С (*3′*, *3″*)

Образование полисульфидов натрия путем взаимодействия серы с раствором гидроксида натрия может быть описано реакцией

$$6NaOH+(2n+2)S=2Na_2S_n+Na_2S_2O_3+3H_2O. \quad (1)$$

При реализации процесса растворения серы раствором гидроксида натрия зависимость $c_S=f(\tau)$ (где c_S – суммарная концентрация тиосульфатной, моносульфидной и полисульфидной серы, τ – время) имеет *S*-образный характер. Как известно [5–7], *S*-образная форма кинетических кривых может быть вызвана расширением реакционной зоны топохимических реакций, развивающихся из образовавшихся на поверхности растворяющейся частицы зародышей, или развитием цепных автокаталитических реакций. Последняя версия подтверждается установленным авторами [8] фактом отсутствия *S*-образ-

ной формы кривых кинетики при введении в раствор небольшого количества продукционного раствора с началом процесса, чем обеспечивалось развитие цепной реакции без индукционного периода.

На кинетической кривой растворения дисперсных частиц серы в реакторе с мешалкой можно выделить три периода (рис. 1): I) период индукции продолжительностью $\tau_\psi = 1/\psi$ (где ψ — константа нарастания активных центров [9]); II) период развитой цепной реакции; III) период полного израсходования одного из реагирующих веществ.

В соответствии с теоретическими представлениями [9], протекание цепной разветвленной реакции сопровождается зарождением активных центров, реагирующих впоследствии с исходным веществом с образованием продуктов реакции и новой серии таких же активных центров. Каждому значению времени τ соответствует концентрация активных центров, определяемая выражением [9]

$$c_a = \frac{v_0}{\psi}[\exp(\psi\tau) - 1], \qquad (2)$$

где c_a — концентрация активных центров в растворе, соответствующая времени τ: v_0 — скорость зарождения активных центров.

Кинетика растворения серы химическим растворителем определяется уравнением

$$-dM/d\tau = kFC, \qquad (3)$$

где M — масса растворяющейся серы, соответствующая моменту времени τ; k — константа скорости химической реакции; F — поверхность контакта фаз, соответствующая времени τ; C — движущая сила процесса растворения. Для рассматриваемого случая $C \equiv c_a$.

Для растворяющихся монодисперсных шарообразных частиц серы справедливы соотношения

$$\varphi = \frac{r}{r_н} = \left(\frac{F}{F_н}\right)^{1/2} = \left(\frac{M}{M_н}\right)^{1/3}, \qquad (4)$$

где r — радиус частицы серы, соответствующий времени τ; $r_н$ — начальный радиус частицы; φ — безразмерный радиус; $F_н$ — начальная суммарная поверхность растворения, $M_н$ — начальная масса растворяющейся серы.

Совместное решение уравнений (2)—(4) приводит к выражению

$$\varphi = (B/\psi + 1) - B\Phi(\tau), \qquad (5)$$

где

$$\Phi(\tau) = \frac{\exp(\psi\tau)}{\psi} - \tau, \qquad (6)$$

$$B = \frac{kv_0F_н}{3M_н\psi}. \qquad (7)$$

Из уравнения (5) следует, что между величинами $\Phi(\tau)$ и φ должна существовать линейная зависимость.

Экспериментальная часть

Исследования кинетики растворения серы в водном растворе гидроксида натрия проводили в термостатированном реакторе с мешалкой. В качестве реагирующих фаз использовали комовую серу фракции +2—3 мм и 20%-ный раствор гидроксида натрия. Процесс растворения серы, на-

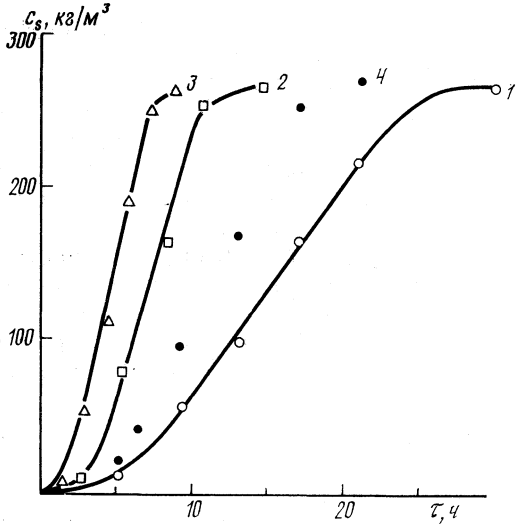


Рис. 2. Кинетика растворения серы в растворе гидроксида натрия при числе оборотов мешалки n=300 (*1–3*) и 600 об/мин (*4*) и температурах 25 (*1*, *4*), 37 (*2*), 45° С (*3*)

чальная масса которой во всех случаях составляла 0,33 кг, осуществляли при постоянной температуре и постоянном для всех опытов числе оборотов мешалки n=300 об/мин. Объем раствора гидроксида натрия составлял 1 л. Процесс исследовали при температурах 25, 37, 45, 65, 78 и 90° С. В ходе экспериментов через определенные промежутки времени отбирали пробы, которые анализировали на содержание тиосульфатной, моносульфидной и полисульфидной серы объемным методом [10]. Концентрацию общей серы определяли суммированием концентраций серы указанных форм. Результаты анализов в виде зависимостей $c_S=f(\tau)$ представлены на рис. 1 и 2.

Обсуждение результатов

Для проверки уравнения (5) на адекватность для каждого эксперимента определялась степень линеаризации зависимости $\varphi=f[\Phi(\tau)]$. Значение функции $\Phi(\tau)$ определялось по уравнению (6), значение φ — из уравнения материального баланса

$$\varphi=\left(\frac{M_н-c_S V}{M_н}\right)^{1/3}, \qquad (8)$$

где V — объем раствора. Для условий экспериментов V=1 л.

Проверка линеаризации зависимости $\Phi(\tau)=f(\varphi)$

t, °С	$\tau_ф$	КС	Δ_2	КФ	Δ_1	α	$-\beta\cdot10^5$, мин$^{-1}$	$\gamma\cdot10^4$, мин$^{-1}$
25	64 ч	18,206	0,000	331,46	0,00036	0,9955	6,033	6,1
37	3,4 ч	8,212	0,015	67,44	0,01431	0,9855	8,068	0,81
45	2 ч	11,752	0,001	138,11	0,00132	0,9893	13,54	1,4
65	43 мин	44,493	0,001	1979,9	0,0005	0,9996	109,5	10,5
78	16 мин	29,873	0,001	892,42	0,00112	0,9889	247,1	23,8
90	7 мин	8,296	0,001	68,83	0,00115	0,9722	348,6	34,9

Обозначения. КС и КФ — критерии Стьюдента и Фишера; Δ_2 и Δ_1 — доверительные интервалы, соответственно двухсторонний и односторонний; α — коэффициент корреляции, β — линейный коэффициент регрессии, γ — свободный член регрессии.

Длительность индукционного периода τ_ψ по-разному определяется различными исследователями [5—9], поэтому значение ψ для эксперимента, проводимого при 65° С, определялось минимизацией по ψ суммы квадратов отклонений линейной регрессии (5) от экспериментальных данных, при этом критерием минимизации служило максимальное значение коэффициента выборочной корреляции. Расчетом установлено, что значению τ_ψ соответствует точка пересечения касательных двух первых участков кривой $c_S=f(\tau)$. В дальнейшем для расчетов использовались значения ψ, определенные графическим способом.

Степень линеаризации зависимости $\Phi(\tau)=f(\varphi)$ проверялась на ЭВМ ЕС-1035 с использованием программы BMDP1R «Множественная линейная регрессия» пакета прикладных программ «СОМИ» [11]. Данные расчетов представлены в таблице. Как следует из таблицы, во всех случаях доверительные интервалы критериев Фишера и Стьюдента не превышали критических значений — 5% [12], что подтверждает правильность принятых предположений, на основе которых получено уравнение (5), и позволяет использовать коэффициент линейной регрессии (численно равный кинетической константе B) для расчетов кинетики процесса.

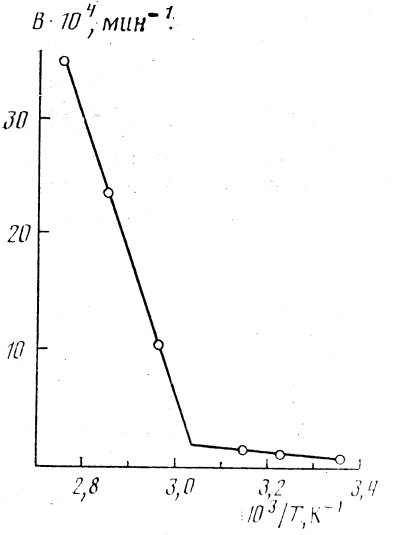


Рис. 3. Температурная зависимость кинетической константы B

Для установления области изменения механизма процесса образования полисульфидов натрия и расчета энергии активации этого процесса, построена зависимость $B=f(1/T)$ (где T — абсолютная температура процесса), которая представлена на рис. 3. Как видно из рис. 3, на графике $B=f(1/T)$ прослеживаются два прямолинейных участка, соответствующие двум механизмам процесса. Линеаризация обоих участков указанной зависимости, проверенная с помощью программы BMDP1R «Множественная линейная регрессия», удовлетворительная, что дает возможность использовать полученные уравнения линейной регрессии
для низкотемпературной области

$$B_1=1{,}23167\cdot10^{-3}-0{,}3509/T, \qquad (9)$$

для высокотемпературной области

$$B_2=3{,}65234\cdot10^{-2}-11{,}9875/T \qquad (10)$$

для расчета температуры, соответствующей точке перелома зависимости $B=f(1/T)$. Путем совместного решения уравнений (9) и (10) получено значение температуры $t=56{,}75°$ С, соответствующее изменению механизма образования полисульфидов натрия.

Энергию активации, соответствующую двум механизмам растворения, рассчитываем с использованием уравнения Вант-Гоффа — Аррениуса,

представленном в виде

$$E_a = R\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\ln(B_2/B_1), \qquad (11)$$

где R — универсальная газовая постоянная, R=8,314 Дж/моль·К; B_1 и B_2 — константы скорости при значениях температур T_1 и T_2. Определенные таким образом значения E_a составили: E_{a1}=33,158, E_{a2}=63,89 кДж/моль.

Для определения влияния гидродинамической обстановки на кинетику процесса, для двух значений температур, соответствующих двум механизмам процесса — 25 и 90° С, исследования проводились при числе оборотов мешалки 300 и 600 об/мин. Данные исследований приведены на рис. 1 и 2. Как следует из рис. 2, число оборотов мешалки оказывает существенное влияние на кинетику растворения при температуре 25° С. А при 90° С (рис. 1) гидродинамическая обстановка практически не оказывает влияния на кинетику процесса.

Таким образом, на основании анализа данных исследований можно предположить, что в области температур 25—56,75° С процесс лимитирует диффузия реагента к поверхности реакции, а в области температур 56,75—90° С — скорость химической реакции.

Список литературы

1. *Михнев А. Д., Рашковский Г. Б., Симиков А. А.* // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 2. С. 250.
2. *Шулек Е., Кереш Е., Марош Л.* // РЖХим. 46-209. 1953.
3. *Грейвер Т. Н.* Селен и теллур. М.: Металлургия, 1977. 323 с.
4. *Букетов Е. А., Угорец М. З.* Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата: Наука, 1975. 325 с.
5. *Рогинский С. З.* Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории. М.: Наука, 1979. 418 с.
6. *Третьяков Ю. Д.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 5. С. 693.
7. *Продан Е. А.* Неорганическая топохимия. Минск: Наука и техника, 1986. 240 с.
8. *Малеваный М. С., Вайда М. С., Колесникова С. А. и др.* // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 12. С. 2660.
9. *Никольский Б. П., Смирнова И. А., Панов М. Ю. и др.* Физическая химия. М.: Химия, 1987. 880 с.
10. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ. М.: Химия, 1969. 503 с.
11. *Ровнова О. В.* // Программное обеспечение ЭВМ. Труды Института математики АН БССР. 1983. Вып. 44. Ч. 2. С. 44.
12. *Львовский Е. Н.* Статистические методы построения эмпирических формул. М.: Высш. шк., 1988. 239 с.

Поступила в редакцию
5.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 541.183

© 1991 г.

Давыдов А. А.

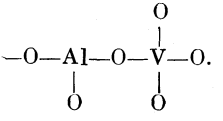
ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ УСТАНОВЛЕНИЕ СПИЛЛОВЕРА УГЛЕРОД-КИСЛОРОДНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПРОПИЛЕНА С V_2O_5/Al_2O_3

На основании детального сопоставления характера (ИК-спектров) взаимодействия C_3H_6 и акролеина в Al_2O_3, окисленным и восстановленным V_2O_5/Al_2O_3-катализатором с использованием ИК-спектроскопического анализа адсорбции молекул-зондов CO обнаружен спилловер углерод-кислородных частиц с активного ванадийоксидного компонента на носитель Al_2O_3. Обсуждены причины и указаны перспективы использования обнаруженного эффекта.

ИК-спектроскопия адсорбированных молекул-зондов вследствие существенных различий в спектральных проявлениях комплексов, образующихся при их взаимодействии с носителем и активным компонентом, например ионами ванадия и алюминия, при взаимодействии с CO [1], может быть успешно использована для установления эффекта спилловера частиц с активного компонента на носитель, т. е. для решения проблемы, играющей существенную роль при исследованиях в области катализа [2]. В данной работе мы попытались использовать этот метод для установления спилловера углерод-кислородных частиц при изучении взаимодействия пропилена с V_2O_5/Al_2O_3-катализатором.

ИК-спектры регистрировали с компенсацией газовой фазы на спектрометре UR-20. Образец V_2O_5/Al_2O_3 (10 масс.% V_2O_5) готовили пропиткой γ-Al_2O_3 метаванадатом аммония с последующей сушкой и прокаливанием при 773 К. Было получено достаточно хорошее распределение ванадия на поверхности γ-Al_2O_3, о чем свидетельствует практически полное отсутствие гидроксильных групп оксида алюминия в спектре катализатора (рис. 1, спектр *1*).

Данные рентгенофазового анализа для исследованного образца указывают на присутствие в нем, наряду с ванадатом алюминия, и фазы V_2O_5. В ИК-спектрах образца в области собственных колебаний (рис. 2, спектр *2*) имеется полоса поглощения (п.п) ~950 $см^{-1}$, характерная для ванадатов [3], указывающая на то, что часть ионов ванадия в катализаторе находится в виде структуры типа ванадата



Увеличение навески катализатора при регистрации спектров адсорбированных молекул в вакууме после высокотемпературной кислородной обработки приводит к выявлению в спектре п.п. в области ~1020 $см^{-1}$

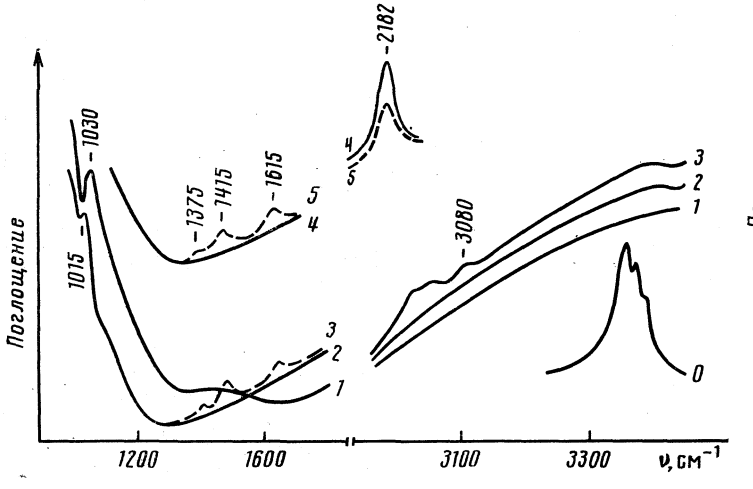


Рис. 1

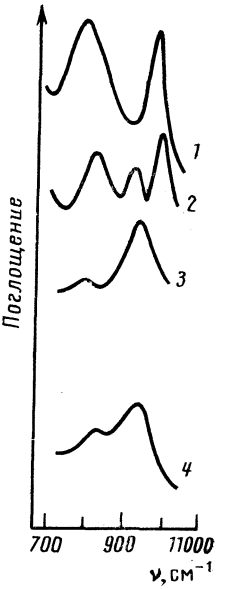


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры Al_2O_3 (*0*) и V_2O_5/Al_2O_3 (*1*), оттренированных при 773 К в кислороде и вакууме с удалением кислорода при 373 К; *2* – V_2O_5/Al_2O_3 после восстановления в H_2 при 723 К; *3* – адсорбция пропилена ($1{,}3(3)\cdot10^3$ Па) на образце *2*; *4* – адсорбция CO ($2\cdot10^3$ Па) на образце *2*; *5* – последовательная адсорбция пропилена на образце *4*

Рис. 2. ИК-спектры ванадийсодержащих катализаторов (прессование в KBr): V_2O_5: *1* – 100; *2* – 30; *3* – 2,2; *4* – 10 масс.%

(рис. 1, спектр *1*), принадлежащей V=O-связям [4], что следует из сопоставления указанного спектра со спектром V_2O_5 (рис. 2). Наличие этой п.п., а также и п.п. ~815 $см^{-1}$ указывает на присутствие частиц V_2O_5 на поверхности изучаемого катализатора (10 масс.% вес. V_2O_5). Об этом же свидетельствует исчезновение п.п. ~1020 $см^{-1}$ при регистрации спектра на воздухе, происходящее, очевидно, вследствие гидратации поверхности системы, или резкое понижение интенсивности этой п.п. при восстановлении катализатора (рис. 1, спектр *2*).

Тот факт, что основная часть V_2O_5 катализатора V_2O_5/Al_2O_3 находится на его поверхности, подтверждается и изменениями спектров (рис. 2), наблюдаемыми при изменении содержания V_2O_5 на носителе (спектры зарегистрированы на воздухе). Так, в спектре образца, содержащего 2,2% V_2O_5, не наблюдается п.п., характерной для V=O-колебаний в V_2O_5. Это, очевидно, можно объяснить тем, что весь V_2O_5 диспергирован на поверхности носителя и подвергается воздействию паров воды, содержащихся в воздухе. Увеличение содержания ванадия в катализаторе четко выявляет п.п., характерные для фазы V_2O_5, причем они характеризуют объемную фазу, так как в спектре, наряду с другими, наблюдается и п.п. ~1020 $см^{-1}$.

Остановимся более подробно на спектре V_2O_5/Al_2O_3, полученном в вакууме. Не вызывает сомнений принадлежность п.п. ~1030 $см^{-1}$ (рис. 1, спектр *1*) к колебанию связи V^{5+}=O, аналогично п.п., наблюдаемой для V_2O_5 [3]. Очевидно, основная часть (основной вклад в интенсивность) п.п. ~1030 $см^{-1}$, характеризует колебания связей V=O, расположенных

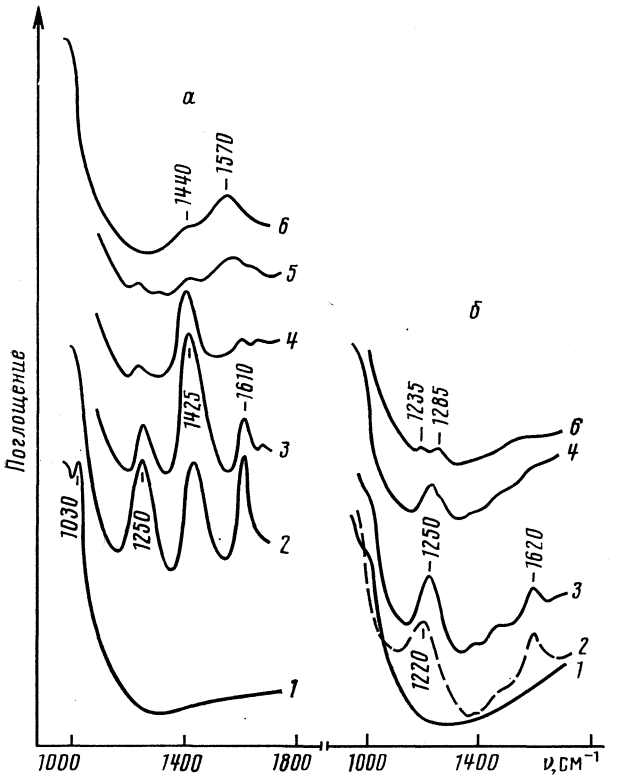


Рис. 3. ИК-спектры NH_3, адсорбированного на окисленном (*а*) и восстановленном (*б*) в H_2 при 723 К катализаторе V_2O_5/Al_2O_3: *1* – фон, *2* – $2{,}67 \cdot 10^3$ Па NH_3 при 300 К; *3*, *4*, *5* и *6* – последующая десорбция при 300, 373, 473 и 573 К

на поверхности (в поверхностной зоне), так как они практически полностью вступают во взаимодействие при адсорбции простых молекул уже при комнатной температуре, на что указывает почти полное исчезновение (смещение в низкочастотную область) п.п. ~1030 $см^{-1}$ при адсорбции аммиака (рис. 3, *а*, спектры *1*, *2*), воды и пропилена. Такое поведение данной п.п., в отличие от аналогичной для массивного V_2O_5, когда исчезновение п.п. ~1030 $см^{-1}$ при адсорбции аммиака сопровождалось выявлением п.п. ~1015 $см^{-1}$, характеризующей колебания в объеме V_2O_5 [5], подтверждает принадлежность п.п. ~1030 $см^{-1}$ к колебаниям связей на поверхности.

Все образцы перед адсорбцией газов и паров подвергали многократным последовательным обработкам в кислороде и вакууме при 723 К с удалением последней порции кислорода при 373 К до полной очистки поверхности. Контроль за чистотой поверхности осуществляли ИК-спектроскопически.

Адсорбция C_3H_6 на восстановленном при 773 К в H_2 (1 ч) катализаторе с последующим вакуумированием при той же температуре, т. е. в условиях восстановления, когда по данным [6] на поверхности преимущественно присутствуют ионы V^{3+} и отсутствуют бренстедовские кислотные центры, характерные для окисленного катализатора V_2O_5/Al_2O_3 [5], приводит к стабилизации пропилена в виде слабо- и обратимосвязанного комп-

лекса с сохранением C=C-связи (рис. 1, спектры *3*, *5*). Поскольку при адсорбции пропилена не наблюдали изменений в области νOH (рис. 1, спектры *2*, *3*), т. е. диссоциация пропилена при взаимодействии с поверхностью отсутствовала, а также с учетом того, что наблюдаемые полосы δCH и νCH в спектре характеризуют все группы молекулы пропилена, автор [1] пришел к выводу, что при адсорбции сохраняется молекулярная структура пропилена в таком обратимосвязанном комплексе.

Для выяснения центров стабилизации адсорбированного пропилена была изучена последовательная адсорбция CO и пропилена. Остановимся несколько подробнее на природе центров поверхности V_2O_5/Al_2O_3 различной степени восстановления, тестируемых по ИК-спектрам адсорбированного CO.

На окисленном образце V_2O_5/Al_2O_3 по ИК-спектрам адсорбированного CO проявления каких-либо центров обнаружено не было [6]. Это связано, с одной стороны, с высокой степенью координационной насыщенности ионов V^{5+}, а с другой — с эффективной блокировкой центров поверхности γ-Al_2O_3 оксидной фазой ванадия при ее нанесении. Для γ-Al_2O_3, как было показано ранее [1], характерно наличие как минимум двух типов льюисовских кислотных центров (координационно ненасыщенных катионов Al^{3+}), проявляющихся в спектрах адсорбированного CO в виде двух п.п. ~2215 и 2235 $см^{-1}$ [1]. Эти данные, наряду с отмеченным выше полным исчезновением поверхностных гидроксильных групп γ-Al_2O_3 при нанесении на ее поверхность V_2O_5, также свидетельствуют о хорошем распределении оксида ванадия на носителе и близком к полному покрытии носителя активной фазой.

На восстановленном образце V_2O_5/Al_2O_3 распределение ионов ванадия, очевидно, существенно отличается. В ИК-спектрах восстановленных образцов, в отличие от окисленных, наблюдаются четко выраженные п.п. поверхностных гидроксильных групп (рис. 1, спектр *2*). В случае окисленных образцов такого поглощения в области νOH выявить не удалось. Наблюдаемое для восстановленных образцов поглощение в значительной степени обусловлено колебаниями νVOH, тем не менее, для такого образца не исключена возможность проявления и колебаний связей OH оксида алюминия.

Как показали результаты сопоставления ИК-спектров оксида углерода, адсорбированного при 293 K на γ-Al_2O_3, окисленном и восстановленном катализаторе V_2O_5/Al_2O_3, нанесение V_2O_5 на γ-Al_2O_3 подавляет все типы поверхностных активных центров γ-Al_2O_3, т. е. не наблюдается комплексообразования CO с координационно ненасыщенными катионами γ-Al_2O_3. Очевидно, эти катионы блокируются в процессе нанесения. На восстановленном образце V_2O_5/Al_2O_3 адсорбция CO выявляет лишь п.п. ~2182 $см^{-1}$ (комплекс $V^{3+}CO$ [1]) (рис. 1, спектр *4*). Других п.п., в том числе и характеризующих комплексы $Al^{3+}CO$, не обнаружено.

Следует отметить, что CO является слабым электронодонорным лигандом и «высвечивает» далеко не все координационно ненасыщенные катионы алюминия. Кроме того, коэффициенты поглощения для комплексов $Al^{3+}CO$ малы, вследствие чего интенсивности п.п., характеризующих такие комплексы, невелики даже для чистого Al_2O_3 [1]. В то же время более сильный электронодонорный лиганд — аммиак — выявляет для Al_2O_3 значительно бóльшую долю координационно ненасыщенных ионов алюминия,

[1] Следует отметить, что концентрация ионов V^{4+} в таких образцах низка по данным ЭПР, и их не удается обнаружить в ИК-спектрах адсорбированного оксида углерода.

чем CO [7]. В связи с этим было проведено исследование ИК-спектров аммиака, адсорбированного на окисленных и восстановленных образцах V_2O_5/Al_2O_3, а полученные данные сопоставлены с результатами ИК-спектроскопического изучения адсорбции аммиака на γ-Al_2O_3 [8] и V_2O_5 [5].

Изменения ИК-спектров аммиака, адсорбированного при 293 К на окисленной поверхности V_2O_5/Al_2O_3 (рис. 3, *а*, спектр *2*) в процессе десорбции (спектры *3—6*) показывают, что аммиак, координированный ионами V^{5+} (п.п. 1250 $см^{-1}$) [1, 5], полностью десорбируется до 573 К (спектр *6*) и наблюдается лишь небольшое количество окисленных комплексов аммиака (п.п. 1440 и 1570 $см^{-1}$).

При адсорбции аммиака на восстановленной поверхности (рис. 3, *б*, спектр *6*) в процессе десорбции выявляются и прочно связанные комплексы аммиака (п.п. 1235 и 1285 $см^{-1}$), не наблюдаемые на окисленном образце и сходные по термостабильности с формами аммиака на γ-Al_2O_3 [8]. Эти данные свидетельствуют о наличии на поверхности восстановленного образца V_2O_5/Al_2O_3 не только центров типа V^{3+} (п.п. ~1220 $см^{-1}$, характеризующая комплекс $V^{3+}—NH_3$ [5], удаляется десорбцией уже при 300 К), но и центров типа Al^{3+}, хотя их концентрация и намного ниже, чем на чистом γ-Al_2O_3, что видно при сопоставлении интенсивностей п.п. адсорбированного аммиака на соответствующих образцах [8]. Очевидно, вследствие низкой концентрации этих центров мы и не наблюдали п.п., соответствующих комплексообразованию CO и C_3H_6 с ними на восстановленном образце V_2O_5/Al_2O_3.

Адсорбция CO на восстановленном катализаторе приводит к появлению в ИК-спектре п.п. 2182 $см^{-1}$ (рис. 1, спектр *4*), которая, как уже отмечалось выше, в соответствии с [6], может свидетельствовать о стабилизации молекул CO на ионах V^{3+}. Последующая адсорбция пропилена приводит к существенному снижению интенсивности полосы 2182 $см^{-1}$ и появлению п.п. адсорбированного пропилена, аналогичных описанным выше (спектр *5*). Напуск CO на адсорбированный пропилен также приводит к снижению интенсивности п.п. адсорбированного пропилена и появлению п.п. 2182 $см^{-1}$ с интенсивностью, существенно меньшей (спектр адсорбированного CO в этом случае аналогичен спектру *5* рис. 1), чем без предварительной адсорбции пропилена. Как показывают проведенные эксперименты, молекулы пропилена и CO взаимно вытесняют друг друга при последовательной адсорбции до установления равновесия, что может свидетельствовать об их стабилизации на одном и том же центре — V^{3+}. Таким образом, спектральные особенности проявления обратимой формы адсорбции пропилена, природа центра стабилизации и низкочастотный сдвиг п.п., характеризующей $\nu C{=}C$, указывают на то, что адсорбция пропилена при 293 К на восстановленной поверхности катализатора осуществляется в виде π-комплекса с участием ионов V^{3+}. Теплота адсорбции пропилена, в соответствии с [9], должна составлять ~57 кДж/моль. Рассмотрим высокотемпературное взаимодействие пропилена с таким катализатором.

Повышение температуры взаимодействия до 573 К практически не изменяет вида спектров, т. е. до этих температур не наблюдается окисления π-комплексов пропилена кислородом поверхности катализатора. В интервале температур взаимодействия 573—673 К (рис. 4, спектры *3*, *4*) в спектрах появляются новые п.п. 1480 и 1560 $см^{-1}$, интенсивность которых растет с повышением температуры взаимодействия. Указанные п.п. могут характеризовать $\nu C{=}O$ (вследствие практически полного отсутствия изотопного сдвига этих п.п. при адсорбции C_3D_6) в структуре типа аквилата

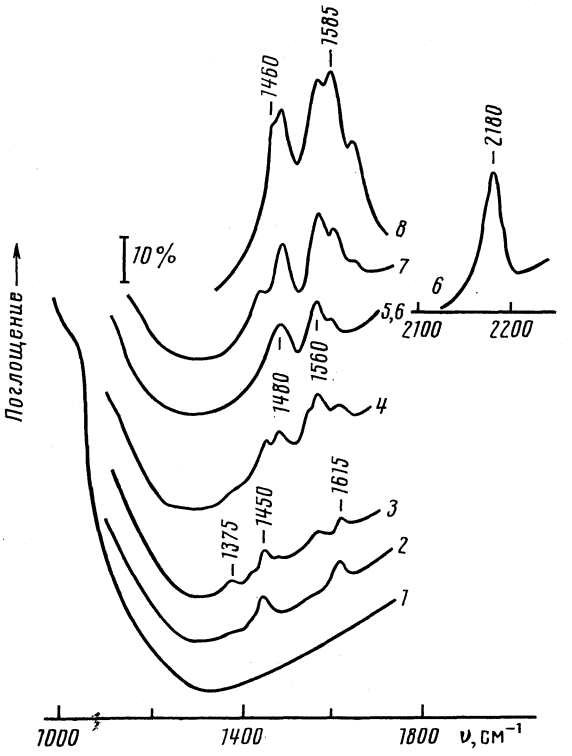
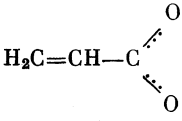


Рис. 4. ИК-спектры пропилена, адсорбированного при различных температурах на восстановленном катализаторе V_2O_5/Al_2O_3: *1* – фон, *2* – $3 \cdot 10^3$ Па при 300 К; *3* – после нагрева в C_3H_6 при 573 К в течение 10 мин; *4* – после прогрева в C_3H_6 при 673 К в течение 10 мин; *5* – десорбция при 773 К; *6* – последующая адсорбция CO при 300 К; *6а* – адсорбция CO на образце *1*; *7* – образец *5* в присутствии O_2; *8* – адсорбция акриловой кислоты $(1{,}3(3) \cdot 10^2$ Па) на γ-Al_2O_3



($\nu^s COO^- = 1480$ см$^{-1}$; $\nu^{as} COO^- = 1560$ см$^{-1}$) [1]. Этот комплекс прочно связан с поверхностью и не десорбируется даже при 773 К (рис. 4, спектр *5*), что приводит к выводу о стабилизации такой структуры на носителе, поскольку акрилатные соединения, образующиеся на V_2O_5 и связанные с ионами ванадия, как правило, не стабильны и разрушаются уже при 473 К [10]. Для проверки этого предположения были поставлены специальные эксперименты.

Так, в спектрах CO, адсорбированного на восстановленном V_2O_5/Al_2O_3-катализаторе после взаимодействия с C_3H_6 при 673 К, т. е. в присутствии карбоксилатных соединений, наблюдается п.п. 2180 см$^{-1}$ (комплекс V^{3+}–CO [6]), близкая по интенсивности к наблюдаемой на образце без карбоксилатных соединений (рис. 4, спектр *6*). Это указывает на то, что ионы ванадия не участвуют в комплексообразовании с олефином. Полученные данные позволяют исключить и возможность стабилизации молекул CO и карбоксилата на одном ионе ванадия, тем более, что такая возможность в принципе не исключена, поскольку ионы V^{3+} могут присоединять два лиганда, как это было установлено по ИК-спектрам адсорбиро-

ванного NO [1]. Однако в случае присоединения CO и карбоксилата к одному иону ванадия неизбежно проявлялось бы влияние на характер связи V—CO такого сильного лиганда как карбоксилат, так как при комплексообразовании в координационной сфере одного катиона такое влияние хорошо известно даже для значительно менее сильных лигандов [1].

Образовавшееся при высокотемпературном взаимодействии пропилена с оксидным ванадиевым катализатором поверхностное соединение не является продуктом деструкции олефина по двойной связи, так как при подобной фрагментации пропилена в спектрах всегда появляются п.п., свидетельствующие об образовании формиатных и карбоксилатных структур [1]. В связи с этим можно полагать, что карбоксилатная структура, стабилизирующаяся на носителе, образуется либо вследствие адсорбции продукта парциального окисления, например акролеина на Al_2O_3, либо за счет спилловера на носитель полупродукта на пути превращения пропилена в акролеин. На носителе в аналогичных условиях при взаимодействии с C_3H_6 такого комплекса не наблюдается.

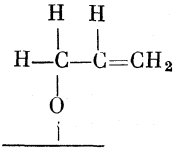
При увеличении концентрации акрилатных поверхностных соединений в ИК-спектре наблюдается появление новых п.п. при 1460 и 1585 $см^{-1}$ в области $\nu C{=}O$, также характерных для ν^s и $\nu^{as}COO^-$, и выделяется колебание $\nu C{=}C$ (п.п. 1630 $см^{-1}$ — рис. 4, спектр 7). Эти изменения связаны, по нашему мнению, со стабилизацией акрилатных структур и на менее энергетически выгодных местах носителя, например координационно ненасыщенных ионах Al^{3+}, занимающих октаэдрические вакансии (п.п. 1460 и 1585 $см^{-1}$ характеризуют менее термостабильное соединение), наряду с координационно ненасыщенными ионами Al^{3+}, занимающими тетраэдрические вакансии (п.п. 1480 и 1560 $см^{-1}$ характеризуют соединение, десорбирующееся при более высоких температурах, чем предыдущее). Об этом свидетельствуют и спектры акриловой кислоты, адсорбированной на Al_2O_3 (рис. 4, спектр 8), содержащем на поверхности координационно ненасыщенные катионы Al^{3+}, занимающие тетра- и октаэдрические вакансии.

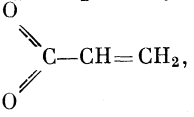
Результаты изучения взаимодействия акролеина с Al_2O_3 показывают, что в данном случае реализуется спилловер на носитель полупродукта на пути превращения пропилена в акролеин (концентрации поверхностных акрилатов, образующихся из акролеина при взаимодействии с Al_2O_3 в идентичных условиях, существенно (приблизительно на порядок) меньше, чем в описанном нами случае).

Таким образом, при взаимодействии с V_2O_5 пропилен не разрушается по двойной C=C-связи, как для большинства оксидов переходных элементов, а окисляется кислородом поверхности V_2O_5 с участием концевого атома углерода (по CH_3-группе). По-видимому, лимитирующим этапом превращения пропилена является разрыв C—H-связи, так как других промежуточных продуктов на пути превращения пропилена в акролеиноподобные соединения нами не обнаружено; π-комплекс может являться начальным этапом активации олефина по C=C-связи [1].

Приведенные результаты указывают на возможность синтеза на активном компоненте соединений с последующей стабилизацией их на носителе, очевидно, за счет большей энергетической выгодности этих центров. Следует отметить, что при этом, по крайней мере, в разобранном случае, изменяется не только место стабилизации структуры, но и видоизменяется само соединение и возможное направление его превращения. Так, в случае V_2O_5, окисляющего пропилен в акролеин, промежуточное поверхностное соединение, в соответствии с ИК-спектроскопическими и термодесорбционными исследованиями адсорбции и превращений поверхност-

ных соединений пропилена на молибденсодержащих катализаторах селективного окисления пропилена в акролеин (Ga – Mo-оксидном и MoO_3) [1], должно иметь следующее строение:



Такое поверхностное соединение характеризуется наличием как минимум двух характеристичных п.п., отвечающих νC–O (п.п. ~1100 $см^{-1}$) и νC=C (п.п. ~160 $см^{-1}$), поведение которых в циклах адсорбции – десорбции согласовано. При повышении температуры рассматриваемая структура превращается в акролеин [1]. Для исследуемого в данной работе катализатора мы не обнаружили спектрально такого соединения. Очевидно, оно не является стабильным и при наличии свободных мест на носителе мигрирует на него (возможно, через промежуточную стадию образования акролеина), превращаясь в  , из которого легко может перейти в другой продукт – акриловую кислоту, например при действии воды. Нами экспериментально было показано выделение акриловой кислоты при действии воды на акрилаты, образовавшиеся при адсорбции акролеина с участием ванадия на ванадийсодержащих катализаторах.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов, на наш взгляд, открывается новый способ проведения химических реакций, где носитель выполняет роль матрицы (не всегда инертной, но в ряде случаев это даже выгодно), стабилизирующей промежуточные активные частицы.

Список литературы

1. *Давыдов А. А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 246 с.
2. *Уорд Дж.* // Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. 1. М.: Мир, 1980. С. 147–346.
3. *Hanuza J., Hermanowiez K., Oganowski W., Jezowska-Trzebiatowska B.* // Bull. Pol. Acad. Sci. Chem. 1983. V. 31. № 3–7. P. 139.
4. *Kera Y., Hirota K.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 37. № 11. P. 3973.
5. *Давыдов А. А., Буднева А. А.* // Теор. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 2. С. 240.
6. *Davydov A. A., Budnewa A. A., Maksimov N. G.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 20. № 1–2. P. 93.
7. *Давыдов А. А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1986.
8. *Гордымова Т. А., Давыдов А. А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. № 4. С. 621.
9. *Efremov A. A., Pankratiev Yu. D., Davydov A. A., Boreskov G. K.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 20. № 1–2. P. 87.
10. *Popova G. Ya., Davydov A. A., Andrushkevich T. V.* // Ibid. 1990. V. 41. № 1. P. 33.

Академия наук СССР
Сибирское отделение

Институт катализа
Новосибирск

Поступила в редакцию
27.XI.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

© 1991 г.

Устинов А. Ю., Акопян М. Е.

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА *ТРИС*-β-ДИКЕТОНАТОВ АЛЮМИНИЯ, ХРОМА И ЖЕЛЕЗА

Методами фотоэлектронной спектроскопии и CNDO/2 исследована электронная структура *трис*-ацетилацетонатов Al, Cr, Fe, некоторых их γ-замещенных (R=CH_3, Cl, Br, I) и *трис*-дибензоилметанатов этих металлов. Определены энергии ионизации валентных электронов и характер соответствующих им молекулярных орбиталей.

Широкое применение β-дикетонатов в химии и технологии [1] обусловило интерес к изучению их электронного строения. Метод фотоэлектронной спектроскопии для этих целей впервые был использован Эвансом [2]. Уже эта работа показала, что, несмотря на большое число валентных электронов (в комплексе алюминия 48 валентных электронов), в области малых энергий ионизации спектры обладают достаточно богатой структурой, позволяющей получать информацию об энергиях верхних заполненных молекулярных орбиталей (МО).

Нами получены фотоэлектронные спектры комплексов ML_3 с M=Al, Cr, Fe, где L=γ-AAR (γ-замещенные ацетилацетонатные анионы с R=H, CH_3, Cl, Br, I) и L-ДБМ (анион дибензоилметана), проведены квантовохимические расчеты электронной структуры некоторых модельных комплексов.

В эксперименте использовали модернизированный макет спектрометра КЭС 11, позволяющий проводить измерения при температурах до 500° С [3]. Спектры снимали в режиме многократного сканирования при суммировании результатов последовательных сканов. При необходимости перед суммированием производился сдвиг спектра для совмещения пиков ксенона, который использовался как внутренний стандарт для градуировки шкалы энергий. Ряд спектров был получен и на спектрометре ЭС-3201 факультета повышения квалификации ЛГУ. Спектры, полученные на двух приборах, удовлетворительно согласуются между собой. Разрешение при съемке спектров составляло 0,05—0,07 эВ.

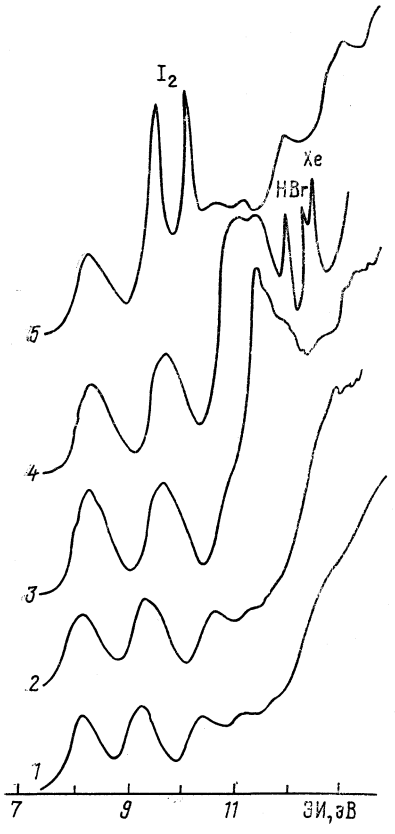


Рис. 1



Рис. 2

Рис. 1. Фотоэлектронные спектры $Al(AAR)_3$ при R=H (*1*), CH_3 (*2*), Cl (*3*), Br (*4*), I (*5*)

Рис. 2. Фотоэлектронные спектры $Cr(AAR)_3$ при R=H (*1*), Cl (*2*), Br (*3*), I(*4*)

Расчеты проводились методом CNDO/2 в одноэкспоненциальном слетеровском базисе с экспонентами Гаутермана — Зернера [4]. Использовались стандартные малликеновские электроотрицательности, резонансные интегралы для H, C, O, Al, Cl, Br и I из [5], Cr и Fe из [6], геометрические параметры молекул из [7]. Метильные группы в β-положении L при расчетах заменялись атомами H и считалось, что равновесные конфигурации ядер соответствуют точечной группе D_3. Комплексы Cr и Fe, которые по данным магнитных измерений [8, 9] имеют неспаренные электроны, рассчитывались неограниченным методом Хартри — Фока.

Комплексы $Al(AAH)_3$ и $Cr(AAH)_3$ сублимируются в виде мономеров без разложения [10]. Для большинства исследованных нами комплексов в фотоэлектронных спектрах не содержится особенностей, которые могли бы быть приписаны летучим продуктам разложения. Исключение составляют комплексы $Al(AAI)_3$ и $Fe(AAI)_3$, в которых обнаружены полосы I_2, а также $Al(AABr)_3$ (полосы HBr). Однако и в этих случаях основные особенности спектров, по-видимому, характеризуют мономерные молекулы.

Спектры некоторых из исследованных комплексов Al приведены на рис. 1, а в табл. 1 экспериментальные значения вертикальных энергий

Таблица 1

Вертикальные энергии (эВ) ионизации $Al(AAR)_3$

МО	R=H		R=Cl		R=Br		R=I		R=CH_3	
	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт
$\pi_3 a_2$	11,87		11,62		11,23		12,31		11,19	
		8,17		8,17		8,20		8,10		7,75
$\pi_3 e$	11,96		11,63		11,25		12,39		11,24	
$n_- e$	12,70		13,01		13,51		13,14		12,66	
		9,29		9,56		9,56		(9,3)		8,95
$n_- a_2$	13,03		13,12		13,77		13,44		12,92	
$n_+ e$	14,88		14,84		14,64		15,34		14,81	
		10,46		(10,9)		(10,7)		10,38		10,26
$n_+ a_1$	14,97		14,77		14,57		15,39		14,82	
σe	15,84		15,86		15,60		15,45		15,52	
σa_1	16,70		16,31		16,24		15,94		16,50	
$\pi_2 e$	17,51		18,76		18,07		18,06		17,59	
		11,30		(11,5)		(11,3)		11,00		11,02
$\pi_2 a_1$	17,91		18,91		18,46		18,46		17,93	
$n_R e$			14,34		12,70		10,57			
				11,53		10,76				
$n_R a_2$			14,46		12,72		10,60			
$n_R e$			15,31		14,57		15,40			
				10,9		11,14				
$n_R a_2$			15,41		14,66		15,41			

ионизации сопоставлены с рассчитанными. Абсолютные значения вычисленных энергий ионизации значительно превышают экспериментальные, что характерно для использованного метода. Однако наблюдается неплохая линейная корреляция между рассчитанными и экспериментальными значениями. Полученная в результате расчетов последовательность молекулярных орбиталей $Al(AAH)_3$ совпадает с предложенной в [2] на основании теории возмущений атомных орбиталей (АО) s- и p-типа и МО лиганда. Результаты расчета методом CNDO авторов [10] близки к нашим, за исключением того, что получена обратная последовательность молекулярных орбиталей $n_- e$ и $n_- a_2$. Однако величина расщепления слишком мала (0,02 эВ), чтобы можно было надежно судить о последовательности этих МО в рамках расчета. Расчеты $Al(AAH)_3$ методом MNDO [11] также приводят к указанной в таблице последовательности МО π_3-, n_-- и n_+-типа.

Таким образом, три четких полосы в спектре $Al(AAH)_3$ соответствуют удалению электронов с МО $\pi_3(a_2+e)$, $n_-(e+a_2)$ и $n_+(e+a_1)$. Расщепление этих полос, обусловленное взаимодействием с АО центрального атома и межлигандным взаимодействием, в спектре не проявляется и, следовательно, не превышает 0,2 эВ.

Согласно нашим расчетам, за МО n_+ следуют две МО σ-типа (табл. 1), но так как метод CNDO завышает энергии σ-МО, мы относим четвертую полосу с энергией ионизации 11,3 эВ к удалению $\pi_2(e+a_1)$-электронов. Ионизация с удалением σ-электронов приводит к резкому подъему в спектре при энергиях ионизации, превышающих 11,5 эВ.

При замещении атома H и C_γ на группу CH_3 вид спектра сохраняется, но полосы сдвигаются в область меньших энергий на 0,2—0,4 эВ из-за индуктивного эффекта метильной группы. Наибольший сдвиг наблюдается для первой полосы, возможно вследствие сверхсопряжения, так как

именно π_3-МО характеризуется наибольшей электронной плотностью на C_γ.

При введении в γ-положение лигандов атомов галогена энергия первого ионизационного перехода π_3-типа практически не меняется, что связано с компенсацией сдвигов за счет индукционного эффекта и эффекта $n-\pi$-сопряжения. Эта закономерность не подтверждается расчетом, который предсказывает заметные изменения первых энергий ионизации в ряду H—Cl—Br—I (табл. 1). Расчет дает и несогласующуюся с экспериментом для R=Br, I последовательность МО с доминирующим вкладом n_R-АО. Из сравнения спектров (рис. 1) следует, что соответствующие ионизационные переходы приходятся на область энергий 11—12 эВ для R=Cl, 10,5—11,5 эВ (Br) и 9,5—10,5 эВ (I). По-видимому, предложенная в [5] параметризация для атомов галогена неудачна для исследуемых комплексов. Сказанное справедливо и для аналогичных комплексов хрома и железа.

Наиболее важными отличиями спектров комплексов хрома (рис. 2) по

Таблица 2

Вертикальные энергии ионизации (эВ) $Cr(AAR)_3$

МО	R=H	R=Cl	R≡Br	R≡I
de	7,50	7,65	7,61	7,51
$\pi_3(a_2+e)$	8,18	8,19	8,13	7,97
da_1	(9,0)	8,97	8,93	9,73
n_-a_2	9,00	9,33	9,27	9,35
n_-e	9,50	9,85	9,69	9,81
$n_+(a_1+e)$	10,36	10,85		(10,3)
$\pi_2(a_1+e)$	11,32	(11,5)	11,57	11,57
			10,57	
n_R		11,50		10,49
			11,15	

Таблица 3

Энергии (−эВ) α- и β-спинорбиталей $Cr(O_2C_3H_2R)_3$

МО	R=H		R=Cl		R=Br		R=I	
	α	β	α	β	α	β	α	β
$(\pi_3, d)e$	11,50	12,14	11,59	12,02	11,08	11,32	11,63	11,84
π_3a_2	11,97	11,93	11,84	11,81	11,26	11,23	12,06	11,96
n_-a_2	12,95	12,93	13,29	13,27	13,40	13,68	12,97	12,02
$(d, n_+)a_1$	12,96		13,61		13,69		13,30	
$(n_-, d)e$	13,58	13,56	13,69	13,69	14,27	14,22	13,60	12,26
$(d, \pi_3)e$	13,71		13,88		13,42		14,03	
$(n_+, d)a_1$	15,09	14,77	15,37	14,96	15,00	14,57	15,34	13,10
$(n_+, d)e$	15,34	15,08	15,97	15,60	15,55	14,63	15,47	13,73
σe	16,36	16,19	16,23	16,20	15,98	15,96	15,95	15,41
σa_2	16,72	16,67	16,24	16,22	16,01	15,97	15,99	15,48
π_2e	18,27	18,09	18,98	18,81	18,81	18,65	18,48	18,34
π_2a_1	18,98	18,55	19,62	19,25	19,45	19,08	19,12	18,78
n_Ra_2			14,62	14,62	12,73	12,72	16,10	16,10
n_Re			14,87	14,84	12,83	12,83	16,11	16,11
n_Ra_2			15,33	15,10	14,72	14,78	16,12	16,12
n_Re			15,62	15,60	14,81	14,88	16,13	16,13

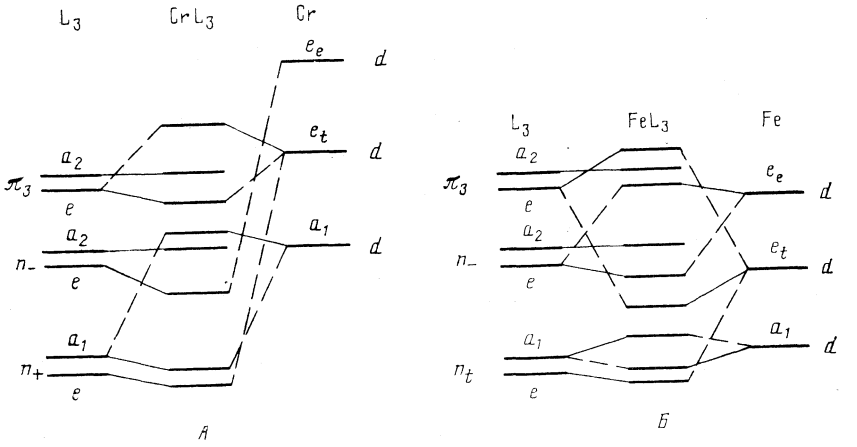


Рис. 3. Диаграмма взаимодействий орбиталей лиганда с *d*-АО в $Cr(AAH)_3$ (*А*) и $Fe(AAH)_3$ (*Б*)

сравнению с комплексами алюминия являются: 1) появление слабого плеча с низкоэнергетической стороны первой полосы; 2) проявление из-за сдвига n_--полосы в спектрах галогензамещенных комплексов дополнительной слабой полосы у 9 эВ; 3) расщепление второй полосы на две. Эти особенности связаны с участием в ионизационных процессах *d*-электронов Cr^{3+}.

В табл. 2 представлены экспериментальные энергии ионизации исследованных комплексов, а в табл. 3 рассчитанные энергии α- и β-спинорбиталей. Указанный в табл. 2 характер МО относится к α-спинорбиталям. Набор β-спинорбиталей отличается отсутствием орбиталей, имеющих преимущественно характер *d*-АО, и незначительным вкладом *d*-электронной плотности в лигандные орбитали.

По расчетам ВЗМО $Cr(O_2C_3H_3)_3$ формируется в основном за счет $\pi_3(e)$-МО лигандов, вклад *d*-АО хрома при R=H составляет 20%. Основной вклад *d*-АО дают в $(d, n_+)a_1$- и $(d, \pi_3)e$-спинорбитали. Однако такой порядок уровней не соответствует экспериментальному. Исследования *трис*-ацетилацетонатов ряда Ti—V—Cr [2] свидетельствуют о том, что первая малоинтенсивная полоса в спектрах этих соединений обусловлена ионизацией *d*-электронов металла. Следовательно, в расчетах существенно занижена энергия *d*-АО, что вообще характерно для данного метода [12, 13]. При γ-галогензамещении в спектрах проявляется слабая полоса, скрытая в незамещенном комплексе $n_-(a_2)$-полосой, которую мы также относим к удалению *d*-электронов. Низкая интенсивность полосы находится в соответствии с малым сечением ионизации *d*-электронов и заселенностью соответствующей $d(a_1)$-АО Cr^{3+}. Появление в спектрах двух полос, отвечающих удалению *d*-электронов, следует ожидать и на основании расчетов (табл. 3), хотя величина предсказанного расщепления занижена.

В пользу предложенной в табл. 2 интерпретации свидетельствуют и следующие экспериментальные факты.

1) Близкие энергии ионизации, связанные с удалением электронов с $\pi_3(a_2+e)$-МО комплексов Al и Cr с одинаковыми лигандами. 2) Наблюдаются одинаковые изменения в энергиях ионизации (ЭИ) (n_-a_2)-МО при введении атомов галогенов для комплексов Al и Cr, а также Co [14].

Таблица 4

Энергии (−E, эВ) α- и β-спинорбиталей $Fe(O_2C_3H_2R)_3$

МО	R=H		R=Cl		R=Br	
	α	β	α	β	α	β
$(n_-, d)e$	11,63	13,46	12,28	13,64	12,13	14,14
$\pi_3 e$	12,10	12,22	11,93	12,01	11,33	11,39
$\pi_3 a_2$	12,17	11,97	11,97	11,88	11,37	11,30
n_-, a_2	13,33	12,80	13,55	13,11	14,01	13,55
$(n_+, d)e$	14,80	15,13	15,03	15,60	14,55	14,66
$(n_+, d)a_1$	14,91	14,77	14,96	14,95	14,55	14,56
σe	15,66	16,24	15,99	16,29	15,61	16,03
σa_2	16,95	16,79	16,61	16,29	16,37	16,03
$(\pi_2, d)a_1$	17,50	18,52	18,16	19,22	18,00	19,06
$(d, n_-)e$	17,60		18,05		17,85	
$(\pi_2, d)e$	17,90	18,20	18,61	18,91	18,44	18,75
$(d, \pi_2)e$	18,97		19,62		19,44	
$(d, \pi_2)a_1$	19,64		20,24		20,05	
$n_R e$			14,20	14,62	13,00	12,85
$n_R a_2$			14,80	14,82	12,83	12,67
$n_R e$			15,42	15,11	14,72	14,89
$n_R a_2$			15,69	15,66	14,90	14,85

Таблица 5

Вертикальные энергии ионизации (−E, эВ) $Fe(AAR)_3$

МО	R=H	R=Cl	R=Br	R=I
$\pi_3(a_2+e)$, de	8,20	8,28	8,33	8,25
n_-a_2, n_-e, de	8,87	9,19	9,15	8,95
	9,25	9,60	9,46	
	9,62	10,15	9,83	
$n_+(a_1+e)$	10,25	10,63	(10,2)	10,25
n_R		11,45	11,05	

На основании предложенной интерпретации спектров комплексов хрома построена приведенная на рис. 3, *А* диаграмма взаимодействия орбиталей лигандов с АО металла.

Расчет комплексов железа (табл. 4) свидетельствует об отличающемся от комплексов хрома характере электронных взаимодействий. ВЗМО формируется в основном групповой орбиталью лиганда $n_-(e)$ с примесью ~20% *d*-электронов Fe. Расчет дает также значительное перемешивание π_2-МО лиганда с *d*-АО.

Фотоэлектронные спектры $Fe(AAR)_3$ приведены на рис. 4, а отнесение полос поясняется табл. 5. Предлагаемая интерпретация спектров учитывает отмеченные выше ограничения метода CNDO и согласуется с закономерностями, выявленными при анализе спектров комплексов алюминия и хрома. Качественная диаграмма взаимодействия орбиталей лиганда и железа изображена на рис. 3, *Б*. Она отличается от диаграммы для комплексов хрома значительной стабилизацией *d*-АО. Это согласуется с тем фактом, что энергия ионизации свободного иона Fe^{3+} больше, чем Cr^{3+} [15].

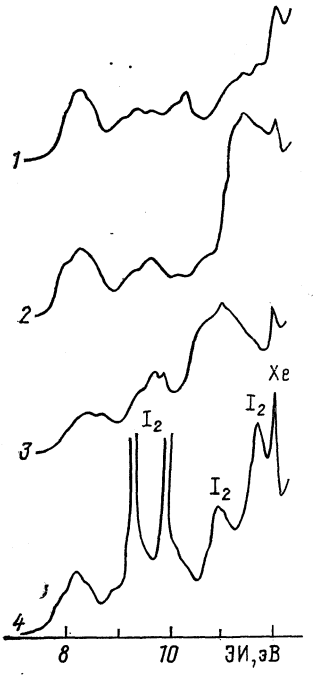


Рис. 4

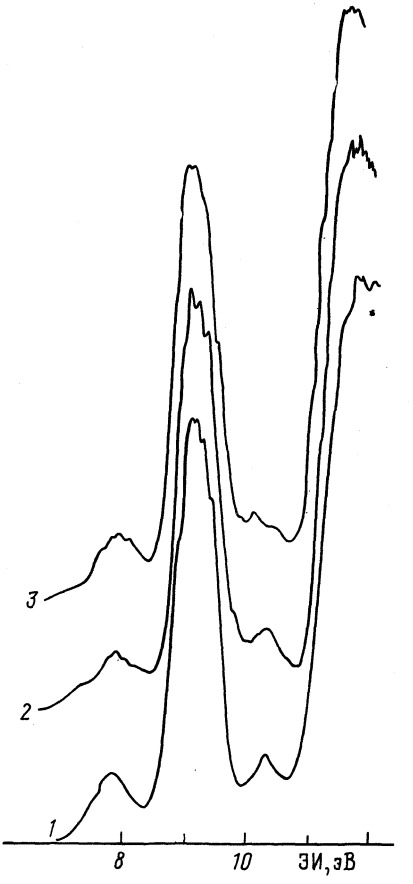


Рис. 5

Рис. 4. Фотоэлектронные спектры $Fe(AAR)_3$ при R=H (*1*), Cl (*2*), Br (*3*), I (*4*)

Рис. 5. Фотоэлектронные спектры $M(ДБМ)_3$ при M=Al (*1*), Cr (*2*), Fe (*3*)

В спектрах всех исследованных комплексов с L-ДБМ наблюдается интенсивная полоса у 9 эВ. Замещение метильных групп на фенильные в лиганде приводит к необходимости включить в рассмотрение еще четыре локализованные в лиганде МО с малыми энергиями ионизации (по две a_2- и b_2-типа). Взаимодействие этих МО с $\pi_3 b_2$-МО хелатного кольца невелико из-за малой электронной плотности на C_β. На основании этого качественного анализа в комплексах $M(ДБМ)_3$ следует ожидать дополнительно 8 ионизационных переходов с близкими энергиями, которые и формируют доминирующий в спектрах пик у 9 эВ (рис. 5). В спектре бензальдегида, например, энергии ионизации верхних $\pi(b_2)$- и $\pi(a_2)$-МО равны 9,59 и 9,81 эВ, а для фенилацетальдегида эти энергии составляют 9,15 и 9,56 эВ [16].

Интенсивный пик у 9 эВ полностью маскирует ионизационные переходы в хелатной части лиганда в области 9—10 эВ. Поэтому, кроме полосы 9 эВ, удается определить энергии только таких ионизационных пе-

реходов: $\pi_3(a_2+e)$ — 7,84 эВ, $n_+(e+a_1)$ — 10,20 эВ для Al(ДБМ)$_3$; $d(e)$ — 7,26 эВ, $\pi_3(a_2+e)$ — 7,79 эВ и $n_+(e+a_1)$ — 10,20 эВ для Cr(ДБМ)$_3$; $(\pi_3, d)e$ — 8,01 эВ и $n_+(a_1+e)$ — 10,18 эВ для Fe(ДБМ)$_3$.

Список литературы

1. Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов/Под ред. В. И. Спицына, Л. И. Мартыненко. М.: Наука, 1985.
2. *Evans S., Hammett A., Orchard G. R., Lloyd D. R.* // Discuss. Faraday Soc. 1972. V. 54. P. 227.
3. *Клейменов В. И., Лопатин С. Н., Акопян М. Е., Устинов А. Ю.* // ПТЭ. 1990. № 2. С. 143.
4. *Zerner M., Gouterman M.* // Theor. Chim. Acta. 1966. V. 4. № 1. P. 44.
5. *Pople J. A., Beveridge D. L.* Approximate molecular orbital theory. N. Y: Mc. Graun-Hill, 1970.
6. *Clack D. W., Hush N. S., Jandle J. R.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 3503.
7. *Lingafelter E. C., Braun R. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 13. P. 2951.
8. *McGarwey B. R.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 809.
9. *Jarrett H. S.* // Ibid. 1957. V. 27. P. 1298.
10. *Brittain H. G., Disch R. L.* // J. Electron. Spectrosc. and Relat. Phenom. 1975. V. 7. P. 475.
11. *Мурахтанов В. В., Кравцова Э. А., Бушуев Л. Г. и др.* // Координац. химия. 1989. Т. 15. № 2. С. 172.
12. *Bohm M. C.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 12. P. 7044.
13. *Ferreira R.* // Struct. and Bond. 1976. V. 31. P. 1.
14. *Brittain H. G., Horozoglu G., Baker A. D.* // J. Electron. Spectrosc. and Relat. Phenom. 1979. V. 16. № 1/2. P. 107.
15. *Радциг А. А., Смирнов Б. М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. С. 68–71.
16. *Rabalais J. W., Colton R. J.* // J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. 1972. V. 1. P. 83.

Научно-исследовательский институт физики
при Ленинградском государственном университете

Поступила в редакцию
21.XI.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 539.194

© 1991 г.

Климов В. Д., Мамченко А. В., Набиев Ш. Ш., Суханов Л. П.

ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ АМИНО- И ИМИНОРАДИКАЛОВ В МАТРИЦЕ АММИАКА: ЭКСПЕРИМЕНТ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния в продуктах взаимодействия алюминия в атомарном состоянии с аммиачной матрицей при 77 К идентифицированы частицы NH, NH_2 и AlH, полосы которых аномально сдвинуты в коротковолновую область спектра. Образование радикалов подтверждено измерением спектров излучения, возникающих в процессе их рекомбинации. Показано, что образующиеся радикалы стабильны в аммиачной матрице длительное время. На основании результатов проведенных квантово-химических неэмпирических расчетов объяснена наблюдаемая стабилизация радикалов NH в матрице аммиака за счет образования ими с молекулами матрицы слабосвязанных комплексов с аномальной водородной связью.

Применение металлов в атомарном состоянии для химического синтеза открывает широкие возможности для получения соединений с необычными свойствами. Использование атомарных металлов в качестве реагентов является привлекательным с нескольких точек зрения. С одной стороны, величина свободной энергии Гиббса ΔG^0_{298} таких реакций увеличивается на величину свободной энергии атомизации, которая для многих металлов составляет более 100 ккал/моль [1]. С другой стороны, реакции атомарных металлов характеризуются низкими значениями энергии активации, что позволяет проводить их при криогенных температурах, стабилизировать промежуточные соединения и осуществлять синтез соединений, получение которых другими методами либо затруднено, либо вообще невозможно [2].

В настоящей работе исследовано взаимодействие атомарного алюминия с аммиачной матрицей при 77 К. Эта реакция уже исследовалась в работах [3, 4], однако полученные результаты не однозначны, а предложенные механизмы не достаточно аргументированы. Для изучения механизма реакции атомарного алюминия с твердым аммиаком нами были использованы методы КР-спектроскопии, которые в сочетании с методами матричной изоляции позволяют идентифицировать не только конечные продукты реакции, но и промежуточные, что облегчает изучение отдельных стадий процесса.

Экспериментальная часть

Газообразный аммиак конденсировался на медной подложке оптического азотного криостата при ~77 К. Атомарный алюминий получали путем испарения компактного алюминия с вольфрамовой спирали диаметром 2,0 мм, нагреваемой элек-

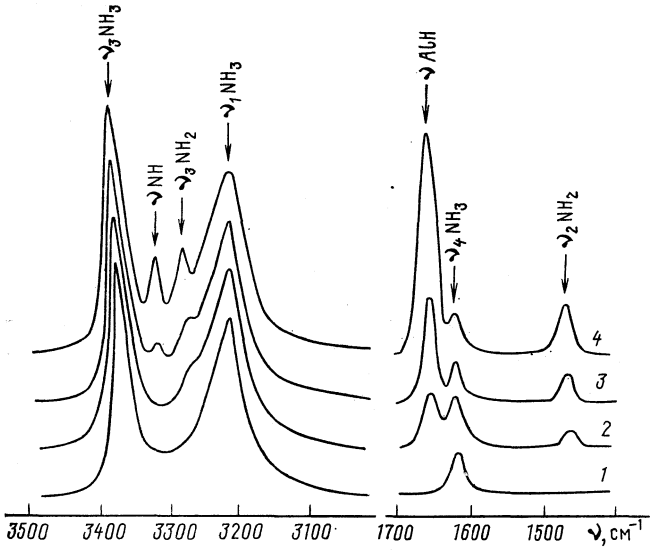


Рис. 1. Спектры КР аммиачной матрицы при 77 К до обработки (*1*) и после трех последовательных облучений ее потоком атомарного алюминия (*2*, *3*, *4*)

трическим током. Долю атомов алюминия, конденсирующихся на аммиачную матрицу, определяли из соотношения $d^2/(d^2+4D^2)$ [5] (где d – диаметр поверхности конденсации, D – расстояние поверхности от испарителя), для использованного нами криостата (d=3 см, D=5 см) она составила ~0,08.

Спектры КР продуктов реакции атомов алюминия с молекулами матричного газа регистрировали с помощью лазерного КР-спектрометра. В качестве источника возбуждения использовали Ar^+-лазер (λ=514,5 нм) мощностью до 1 Вт, при этом медная подложка освещалась сфокусированным лазерным пучком, падающим на нее под углом ~50°. Освещенный участок поверхности матрицы отображался через торцевое окно криостата системой линз с большой апертурой на входную щель спектрометра, позволяя, таким образом, собирать практически весь рассеянный свет, испускаемый в относительно узком конусе. Точность определения положения полос в спектрах КР составляла ±2 см$^{-1}$.

Эксперимент состоял из трех стадий, каждая из которых заключалась в последовательном напылении атомов алюминия на аммиачную матрицу с последующей регистрацией спектра КР. Время каждого акта напыления составляло 10 мин, плотность потока атомов ~10^{16} см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены спектры КР твердого аммиака (*1*), а также изменения в нем, происходящие после каждого из трех последовательных актов напыления (*2*, *3*, *4* соответственно). Видно, что после каждого акта напыления наблюдаются появление и монотонное увеличение интенсивности полосы 3276 см$^{-1}$, которая соответствует антисимметричному колебанию ν_3 радикала NH_2 [6], тогда как симметричное колебание $\nu_1 NH_2$, по-видимому, маскируется очень интенсивной полосой 3206 см$^{-1}$, относящейся к симметричному колебанию ν_1 твердого NH_3 [7, 8]. Наличие радикалов NH_2 доказывают также появление и последующий рост интенсивности полосы 1471 см$^{-1}$, которая, согласно данным [6], была нами отнесена к деформационному колебанию $\nu_2 NH_2$.

Вместе с ростом интенсивности полос, соответствующих колебаниям радикала NH_2, на фоне полосы 1638 см$^{-1}$, которая относится к колебанию ν_4 твердого аммиака [7, 8], наблюдается появление полосы с частотой

1679 $см^{-1}$, причем ее интенсивность заметно увеличивается после каждого акта напыления. Эта полоса, по-видимому, относится к колебанию радикала AlH [9]. Начиная со второго акта напыления, в спектрах КР появляется и растет полоса с частотой 3328 $см^{-1}$, которую мы относим к колебанию радикала NH [10, 11].

На основе спектроскопических данных можно предположить следующий механизм взаимодействия атомарного алюминия с матрицей аммиака. На первой стадии происходит отрыв одного атома водорода алюминием от аммиака:

$$Al(ат)+NH_3=AlH+NH_2. \quad (1)$$

При дальнейшем распылении Al наряду с реакцией (1) происходит отрыв атома водорода алюминием от аминорадикала:

$$Al(ат)+NH_2=AlH+NH. \quad (2)$$

Очевидно, что имеют место рекомбинация атомов алюминия на поверхности матрицы

$$Al(ат)+Al(ат)+M\rightarrow Al_2+M \quad (3)$$

и образование кластеров:

$$Al_2+Al_2\rightarrow Al_4. \quad (4)$$

Не исключена также возможность протекания процессов, ведущих к гибели радикалов NH и AlH:

$$Al(ат)+NH\rightarrow AlH+{}^1/_2N_2, \quad (5)$$

$$Al(ат)+AlH\rightarrow Al_2+{}^1/_2H_2, \quad (6)$$

хотя такие процессы более вероятны при больших временах напыления атомарного алюминия. Для проверки предположения об образовании Al_2 и Al_4 в следующем эксперименте в качестве матричного материала был использован ксенон и проведен один акт напыления, при этом время и скорость напыления не изменялись. В полученных спектрах КР видны две полосы с частотами 344 и 276 $см^{-1}$, которые, по-видимому, относятся к колебаниям димера Al_2 и тетрамера Al_4 соответственно [9].

Обращает на себя внимание тот факт, что колебательные частоты радикалов NH, $\nu_3(NH_2)$, а также ν(AlH) сдвинуты в коротковолновую часть спектра на 202, 56 и 54 $см^{-1}$ соответственно, по сравнению с частотами колебаний этих же частиц, изолированных в матрицах инертных газов [6, 9—11]. В то же время в случае амино- и иминорадикалов следует иметь в виду, что в условиях аммиачной матрицы они могут связываться водородными мостиками с молекулами остова матрицы — NH_3. Соответствующие полосы NH и NH_2 радикалов в спектрах КР должны быть сдвинуты в низкочастотную область по сравнению с их значениями в газовой фазе [12], как и колебательные частоты твердого аммиака [13]. Однако это противоречит экспериментальным данным.

Проведенные эксперименты позволили сделать вывод, что при взаимодействии атомарного алюминия с матрицей аммиака образуются три продукта — NH_2, NH и AlH. Кроме того, не исключена возможность образования ди- и тетрамеров алюминия. Появление колебательных полос, соответствующих радикалам NH_2 и AlH после первого акта напыления, рост их интенсивностей, а также появление полосы, соответствующей колебанию радикала NH после второго акта напыления, позволяют предположить, что механизм реакции заключается в последовательном отрыве

реакционноспособными атомами алюминия атомов водорода от молекулы аммиака с образованием радикалов NH_2, NH и молекулы AlH.

Наблюдаемые в экспериментах частицы при размораживании матрицы рекомбинируют друг с другом с выделением вспышек света. В эмиссионных спектрах, измеренных в диапазоне 4000—7500 Å, были идентифицированы [14] как продукты процессов рекомбинации AlI, AlII, Al_2, NI, NII, N_2*, N_2^+, NH_3* в различных возбужденных состояниях, так и колебательно-возбужденные частицы NH, NH_2, AlH, что явилось дополнительным подтверждением их образования.

Обнаруженные радикалы NH_2 и NH устойчивы в матрице аммиака продолжительное время. Так, проведенные эксперименты показали, что выдерживание радикалов в аммиачной матрице в течение нескольких часов не приводит к заметному снижению их концентрации [14].

Квантово-химическая модель стабилизации радикалов

Для интерпретации аномальной устойчивости продуктов реакции были выполнены квантово-химические расчеты различных моделей стабилизации радикала $NH(X^3\Sigma^-)$ и молекулы $AlH(X^1\Sigma^+)$ в матрице аммиака. Причины стабилизации NH и AlH следует прежде всего искать в особенностях их межмолекулярных взаимодействий с молекулой NH_3.

Соответствующие межмолекулярные комплексы в различных геометрических конфигурациях рассчитывались методом Хартри — Фока — Рутана по программе HONDO-5 [15]. Для расчета комплексов $NH_3 \ldots NH(^3\Sigma^-)$ использовались три типа базисных наборов: расширенный валентно-двухэкспонентный базис 4-31G [16] (базис I), двухэкспонентный базис Хузинаги — Даннинга $(9s5p/4s2p)_N+(4s/2s)_H$ [17, 18] (базис II), дополненный поляризационной *d*-функцией на атоме N с экспонентой $\alpha_d(N)=0{,}85$ [19] (базис III). При расчете межмолекулярного взаимодействия с $AlH(^1\Sigma^+)$ на атоме Al использовался двухэкспонентный базис Маклина — Чандлера $(12s9p/6s4p)_{Al}$ [20] в сочетании с базисом II для атомов N и H (базис I). Затем к базису I добавлялась поляризационная *d*-функция с экспонентой $\alpha_d(Al)=0{,}44$ [21] (базис II).

В результате градиентной оптимизации геометрии по декартовым координатам атомов на потенциальной поверхности комплекса $NH_3 \ldots NH$ были найдены стационарные точки. Отвечающие им геометрические конфигурации изображены на рис. 2, соответствующие энергии связи представлены в таблице.

Как следует из таблицы, среди различных типов ориентационного взаимодействия NH_3 с NH энергетически наиболее выгодным представляется комплекс с линейной водородной связью $N \ldots H' - N'$ (рис. 2, *1* (C_{3v})). Несмотря на малые величины энергии связи и их незначительные различия для альтернативных конфигураций комплекса, результаты устой-

Энергии связи (ккал/моль) в альтернативных конфигурациях комплекса $NH_3 \ldots NH$ (см. рис. 2), рассчитанные ab initio с базисами I–III

Конфигурация	Симметрия	I	II	III
1	C_{3v}	5,5	4,3	3,8
2	C_{3v}	0,4	0,2	0,6
3	C_s	1,8	1,6	1,3
4	C_s	1,4	1,1	0,8

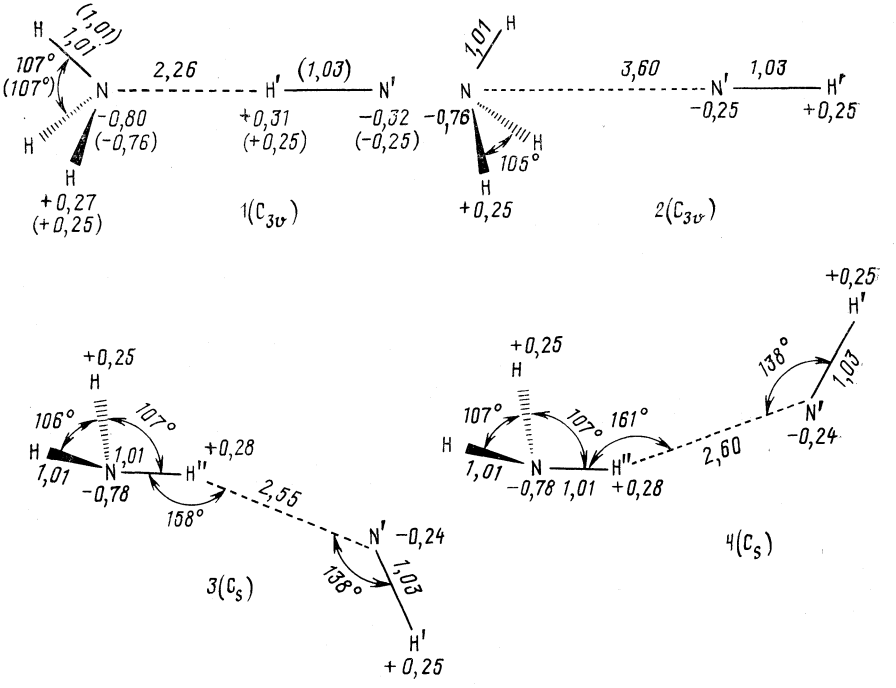


Рис. 2. Альтернативные конфигурации комплекса $NH_3 \ldots NH$, рассчитанные с базисом III. Межъядерные расстояния даны в Å; эффективные заряды на атомах – в единицах заряда электрона. В скобках приведены соответствующие параметры мономеров

чивы к расширению базиса, что позволяет однозначно выбрать основную структурную модель стабилизации радикала NH. Этот вывод об основной структурной модели, по-видимому, не изменится с учетом эффектов электронной корреляции, поскольку опыт подобных расчетов [22] показывает, что корреляция вносит лишь дополнительный стабилизирующий вклад до 1,6 ккал/моль в энергию слабых межмолекулярных взаимодействий.

Из рис. 2 видно, что взаимодействие радикала NH с молекулой NH_3 не сопровождается сколь-либо заметной геометрической деформацией мономеров (изменения претерпевают лишь валентные углы в молекуле NH_3 в пределах 2°). С точки зрения перераспределения электронной плотности при взаимодействии не происходит переноса заряда, мономеры испытывают лишь небольшую взаимную поляризацию в пределах 0,07 *e*. Аналогичные тенденции в изменении геометрических и электронных характеристик мономеров при их взаимодействии отмечаются в расчетах с менее полными базисами I и II.

При расчете с базисами I, II потенциальной поверхности взаимодействия AlH с NH_3 в рамках симметрии C_{3v} не удалось найти точек локального минимума. При этом рассматривались конфигурации типа *1*, *2* (рис. 2), а также конфигурация *1′*, отличающаяся от конфигурации *1* тем, что в ней координация осуществляется через атом Al. По-видимому, такой результат является следствием известных ограничений одноконфигурационного приближения метода Хартри — Фока, не учитывающего стабилизирующего вклада дисперсионной составляющей межмолекулярного взаимодействия. К тому же статический дипольный момент мо-

лекулы AlH как с базисом II, так и I, вплоть до хартри-фоковского предела [23] получается с неправильным знаком и составляет 0,2D в направлении от Al к H против −0,2D по самым точным расчетам [24] с учетом корреляционных эффектов (к сожалению, экспериментальная величина дипольного момента молекулы AlH неизвестна). Отметим, что на хартри-фоковском уровне с базисом 6-31G* также не были найдены точки минимума при описании взаимодействий с NH_3 в C_{3v}-симметрии неполярной $O_2(^3\Sigma_g^-)$ и малополярной $CO(^1\Sigma^+)$ молекул [22].

Известны следующие важнейшие проявления водородной связи [25—27]: 1) превышение дипольного момента μ комплекса над векторной суммой дипольных моментов мономеров; 2) уменьшение частоты ν валентного колебания мономера A—H при комплексообразовании B...H—A; 3) возрастание интенсивности полосы колебаний A—H в ИК-спектре.

Для энергетически наиболее выгодного комплекса с линейной водородной связью (рис. 2, *1* (C_{3v})) имеет место первое из перечисленных проявлений. С базисом III дипольный момент комплекса составляет 4,2D, тогда как сумма дипольных моментов мономеров равна $\mu(NH_3)+\mu(NH)=$ $=1{,}9D+1{,}8D=3{,}7D$. Это превышение выполняется также по данным расчетов с другими базисами.

Однако второй известный признак водородной связи находится в противоречии с нашими экспериментальными результатами. Как отмечалось выше, колебательная частота радикала NH увеличивается на 202 $см^{-1}$ по сравнению с частотой этого радикала в изолированном состоянии. Тем не менее, аномальный частотный сдвиг уже качественно становится понятным, если обратиться к расчетным данным по заселенностям перекрывания между атомами структурной модели 1(C_{3v}). Независимо от типа используемого базиса, заселенность перекрывания для радикала NH в комплексе выше, чем в свободном состоянии. Например, с базисом III имеем 0,60 *e* против 0,55 *e*, что свидетельствует о небольшом упрочении химической связи в радикале при образовании им водородного мостика с молекулой аммиака.

Более строгое решение затронутого вопроса требует непосредственного расчета частотного сдвига. Согласно двумерной модели линейной водородной связи B... H—A [26, 27], частотный сдвиг мономера A—H представляет собой сумму трех слагаемых. Первые два слагаемых вызваны изменениями гармонической и ангармонической частей силового поля недеформированного мономера A—H, третье — обусловлено взаимодействием колебательных мод A—H и A...B и связано с растяжением связи A—H в присутствии другого мономера. В случае слабой водородной связи $H_3N...H—N$ (рис. 2, *1* (C_{3v})) радикал NH не деформируется (даже в третьем знаке после запятой его межъядерное расстояние не изменяется). Это обстоятельство позволяет опустить деформационную составляющую частотного сдвига, исключив тем самым межмодовое взаимодействие. Задача становится одномерной и сводится к расчету силового поля радикала NH в присутствии молекулы NH_3.

В соответствии с моделью [26, 27], рассчитанный с базисом III при равновесном расстоянии $R(N...N')=3{,}29$ Å (рис. 2, *1*(C_{3v})) участок потенциальной кривой колебаний в комплексе радикала N′H′ интерполировался кубическим полиномом $U=U_e+{}^1/_2Kx^2-Ax^3$ (x — смещение атома H′ из равновесного положения). При $-0{,}20$ а. е. $\leqslant x\leqslant 0{,}25$ а. е. было рассчитано 10 точек потенциальной кривой с шагом 0,05 а. е. Силовые постоянные K и A находились по методу наименьших квадратов: $K=$ $=7{,}001$ мдин/Å, $A=6{,}746$ мдин/Å. Аналогичная расчетная процедура

была выполнена для случая радикала в свободном состоянии, в результате которой найдено $k=7{,}002$ мдин/Å, $a=7{,}275$ мдин/Å^2. По рассчитанным значениям силовых постоянных определялась частота фундаментального колебательного $(0\rightarrow1)$-перехода $\nu=\omega_e-2\omega_e x_e$, составившая для радикала $^{14}NH(^3\Sigma^-)$ в комплексе и в изолированном состоянии соответственно 3318 и 3278 см$^{-1}$. Тогда как экспериментально измеренная в настоящей работе частота колебаний радикала NH в матрице аммиака составляет 3328 см$^{-1}$ по сравнению с частотой 3126 см$^{-1}$ [10, 11], полученной на основании измерений в матрице инертных газов. Расчетные данные согласуются с экспериментальными в отношении сдвига частоты колебаний радикала NH в коротковолновую часть спектра. Заметим, что рассчитанный положительный знак «матричного сдвига» в заданном интервале смещений x устойчив к размеру шага, количеству точек и способу их размещения вдоль потенциальной кривой.

Наконец, как показали расчеты с базисом III, для основной конфигурации комплекса $NH_3\ldots NH$ характерно третье из перечисленных проявлений водородной связи. В ИК-спектре интенсивность полосы колебания радикала NH должна возрасти в 1,6 раза, что коррелирует с отмеченной выше поляризацией радикала в комплексе с Н-связью.

Таким образом, проведенные теоретические исследования позволяют объяснить наблюдаемую стабилизацию радикалов NH в матрице аммиака за счет образования ими с молекулами матрицы слабосвязанных комплексов с аномальной (по знаку колебательного частотного сдвига радикала) водородной связью.

Список литературы

1. *Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
2. Криохимия/Под ред. М. Московица, Г. Озина. М.: Мир, 1979. 594 с.
3. *Skell P. S., Wolf L. R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 22. P. 7919.
4. *Klabunde K.* Chemistry of Free Atoms and Particles. № 4–2 N. Y.: Pergamon Press, 1980. 163 p.
5. *Крейдок С., Хинчклиф А.* Матричная изоляция. М.: Мир, 1978. 173 с.
6. *Milligan D. E., Jacox M. E.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 12. P. 4487.
7. *Reding F. P., Hornig D. F.* // Ibid. 1954. V. 22. № 6. P. 1926.
8. *Luo R. K., Nue C., Medina F. D.* // Ibid. 1986. V. 85. № 9. P. 4903.
9. Молекулярные постоянные неорганических соединений/Спр. под ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
10. *Milligan D. E., Jacox M. E.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 9. P. 2838.
11. *Rosengren K., Pimentel G. C.* // Ibid. 1965. V. 43. № 2. P. 507.
12. *Пиментел Дж., Мак-Келлан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1969. 462 с.
13. *Каплан И. Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
14. *Донцов Ю. П., Климов В. Д. и др.* // Препринт ИАЭ-5036/13, 1990. 28 с.
15. *Dupuis M., Rys J., King H. F.* HONDO-5, Program No. 401. Quantum Chemistry Program Exchange. Bloomington; Indiana University, 1981.
16. *Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 2. P. 724.
17. *Huzinaga S.* // Ibid. 1965. V. 42. № 4. P. 1293.
18. *Dunning T. H.* // Ibid. 1970. V. 53. № 7. P. 2823.
19. *Kellö V., Hubac I. et al.* // Croatica Chemica Acta. 1984. V. 57. № 6. P. 1661.
20. *McLean A. D., Chandler G. S.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 10. P. 5639.
21. *Соломоник В. Г., Озерова В. М., Слизнев В. В., Погребная Т. П.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 2. С. 371.
22. *Reed A. E., Weinhold F. et al.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 10. P. 5687.
23. *Cade P. E., Huo W. M.* // Ibid. 1966. V. 45. № 3. P. 1063.
24. *Matos J. M. O., Roos B. O., Sadlej A. J. et al.* // Chem. Phys. 1988. V. 119. № 1. P. 71.
25. Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1981. 287 с.
26. *Соколов Н. Д.* // Теоретические проблемы химической физики. М.: Наука, 1982.
27. *Sokolov N. D., Savel'ev V. A.* // Chem. Phys. 1977. V. 22. № 3. P. 383.

Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова
Москва

Поступила в редакцию
4.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 543.422.25:541.8

© 1991 г.

Петров А. Н., Альпер Г. А.

ПРОЦЕССЫ АССОЦИАЦИИ В СИСТЕМЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИД — ХЛОРОФОРМ

Измерены химические сдвиги ^{1}H хлороформа в системе диметилформамид – хлороформ во всем интервале составов и в температурном интервале 238–318 К. Рассчитаны термодинамические параметры ассоциативных равновесий для моделей, включающих образование комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2 без учета и с учетом самоассоциации хлороформа. Статистическим и физико-химическим критериями адекватности моделей процессов ассоциации показано, что система описывается равновесиями с образованием комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2.

В последнее время возрос интерес к изучению так называемых «слабых» донорно-акцепторных взаимодействий в растворах. Ход химических процессов определяют не только сильные взаимодействия, связанные с большими изменениями энергии реагирующих частиц, но и взаимодействия слабые, влияющие на вероятность процесса и практически не меняющие энергетического спектра реакции. К растворам, где существенную роль играют достаточно слабые взаимодействия, относятся бинарные системы на основе диметилформамида (ДМФА). При изучении таких растворов в рамках теории ассоциативных равновесий [1] важно получить такую модель раствора, которая бы содержала все физические значимые ассоциативные равновесия.

В работе [2] при изучении системы ДМФА — хлороформ пришли к выводу, что происходит образование только комплексов состава 1 : 1, а самоассоциация ДМФА и хлороформа не регистрируется. В работе [3] нами было показано, что учет только процесса образования комплексов состава 1 : 1 в системе ДМФА — хлороформ не может объяснить экспериментальный факт наличия экстремума избыточной теплоемкости C_p^E при концентрации 0,65 мол. доли хлороформа. Следовательно, необходимо учитывать и другие процессы ассоциации и комплексообразования.

Опираясь на результаты недавно выполненных исследований современными спектральными, дифракционными и термодинамическими методами [4–6], можно утверждать, что в чистом ДМФА отсутствуют ассоциаты, образованные за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Таким образом, причину смещения экстремума зависимости $C_p^E = f(x)$ системы ДМФА — хлороформ в область, богатую хлороформом, нужно искать в неучтенных в работе [2] ассоциативных равновесий с участием хлороформа.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы было определение стехиометрии наиболее вероятных комплексов и ассоциатов в системе ДМФА — хлороформ и расчет термодинамических параметров процессов

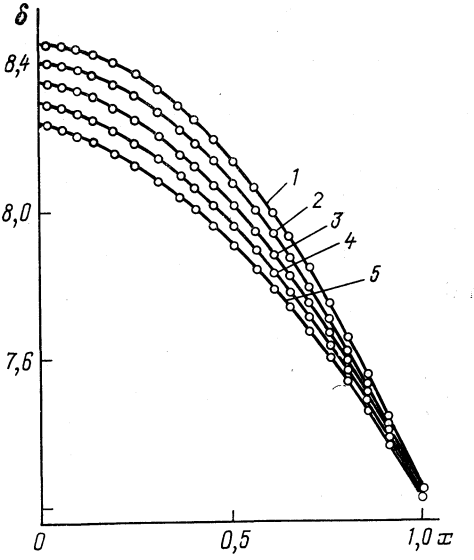


Рис. 1. Зависимости химического сдвига ^{1}H хлороформа от состава для системы ДМФА – хлороформ при 238 (*1*), 258 (*2*), 278 (*3*), 298 (*4*), 318 К (*5*)

ассоциации. Для решения этой задачи применен метод ЯМР-спектроскопии. Были измерены химические сдвиги ^{1}H хлороформа (δ) в интервале температур 238–318 К и во всем интервале составов. На рис. 1 показаны при различных температурах зависимости $\delta=f(x)$, где x – мольная доля хлороформа.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}H снимали на радиоспектрометре РЯ 2309 на частоте 90 Мгц. Химический сдвиг ^{1}H хлороформа измеряли относительно гексаметилдисилоксана, взятого в качестве внутреннего стандарта, с точностью 0,005. Точность термостатирования образца составляла 0,5 К.

«Инертность» гексаметилсилоксана по отношению к раствору ДМФА – хлороформ была принята из следующего факта. Экспериментально измеренные значения δ хлороформа в смесях с ДМФА в соотношении 1 : 9, 1 : 2, 1 : 1 относительно гексаметилсилоксана и практически «инертного» к среде циклогексана, взятых в качестве внутренних стандартов, показали равнозначность (в пределах погрешности эксперимента) обоих эталонов.

Растворители очищали по методикам, описанным в [7]. Растворы готовили весовым способом без контакта с атмосферой. Ампулы к спектрометру загружали в «сухом» боксе и закрывали герметичными крышками. Содержание воды в образцах контролировали методом Фишера, оно не превышало 0,01%.

Обсуждение результатов

Химический сдвиг мономеров хлороформа определяли экстраполяцией химического сдвига чистого хлороформа на температуру кипения. Константы равновесия и химические сдвиги ассоциатов определяли по нелинейному методу наименьших квадратов, минимизируя функционал

$$F=\sum_{k=1}^{N}(\delta_k-\delta_{k,T})^2, \qquad (1)$$

где δ_k – наблюдаемый химический сдвиг ^{1}H хлороформа в k-том эксперименте, $\delta_{k,T}$ – его теоретический аналог; N – число экспериментов.

Константы равновесия K (в шкале молярности) при 298 К, энтальпии образования ΔH (кДж/моль) комплексов хлороформа с ДМФА, относительный химический сдвиг комплекса $\Delta\delta$ при 298 К и R-фактор (%)

Модель	K	$\Delta\delta$	ΔH	R
Iа	0,35	1,29	9,8	0,14
Iб	0,05	0,99	10,8	
IIа	0,69	1,22	14,0	0,48
IIб	0,02	0,48	10,8	

По методике [8] нами была сделана оценка изменения величины δ хлороформа за счет изменения дисперсионного и поляризационного вкладов при изменении концентрации раствора ДМФА – хлороформ от 0,9 до 0,1 мольной доли хлороформа. Это изменение составляет 0,01–0,015. Учитывая, что при этом значение δ меняется на величину порядка 1,0, вкладом от изменения универсальных взаимодействий в δ можно пренебречь.

Теоретический аналог химического сдвига можно определить аддитивной функцией [9]

$$\delta_T = \frac{1}{c_0}\sum_i \delta_i c_i, \qquad (2)$$

где c_i – равновесная концентрация i-го компонента (химической формы); δ_i – его химический сдвиг; c_0 – аналитическая концентрация хлороформа в растворе.

Вместо стандартного итерационного метода Ньютона – Рафсона [10] минимизации (1) было использовано сингулярное разложение Якобиана [11], что позволило контролировать его численный ранг и при заданной погрешности измерений формировать такой набор параметров модели ассоциативных равновесий, который может быть определен из обрабатываемой зависимости $\delta=f(x)$.

Расчеты проводились на ЭВМ IBM/AT. Статистическим критерием согласия выбранной модели ассоциативных равновесий с экспериментом служит R-фактор Гамильтона [12], выраженный в процентах.

Как показывает моделирование, только образованием комплексов 1 : 1 хорошо описывается зависимостью $\delta=f(x)$ в области составов $0<x<0{,}3$ (при 298 К величина $R=0{,}08$, а для всей области составов $R=1{,}07$). Таким образом, необходимо учитывать либо димеризацию молекул хлороформа, либо образование комплексов состава 1 молекула ДМФА на 2 молекулы хлороформа. Результаты вычислений для этих моделей приведены в таблице:

$$\text{Х}+\text{Д}\rightleftarrows\text{ДХ} \quad \text{(модель Iа)},$$

$$2\text{Х}+\text{Д}\rightleftarrows\text{Д(Х)}_2 \quad \text{(модель Iб)},$$

$$\text{Х}+\text{Д}\rightleftarrows\text{ДХ} \quad \text{(модель IIа)},$$

$$\text{Х}+\text{Х}\rightleftarrows\text{ХХ} \quad \text{(модель IIб)},$$

Энтальпии образования ассоциатов определены по температурной зависимости констант равновесия обычным способом [12]. Химический сдвиг ^{1}Н хлороформа молекул, входящих в комплекс относительно химического сдвига мономерных молекул $\Delta\delta=\delta_{ком}-\delta_м$ незначительно увеличивается с понижением температуры для обеих моделей. Погрешность в

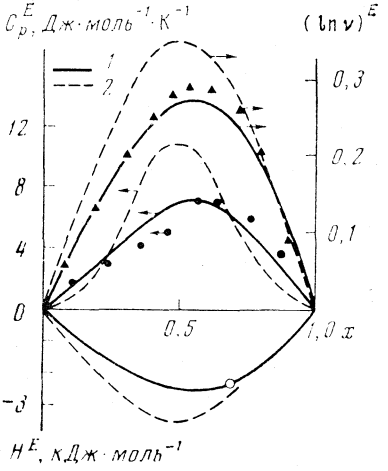


Рис. 2. Избыточные физико-химические свойства системы ДМФА – хлороформ, рассчитанные по моделям I (*1*) и II (*2*) и экспериментальные точки

определении констант равновесий оценивается в 10—15%, энтальпий — в 10%.

Попытки из зависимости $\delta=f(x)$ получить информацию о модели равновесия, включающей образование комплексов составов 1 : 1, 1 : 2 и образование димеров хлороформа, потерпели неудачу, так как при существующей погрешности измерений величины δ, сингулярное разложение показывает, что система алгебраических уравнений в этом случае переопределена, т. е. зависимость $\delta=f(x)$ может быть описана четырьмя независимыми параметрами, а все остальные будут линейной комбинацией первых четырех и не будут вносить «физический» вклад в измеряемое δ, а только «математический».

В итоге имеем две модели (см. таблицу), из которых необходимо выбрать ту, которая адекватно описывает изучаемую систему. Различие в R-факторах для моделей не настолько велико, чтобы на основе только статистического критерия адекватности отдать предпочтение одной модели (хотя модель I предпочтительнее). Обращает на себя внимание тот факт, что хотя концентрация димеров хлороформа в исследованной системе (модель II) сопоставима с концентрацией димеров в растворах хлороформ — циклогексан [13], численное значение ΔH образования димера по абсолютной величине в 3 раза превышает, полученное в работе [14].

Применим критерий адекватности модели ассоциативных равновесий, предложенный нами в [1]. Суть его сводится к следующему: предпочтение необходимо отдать той модели из термодинамических параметров, которой можно рассчитать различные физико-химические свойства раствора, наиболее близкие к экспериментально измеренным.

Для расчета избыточных физико-химических свойств системы ДМФА — хлороформ: энтальпии смешения H^E, теплоемкости C_p^E, логарифма кинетической вязкости $(\ln\nu)^E$ была применена модель атермического ассоциированного раствора [1], которая успешно применялась для расчета термодинамических свойств растворов хлороформа с триэтиламином, диэтиловым эфиром, ацетоном [15].

На рис. 2 изображены избыточные физико-химические свойства системы ДМФА — хлороформ. Экспериментальные значения H^E взяты из работы [16], C_p^E — [3], $(\ln\nu)^E$ — [17]. Таким образом, модель I более адекватно отражает процессы ассоциации, протекающие в системе ДМФА — хлороформ.

В заключение остановимся на механизме образования комплекса состава 1 : 2. Молекула ДМФА имеет три неподеленные пары электронов (одна на атоме азота и две на атоме кислорода) и является сильным электронодонором. Атом кислорода карбонильной группы ДМФА может образовать водородные связи с электроноакцепторными атомами соседних молекул [18, 19]. Менее вероятно вследствие стерических затруднений образование донорно-акцепторной связи через атом азота [20].

Список литературы

1. Растворы неэлектролитов в жидкостях/Под ред. Г. А. Крестова. М.: Наука, 1989. С. 5–102.
2. *Лукьянец В. М., Макитра Р. Г., Циканчук Я. М.* // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 2. С. 506.
3. Термодинамика растворов неэлектролитов/Под ред. Г. А. Крестова. Иваново: Изд. ИХНР АН СССР, 1989. С. 21–26.
4. *Shelley V. M., Talintyre A., Yarwood J., Buchner R.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1988. V. 85. P. 211.
5. *Radhai T., Iton S., Ohtaki H.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. V. 61. P. 3845.
6. *Ли Ен Зо, Зайченко Л. П., Абрамзон А. А. и др.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 2. С. 254.
7. *Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. С. 256.
8. *Луцкин А. Е., Прегидо В. Г., Дегтерева Л. И., Гордиенко В. Г.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 8. С. 1790.
9. *Щербакова Э. С., Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. И.* // Там же. 1978. Т. 47. № 11. С. 2134.
10. *Джонсон К.* Численные методы в химии. М.: Мир, 1983. С. 504.
11. *Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. С. 290.
12. *Хартли Ф., Бергес К., Олкок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. С. 360.
13. *Wiley G. R., Miller S. I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 10. P. 3287.
14. *Погорелый В. К., Дивнич Т. Ф.* // Журн. орг. химии. 1975. Т. 11. № 10. С. 2007.
15. *Marsh K., Kohler F.* // Mol. Liquids. 1985. V. 30. P. 13.
16. *Цветков В. Г., Козыкин Б. И., Цветкова Л. Я.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 10. С. 2152.
17. *Петров А. Н., Альпер Г. А., Крестов Г. А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 844.
18. Термодинамика и строение растворов/Под ред. Г. А. Крестова. Иваново: Изд. ИХТИ АН СССР, 1978. С. 85–90.
19. Физика и физикохимия жидкостей/Под ред. М. И. Шахпаронова. М.: Изд-во МГУ, 1980. С. 75–104.
20. *Assarsoon P., Eirich F. R.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 8. P. 2710.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
11.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 535.34+539.194.+543.424+547.333.3

© 1991 г.

Сербиновская Л. В., Ким С. М., Мулдагалиев Х. Х., Агашкин О. В.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ТРИМЕТИЛАМИНА С УЧЕТОМ КОНФОРМАЦИОННЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ

На основании экспериментальных и рассчитанных колебательных спектров изотопомеров триметиламина (ТМА): $N(CH_3)_3$, $^{15}N(CH_3)_3$, $N(CH_3)_2CD_3$, $N(CH_3)_2CDH_2$, $N(CH_3)(CD_3)_2$, $N(CD_3)_3$, $^{15}N(CD_3)_3$ проведен отбор фундаментальных частот и сформировано новое силовое поле, учитывающее асимметрию метильных групп. Качество поля проверено по изотопомеру ТМА, который содержит один атом дейтерия и представляет собой равновесную смесь ротамеров. Показано, что расчет с таким силовым полем удовлетворительно описывает колебательные спектры обоих ротамеров.

Гейли [1], а затем Делепиано и Зерби [2] предложили принятую в настоящее время интерпретацию колебательного спектра триметиламина (ТМА), основанную на предположении о равноценности всех связей CH в метильной группе. Однако известно [3, 4], что метильные группы и геометрически, и динамически асимметричны. В предлагаемой работе дана новая интерпретация, учитывающая эту асимметрию.

Экспериментальная часть

Изотопные аналоги ТМА получены метилированием NH_4Cl, $^{15}NH_4Cl$, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$ муравьиной кислотой и *n*-формальдегидом соответствующего изотопного состава [5, 6]. Изотопный состав и чистота исследуемых образцов контролировались по масс-спектрам и спектрам ЯМР. ИК-спектры поглощения газообразных продуктов и тонких пленок при 80 К записаны на спектрофотометре «Specord M 80», а спектры комбинационного рассеяния (КР) жидких фаз на «Ramanor HG 2S» ($\lambda_{возб}$ = =514,5 нм). Методика эксперимента и колебательные спектры всех изотопомеров опубликованы ранее [7, 8]. Колебательный расчет проводился по валентно-силовой схеме с общим для всех изотопомеров силовым полем и стандартной геометрией по программам [9].

Обсуждение результатов

Формирование набора фундаментальных частот. В табл. 1 представлены наборы частот экспериментально наблюдаемых переходов для $N(CH_3)_3$ и $N(CD_3)_3$, проведена их классификация по симметрии на основании поляризации линий КР, даны некоторые свойства наблюдаемых полос: влияние замещения ^{14}N на ^{15}N в газовой фазе, изменение частоты

Таблицаа 1

Сведения об экспериментальном наборе фундаментальных частот ТМА и их вычисленных эквивалентах ($см^{-1}$)

№	$N(CH_3)_3$							$N(CD_3)_3$						
	$\nu^э$	контур	Δν $^{14}N—^{15}N$	Δν г—ж	Δν Н-связь	$\nu^р$	U, %	$\nu^э$	контур	Δν $^{14}N—^{15}N$	Δν г—ж	Δν Н-связь	$\nu^р$	U, %
1	2978 ж, КР		0	+6		2956	99CH	2238		0			2244	97CD
2	2917 ж, КР		0			2870	75CH, 25CH[a]	2185		0			2165	54CD, 44CD[a]
3	2770 ж, КР					2768	75CH[a], 25CH						2030	53CD[a], 43CD
4	1473 ж, КР		0			1482	57HCH, 30NCH	1067		0	+5	0	1049	50DCD[a], 36NCD
5	1460 г, ИК	B	0			1434	66HCH[a], 13HCH	1058		0	+5	0	1029	84DCD, 5CNC
6	1444 ж, КР		0			1396	59HCH[a], 20NCH						1099	47NCD, 35DCD
7	1275 г, ИК	B	+15	+5	+63	1262	55CN, 19NCH	1222	B	+20	+13		1221	73CN, 11NCD
8	1102 пл, ИК		0		+70	1123	62NCH[a], 23NCH	875		0			872	53NCD[a], 35NCD
9	1043 г, ИК	B	+4	+5	+31	1029	53NCH, 42CN	835		0			828	57NCD, 19NCD[a]
10	425 ж, КР		0			424	83CNC, 11NCH	355		0			354	76CNC, 17NCD
11	269 ж, КР		0			278	96CH_3	202		0			202	97CD_3
12	2947 ж, КР		0			2925	88CH, 11CH[a]	2182	A/C		+25		2208	68CD, 29D[a]
13	2799 * г, ИК	A/C	0		−10	2775	89CH[a], 10CH	2032	A/C		−51		2038	70CD[a], 27CD
14	...					1476	46HCH[a], 38NCH[a]	1144		2			1142	32NCD[a], 19NCD
15	1468 ж, КР		0		−5	1429	73HCH, 17NCH	1100		0			1054	62DCD, 31DCD[a]
16	1185 г, ИК	A/C	+5	−13	+120	1178	40NCH, 32NCH[a]	1013	A/C	+10	−12	**+154**	1025	32NCD, 25NCD[a]
17	830 г, ИК	A/C	+4	−4	+14	829	99CN	744	A/C	+2	−5	+18	741	89CN, 6NCD
18	375 ж, ИК		+6			379	49CNC, 19NCH	320		+5			311	44NC, 22NCD

Примечание. Полосы 13 и 15—18 в спектрах $N(CH_3)_3$ и 12—18 в спектрах $N(CD_3)_3$ поляризованы, остальные — деполяризованы; U — распределение потенциальной энергии; звездочкой отмечено среднее арифметическое из частот компонент ферми-резонанса.

при переходе от газа к жидкости и смещение полосы КР от чистой жидкости к водному раствору. Совершенно новой в этом наборе является полоса с частотой 1144 $см^{-1}$, обнаруженная в спектре КР жидкого ТМА-D_9. Она поляризована и на этом основании отнесена к ν_{15} симметрии A_1.

Формирование силового поля. В основе взятого нами силового поля лежит набор силовых постоянных, близкий к используемому Делепиано и Зерби [2]. Сведения о геометрической и динамической асимметрии метильных групп нашли отражение в различии силовых постоянных для валентных колебаний СН-связей, параллельных оси симметрии ТМА ($K_{CH^a}=K_4=7{,}121$) и непараллельных ей ($K_{CH}=K_7=7{,}661$). Неэквивалент-

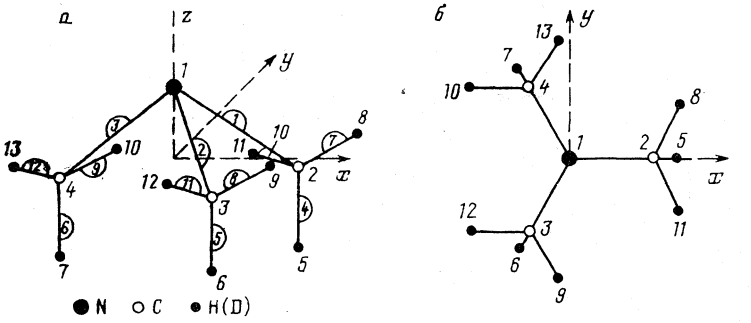


Рис. 1. Молекула триметиламина в двух проекциях (*а*, *б*) с нумерацией атомов и обозначением естественных координат

ность силовых постоянных деформационных колебаний HCH и NCH, содержащих и несодержащих атом H в *транс*-положении относительно *n*-пары, впервые установлена в [10], где методом Пулаи рассчитан неэмпирический колебательный спектр диметиламина. Оказалось, что $K_{NCH^a}>K_{NCH}$ и $K_{HCH}>K_{HCH^a}$. Эти результаты учтены в проведенных нами расчетах.

Молекула ТМА в двух проекциях с нумерацией атомов и обозначением естественных координат изображена на рис. 1. Абсолютные величины силовых постоянных ТМА получены в результате оптимизации при решении прямой и обратной спектральных задач по высокосимметричным ТМА: $N(CH_3)_3$, $^{15}N(CH_3)_3$, $N(CD_3)_3$, $^{15}N(CD_3)_3$. Валентно-силовое поле описывается следующими 29 силовыми постоянными ($\times 10^6$ $см^{-2}$): $K_{CN}=K_1=8{,}906$; $K_{CH^a}=K_4=7{,}121$; $K_{CH}=K_7=7{,}661$; $K_{CNC}=2{,}04$; $K_{NCH^a}=1{,}122$; $K_{NCH}=1{,}047$; $K_{HCH}=0{,}734$; $K_{HCH^a}=0{,}685$; $K_{CH_3(крут.)}=0{,}032$; $H_{CN}=H_{1,2}=-0{,}065$; $H_{CH}=H_{7,10}=H_{4,7}=0{,}05$; $H_{CH/CN}=0{,}014$; $H_{CH\ \text{и}\ CH}=H_{7,8}=0{,}109$; $A_{CN/CNC}=A_{1/1,2}=1{,}315$; $A_{CN/NCH}=A_{1/1,4(1,7)}=0{,}7$; $b_{CN/NCH}=b_{1/2,5}=b_{1/2,8}=-0{,}02$; $b_{CN/HCH}=b_{1/7,10(4,7)}=-0{,}014$; $b_{CH^a/CNC}=b_{4/1,2}=-0{,}075$; $b_{CH/CNC}=b_{7/1,2}=-0{,}054$; $l_{NCH}=l_{1,4/1,7}=l_{1,7/1,10}=0{,}019$; $l_{CNC}=l_{1,2/1,3}=0{,}273$; $l_{NCH/HCH}=-0{,}003$; $m^{транс}_{CNC/NCH}=m_{1,2/1,7}=0{,}315$; $n^{гош}_{CNC/NCH}=n_{1,2/1,4}=0{,}015$; $n^{цис}_{CNC/NCH}=n_{1,2/1,10}=0{,}238$; $0_{NCH^a/NCH^a}=0_{1,4/2,5}=0{,}021$; $0^{гош}_{NCH^a/NCH^a}=0_{1,4/2,8}=0{,}063$; $0^{цис}_{NCH/NCH}=0_{1,7/2,4}=-0{,}137$; $0^{транс}_{NCH/NCH}=0_{1,7/2,8}=-0{,}047$.

Вычисленные собственные частоты и формы колебаний для $N(CH_3)_3$ и $N(CD_3)_3$ приведены в табл. 1.

Поскольку расчет частот и форм колебаний основан на эмпирическом материале и теории гармонических колебаний, то необходим критерий

Таблица 2

Соответствие рассчитанных ($\nu^{р}$) и наблюдаемых ($\nu_{ик}^{э}$) колебательных спектров $N(CH_3)_2CD_3$ (I) и $N(CH_3)(CD_3)_2$ (II) и распределение потенциальной энергии (U)

№	$\nu_{ик}^{э}$, см$^{-1}$	$\nu^{р}$, см$^{-1}$	U, %	$\nu_{ик}^{э}$, см$^{-1}$	$\nu^{р}$, см$^{-1}$	U, %
			I			II
1	2954	2953	99CH	2230	2239	97CD
2	2822	2908	85CH, 14CH[a]	2842	2890	81CH, 18CH[a]
3	2773	2773	86CH[a], 13CH	2770	2770	82CH[a], 18CH
4	2184	2177	59CD, 38CD[a]	2182	2190	64CD, 33CD
5	2040	2031	59D[a], 37CD	2037	2035	65CD[a], 32CD
6	1461	1458	51HCH[a], 31NCH[a]	1450	1432	42HCH[a], 28NCH[a], 26NCH
7	1461	1448	58HCH, 19HCH[a], 19NCH	1426	1458	71HCH, 16NCH, 10HCH[a]
8	1438	1417	58HCH[a], 16NCH, 15HCH	1058	1053	81DCD[a], 4CNC
9	1253	1259	52CN, 22NCH, 11CNC	1224	1230	73CN, 10NCH, 8CNC
10	1167	1188	36NCH[a], 32NCH, 7CN	1144	1183	41NCH[a], 24NCH, 10HCH
11	1120	1112	40NCH, 22CN, 13NCH[a]	1117	1093	35NCH, 21CN, 16NCH
12	1057	1052	52DCD[a], 36DCD, 6NCD	1060	1053	59DCD, 31DCD[a], 8NCD[a]
13	1012	996	53NCD, 37CN, 7DCD[a]	883	857	67NCD, 20CD, 8CNC
14	889	914	65NCD[a], 16NCD, 7CNC	954	967	50NCD[a], 21NCD, 10CNC
15	795	795	93CN, 4NCH	765	764	87CN, 8NCH
16	425 *	420	**82CNC, 11NCH**	364 *	361	74CNC, 18NCH
17	353 *	352	46CNC, 20NCH, 13NCH[a]	332 *	329	46CNC, 21NCH, 14NCH[a]
18	267 *	275	94CH_3 крут.	200 *	209	CD_3 крут.
19	2954	2910	99CH	2979	2732	99CH
20	2822	2871	75CH, 25CH[a]	2242	2190	97CD
21	2773	2768	75CH[a], 25CH	2182	2165	54CD, 43CD[a]
22	2238	2219	97CD	2037	2027	53CD[a], 43CD
23	1460	1477	65HCH, 27NCH	1058	1051	48DCD, 37DCD[a], 6NCD[a]
24	1460	1428	72HCH[a], 12NCH, 6HCH	1460	1424	83HCH[a], 13NCH
25	1438	1403	60HCH[a], 21NCH, 16CH[a]	1060	1037	81DCD[a], 12NCD
26	1238	1244	66CN, 14NCH, 8CNC	1262	1245	58CN, 20NCH, 10CNC
27	1120	1123	59NCH[a], 22NCH	1117	1123	43NCH, 20HCH, 16CN
28	1057	1057	60NCH, 22HCH[a], 13CN		823	78NCD, 8NCD[a], 6CN
29	1057	1021	73DCD, 16NCD, 5CN	999	985	53NCD, 27DCD[a], 15CN
30	860	849	81NCD, 9CN, 7CNC	864	868	63NCD[a], 25NCD, 4CNC
31	385 *	382	78CNC, 16NCH	393	394	79CNC, 13NCH
32	267 *	273	99CH_3 крут.	273	273	96CH_3 крут.
33	200 *	202	99CD_3 крут.	197	197	99CD_3 крут.

* В спектрах КР.

выбора из многообразия решений единственного. Обычно в задачах такого типа исходят из того, что система изотопомеров, какой бы большой она не была, соответствует единственному силовому полю. Это обстоятельство позволяет оценить качество взятого силового поля по тому, в какой степени частоты, вычисленные с данным силовым полем, описывают реальные спектры других изотопомеров. В частности, расчет $N(CH_3)_3CD_3$ и $N(CD_3)_2CH_3$ (табл. 2) ведет к хорошему описанию наблюдаемых частот. По величине максимального отклонения результат, полученный с приведенным силовым полем, не хуже, чем в [2]. Так как в расчете не учитывается ангармонизм колебаний, то нет смысла продолжать оптимизацию силового поля по величине максимального отклонения наблюдаемых частот от вычисленных. Более жестким критерием будет описание с данным силовым полем *a*- и *e*-ротамеров изотопомера $N(CH_3)_2CDH_2$, отличающихся положением изолированной CD-связи: *a* — параллельно главной

Таблица 3

Соответствие рассчитанных (ν^p) и наблюдаемых ($\nu^э$) колебательных спектров *a*- и *e*-ротамеров изотопомера $N(CH_3)_2CDH_2$ и распределение потенциальной энергии (U)

№	$\nu^э$, $см^{-1}$	ν^p, $см^{-1}$	U, %	$\nu^э$, $см^{-1}$	ν^p, $см^{-1}$	U, %
			a			*e*
1	2961	2954	99CH		2954	99CH
2	2961	2953	99CH		2938	95CH, 5CH^a
3	2961	2923	90CH, 9CH^a		2909	91CH, 8CH^a
4	2822	2886	99CH		2879	89CH, 10CH^a
5	2822	2870	75CH, 25CH^a		2871	75CH, 25CH^a
6	2822	2856	91CH, 8CH^a		2786	91CH^a, 8CH
7	2775	2772	83CH^a, 16CH		2773	85CH^a, 14CH
8	2775	2768	75CH^a, 25CH		2768	75CH^a, 25CH
9	2073	2088	96CD^a, 4CD	2176	2168	96CD
10	1473	1489	43HCH, 29NCH, 26HCH^a		1492	44HCH^a, 25NCH^a, 15NCH
11	1473	1484	56HCH, 27NCH, 14HCH^a		1483	37HCH, 28HCH^a, 23NCH
12	1470	1478	54HCH^a, 28NCH, 10NCH		1469	58HCH^a, 19HCH, 19NCH
13	1470	1456	72HCH^a, 13HCH, 7NCH		1456	71HCH^a, 14HCH, 7NCH
14	1444	1441	55HCH^a, 25HCH, 13NCH		1449	42HCH^a, 40HCH, 7NCH
15	1444	1430	58HCH^a, 25NCH, 15NCH		1434	52HCH^a, 21NCH, 15HCH
16	1444	1428	67HCH, 21NCH		1419	51HCH^a, 24NCH, 15NCH^a
17	1302	1326	53HCD^a, 31NCH, 7HCH	1318	1329	32HCD, 24NCD, 24HCH
18	1302	1313	31NCH, 30HCD, 28CN	1306	1300	35HCD^a, 25NCH^a, 14HCD
19	1275	1262	55CN, 22NCH, 10CNC		1262	55CN, 23NCH, 10CNC
20	1227	1222	40CN, 38HCD^a, 10NCH		1239	55CN, 14NCD, 11HCD
21	1165	1172	38CH^a, 37NCH, 10CNC		1168	37NCH, 33NCH^a, 10CNC
22	1102	1123	63NCH^a, 23NCH, 9HCH		1123	62NCH^a, 22NCN, 9HCH
23	1054	1055	79NCH, 12HCD^a, 7CN		1077	37NCH^a, 25NCH, 15HCD
24	1054	1041	51NCH, 33CN, 11NCD^a		1052	72NCH, 19CN, 5HCH^a
25	1054	1019	52NCH, 32CN, 10HCD		1029	53NCH, 43CN
26	922	935	67NCD, 11NCH, 10CN	913	913	61NCD, 31CN
27	822	821	96CN, 3NCD^a	805	807	87CN, 10NCD
28	430	422	81CNC, 12NCH		424	83CNC, 11NCH
29	430	420	81CNC, 11NCH		406	80CNC, 14NCN
30	375	363	48CNC, 20NCH, 13NCD^a		372	48CNC, 20NCH, 11NCH^a
31	275	277	98CH_3 (крут.)		277	96CH_3 (крут.)
32	275	274	95CH_3 (крут.)		273	98CH_3 (крут.)
33		240	95CH_3 (крут.)		243	98CH_3 (крут.)

Примечание. Для *e*-ротамера указаны только отличающиеся частоты.

оси симметрии, *e* — вне плоскости симметрии. Эти ротамеры близки по полной энергии, но отличаются энтропией вследствие разных статистических весов (1 для *a* и 2 для *e*). В реальном колебательном спектре они должны быть представлены в отношении 1 : 2. Если характер и величина асимметрии силового поля метильной группы учтены правильно, то сумма рассчитанных для ротамеров *a* и *e* спектров должна, хотя бы качественно, воспроизвести реальный колебательный спектр конформационной смеси.

Сравним наблюдаемый ИК-спектр газовой фазы $N(CH_3)_2CDH_2$ (рис. 2) с рассчитанными для его *a*- и *e*-ротамеров (табл. 3) по диапазонам. Низкие частоты (до 500 $см^{-1}$) обычно консервативны в стереохимическом отношении, поэтому учет асимметрии метильных групп путем дифференциации соответствующих силовых постоянных не повлиял существенно на эту часть спектра. Далее следует выделить область симметричных ва-

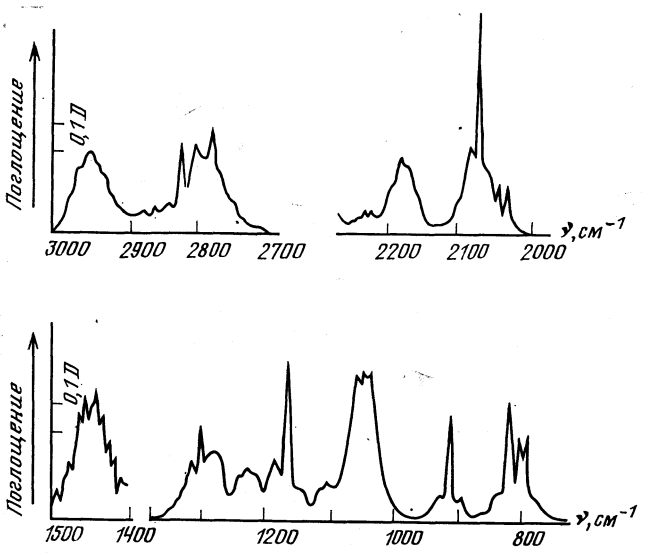


Рис. 2. ИК-спектр поглощения газовой фазы $N(CH_3)_2CDH_2$

лентных колебаний C—N (860—740 $см^{-1}$). Координаты дейтерия практически не участвуют в распределении потенциальной энергии этой моды. Наблюдаемое различие рассчитанных частот для *а*- и *е*-форм имеет кинематическую природу. Именно потому оно описывается одинаково хорошо и в предположении упомянутой выше асимметри силового поля, и без нее.

Рассчитанная разность для *а*- и *е*-форм в области 900—1000 $см^{-1}$, где проявляются деформационные колебания NCD, в реальных спектрах находит отражение в разных частотах переходов, наблюдаемых в КР- (922, 915 $см^{-1}$) и ИК-спектрах (913 $см^{-1}$). Она, по-видимому, имеет почти целиком динамический характер, так как обнаруживается только при учете специфики этих деформационных констант. Сложный характер спектра в диапазоне 1000—1100 $см^{-1}$ можно объяснить тем, что в него попадают несколько низкохарактеристических деформационных колебаний (см. табл. 3). При этом, как следует из расчета, коротковолновый конец (1077 $см^{-1}$) обусловлен преимущественно *е*-ротамером. В интервале 1100—1200 $см^{-1}$ ротамеры имеют практически совпадающие колебательные спектры. Область асимметричных валентных колебаний C—N (1200—1300 $см^{-1}$) характерна тем, что ее длинноволновая часть принадлежит *а*-ротамеру. Колебания δ_{DCH} для монодейтерированного ТМА лежат в относительно узком диапазоне частот 1300—1330 $см^{-1}$, причем длинноволновая компонента (1300 $см^{-1}$) принадлежит *е*-ротамеру, что обусловлено динамической неравноценностью соответствующих колебаний. Область ножничных колебаний HCH (1400—1500 $см^{-1}$) слишком сложна для анализа. Расчет валентных колебаний CD с учетом пространственной структуры силового поля дает $\nu_{CD}{}^{e} > \nu_{CD}{}^{a}$, что согласуется с экспериментом. Тонкая структура, наблюдаемая в реальном спектре, обусловлена ферми-резонансом.

Изменение положения меченного по массе атома, даже при неизменном силовом поле, приводит к появлению динамически и кинематически неравноценных ротамеров. В процессе совершенствования силового поля

конформационно-лабильной молекулы совершенно определенно необходим этап исследования колебательного спектра конформационной смеси ротамеров, соответствующих единственному изотопомеру.

Список литературы

1. *Gayles J. N.* // Spectrochem. Acta. 1967. V. 23A. P. 1521.
2. *Dellepiano G., Zerbi G.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 18. P. 3573.
3. *Bohlman F.* // Chem. Ber. 1958. B. 91. S. 2157.
4. *McKean D. C.* // Spectrochem. Acta. 1973. V. 29A. P. 1559.
5. *Голодников Г. В.* Практические работы по органическому синтезу. Л.: ЛГУ, 1966. С. 180.
6. Препаративная органическая химия/Под общ. ред. Н. С. Вульфсона. М.: Госхимиздат, 1964. С. 418.
7. *Сербиновская Л. В., Ким С. М., Агашкин О. В.* Колебательные спектры триметиламина и его изотопных аналогов. М., 1987. 24 с.– Деп. в ВИНИТИ 01.10.87, № 7079-В.
8. *Сербиновская Л. В., Ким С. М., Агашкин О. В.* Колебательные спектры изотопомеров триметиламина со смешанным изотопным составом. М., 1988. 38 с.– Деп. в ВИНИТИ 30.11.88, № 8449-В.
9. *Дементьев В. А., Мишенина К. А., Шатохин С. А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 31. С. 1065.
10. *Игнатьев И. С., Муллагалиев Х. Х., Пестерев В. И.* // Динамические свойства молекул и конденсированных систем. Л.: Наука, 1988. С. 8.

Академия наук КазССР
Институт химических наук
Алма-Ата

Поступила в редакцию
28.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 547.787.3+535.34.343.32+539.192

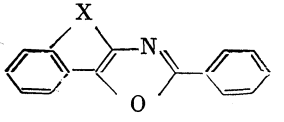
© 1991 г.

Сухоруков А. А., Пономарев О. А., Брусильцев Ю. Н., Митина В. Г.

СТРУКТУРНО-ОРБИТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ 2,5-ДИФЕНИЛОКСАЗОЛА И ЕГО АНАЛОГОВ

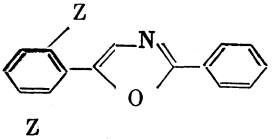
В рамках одноэлектронной модели МО ЛКАО рассмотрены энергия, симметрия и характер локализации участвующих в формировании электронных спектров поглощения заполненных и свободных орбиталей 2,5-дифенилоксазола и его аналогов – оксазоло[4,5c]бензопирано-4(4H)-она и оксазоло[4,5c]хинолино-4(5H)-она. С учетом ограничений, накладываемых методом конфигурационного взаимодействия на одноэлектронный подход, проведен структурно-химический анализ природы одноэлектронных возбуждений в спектрах указанных молекул и соответствующих модельных систем.

Как известно, выявление хромофорных фрагментов в «базисной» молекуле и описание генезиса полос в электронных спектрах поглощения (ЭСП) ее производных часто удается решить методом сравнительной спектроскопии, т. е. путем анализа наблюдаемых ЭСП специального набора модельных соединений [1]. Такой подход в полной мере трудно применить для соединений типа

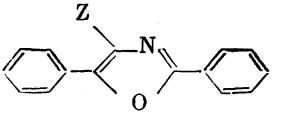


X=—O—CO— (I), —NH—CO— (II)

ввиду отсутствия необходимого набора экспериментальных данных, например о спектрах молекул с X=—O—, —NH— или —CO—.
Модели другого типа – соответствующие производные 2,5-дифенилоксазола (PPO), имеющие заместители в *орто*-положении 5-фенильного кольца или положении 4 оксазольного цикла



Z=—O—CHO (Ia), —NH—CHO (IIa), —OH (Ib), NH_2 (IIb)



Z=—COOH (Ic), $COONH_2$ (IIc), —CHO (III)

в отличие от I и II заведомо непланарны. Поэтому для выяснения особенностей изменения природы электронных переходов при структурных преобразованиях PPO в соединения I, II нами [2] проведен квантово-хи-

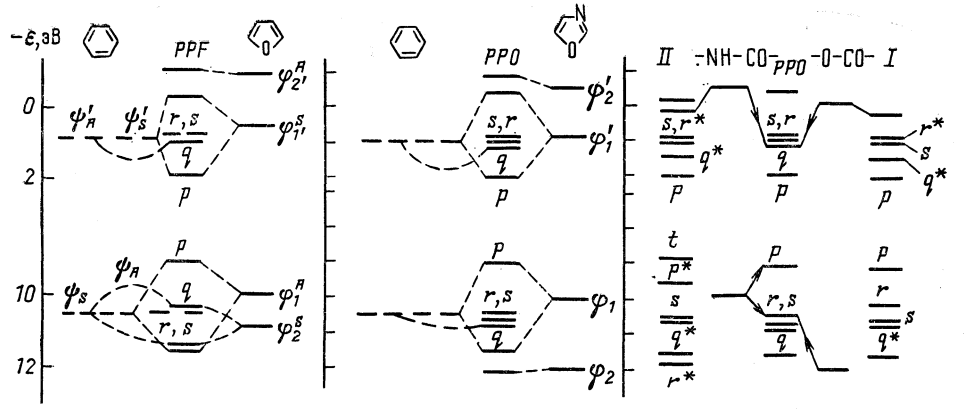
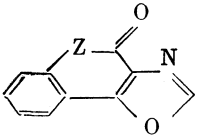


Рис. 1. Энергии заполненных и свободных π-орбиталей соединений PPF, PPO, I и II и их фрагментов. Возмущающее влияние МО фрагментов —NH—CO— и —O—CO— на π-уровни PPO показано стрелками. Тип локализации МО обозначен буквами p, q, r и s в соответствии с рис. 2, 3 и табл. 1, t – новая орбиталь заместителя. Звездочка у символа p, q, r, s означает, что локализация таких МО для I и II существенно иная, чем для орбиталей PPF и PPO

мический расчет в полуэмпирическом π-электронном приближении с использованием индексов локализации возбуждения и чисел переноса заряда [3]. Правомерность π-электронного приближения для расчета соединений I, II и соответствующих модельных систем



Z=—O— (Id), —NH— (IId)

обоснована результатом сопоставления вычисленных в π-электронном приближении характеристик длинноволнового перехода в спектре базисной для них молекуле PPO: величин $E(S_0-S_1)=32\,700$ см$^{-1}$, $f=1{,}18$ с экспериментально наблюдаемыми значениями ($E(S_0\rightarrow S_1)=33\,000$ см$^{-1}$, $f=1{,}28$ [2]. В расчетах использованы стандартные параметры π-электронного приближения, а длины связей и углы между ними в молекулах I и II задавались на основании полученных в нашей лаборатории данных рентгеноструктурного анализа.

Следует отметить, что количественные характеристики перераспределения электронной плотности при возбуждениях $\psi_0\rightarrow\psi_k$, вычисленные для ЭСП I, II, а также модельных π-систем $a-d$ не позволили объяснить в структурных терминах (природа атомов, последовательность их соединения и т. д.) зависимость между химическим строением представленных молекул и их ЭСП. В данной работе эта задача изучена в рамках одноэлектронной модели МО ЛКАО путем рассмотрения энергии, симметрии, характера локализации нескольких существенных для формирования спектров заполненных (φ_i) и свободных (φ_j) орбиталей (ЗМО и СМО соответственно) с последующим структурно-химическим анализом природы одноэлектронных возбуждений $\varphi_i\rightarrow\varphi_j$. При этом учитывались ограничения, накладываемые методом конфигурационного взаимодействия на одноэлектронный подход.

Для выяснения генезиса орбиталей исследуемых систем, т. е. установления соответствия между МО сложной молекулы и орбиталями ее

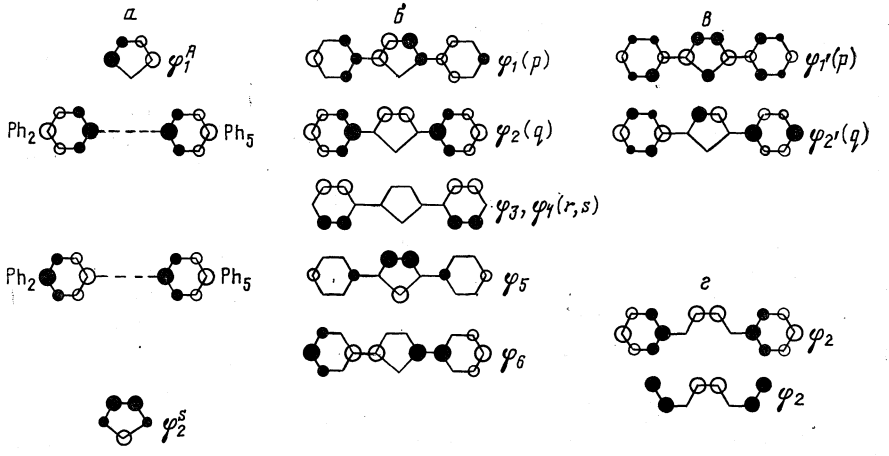


Рис. 2. Генезис заполненных (*б*) и свободных (*в*) орбиталей 2,5-дифенилфурана из бензольных и фурановых МО (*а*); *г* – ЭМО модельных систем 1,4-дифенилбутадиена-1,3 и октатетраена; *p*, *q*, *r*, *s* – обозначение типов локализации орбиталей. Площадь кружка пропорциональна вкладу АО ($C_{i\mu}^2$) в МО, знак $C_{i\mu}$, $\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(Ph_2)+\varphi_2(Ph_5)]$,

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(Ph_2)-\psi_1(Ph_5)], \qquad S \text{ и } A \text{ – тип симметрии МО}$$

фрагментов, рассмотрим молекулу 2,5-дифенилфурана (PPF), являющуюся симметричным π-аналогом PPO. Со структурно-химической точки зрения естественно выделить в молекуле PPF три π-фрагмента: бензольные кольца Ph_2, Ph_5 и фурановый цикл. Как видно из данных рис. 1, верхние заполненные и нижние свободные орбитали бензола и фурана близки по энергии, что является одним из условий взаимодействия МО фуранового, Ph_2 и Ph_5-фрагментов. Другое условие — большие орбитальные коэффициенты $C_{i\mu}$, C_{in} на атомах μ и *n*, участвующих в образовании межфрагментной связи фуран — бензол. И, наконец, третье, самое строгое — это одинаковая симметрия взаимодействующих МО фрагментов.

Для правильного описания взаимодействия МО фурана и бензола необходимо предварительно построить из каждой пары орбиталей бензола их симметричную и антисимметричную комбинацию (ψ_S и ψ_A соответственно). На рис. 2 такое преобразование показано для двух заполненных бензольных МО «*пара*-типа» симметрии e_{1u} (локализованных преимущественно на атомах 1 и 4 бензольного кольца). Выбор среди возможной пары орбиталей бензола именно МО *пара*-типа, казалось бы, является произвольным. Однако если учесть слабое возмущение, возникающее при линейном сближении бензольных фрагментов, то вырождение в первом приближении снимается и проявляются две псевдовырожденные МО «*пара*-» и «*орто-мета*-» типа. Эти орбитали в дальнейшем используются в нашем подходе. При сопоставлении данных рис. 1 и 2 становится ясным, каким образом взаимодействуют МО фурана φ_1^A и φ_2^S ($\varphi_1'^S$ и $\varphi_2'^A$) с соответствующей комбинацией бензольных МО типа ψ_S и ψ_A (ψ_S' и ψ_A').

С учетом приведенного достаточно просто предсказать «судьбу» двух заполненных (двух свободных) орбиталей, принадлежащих фрагментам

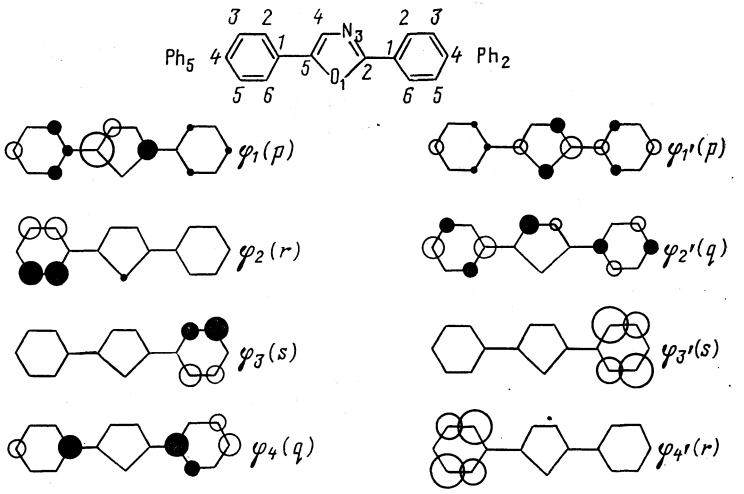


Рис. 3. Локализация заполненных (φ_i) и свободных ($\varphi_{j'}$) орбиталей PPO; *p*, *q*, *r*, *s* — обозначение типов локализации МО по аналогии с PPF (см. рис. 2). Энергии МО см. рис. 1

Ph_2, Ph_5 и локализованных только на атомах 2, 3, 5, 6 (C_1=C_4=0), а потому не взаимодействующих с $\varphi_i(\varphi_{j'})$ фурана. Такие «*орто-мета*» бензольные МО симметрии $e_{1u}(e_{2u})$, имеющие энергию $\varepsilon_2(Ph_2)=\varepsilon_2(Ph_5)=-10{,}5$ эВ; $\varepsilon_{2'}(Ph_2)=\varepsilon_{2'}(Ph_5)=-0{,}9$ эВ, можно «перенести» в систему орбиталей PPF с почти такой же энергией и неизменной локализацией, учитывая, конечно, симметричное распределение орбитальных коэффициентов по обоим кольцам (см. рис. 1 и 2). Отметим, что принятый подход к формированию МО является приближенным, так как не учитывает взаимного возмущения всего набора π-орбиталей бензола и фурана.

Из четырех заполненных МО, являющихся либо синфазной (по чередованию знаков орбитальных коэффициентов), либо антифазной комбинацией ψ_S, ψ_A бензола, верхней и предверхней МО фурана, в дальнейшем будут рассмотрены только две орбитали PPF $\varphi_1{}^A$ и $\varphi_2{}^S$ (см. рис. 1, 2). Для последующего компактного описания в таблицах и на рисунках МО φ_1 и φ_2 (PPF) обозначены произвольно символами *p* и *q*, а более низкие по энергии локально-бензольные МО PPF φ_3 и φ_4 — символами *r* и *s*.

Особенность локализации МО PPF $\varphi_1{}^A$ *p*-типа состоит в большом вкладе фуранового цикла (точнее, атомных орбиталей *s-цис*-диеновой π-системы): $l^1_{C_2,\ldots,C_5}=60\%$ (здесь $l_{C_\mu}{}^i$ — локализация орбитали *i* на атомах углерода C_μPPF). Эцот факт не противоречит идее генезиса орбиталей PPF из бензольных и фурановых МО (рис. 1). Орбиталь PPF $\varphi_2{}^S$ *q*-типа имеет малый вклад орбитальных коэффициентов при АО C_2 и C_5 фурана. Прямым следствием этого является близость энергий МО φ_2 PPF и ВЗМО бензола. Такая локализация орбитали φ_2 явным образом не следует из принятой нами «бензольно-фурановой» фрагментации PPF. Так, цепочечная π-система 1,4-дифенилбутадиена-1,3 имеет МО такую же, как φ_2 *q*-типа (рис. 2). Возможно, что для более полного понимания характера локализации орбиталей PPF следует проанализировать МО полиеновых цепочек как модельных фрагментов PPF. Так, предверхняя ЗМО октатетраена имеет малые орбитальные коэффициенты именно при АО атомов 3

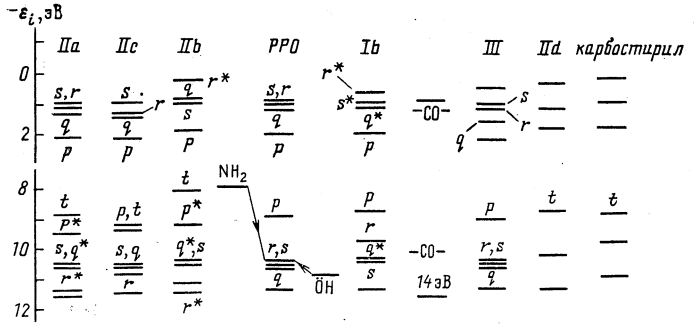


Рис. 4. Энергии орбиталей PPO, модельных систем Ib, IIa, IIb, IIc, IId, III и карбостирила. Возмущающее влияние АО заместителей –OH, $-NH_2$ на π-орбитали PPO показано стрелками. Обозначение МО *p*, *q*, *r*, *s* см. рис. 2

и 6 (рис. 2). Этот принципиально иной структурный подход к описанию генезиса МО PPF требует, конечно, более обстоятельного исследования.

Из данных рис. 1 и 2 видно, что все изложенное о локализации и энергии ЗМО PPF справедливо и для свободных ($\varphi_{j'}$) МО, которые легко можно отнести к *p*-, *q*-, *r*- или *s*-типу локализации. Поскольку для ВЗМО (НСМО) оксазола орбитальные коэффициенты имеют такое же чередование знаков, как и для $\varphi_i(\varphi_{j'})$ фурана (несколько отличаясь от них по величине), качественные выводы о генезисе МО 2,5-дифенилфурана можно перенести и на орбитали PPO (см. рис. 2, 3). Естественно, что энергия и локализация МО несимметричной π-системы PPO несколько отличаются от $\varepsilon_{i\to j'}$, l_μ^i, $l_\mu^{j'}$ для PPF, однако *s*-, *p*-, *q*- и *r*-классификация орбиталей PPO представляется вполне допустимой (рис. 2, 3, 4, табл. 1, 2).

Исходя из вида орбиталей PPO, в рамках теории возмущений можно понять принцип трансформации ЗМО и СМО этой системы при любом типе X-замещения, учитывая особенности локализации МО заместителей X. Как видно из приведенных ниже данных:

X	—O—C(=O)—		—NH—C(=O)—		—C(=O)—
l_μ	$l_{\ddot{O}}$	l_C	$l_{\ddot{N}}$	l_C	l_C
ВЗМО	0,5	0,05	0,7	0,002	0,3
НСМО	0,1	0,6	0,1	0,6	0,7

для ВЗМО сложно-эфирной и амидной групп велика локализация (l_μ) на донорном гетероатоме (—O—, —NH—), а в случае НСМО — на карбонильном углероде. В соответствии с этим ВЗМО мостикового заместителя в соединениях I и II будет преимущественно возмущать заполненные орбитали PPO, существенно локализованные на *орто*-атоме Ph_5, а НСМО группы X — эффективно взаимодействовать с орбиталями PPO, имеющими большой орбитальный коэффициент на атоме 4 оксазольного цикла. Естественно, что величина такого возмущения определяется также близостью энергий возмущаемой и возмущающей МО. Так, глубоколежащая ВЗМО группы —O—CO— (соединение I) несколько повышает энергию МО φ_2 (*r*-тип) π-системы PPO, а НСМО мостика —X—, понижая энергию близкой к ней и «коэффициентно подходящей» МО $\varphi_{2'}$, PPO (*q*-тип), лишь незначительно влияет на орбиталь $\varphi_{1'}$ (рис. 1, 3; табл. 1).

Таблица 1

Классификация заполненных (φ_i) и вакантных ($\varphi_{j'}$) МО в соответствии с их локализацией ($l_{\text{фр}}$, %) для соединений I и II

Соединения	φ_i	Ph_2	Ox	Ph_5	X	$\varphi_{j'}$	Ph_2	Ox	Ph_5	X
				Ox, Ph_2, Ph_5, тип *p*						
I	1	16	48	26	10	1′	31	40	28	1
II	1	15	30	38	17	1′	35	39	25	1
		Ph_5, X, тип *r*					Ph_5, тип *r*			
		Ph_5 : I, $l_{2,3,5,6}$; II, $l_{2,5,6}$					Ph_5 : I и II, $l_{2,5}$			
I	2	8	5	57	30	4′	18	4	74	4
II	6	14	18	41	27	4′	16	5	72	7
				Ph_2, тип *s*						
				Ph_2 I и II, $l_{2,3,5,6}$						
I	3	99	–	1	–	3′	92	–	8	–
II	3	99	–	1	–	3′	98	–	2	–
		Ph_2, Ph_5, тип *q*					Ph_2, Ph_5, Ox, тип *q*			
		I, II; Ph_2, $l_{1,4}$; Ph_5 : $l_{1,3,4,6}$					I, II; Ph_2, $l_{1,4}$; Ph_5, $l_{3,6}$			
I	4	53	7	39	1	2′	23	22	39	16
II	4	54	8	37	1	2′	18	18	50	14
				X, Ph_5, тип *t*						
				Ph_5; $l_{1,5,2,3}$						
II	2	6	24	32	38					

Примечание. Тип МО обозначен произвольно символом *p*, *q*, *r*, *s*, *t* в соответствии с рис. 2. В индексах при *l* указаны номера атомов бензольных колец Ph_2 и Ph_5, для которых значения $\mu = C_{i\mu}^2 \cdot 100$ сравнительно велики.

Таблица 2

Классификация переходов $\psi_0 \rightarrow \psi_k$ в ЭСП РРО и соединений I и II по типу одновозбужденных конфигураций

Соединения	$\psi_0 \rightarrow \psi_1$	$\psi_0 \rightarrow \psi_2$	$\psi_0 \rightarrow \psi_3$	$\psi_0 \rightarrow \psi_4$
РРО	$1{,}0\chi_{1-1'}^{p-p}$	$0{,}4\chi_{1-4'}^{p-r}+0{,}2\chi_{2-1'}^{r-p}+0{,}2\chi_{2-2'}^{r-q}$	$0{,}3\chi_{1-3'}^{p-s}+0{,}2\chi_{3-1'}^{s-p}$	$0{,}8\chi_{1-2'}^{p-q}$
I	$0{,}9\chi_{1-1'}^{p-p}$	$0{,}4\chi_{1-2'}^{p-q}+0{,}3\chi_{2-1'}^{r-p}$	$0{,}3\chi_{1-3'}^{p-s}+0{,}2\chi_{3-1'}^{s-p}$	$0{,}4\chi_{1-2'}^{p-q}+0{,}3\chi_{1-4'}^{p-r}$
II	$0{,}8\chi_{1-1'}^{p-p}$	$0{,}4\chi_{1-2'}^{t-q}+0{,}4\chi_{2-1'}^{p-p}$	$0{,}3\chi_{3-1'}^{s-p}+0{,}2\chi_{1-3'}^{p-s}$	$0{,}5\chi_{1-4'}^{p-r}+0{,}3\chi_{2-2'}^{p-q}$

Примечание. Тип $\chi_{i-j'}$ (верхний индекс) определяется характером локализации заполненных и вакантных МО: $\varphi^p, \ldots, \varphi^t$ (рис. 3). Приведены квадраты коэффициентов разложения ψ_k в базисе $\chi_{i \rightarrow j'}$.

Возмущающая ВЗМО группы —X— с более сильным донором —NH— (соединение II) изначально расположена достаточно высоко ($\varepsilon = -9{,}5$ эВ), а поэтому наибольшее влияние оказывает на орбиталь РРО r-типа и значительно меньшее — на φ_1 p-типа (рис. 1). Включение НСМО группы —NH—CO— в π-систему РРО приводит почти к такому же эффекту, как и НСМО сложно-эфирной группы.

Укажем, что выбранная нами структурная модель «РРО, возмущенный мостиком X», не всегда позволяет объяснить все особенности локализации МО соединений I, II и их моделей. Сопоставление данных рис. 3 и табл. 1 указывает на различия в распределении l_μ для однотипных орбиталей РРО и его мостиковых аналогов (это обстоятельство на рис. 1, 4 отмечено звездочкой у символа p^*, q^*, ...).

Рассмотрим теперь принцип построения ЗМО и СМО модельных соединений типа $a - c$. Так, энергия и локализация заполненных МО соединений Ia и IIa почти в точности соответствует таковым для ЗМО I и II. Объяснение этому — преимущественное возмущающее влияние ВЗМО группы X=—Z—CO— на заполненные орбитали РРО «через» атом Z= =—O—, —NH—. Благодаря низкой величине орбитального коэффициента на карбонильном углероде несущественным становится наличие химической связи Z—CO—Ox. Характеристики вакантных МО Ia, IIa практически совпадают с таковыми для РРО, поскольку «коэффициентно возможное» воздействие НСМО групп X=—Z—CHO на вакантные орбитали исходной системы РРО исключено вследствие отсутствия связи Z—CO—Ox.

Рассуждая аналогичным образом, можно понять причину совпадения характеристик всех (за исключением новой орбитали (ВЗМО), вносимой мостиком X) ЗМО соединений IIc и РРО. Свободные МО соединений Ic и IIc близки по всем параметрам к СМО соединений I и II. Легко также объяснить соответствие между энергией и локализацией ЗМО соединений III и РРО. В отличие от заполненных свободные МО РРО по энергетическим и коэффициентным соотношениям изменяются при введении карбонильной группы в положение 4 оксазольного цикла (рис. 4).

Некоторые количественные отличия вносят в такого рода соотношения заместители X=—OH, $-NH_2$ (Ib, IIb). Они имеют более высокую по сравнению с X=—Z—CHO возмущающую ВЗМО, а потому заметно взаимодействуют с подходящими вакантными орбиталями РРО.

Рассматривая природу электронных переходов РРО, I и II в рамках структурно-орбитальных представлений, следует принимать во внимание, что такой подход в общем случае применим к анализу возбуждений, близких к одноконфигурационным, т. е. когда энергии $\psi_0 \rightarrow \psi_k$ наглядно связаны с энергией и локализацией заполненных и свободных МО. Первый переход в ЭСП РРО, I и II, а также в спектрах всех рассмотренных модельных систем относится к почти одноконфигурационному типу (вклад конфигурации $1-1'$ для $\psi_0 \rightarrow \psi_1$ составляет более 70%). Орбитальная природа $\psi_0 \rightarrow \psi_1$ в ЭСП РРО, обусловленная химической структурой этой молекулы, дает возможность объяснить по крайней мере два важных свойства переходов $\psi_0 \rightarrow \psi_1$ в ЭСП I, II, Ia—c, IIa—c. Во-первых, в терминах теории возмущений для молекулярных орбиталей становится понятным сравнительно небольшое изменение энергии $\psi_0 \rightarrow \psi_1$ при ввдении в РРО в качестве мостика или заместителя такой спектрально активной группы, как X=—Z—CO—. По вполне понятным «генетическим» причинам для граничных МО РРО оказывается относительно малым вклад в ВЗМО орбитального коэффициента АО атома 2 кольца Ph_5 и вклад в НСМО АО атома 4 оксазольного цикла (рис. 3). С учетом осо-

бенностей локализации φ_1 и $\varphi_{1'}$ возмущающей группы X=—Z—CO— становится понятным, что влияние X на энергию φ_1 и $\varphi_{1'}$ РРО, а следовательно, и на величину $\Delta\varepsilon_{1-1'}$, энергию конфигурации $X_{1-1'}$ и энергию почти одноконфигурационного перехода $\psi_0 \rightarrow \psi_1$ в принципе не может быть большим. Во-вторых, характер локализации граничных орбиталей РРО (рис. 3) указывает на важность в результирующем распределении чисел локализации электронной плотности при возбуждении $\psi_0 \rightarrow \psi_1$ как диеновой цепочки оксазольного цикла, так и обоих бензольных колец Ph_2 и Ph_5. Отсюда следует непригодность для точного моделирования ЭСП I, II структур *d*-типа, хотя, как бы в полном противоречии с этим утверждением, расчет фиксирует близость ε_{0-1} в ЭСП I и I*d*; II и II*d* (см., например, для II и II*d* рис. 1, 4).

Если рассматривать происхождение МО 5-фенилоксазола по аналогии с МО РРО (рис. 2), но как результат взаимодействия орбиталей только одного бензольного кольца Ph_5 и Ox-фрагмента, то и в этом случае получается достаточно малая щель $\Delta\varepsilon_{1-1'}$, а следовательно, низкое значение ε_{0-1} для почти одноконфигурационного $\psi_0 \rightarrow \psi_1$-перехода. Возбуждения $\psi_0 \rightarrow \psi_2$, $\psi_0 \rightarrow \psi_3$ и $\psi_0 \rightarrow \psi_4$ являются многоконфигурационными. В этом случае, как следует из теории чисел ПЗ, не существует простого соотношения между локализацией ЗМО и СМО, соответствующих конфигурационному составу ψ_k, и распределением l_μ, $l_{\mu\leftrightarrow\nu}$, L_μ для $\psi_0 \rightarrow \psi_k$. Исключением являются состояния ψ_k, основной вклад в которые вносят конфигурации, построенные с участием бензольно-локальных МО (заполненных или свободных), например ψ_3 (РРО, I и II, табл. 2). В соответствии со строгой локализацией орбиталей *r*-типа на бензольном кольце (табл. 1), переходы $\psi_0 \rightarrow \psi_3$ оказываются также существенно локализованными на Ph_2-фрагменте.

Таким образом, анализ вкладов конфигураций с учетом типа МО позволяет проследить изменение характера возбужденных состояний при варьировании структуры молекулы (в данном случае при варьировании X). Так, переход $\psi_0 \rightarrow \psi_2$ в ЭСП РРО включает в основном $\chi_{i\rightarrow j'}$ с локально-бензольными МО *q*-типа (табл. 2, рис. 3). Введение даже слабовозмущающего заместителя — мостика X=—O—CO— (соединение I) — резко меняет конфигурационный состав ψ_2 (табл. 2). Естественно, что иным становится перераспределение чисел переноса заряда и чисел локализации возбуждения. Переход $\psi_0 \rightarrow \psi_2$ в I «теряет» строго бензольный тип локализации (L_{Ph_5}=87%, L_{Ph_5}=64%). Возбуждение $\psi_0 \rightarrow \psi_2$ в II имеет еще более отличную от $\psi_0 \rightarrow \psi_2$ в РРО орбитальную природу (табл. 1), а следовательно, иной тип локализации ($\psi_0 \rightarrow \psi_2$ перестает быть слаборазрешенным переходом).

Список литературы

1. *Измаильский В. А.* // Физико-химические свойства органических веществ и их связь со структурой и микроструктурой. М., 1973. С. 5–59.
2. *Пономарев О. А., Брусильцев Ю. Н., Сухоруков А. А., Митина В. Г.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2723.
3. *Лузанов А. В.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 2086.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
21.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 539.196 : 547.587

© 1991 г.

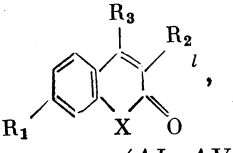
Пономарев О. А., Педаш Ю. Ф., Преждо О. В.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА И КАРБОСТИРИЛА

Проведены π-электронные расчеты возбужденных состояний молекул кумарина, карбостирила и их 7-аминопроизводных. Установлена зависимость квантового выхода флуоресценции от электронной природы заместителей в третьем и четвертом положениях гетероциклического фрагмента.

Растворы производных кумарина и карбостирила обладают интенсивной люминесценцией и находят практическое применение в качестве активных сред жидкостных лазеров [1, 2]. Молекулы этих соединений имеют сходное химическое строение и содержат одинаковое количество электронов в валентной π-оболочке. Тем не менее их спектральные и особенно люминесцентные свойства существенно отличаются. Так, например, производные карбостирила значительно реже используются в качестве эффективных люминофоров и активных сред в жидкостных лазерах по сравнению с кумаринами. Квантовые выходы флуоресценции производных карбостирила в неполярных растворителях оказываются заметно меньше, чем у соответствующих производных кумарина [3]. В связи с этим цель настоящей работы — выяснение причин, приводящих к различиям спектрально-люминесцентных свойств производных кумарина и карбостирила.

В качестве исследуемых объектов выбраны молекулы с общей структурной формулой



где X=O — производные кумарина (AI—AVIII), X=NH — производные карбостирила (BI—BVIII):

Соединение	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
R_1	H	NH_2	NH_2	NH_2	NH_2	NH_2	NH_2	NH_2
R_2	H	H	OH	H	CN	H	OH	CN
R_3	H	H	H	OH	H	CN	CN	OH

Заместители R_2 и R_3 моделируют электронодонорные (—OH) и электроноакцепторные (—CN) группы, чаще всего встречающиеся у кумарина и использовавшиеся ранее в работе [4].

Расчеты проводили в π-электронном приближении Попла — Паризера — Парра со стандартной системой полуэмпирических параметров [5].

Таблица 1

Вычисленные энергии электронных переходов (λ, эВ) и их силы осцилляторов (f). В скобках приведены экспериментальные значения максимумов полос поглощения в толуоле

Соединение	Параметр	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
				S_1					
A	λ	4,29 (3,94)	3,72 (3,69)	3,71	3,90	3,58	3,55	3,53	3,76
	f	0,21	0,52	0,52	0,36	0,81	0,53	0,55	0,73
B	λ	3,85 (3,74)	3,69 (3,71)	3,64	3,78	3,50	3,49	3,50	3,64
	f	0,17	0,32	0,36	0,21	0,51	0,37	0,40	0,38
				S_2					
A	λ	4,85	4,19	4,15	4,27	4,09	4,12	4,08	4,12
	f	0,30	0,27	0,38	0,43	0,13	0,07	0,12	0,23
B	λ	4,69	4,26	4,25	4,33	4,05	4,05	4,13	4,14
	f	0,04	0,18	0,28	0,19	0,18	0,03	0,07	0,27
				S_3					
A	λ	5,64	5,06	5,08	5,15	4,83	4,76	4,83	4,93
	f	0,19	0,09	0,13	0,02	0,08	0,06	0,25	0,01
B	λ	5,14	4,55	4,68	4,67	4,35	4,32	4,39	4,47
	f	0,50	0,21	0,26	0,15	0,14	0,16	0,16	0,09

Возбужденные синглетные и триплетные состояния описывали полным набором однократно возбужденных конфигураций. Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия вычисляли по методике [6, 7] с учетом двухчастичных членов в спин-орбитальном гамильтониане.

Характеристики синглетной серии термов представлены в табл. 1, из которой следует, что расчет хорошо воспроизводит экспериментальные максимумы полос поглощения [3] в молекулах I (A, B) и II (A, B). Сравнение энергетических характеристик (λ) и интенсивностей электронных переходов (f) кумарина, карбостирила и их производных представим неравенствами $S_0 \rightarrow S_1$: $\lambda(A) > \lambda(B)$, $f(A) > f(B)$ у соответствующих замещенных; $S_0 \rightarrow S_3$: $\lambda(A) > \lambda(B)$, $f(A) < f(B)$, за исключением VII, где $f(A) > f(B)$; $S_0 \rightarrow S_2$: общей закономерности не усматривается.

У кумарина и карбостирила введение электронодонорного заместителя в седьмое положение приводит к длинноволновому сдвигу электронных возбуждений, причем переход $S_0 \leftarrow S_1$ при этом характеризуется возрастанием величины f. У монозамещенных соединений (III, IV, V, VI) интенсивность длинноволнового перехода больше, если заместитель находится в третьем положении, причем не имеет значения какими электронными свойствами он обладает.

Расчет триплетных уровней энергии приведен в табл. 2 в виде энергетических разностей термов S_1 и $T_i(\Delta\lambda_i)$. Там же указаны вычисленные значения матричных элементов спин-орбитальной связи между состояниями S_1 и $T_i(\beta_i)$. Триплетные термы, лежащие выше флуоресцентного состояния, не показаны. Для выяснения путей деградации электронной энергии возбуждения на основании данных табл. 1 и 2 получены численные оценки констант скорости радиационного распада K_r и интеркомбина-

Таблица 2

Энергетические интервалы $\Delta\lambda = \lambda_S - \lambda_T$ (эВ) и матричные элементы спин-орбитального взаимодействия β (приведены в скобках)

Молекула	Величина
AI	1,58(0,0094); 0,82(0,0037); 0,55(0,0535); 0,06(0,0103)
BI	1,11(0,0069); 0,91(0,0160); 0,47(0,0846); 0,01(0,0219)
AII	1,40(0,0307); 0,68(0,0279); 0,34(0,092)
BII	1,25(0,0072); 0,83(0,0239); 0,32(0,0483); 0,27(0,0380); 0,13(0,0569)
AIII	1,86(0,0045); 1,05(0,0372); 0,50(0,0033)
BIII	1,57(0,0006); 1,03(0,0023); 0,64(0,0548); 0,37(0,0555)
AIV	1,57(0,0207); 1,18(0,0045); 0,53(0,0067); 0,18(0,0528)
BIV	1,34(0,0090); 0,92(0,0379); 0,64(0,0528); 0,42(0,0174); 0,23(0,0349)
AV	1,35(0,0192); 0,61(0,0164); 0,17(0,0023); 0,01(0,0211)
BV	1,14(0,0006); 0,66(0,0284); 0,23(0,0427)
AVI	1,35(0,0209); 0,73(0,0292); 0,19(0,0134)
BVI	1,14(0,0050); 0,85(0,0238); 0,25(0,0884)
AVII	1,84(0,0011); 0,93(0,0407); 0,34(0,0118)
BVII	1,59(0,0017); 0,97(0,0073); 0,60(0,0744); 0,30(0,0431)
AVIII	1,44(0,0171); 1,07(0,0397); 0,47(0,0001)
BVIII	1,21(0,0127); 0,82(0,0501); 0,50(0,0385); 0,37(0,0028)

ционной конверсии K_{ST} по формулам

$$K_r = f\lambda^2_{S_0 \to S_1}/1{,}5,$$

$$K_{ST} = 3{,}95 \cdot 10^{11} \sum_i |\beta_i|^2 \exp(-\Delta\lambda_i/5000).$$

Коэффициенты подобраны таким образом, чтобы энергетические величины подставлялись в $см^{-1}$, а константы получались в $с^{-1}$. Формулы взяты из монографий [8, 9]. Суммирование во второй формуле проводится по всем триплетным уровням, акцептирующим энергию состояния S_1. Результаты вычислений сведены в табл. 3. При ее анализе следует иметь в виду, что квантово-химический расчет прежде всего воспроизводит общую

Таблица 3

Теоретические оценки величин K_r ($см^{-1}$), K_{ST} ($см^{-1}$), φ. В скобках приведены экспериментальные величины, измеренные в толуоле

Вещество	$K_r \cdot 10^{-8}$	$K_{ST} \cdot 10^{-8}$	φ	$K_r \cdot 10^{-8}$	$K_{ST} \cdot 10^{-8}$	φ
	A			B		
I	1,68	–		1,09	15,44	0,07 (0,02)
II	3,12	1,61	0,66 (0,80)	1,89	20,24	0,09 (0,11)
III	3,10	0,59	0,84	2,07	10,76	0,25
IV	2,37	8,48	0,22	1,30	9,24	0,12
V	4,50	2,34	0,66	2,71	6,09	0,31
VI	2,90	1,77	0,62	1,95	20,29	0,09
VII	2,97	2,00	0,60	2,12	12,96	0,14
VIII	4,48	3,59	0,56	2,18	9,53	0,19

тенденцию изменения параметров электронной структуры и разнообразных свойств в ряду родственных соединений, а абсолютные значения, например, квантовых выходов флуоресценции могут отличаться от экспериментально измеренных. С учетом этого обстоятельства можно сделать следующие выводы.

У всех замещенных кумарина квантовый выход флуоресценции должен быть больше, чем у соответствующих производных карбостирила, вследствие большей величины скорости радиационного распада терма S_1 и меньшего значения константы интеркомбинационной конверсии. Последнее обстоятельство обусловлено различием π-электронных зарядов на атомах в кумарине и карбостириле. Из результатов работы [10] следует, что чем больший заряд несет атом, тем больше его вклад в матричный элемент спин-орбитальной связи. В нашем случае сопоставления свойств производных кумарина и карбостирила следует сравнивать прежде всего заряды на мостиковых атомах азота и кислорода. Так, в кумарине лактонный атом кислорода имеет заряд в основном состоянии 0,23, в S_1-состоянии +0,30, а в T_1-состоянии +0,26. В молекуле карбостирила в соответствующих состояниях заряд на атоме азота мостиковой группы —NH— равен +0,44; +0,64; +0,67. Следовательно, у производных карбостирила по сравнению с кумарином спин-орбитальные взаимодействия больше, что и приводит к большим значениям константы интеркомбинационной конверсии и соответственно к падению квантового выхода флуоресценции.

Монозамещенные 7-аминокумарина и 7-аминокарбостирила обладают более эффективной флуоресценцией, если заместители с электронодонорными свойствами находятся в третьем положении. Это же утверждение справедливо и для электроноакцепторных групп при замещении 7-аминокарбостирила. В молекуле кумарина введение электроноакцепторного заместителя в любое из рассматриваемых положений приводит к большей эффективности флуоресценции.

Максимальные значения квантовых выходов должны наблюдаться у 3,7-производных, причем у кумарина с двумя электронодонорными заместителями, а у карбостирила с электронодонорным в седьмом и электроноакцепторным в третьем положениях. Приведенные данные уточняют результаты работы [4] благодаря вычисленным здесь матричным элементам спин-орбитальной связи.

Так как представленные выводы в целом согласуются с экспериментально наблюдаемыми фактами, можно заключить, что квантовые выходы флуоресценции производных кумарина и карбостирила определяются электронными свойствами функциональных групп в 3,4,7-положениях и их совместным влиянием на свойства и положение систем синглетных и триплетных возбужденных уровней.

Авторы выражают благодарность Р. Н. Нурмухаметову за полезное обсуждение затронутых в работе проблем.

Список литературы

1. *Maeda M.* Laser Pyes. N. Y.: Acad. Press. 1984. P. 335.
2. Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических красителей и родственных соединений/Под ред. Б. И. Степанова. Минск: Изд. Ин-та физики АН БССР, 1977. С. 239.
3. *Пономарев О. А., Васина Н. Р., Ярмоленко С. Н. и др.* // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 5. С. 1161.
4. *Пономарев О. А., Педаш Ю. Ф.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2. С. 546.

5. *Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. Электронные оболочки. М.: Высш. шк., 1979. 407 с.
6. *Лузанов А. В., Педаш Ю. Ф.* // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 65. № 1. С. 34.
7. *Бабич Е. Н., Лузанов А. В., Педаш Ю. Ф., Пономарев О. А.* // Теорет. и эксперим. химия. 1990. Т. 26. № 1. С. 17.
8. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. С. 448.
9. *Мулдахметов З. М., Минаев Б. Ф., Кецле Г. А.* Оптические и магнитные свойства триплетного состояния. Алма-Ата: Наука, 1983. С. 263.
10. *Педаш Ю. Ф., Бабич Е. Н., Пономарев О. А., Лузанов А. В.* // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 69. №1. С. 550.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
25.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+539.192

© 1991 г.

Гоменюк В. А., Гунько В. М., Богомаз В. И., Бакай Э. А., Чуйко А. А.

АДСОРБЦИЯ НАТРИЕВОЙ СОЛИ БЕНЗИЛПЕНИЦИЛЛИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА

Проведены исследования адсорбции натриевой соли бензилпенициллина ($R{=}Na^+$) из водной среды на поверхности высокодисперсного пирогенного кремнезема, несущего гидроксильные и аминогруппы. Рассмотрена кинетика десорбции антибиотика в водной среде. Выполнены квантово-химические расчеты адсорбционных комплексов R^-Na^+ и R^- на поверхности носителя. Показано, что адсорбция и кинетика десорбции Na-соли бензилпенициллина зависят от природы и концентрации поверхностных функциональных групп пирогенного кремнезема.

В последнее время показана целесообразность и эффективность применения иммобилизованных лекарственных препаратов для различных целей [1, 2]. В качестве носителей используют полимерные вещества естественного и искусственного происхождения. В то же время вопросы иммобилизации лекарственных препаратов на неорганических соединениях рассмотрены недостаточно, хотя пирогенные кремнеземы уже применяются в фармакологии в качестве тиксотропной добавки и обладают рядом свойств, необходимых для носителей лекарственных препаратов (чистота, однородность, биологическая и термическая устойчивость, физиологическая безвредность, доступность и др.). Носителями лекарственных веществ могут быть кремнеземы, несущие на поверхности метил- и аминогруппы, которые, согласно нашим и литературным данным [3], обладают меньшей токсичностью, чем исходный препарат.

В данной работе исследована адсорбция Na-соли бензилпенициллина на поверхности кремнезема, несущего гидроксильные и аминогруппы. Для исследований использовали аэросил с удельной поверхностью ~280 м^2/г. Аминокремнеземы с различной концентрацией NH_2-групп получали модифицированием исходного препарата γ-аминопропилтриэтоксисиланом, согласно описанному в литературе способу [4]. Ниже приведены константы адсорбционного равновесия (K) натриевой соли бензил-

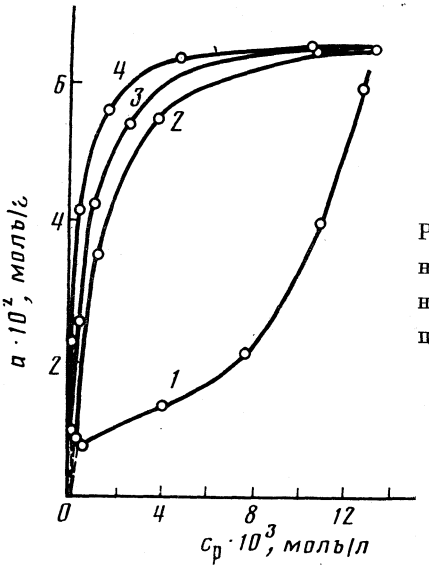


Рис. 1. Изотермы адсорбции Na-соли бензилпенициллина на поверхности исходного (*1*) и аминокремнезема (*2–4*) при различной концентрации NH_2-групп: *2* – 0,2; *3* – 0,3; *4* – 0,4 ммоль/г

пенициллина на аэросиле, содержащем NH_2-группы:

Образец	1	2	3
$[NH_2]$, ммоль/г	0,2	0,3	0,4
$K \cdot 10^{-3}$, M^{-1}	0,79	1,62	4,56

Адсорбцию Na-соли бензилпенициллина проводили в статических условиях из водных растворов концентрации 0,5; 1; 5; 10 и 20% при 20° С и непрерывном перемешивании. Величину адсорбции определяли по изменению концентрации пенициллина в растворе иодометрическим методом [5].

Изотермы адсорбции Na-соли бензилпенициллина на поверхности исходного и аминокремнезема существенно отличаются (см. рис. 1). В случае модифицированного оксида они имеют выпуклую форму и выходят на насыщение при сравнительно низких равновесных концентрациях адсорбата в растворе, что свидетельствует о высоком сродстве функциональных групп поверхности носителя к Na-соли бензилпенициллина. Полученные результаты согласуются с данными работы [6], в которой рассмотрено взаимодействие пенициллина с водорастворимыми полимерами. Экспериментальные изотермы адсорбции на аминокремнеземе удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра, в котором учитывается взаимодействие адсорбированных молекул [7]. Они относятся к изотермам *L*-типа по Гильсу [8] и II типу по Брунауэру [7], а изотерма адсорбции на исходном аэросиле — соответственно к *S*- и I типу, т. е. механизмы взаимодействия Na-соли бензилпенициллина с поверхностью исходного и аминокремнезема могут быть разными.

Однако изотермы *L*- и *S*-типов по Гильсу характеризуют адсорбцию, обусловленную образованием водородных или гидрофобных связей, или действием дисперсионных сил [8], следовательно, хемосорбция Na-соли бензилпенициллина и на той, и на другой поверхности не наблюдается. В зависимости от концентрации привитых на поверхности пирогенного кремнезема NH_2-групп ход изотермы адсорбции Na-соли бензилпенициллина в интервале равновесных концентраций $0{,}5 \cdot 10^{-3}$–$5{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л заметно отличается (см. рис. 1), причем величина адсорбции симбатна

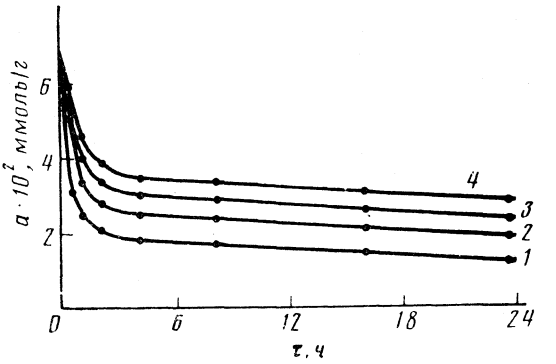


Рис. 2. Кинетические кривые десорбции Na-соли бензилпенициллина в водной среде: *1* – с поверхности аэросила, *2–4* – аминоаэросила при концентрации NH_2-групп 0,2; 0,3; 0,4 ммоль/г соответственно

концентрации функциональных групп. Константы адсорбционного равновесия, приведенные выше, рассчитаны по экспериментальным кривым (рис. 1).

Одним из факторов, определяющих антимикробную активность иммобилизованных лекарственных средств и длительность их действия в жидкой среде, является скорость десорбции антибиотика. Нами в статических условиях исследована кинетика десорбции Na-соли бензилпенициллина с поверхности кремнезема, несущего гидроксильные и аминогруппы. Концентрация антибиотика во всех случаях была одинакова и составляла 10%.

Как видно из рис. 2, на протяжении 24-х часов наибольшее количество пенициллина десорбируется с поверхности кремнезема, несущего силанольные группы (кривая *1*), в то время как десорбция с аминокремнезема протекает значительно медленней и зависит от концентрации NH_2-групп (кривые *2*, *3*, *4*),

Для выявления особенностей взаимодействия Na-соли бензилпенициллина (R^-Na^+) с поверхностными группами дисперсного кремнезема были проведены квантово-химические расчеты (таблица) адсорбционных комп-

Параметры электронной структуры адсорбционных комплексов Na-соли бензилпенициллина на кластерах аэросила и аминоаэросила

Номер	Структура	$r_{адс}$, нм	ΔE_t, эВ	$\Delta q_{адс}$	$W_{адс}$	q_{Si}	q_H	$-q_{O/N}$	$\frac{\Delta W_{OH}}{W_{OH}}$
1	RC=O ... HO·K1	0,2820	−0,05	0,029	0,013	1,729	0,154	0,615	0,004
2	RCH ... OH·K2	0,1722	0,70	0,028	0,015	1,683	0,163	0,612	0,024
3	ROO⁻ ... HO·K2	0,1711	−0,62	0,046	0,036	1,684	0,216	0,598	0,067
4	ROO⁻ ... HNH·K2	0,1443	−0,91	0,101	0,092	1,572	0,213	0,608	0,119
5	ROO⁻ ... HO·K2	0,1443	−3,34	0,218	0,242	1,686	0,255	0,448	0,129
6	HO·K1	–	–	–	–	1,728	0,155	0,613	–
7	HO·K2	–	–	–	–	1,712	0,140	0,606	–
8	HNH·K2	–	–	–	–	1,625	0,083	0,550	–

Примечание. RC=O–$C_{16}H_{17}O_4N_2SNa$, K1·OH – кластер $Si_5O_{16}H_5H_6$*, K2·OH–$Si_4O_{13}H_3H_6$*.

лексов молекулы антибиотика на кластерах аэросила и аминоаэросила. Структура кластеров SiO_2 определялась по данным для β-кристобалита [9]. Модели содержали 4 или 5 кремнекислородных тетраэдра с поверхностными силанольными (111) и силандиольными (110) группами. Оборванные связи замыкались водородными псевдоатомами (H^*), помещенными в катионных узлах решетки. Из параметров атома водорода для H^* изменялись орбитальная экспонента (ξ=0,97) и потенциал ионизации, который уменьшался на 1,676 эВ. В аминоаэросиле NH_2-группа связывалась с центральной ячейкой кластера на поверхности (111). Геометрические параметры молекулы Na-соли бензилпенициллина соответствовали рентгеноструктурным данным [10].

Количественные оценки межмолекулярного взаимодействия требуют особых подходов [11]. Полуэмпирические методы при соответствующей подгонке параметров могут быть достаточно успешно применены к системам с водородной связью [12—14]. Использование более строгих приближений (методы NDDO, PRDDO, ab inito не всегда гарантирует улучшение результатов, которое может быть обеспечено в рамках МК ССП [11, 14]. Для расчетов слабых межмолекулярных взаимодействий применяются и достаточно простые методы типа атом-атомных потенциалов. Выбор метода расчета — INDO [15] был обусловлен размерами требуемого базиса в 200 атомных орбиталей (что исключало возможность применения более строгих методов), характером адсорбционных комплексов R^-Na^+ на аэросиле, образуемых посредством сильных водородных связей, целью исследований, которая заключалась в сопоставлении на качественном уровне адсорбционных комплексов на носителях с различными функциональными группами —OH и $-NH_2$.

Проведена оценка суперпозиционной погрешности при вычислении изменения полной энергии (ΔE_t) [11] при расстоянии ≡SiOH . . . OR в 0,282 нм и ≡SiO . . . H . . . OR в 0,378 нм, значительно превышающему длину сильной водородной связи [11]. В этом случае значения параметров, характеризующих адсорбционную связь, отличны от нуля (см. таблицу, ΔE_t), перенос заряда с адсорбата ($\Delta q_{адс}$), индекс Виберга межмолекулярной связи ($W_{адс}$) и относительное изменение величины W в OH-группе кластера ($\Delta W_{OH}/W_{OH}$). Очевидно, что погрешность ΔE_t больше суперпозиционной погрешности INDO, а, учитывая малость величин ΔE_t (см. таблицу), погрешностью E_s можно пренебречь. Методы типа INDO переоценивают энергию связывания в комплексах [11], поэтому отсутствие связывания при взаимодействии адсорбата гидрофобными OH-группами с аэросилом (таблица, соединение 2) соответствует сильному отталкиванию в этом комплексе, что играет определенную роль при заполнении поверхностного монослоя.

Экспериментально взаимодействие R^-Na^+ с аэросилом исследовалось в водной среде, где соль R^-Na^+ хорошо растворима, однако сольватация в расчетах не учитывалась, а изучалось взаимодействие с нейтральными и заряженными кластерами (рис. 3 и таблица). Взаимодействие иона R^- с аэросилом более сильное, чем в случае [R^-Na^+], вследствие роста переноса заряда, увеличения электростатической и других составляющих погрешности ΔE_t (см. таблицу). Важную роль в характере адсорбционных комплексов играет ориентация R^- относительно поверхности твердого тела и структурная нежесткость функциональных групп. Размеры и структура кластеров SiO_2 обеспечивают достаточную величину посадочной площадки на одну молекулу адсорбата и тем самым позволяют более полно учесть взаимодействие протяженной молекулы бензилпенициллина

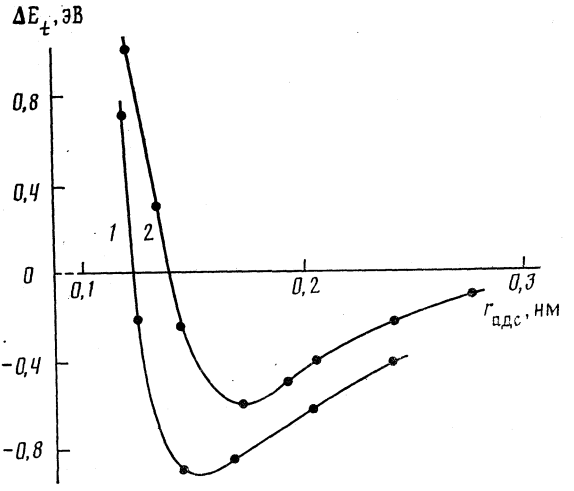


Рис. 3. Зависимость энергии взаимодействия аниона бензилпенициллина с кластерами аэросила (*1*) и аминоаэросила (*2*) от длины связи ≡SiOH ... OR (метод INDO)

с поверхностными функциональными группами и атомами решетки твердого тела, что сказывается на величине ΔE_t. Зависимости ΔE_t от $r_{адс}$ (см. рис. 3) для исходного и аминоаэросила аналогичны, но для последнего при определенной выбранной ориентации R^- относительно HX-группы (X=N, O) и поверхности кластера минимум величины ΔE_t лежит глубже и смещен в область малых значений $r_{адс}$. Изменение выбранной ориентации аниона R^- приводит к тому, что минимум ΔE_t для исходного аэросила становится глубже (−2,07 эВ), а для аминоаэросила уменьшается до −0,58 эВ.

Расчеты методом МПДП/ВС [13] с полной оптимизацией геометрии, исключающей произвол в выборе ориентации, водородносвязанных комплексов молекул NH_3 и CH_2O с кластерами, содержащими ≡SiOH и ≡$SiNH_2$, дают значения ΔE_t, равные −0,23 и 0,16 эВ (CH_2O) и −0,21 и −0,15 эВ (NH_3). Следовательно, характер взаимодействия малых нейтральных молекул, моделирующих наиболее полярные связи NH— и C=O бензилпенициллина, согласуются с расчетами, дающими более глубокий минимум при взаимодействии R^- с OH-группой. Однако это не объясняет ход изотерм адсорбции [R^-Na^+) (см. рис. 1), т. е. необходим учет влияния растворителя и гидратированных ионов Na^+, локализованных вблизи поверхности адсорбента. Так, ионы Na^+, располагаясь вблизи NH_2-групп и поляризуя молекулы воды из своей сольватной оболочки, увеличивают вероятность образования ионных структур типа ≡$SiNH_2 \ldots H^+ \ldots OH^- \ldots \ldots Na^+$, взаимодействие которых с R^- более сильное, чем взаимодействие R^- с группами ≡SiOH, с участием которых не образуются поверхностные ионные структуры.

Кроме того, угловая структура водородных связей R^- с ≡SiXH (X=O, N), т. е. величина угла $R'O_2^- \ldots H \ldots X$ (φ), зависит от влияния молекул воды из сольватных оболочек R^- и Na^+. По-видимому, в случае структур ≡$SiNH_2H^+$ величина φ может сильно отличаться от 180°. Определенный выбор φ позволяет без учета эффектов сольватации согласовать

зависимость ΔE_t от $r_{адс}$ (рис. 3) с характером изотерм адсорбции (рис. 1) и кинетикой десорбции (рис. 2) [R^-Na^+] с поверхности исходного и аминоаэросила. А расчет при локализованном вблизи поверхности катионе (см. таблицу, соединение 5) значительно увеличивает энергию связывания как для исходного, так и для аминоаэросила. Однако для более последовательного теоретического анализа необходимы расчеты с отсутствием произвола в выборе ориентации аниона R^-, т. е. с полной оптимизацией геометрических параметров всей молекулы адсорбата и функциональных поверхностных групп (учет структурной нежесткости поверхности), а также с учетом эффектов сольватации хотя бы в приближении супермолекулы [11, 13] в рамках метода МПДП/ВС. Эта задача будет решаться в дальнейшем.

Таким образом, природа и концентрация функциональных групп на поверхности дисперсного кремнезема оказывает существенное влияние на процессы адсорбции и десорбции Na-соли бензилпенициллина. Изменяя параметры функциональных групп, можно регулировать концентрацию антибиотика в среде биообъекта.

Список литературы

1. *Коршак В. В., Штильман М. И.* Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений. М.: Наука, 1984. С. 261.
2. *Панарин Е. Ф., Афиногенов Г. Е.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 4. С. 378.
3. *Лысенко Л. В., Чуешов В. И, Лаврушин Т. Г.* // Фармация. 1977. Т. 26. № 1. С. 56.
4. *Тертых В. А.* Изучение химического модифицирования кремнезема некоторыми органосиланами и химия поверхности функциональных органокремнеземов: Дис. ... канд. хим. наук. Киев, 1966. 189 с.
5. Государственная фармакопея СССР. 10-е изд. М.: Медицина, 1968. С. 981.
6. *Ушаков С. Н., Панарин Е. Ф.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 147. № 5. С. 1102.
7. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 568.
8. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986. С. 22.
9. *Ванштейн Б. К., Фридкин В. М., Иденбом В. А.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 135.
10. Tables of interatomic distances and configuration in molekules and ions/Ed. by L. E. Sutton. L.: Chem. Soc. Burlington House, 1958. № 11. P. 246.
11. *Каплан И. Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. С. 311.
12. *Mohammad S., Hopfinger A. J.* // Quantum Chem. 1982. V. 22. № 6. P. 1189.
13. *Бурштейн К. Я., Исаев А. Н.* // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 1. С. 25.
14. *Минкин В. И., Симкин В. Я., Миняев Р. М.* Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986. С. 246.
15. *Pople J. A., Beveridge D. L.* Approximate molekular orbital theory. N. Y.: McGrow Hill, 1970. P. 214.

Академия наук УССР
Институт химии поверхности
Киев

Поступила в редакцию
19.II.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 541.183.53 : 51

© 1991 г.

Кащеев А. Е., Степанов В. Д.

ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ В УСЛОВИЯХ РЕЗКО ВЫХОДЯЩИХ НА НАСЫЩЕНИЕ ИЗОТЕРМ

Получены аналитические зависимости, описывающие динамику адсорбции в неподвижном и движущемся слоях адсорбента в случае прямоугольной изотермы.

Целью данной работы является решение задачи динамики адсорбции в плотном слое зерен адсорбента для случая прямоугольной изотермы при внутридиффузионной кинетике с учетом продольной диффузии. При этом рассматриваются процессы как в неподвижном, так и в движущемся слоях. Для таких процессов обобщенное уравнение динамики адсорбции имеет вид [1]

$$\varepsilon\left(\frac{\partial c_1}{\partial t}+v_z\frac{\partial c_1}{\partial z}\right)+(1-\varepsilon)\left(\frac{\partial(\bar{c}+\bar{c}_a)}{\partial t}+v_p\frac{\partial(\bar{c}+\bar{c}_a)}{\partial z}\right)=\varepsilon D_z\frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2}, \qquad (1)$$

где $\bar{c}$, $\bar{c}_a$ — усредненные по объему зерна концентрации вещества в поровом пространстве и в адсорбционной фазе; c_1 — концентрация адсорбтива в межзерновом пространстве слоя; v_z, v_p — скорости движения жидкости и пористых частиц; D_z — коэффициент продольной диффузии; ε — порозность слоя; z, t — текущие координаты длины слоя и времени.

Обзор работ, в которых аналитически исследовалась динамика адсорбции в условиях прямоугольной изотермы, приведен в [2]. Наиболее общие решения данной задачи, учитывающие продольную диффузию, получены в работах [3—6]. Для описания кинетики адсорбции на единичном зерне авторы этих работ используют бидисперсную модель. При этом в [3—5] предполагается, что кинетика адсорбции лимитируется переносом вещества в микропорах и не зависит от переноса в объеме транспортных пор.

Рассмотрим другой предельный случай, когда кинетика процесса определяется диффузией в транспортной пористой системе. Это соответствует физической модели однороднопористого зерна, перенос вещества внутри которого осуществляется в двух фазах — в адсорбционной и в жидкости, заполняющей поровое пространство. Для сферического зерна уравнение кинетики записывается в виде

$$\frac{\partial(c+c_a)}{\partial t}=D_a\left(\frac{\partial^2 c_a}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial c_a}{\partial r}\right)+D_c\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r}+\frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right), \qquad (2)$$

где D_a, D_c — коэффициенты диффузии в адсорбционной фазе и в поровом пространстве адсорбента; r — текущая координата радиуса зерна.

Если в адсорбционной системе равновесие описывается прямоугольной изотермой и имеет место неравенство $\bar{c} \ll \bar{c}_a$, то уравнение (2) преобразовывается к виду

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = D_a\left(\frac{\partial^2 c_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_a}{\partial r}\right). \tag{3}$$

Зависимость массосодержания зерна $\bar{c}+\bar{c}_a$ от времени с учетом (3) и при $\bar{c} \ll \bar{c}_a$ имеет вид [7]

$$\frac{\bar{c}_a - \bar{c}_{a0}}{\bar{c}_\infty - \bar{c}_{a0}} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp(-n^2\pi^2 D_a t/R^2), \tag{4}$$

где $\bar{c}_\infty$ — максимальная концентрация вещества в адсорбционной фазе, $\bar{c}_{a0}$ — начальное массосодержание адсорбента, R — радиус зерна.

В работе [6] аналогичная задача динамики адсорбции также решалась с учетом (3). Здесь получено решение в области малых относительных концентраций, а также приведена зависимость константы потери времени защитного действия слоя от физико-химических параметров процесса. В то же время, авторам не удалось представить решение в виде явной зависимости $c_1(z, t)$. Искомое выражение представляет собой функционал, зависящий от закона движения сорбционной волны.

Итак, рассмотрим процесс адсорбционного поглощения неподвижным слоем пористых частиц ($v_p=0$). Упростив (1), получим

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + v_z\frac{\partial c_1}{\partial z} + \sigma\frac{\partial \bar{c}_a}{\partial t} = D_z\frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2}, \tag{5}$$

где $\sigma=(1-\varepsilon)/\varepsilon$. Использование диффузионной модели (5) для описания структуры потоков требует дополнительных граничных условий по концентрации на входе жидкости в аппарат и на выходе из него [2]

$$v_z c_{1н} + D_z\left(\frac{\partial c_1}{\partial z}\right)_{z=0} = v_z c_{(z=0)}, \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial z}\right)_{z=L} = 0, \tag{7}$$

где $c_{1н}$ — начальная концентрация раствора; L — длина слоя адсорбента.

Запишем систему уравнений (4)—(7) в безразмерном виде

$$\bar{x} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp(-n^2\pi^2\tau), \tag{8}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} + \frac{\partial \eta}{\partial \omega} + \sigma\frac{\partial \bar{x}}{\partial \tau} = \rho\frac{\partial^2 \eta}{\partial \omega^2}, \tag{9}$$

$$\gamma + \rho\left(\frac{\partial \eta}{\partial \omega}\right)_{\omega=0} = \eta_{(\omega=0)}, \tag{10}$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \omega}\right)_{\omega=\omega_к} = 0. \tag{11}$$

Здесь $x=(\bar{c}_a-c_{a0})/(\bar{c}_\infty-\bar{c}_{a0})$; $\eta=c_1/(\bar{c}_\infty-c_{a0})$; $\gamma=c_{1н}/(c_\infty-c_{a0})$; $\omega=zD_a/(v_zR^2)$; $\tau=tD_a/R^2$; $\omega_к=LD_a/(v_zR^2)$; $\rho=D_aD_z/(v_z^2R^2)$.

Рассмотрим уравнения (9), (10) для случая малых ρ. Тогда решение системы (8)—(11) можно получить методом сращивания асимптотических разложений [8—10]. Приложение данного метода к решению уравнения конвективной диффузии подробно рассмотрено в [10]. Поэтому ниже приведем только наиболее важные промежуточные выражения.

Решение $\eta(\omega, \tau)$ задачи (8)—(11) представляется двумя разложениями, одно из которых пригодно в малом интервале возле конечной точки $\omega=\omega_к$ (внутреннее разложение), а другое (внешнее) разложение используется в остальном диапазоне $0<\omega<\omega_к$. Указанные разложения связываются с помощью процедуры сращивания.

Будем искать внешнее разложение в виде

$$\eta^\circ(\omega, \tau, \rho)=\sum_{n=0}^{N-1}\rho^n\eta_n(\omega, \tau)+0(\rho^N). \tag{12}$$

Подстановка (12) в (9) фактически понижает порядок уравнения (9) и поэтому искомое выражение удовлетворяет только граничному условию (10). Таким образом, уравнения (9), (10) с учетом (8), (12) преобразуются к виду

$$\rho^n\frac{\partial\eta_n^\circ}{\partial\tau}+\rho^n\frac{\partial\eta_n^\circ}{\partial\omega}+6\sigma\sum_{n=1}^{\infty}\exp(-n^2\pi^2\tau)=\rho^{n+1}\frac{\partial^2\eta_n^\circ}{\partial\omega^2}, \tag{13}$$

$$\gamma+\rho^{n+1}\left(\frac{\partial\eta_n^\circ}{\partial\omega}\right)_{\omega=0}=\rho^n\eta_{n\,\omega=0}^\circ. \tag{14}$$

Приравняв коэффициенты при равных степенях ρ и решив соответствующие уравнения, получим следующее выражение для η^0:

$$\eta^\circ=\gamma-6\sigma\sum_{n=1}^{\infty}\exp(-n^2\pi^2(\tau-\omega))\left(\omega+\rho\left(1+2n^2\pi^2\omega+\frac{1}{2}n^4\pi^4\omega^2\right)\right)+0(\rho^2). \tag{15}$$

Чтобы построить разложение, пригодное вблизи $\omega=\omega_к$, введем новую координату

$$\tilde{\omega}=(\omega-\omega_к)/\rho, \quad \tilde{\omega}<0 \tag{16}$$

и будем искать внутреннее разложение в виде

$$\eta^i(\tilde{\omega}, \tau, \rho)=\sum_{n=1}^{N-1}\rho^n\eta_n(\tilde{\omega}, \tau)+0(\rho^N). \tag{17}$$

Подставляя (17) в (9), (11) с учетом (8), получим

$$\rho^{n+1}\frac{\partial\eta_n^i}{\partial\tau}+\rho^n\frac{\partial\eta_n^i}{\partial\tilde{\omega}}+6\sigma\rho\sum_{n=1}^{\infty}\exp(-n^2\pi^2\tau)=\rho^n\frac{\partial^2\eta_n^i}{\partial\tilde{\omega}^2}, \tag{18}$$

$$\left(\frac{\partial\eta_n^i}{\partial\tilde{\omega}}\right)_{\tilde{\omega}=0}=0; \quad \eta_{n\,(\tilde{\omega}=0)}^i=\mu_n(\tau). \tag{19}$$

Приравнивая коэффициенты при равных степенях ρ, получим следую-

щее выражение для внутреннего разложения:

$$\eta^i=\mu_0(\tau)+\rho\left((e^{\tilde{\omega}}-\tilde{\omega}-1)\left(\mu_0'(\tau)+6\sigma\sum_{n=1}^{\infty}\exp(-n^2\pi^2\tau)\right)+\mu_1(\tau)\right)+0(\rho^2). \tag{20}$$

Уравнение (20) содержит функции $\mu_0(\tau)$, $\mu_1(\tau)$, которые определяются при сращивании с внешним разложением (15). Используя процедуру сращивания Ван Дайка [8], получим

$$\mu_0=\gamma;\quad \mu_1=-6\sigma\omega_к\sum_{n=1}^{\infty}\exp(-n^2\pi^2\tau). \tag{21}$$

Тогда функцию η^i можно записать в виде

$$\eta^i=\gamma+6\sigma\rho\sum_{n=1}^{\infty}\exp(-n^2\pi^2\tau)\left(e^{\tilde{\omega}}-\tilde{\omega}-1-\frac{\omega_к}{\rho}\right)+0(\rho^2). \tag{22}$$

Как указывалось выше, внешнее разложение непригодно в окрестности координаты $\omega=\omega_к$, в то время как внутреннее разложение непригодно нигде, кроме области $\omega_к-\omega=0(\rho)$. Поэтому равномерно пригодное разложение определяется по формуле [8]

$$\eta=\eta^\circ+\eta^i-(\eta^i)^\circ, \tag{23}$$

где $(\eta^i)^\circ$ – внутреннее разложение внешнего разложения (Коул [9] называет этот член общей частью внутреннего и внешнего разложения).

В нашем случае функция $(\eta^i)^\circ$ имеет вид

$$(\eta^i)^\circ=\gamma-6\sigma\sum_{n=1}^{\infty}\exp(-n^2\pi^2\tau)\left(1+\frac{\omega}{\rho}\right). \tag{24}$$

После подстановки (15), (22), (24) в (23) и соответствующих преобразований запишем решение системы уравнений (4)–(7) в размерном виде

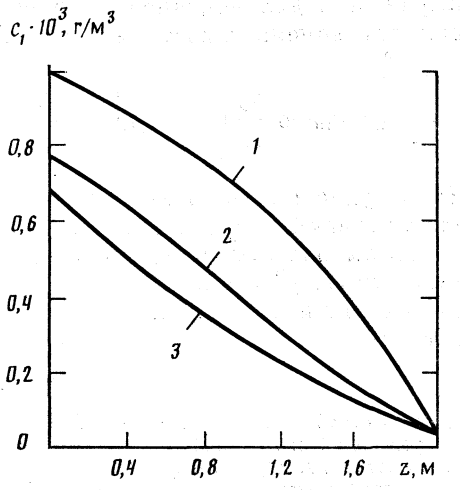
$$c_1=c_{1н}-6(\bar{c}_\infty-c_{a0})\sigma\left[\sum_{n=1}^{\infty}\exp\left(-n^2\pi^2D_a(t-z/v_z)/R^2\right)\frac{D_a}{v_zR}\left(\frac{z}{R}+\right.\right.$$

$$\left.+\frac{D_z}{v_zR}\left(1+2n^2\pi^2\frac{zD_a}{v_zR^2}+\frac{1}{2}n^4\pi^4\frac{z^2D_a^2}{v_z^2R^4}\right)\right)-$$

$$\left.-\frac{D_zD_a}{v_z^2R^2}\exp(-n^2\pi^2tD_a/R^2)\exp(v_z(z-L)/D_z)\right]+0(\rho^2). \tag{25}$$

Перейдем к анализу процессов в движущемся слое. Для практического использования адсорбции в движущемся слое наибольший интерес представляет стационарный режим [11]

$$\frac{\partial c_1}{\partial t}=\frac{\partial(\bar{c}+\bar{c}_a)}{\partial t}=0. \tag{26}$$



Распределение концентрации раствора в противоточном аппарате, рассчитанное по уравнению (12) при различных значениях коэффициента продольной диффузии ($c_\infty=10^5$ г/м^3; $c_н=10^3$ г/м^3; $R=0{,}005$ м; $v_z=0{,}2$ м/с; $v_p=0{,}004$ м/с; $\varepsilon=0{,}5$; $L=2$ м; $D_a=3\cdot10^{-9}$ м^2/с): $D_z=0$ (*1*), 0,033 (*2*) и 0,053 м^2/с (*3*)

Интегрируя (1) с учетом (26), получим

$$c_1-c_{1(z=0)}+\sigma\frac{v_p}{v_z}(\bar{c}_a-\bar{c}_{a(z=0)})=\frac{D_z}{v_z}\left(\frac{\partial c_1}{\partial z}-\left(\frac{\partial c_1}{\partial z}\right)_{z=0}\right). \qquad (27)$$

Используя краевое условие (6), уравнение (27) можно представить в виде

$$c_1+\sigma\frac{v_p}{v_z}(\bar{c}_a-\bar{c}_{a(z=0)})-\frac{D_z}{v_z}\frac{\partial c_1}{\partial z}=c_{1н}. \qquad (28)$$

Уравнение (28) с условием (7) описывает процесс при прямоточном движении жидкости и слоя пористых частиц. При подстановке уравнения (4) в (28) использовано равенство $t=z/v_p$. Для этого случая нами получена следующая аналитическая зависимость:

$$c_1=c_{1н}-\sigma\frac{v_p}{v_z}(\bar{c}_\infty-\bar{c}_{a_0})\left\{1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2(1+n^2\pi^2D_aD_z/(v_zv_pR^2))}\times\right.$$
$$\times(\exp(-n^2\pi^2D_az/(v_pR^2))+n^2\pi^2D_aD_z/(v_zv_pR^2)\times \qquad (29)$$
$$\left.\times\frac{\exp(v_zz/D_z)\exp(-n^2\pi^2D_aL/(v_pR^2))}{\exp(v_zL/D_z)}\right)\Bigg\}.$$

Уравнение динамики для противоточного процесса аналогично (28). При этом общее массосодержание частицы определяется зависимостью (4) при $t=(L-z)/v_p$, а отношение $v_p/v_z<0$. Решение системы уравнений (4), (7), (28) в условиях противотока имеет вид

$$c_1=c_{1н}+\frac{6\sigma v_p}{\pi^2v_z}(\bar{c}_\infty-\bar{c}_{a_0})\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\left[\exp(-n^2\pi^2D_aL/(R^2v_p))-\right.$$
$$-\frac{1}{1-n^2\pi^2D_aD_z/(v_zv_pR^2)}(\exp(-n^2\pi^2D_a(L-z)/(R^2v_p))- \qquad (30)$$
$$\left.-\frac{n^2\pi^2D_aD_z\exp(v_zz/D_z)}{v_zv_pR^2\exp(v_zL/D_z)}\right)\Bigg].$$

Выражение для конечной концентрации аналогично известному решению для линейной изотермы без учета продольной диффузии [1]

$$c_{1к}=c_{1н}-\sigma\frac{v_p}{v_z}(\bar{c}_\infty-\bar{c}_{a_0})\left[1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp(-n^2\pi^2D_aL/(R^2v_p))\right]. \quad (31)$$

На рисунке показано влияние продольной диффузии на распределение концентраций в противоточном аппарате, рассчитанное по (14).

Таким образом, получены аналитические решения задачи о динамике внутридиффузионного адсорбционного поглощения вещества в неподвижном и движущемся слоях пористых частиц при прямоугольной изотерме.

Список литературы

1. *Аксельруд Г. А., Альтшулер М. А.* Введение в капиллярно-химическую технологию. М.: Химия, 1983.
2. *Кокотов Ю. А., Золотарев П. П., Елькин Г. Э.* Теоретические основы ионного обмена: Сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986.
3. *Золотарев П. П., Ябко И. А.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 6. С. 1470.
4. *Золотарев П. П., Ябко И. А.* // Теорет. основы хим. технологии. 1979. Т. 13. № 6. С. 831.
5. *Ябко И. А., Золотарев П. П.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 451.
6. *Ябко И. А., Золотарев П. П.* // Там же. 1981. Т. 55. № 7. С. 1808.
7. *Степанов В. Д., Кащеев А. Е.* // Там же. 1988. Т. 62. № 1. С. 217.
8. *Найфэ А.* Методы возмущений. М.: Мир, 1976.
9. *Коул Дж.* Методы возмущений в прикладной математике. М.: Мир, 1972.
10. *Мамаев Д. Д., Анфилов Б. Г.* // Теорет. основы хим. технологии. 1989. Т. 23. № 6. С. 753.
11. *Фролов В. Ф., Лезин Ю. С.* // Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 264.

Львовский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
17.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 661.183.123

© 1991 г.

Гребенюк В. Д., Чеботарева Р. Д., Вейсов Б. К., Маляренко В. В., Масько А. Н.

СОСТОЯНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) В ИОНИТОВЫХ МЕМБРАНАХ, ОБРАБОТАННЫХ РАСТВОРАМИ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH

Изучено влияние pH на сорбцию железа(III) из растворов $FeCl_3$ ионитовыми мембранами различной природы.

Присутствие в водных растворах более 0,05 мг/л иона железа(III) является препятствием для их опреснения методом электродиализа [1]. Подкислением раствора до pH 2 можно обеспечить устойчивую работу электродиализного аппарата, причем одновременно происходит концентрирование железа в рассольных камерах [2, 3]. Поскольку при pH<2 железо существует в виде не только аквакомплексов, но и комплексов с анионами солей, то возможны различные варианты переноса железа(III) через мембрану.

Цель данной работы — изучение влияния pH на сорбцию Fe(III) из растворов $FeCl_3$ ионитовыми мембранами различной природы.

В качестве объекта исследования были использованы катионитовые мембраны МК-40, МК-100, МК-100М и анионитовая мембрана МА-40. Состояние ионов железа(III) в мембранах изучали методом ЭПР. Спектры ЭПР записывали на спектрометре типа TSN-254 в 3см-диапазоне. Изучали воздушно-сухие образцы мембран при комнатной температуре. Перед съемкой спектров образцы мембран предварительно уравновешивали с растворами, содержащими по 0,1 М NaCl и 0,9 мМ $FeCl_3$ при pH от 0 до 8 (pH регулировали добавлением HCl или NaOH). Время контакта мембран с растворами составляло 7 суток. Затем мембраны в течение 0,5 ч отмывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе в течение 3 суток. Высушенные образцы мембран сжигали при 800° С. Остаток после сжигания растворяли 5 М HCl в присутствии пероксида водорода. Определение железа проводили с сульфосалициловой кислотой по ГОСТу 12868-67.

Расчет содержания различных комплексных форм железа в хлоридном растворе в зависимости от pH раствора проводили по методу, описанному в [4], учитывая следующие равновесия:

	$\lg K_{уст}$	
$Fe^{3+}+4Cl^- \rightleftarrows FeCl_4^-$	−0,85	(1)
$Fe^{3+}+3Cl^- \rightleftarrows FeCl_3$	−1,0	(2)
$Fe^{3+}+2Cl^- \rightleftarrows FeCl_2^+$	2,13	(3)
$Fe^{3+}+Cl^- \rightleftarrows FeCl^{2+}$	1,48	(4)

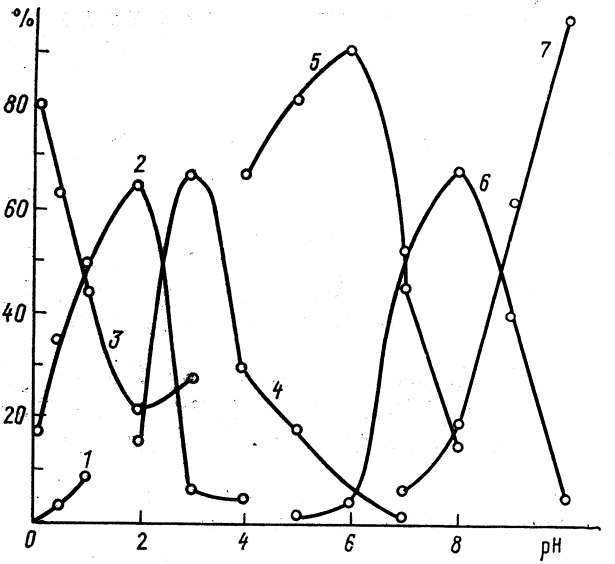


Рис. 1. Влияние pH на процентное содержание ионных форм железа(III) в 0,9 мМ растворе $FeCl_3$, содержащем 0,1 М NaCl: *1* – Fe^{3+}, *2* – $FeCl^{2+}$, *3* – $FeCl_2^+$, *4* – $FeOH^{2+}$, *5* – $Fe(OH)^+$, *6* – $Fe(OH)_3$, *7* – $Fe(OH)_4^-$

$$FeCl_2^+ + HOH \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+ + Cl^-. \qquad (5)$$

Константы устойчивости комплексов, образованных по реакциям (1)–(4):

Реакция	(1)	(2)	(3)	(4)
$\lg K_{уст}$	−0,85	−1,0	2,13	1,48

были взяты из [5, 6].

В качестве модельного для расчетов использовали 0,1 М раствор NaCl, содержащий 0,9 мМ железа(III).

Результаты расчетов представлены на рис. 1, содержание каждой ионной формы выражено в масс.% от общей (заданной) концентрации Fe^{3+}. Как видно из рис. 1, железо в виде трехзарядного иона в растворе NaCl существует лишь до pH 1 в количестве менее 7%. При pH от 0 до 1 в основном присутствует ион $FeCl_2^+$. С ростом pH до 2 доля его уменьшается за счет увеличения концентрации $FeCl^{2+}$, которая при pH 2 превышает 60%. При pH 3 превалирует гидроксокомплекс железа $FeOH^{2+}$ (66%). С увеличением концентрации иона гидроксила при pH 4 он трансформируется в ион $Fe(OH)_2^+$, концентрация которого растет до pH 6 и достигает 90% при pH 6, затем медленно уменьшается (55% при pH 7), и при pH 8 образуется малорастворимая форма – гидроксокомплекс $Fe(OH)_3$. Таким образом, при pH 8 около 70% всего железа находится в труднорастворимой форме; формируется плотный устойчивый осадок. Дальнейшее увеличение pH способствует переходу железа(III) в растворимую форму в виде аниона $Fe(OH)_4^-$, концентрация которого при pH 10 составляет более 95%.

Анионные и катионные гидроксокомплексы неустойчивы в растворе и при отношении концентраций $[OH^-]/[Fe^{3+}] \geqslant 1{,}1$ образуют конденсированные полиядерные гидроксокомплексы (ПЯГК). Степень полиме-

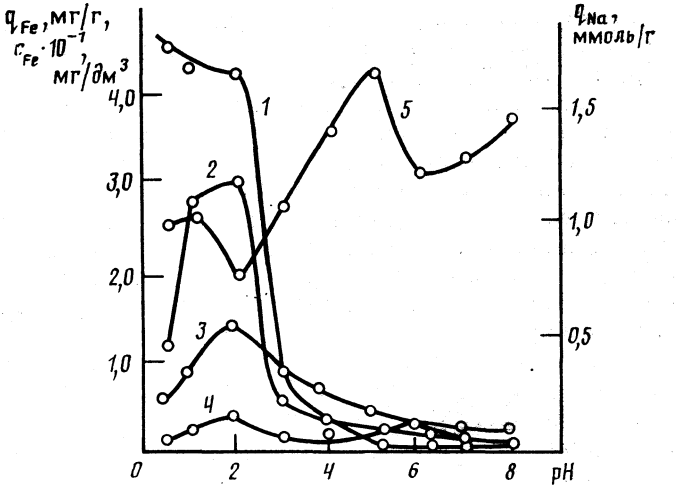


Рис. 2. Равновесное содержание железа(III) в 0,1 М растворе хлорида натрия (*1*) и в мембранах МК-40 (*2*), МК-100 (*3*), МК-40 (*4*) и иона натрия в мембране МК-40 (*5*)

ризации ПЯГК с увеличением $[OH^-]$ растет от 7 до 900 [7]. В зависимости от отношения $[OH^-]/[Fe^{3+}]$, времени отстаивания раствора, природы и концентрации фонового электролита изменяется состав ПЯГК. Первичные частицы ПЯГК являются зародышами образования осадка [8].

В процессе отстаивания растворы, содержащие ионы гидроксила в количестве более 1,1 на 1 ион Fe^{3+}, подвержены старению. Согласно [7], старение сопровождается последовательно диссоциацией неустойчивых ПЯГК, депротонизацией и структурным упорядочением в «зародышах», ростом частиц и последующей их полимеризацией.

Процессы старения раствора сопровождаются понижением pH вследствие медленно протекающего гидролиза:

$$Fe_q(OH)_p(H_2O)_n(NO_3)_n \rightarrow \alpha\text{-}FeO(OH) + H^+ + H_2O + NO_3^-.$$

Равновесие в системе устанавливается через 150—170 ч.

С увеличением pH растет размер гидроксокомплексов, и при pH 9 их заряд изменяется на отрицательный [9]. Это оказывает влияние на характер взаимодействия равновесных форм железа(III) с ионообменными материалами.

Равновесная концентрация железа(III) в растворе, приготовленном добавлением 50 мг/л Fe^{3+} (в виде $FeCl_3$) к 0,1 М раствору NaCl с pH от 0,5 до 8,0, изменяется от 50 мг/л (pH 0,5) до следовых количеств (pH 5) (рис. 2). При этом количество железа, поглощенного катионитовыми мембранами при pH от 0,5 до 2, увеличивается, а затем плавно снижается. Максимальная величина сорбции железа мембраной МК-40 (при pH 2) в 2 раза выше, чем для гомогенной катионитовой мембраны МК-100.

Судя по тому, что адсорбция Na^+ мембраной МК-40 из раствора с pH$<$ $<$3 значительно ниже ионообменной емкости мембраны и составляет всего 1 мг-экв/г, в этих условиях железо адсорбируется в основном по ионообменному механизму, т. е. в виде комплексов $FeCl_2^+$ и $FeCl^{2+}$. Хотя

нельзя исключить образования в мембране комплексов Fe^{3+} с сульфонатными группами, поскольку константы устойчивости сульфатных комплексов железа значительно выше, чем хлоридных: $\lg K_{уст}[Fe(SO_4)^+]=4{,}04$, а $\lg K_{уст}[Fe(SO_4)_2^-]=5{,}38$ [6].

При pH от 3 до 5 концентрация Na^+ в мембране растет, что связано, по-видимому, со снижением концентрации ионного железа(III) в растворе и началом образования ПЯГК. Неустойчивый характер зависимости от pH адсорбции Na^+ мембраной МК-40 вызван, вероятно, неустойчивостью системы, содержащей коллоидную взвесь частичек различного размера, заряженных положительно и способных адсорбироваться порами мембран. Увеличение адсорбции Na^+ при pH 6—8 связано, видимо, с ростом размеров агрегатов и уменьшением их проникающей способности в поры мембран.

На порядок меньше, чем МК-40, адсорбирует железо анионитовая мембрана МА-40, причем величина сорбции практически не зависит от pH в диапазоне pH 0,5 ... 8,0. По-видимому, это обусловлено механизмом взаимодействия железа(III) с мембраной МА-40, состоящей из полиэтилена и анионита ЭДЭ-10П. Как известно, ЭДЭ-10П адсорбирует железо(III) вследствие комплексообразования со слабозаряженными аминогруппами [10]. В [11] показано, что при сорбции из раствора $FeCl_3$ с pH 2 в среде анионита ЭДЭ-10П гидроксокомплексы Fe^{3+} разрушаются и катионы железа(III) координируют с азотом аминогруппы, образуя комплекс этилендиаминного типа. При этом в фазе ионита осадка гидролизованной соли железа или комплекса $FeCl_4^-$ также не обнаружено. Возможно, при pH 2 с аминогруппами мембраны координируют положительно заряженные частицы ПЯГК, но, скорее всего, они проникают в поры мембраны по диффузионному механизму.

Для уточнения механизма взаимодействия железа(III) с ионитовыми мембранами был использован метод ЭПР, поскольку спектры ЭПР чувствительны к изменениям, происходящим в первой координационной сфере парамагнитного иона [12]. На рис. 3 приведены типичные спектры ЭПР исследуемых ионообменных мембран. Как видно из рисунка, спектр содержит от одной до трех линий, которым соответствуют величины g-фактора 4,6; 2,25; 2,0. В разбавленных растворах октаэдрической координации аквакомплекса соответствует широкая линия ЭПР ($\Delta H\sim$ $\sim$50 мТл) в области $g=2{,}0$, обусловленная слиянием трех линий, вызванных крамерсовыми дублетами $\pm^1/_2$ и $\pm^3/_2$ [13]. Линии, ответственные за переходы $\pm^5/_2-\pm^3/_2$, в растворах не проявляются, а остальные три линии разрешены лишь частично вследствие разброса констант тонкой структуры.

При высоких концентрациях раствора в низкополевой части спектра появляется широкая линия или группа линий с g-фактором от 4,2 до 4,6. Анализ происхождения этой линии на основе теории поля лигандов показывает зависимость ее положения от характера искажения октаэдрической симметрии [14]. В частности, смещение линии в низкие поля (и соответствующее увеличение g-фактора до 6,0) связано с увеличением аксиального и ромбического искажений октаэдра. Для искаженных октаэдров характерна сильная анизотропия g-фактора (например, значение g изменяется от 2 до 6). Поэтому в насыщенном растворе $FeCl_3$ кроме сигнала $g=2{,}0$ наблюдается широкий сигнал $\Delta H\sim$50 мТл, $g=4{,}6$, который является перпендикулярной компонентой сигнала (соответствующего крамерсовому дублету $\pm^1/_2$) искаженных октаэдров аквакомплекса. Таким образом, в растворах железа(III) сосуществуют неискаженные и

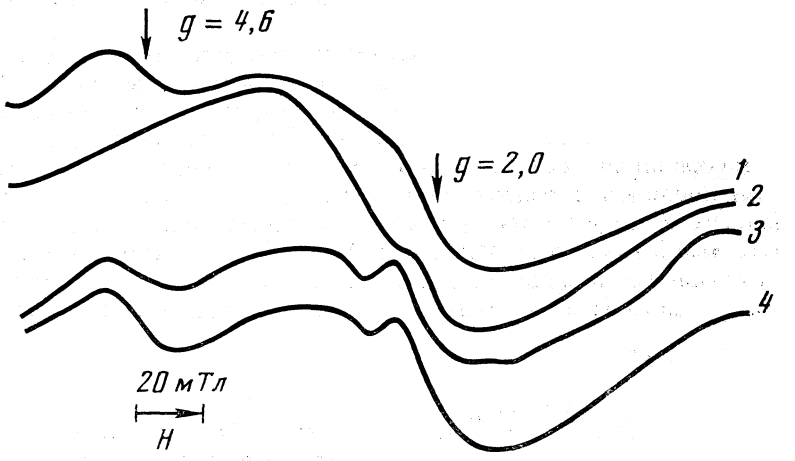


Рис. 3. Спектры ЭПР мембран МК-40 (*1*), МА-40 (*2*), МК-100 (*3*) и МК-100М (*4*), адсорбировавших железо(III) из раствора, содержащего 50 мг/дм³ железа(III), 0,1 М NaCl при pH=1

искаженные октаэдрические аквакомплексы и соотношение их зависит от различных факторов [14]. Такими факторами могут быть температура, концентрация, давление, а также присутствие дисперсной фазы, например ионита, способной влиять на гидратную оболочку иона или частично разрушать структуру его лигандного окружения.

В воздушно-сухих образцах мембран (содержание влаги 8—10 масс.%), предварительно уравновешенных с растворами $FeCl_3$, наблюдаются аналогичные сигналы. При этом в мелкопористых мембранах МК-100, МК-100М сигналы железа(III) имеют меньшую ширину линии и более четко выражены, чем в крупнопористой мембране МК-40.

Для анионитовой мембраны МА-40 вообще характерно отсутствие расщепления и наблюдается один широкий сигнал (ΔH=150 мТл) с g=2,25, однозначная идентификация которого невозможна без привлечения данных других исследований. Судя по форме и положению этого сигнала, характеру его изменения при переходе к катионитовым мембранам и с учетом данных сорбции можно предположить, что в МА-40 основная масса железа находится в виде слабо связанного с поверхностью пор частично обезвоженного комплекса, усредненный спектр которого имеет g=2,25. Это согласуется с данными по состоянию Fe(III) в анионитах. Так в работе [15] при изучении сорбции Fe(III) ионообменниками, содержащими аминогруппы, отмечается, что часть железа сорбируется в результате осадкообразования. Следует заметить, что на фоне сигнала g=2,25 в мембране МА-40 наблюдается очень слабые сигналы с g=2,0 и 4,6. По-видимому, в этой мембране лишь незначительная часть ионов железа(III) находится в структуре комплекса, характерной для водного раствора.

В мембранах МК-40, МК-100 и МК-100М также наблюдается сигнал с g=2,25, однако его интенсивность значительно меньше, что позволяет изучить влияние различных факторов на сигналы с g=4,6 и 2,0. Для катионитовых мембран всех типов (МК-40, МК-100 и МК-100М) сохраняется ширина сигнала (ΔH=50 мТл) при g=4,6, что характерно и для

водного раствора, а интенсивность изменяется в зависимости от типа мембраны.

Вклад сигнала с $g=2{,}25$ в суперпозицию особенно велик для мембраны МК-40. По-видимому, также, как и для МА-40, существование крупных пор является причиной удерживания соединений железа в частично обезвоженном состоянии. В МК-100 и МК-100М часть железа(III) с четко выраженной или нарушенной октаэдрической координацией, судя по соотношению интенсивностей сигналов с $g=2{,}25$ и 4,6, значительно больше. Исходя из этих данных, можно предположить, что в мелкопористых мембранах типа МК-100 и МК-100М большая часть ионов железа сохраняется в виде аквакомплекса; по-видимому, удерживанию молекул воды способствует близость гидрофильной поверхности поры.

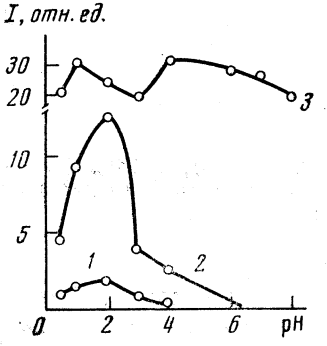


Рис. 4. Влияние pH на относительную интенсивность сигналов ЭПР Fe(III) в мембране МК-40 при $g=4{,}6$ (*1*) и 2,0 (*2*) и в мембране МА-40 при $g=2{,}3$ (*3*)

Ясно, что сохранение аквакомплекса облегчает удаление железа из мембран такого типа. Наилучшей в этом отношении является мембрана типа МК-100, так как в ее спектре сигнал с $g=2{,}25$ выражен наиболее слабо (рис. 3). В отличие от МК-100, мембрана типа МК-100М (содержащая в тонком поверхностном слое в качестве активных центров аминогруппы) имеет более сильный сигнал с $g=2{,}25$. Следовательно, спектры показывают, что наличие в мембране двух типов активных центров способствует удерживанию ионов железа(III) в виде разрушенных аквакомплексов.

Известно, что начало осаждения гидроксида для разных концентраций (1—0,01 М) железа(III) лежит в области pH 1,5—2,3 [6]. Как показали экспериментальные результаты, значение pH начала осаждения гидроксида железа(III) влияет на сорбцию железа мембранами, что сопровождается также изменением интенсивности сигналов ЭПР. Для зависимости относительной интенсивности сигнала I от pH раствора для мембран МК-40 и МК-100 характерно наличие максимума в области pH 2 (рис. 4).

Ход кривых в области $pH<2$ определяется ионным обменом

$$3RH+Fe^{3+}\rightleftarrows R_3Fe+3H^+,$$
$$3RNa+Fe^{3+}\rightleftarrows R_3Fe+3Na^+$$

в фазе ионита. Как следует из рис. 2, равновесие смещается вправо по мере уменьшения концентрации ионов H^+, вплоть до начала образования гидроксида при $pH=2$. Для мембран типа МК-40 и МК-100 сохраняется характерное для раствора при $pH>2$ уменьшение концентрации ионов железа(III), свидетельствующее о разрушении гексааквакомплекса в порах и переходе железа(III) в гидроксокомплексы. В спектрах

ЭПР это проявляется в уменьшении сигналов с g=2,0 и 4,6, что подтверждает изменение первоначальной октаэдрической координации ионов железа(III).

Список литературы

1. *Клячко В. А., Первов Г. Г., Ушаков Л. Д.* Временные указания по расчету, проектированию и изготовлению электродиализных опреснительных установок. М.: Изд-во ВНИИВОДГЕО, 1970.
2. *Писарук В. И., Пенкало И. И., Муха С. И., Гребенюк В. Д.* Способ опреснения шахтных вод: А. с. 655563 СССР // Б. И. 1979. № 3. С. 80.
3. *Витульская Н. В., Березина Н. П., Бекетова В. П. и др.* Электродиализ растворов, содержащих ионы трехвалентного железа. М., 1983.– Деп. ВИНИТИ, № 426 ХП-Д 83.
4. *Бугаевский А. А.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 1. С. 94.
5. Critical stability constants. N. Y.; L.; Plenum Press, 1976.
6. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Наука, 1971. 392 с.
7. *Андрианов В. А., Калямин А. В., Тиомилов С. Б.* // Журн. общей химии. 1981. Т. 51. № 3. С. 584.
8. *Бариард А.* Теоретические основы неорганчиеской химии. М.: Мир, 1968. С. 319.
9. *Sawa Toshio, Izumi Kenkichi.* Formation of oxides and hydroxides of iron in ultra pure water // World Congr. III Chem. Eng., Tokyo, Sept. 2.
10. *Гуцану В. Л., Гафийчук В. А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 7. С. 1824.
11. *Гуцану В. Л., Туртэ К. И., Стукан Р. А. и др.* // Там же. 1985. № 3. С. 693.
12. *Альтшулер С. А., Козырев Б. М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
13. *Вертц Д., Болтон Д.* Теория и практическое приложение метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 552 с.
14. *Каримова А. Ф., Вишневская Г. П., Козырев Б. М.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 212. № 5. С. 1142.
15. *Гуцану В. Л., Гафийчук В. А.* // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 7. С. 584.

Академия наук УССР
Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского
Киев

Поступила в редакцию
4.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 541.1

© 1991 г.

Бельков В. М.

К ТЕОРИИ ДИНАМИКИ КАПИЛЛЯРНОЙ ПРОПИТКИ ПОРИСТЫХ СРЕД ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ С УЧЕТОМ ИНЕРЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Проанализирована динамика капиллярной пропитки пористых сред ньютоновскими жидкостями с учетом инерционного сопротивления. Установлено, что инерционный, нестационарный режим достаточно быстро переходит в автомодельный. Впервые показано, что существенное влияние на скорость пропитки и распределение насыщенности в поровом пространстве оказывает фоновая насыщенность. Найдены уравнения движения скачка насыщенности и зависимость относительного объема впитавшейся жидкости от времени.

Автомодельное решение задачи капиллярного вытеснения газа из квазимонопористой среды с учетом частичного замещения газа на жидкость и «размытого» фронта пропитки исследовано в работах [1, 2]. Однако выражения, связывающие насыщенность и скорость движения скачка с параметрами пористой среды со временем, авторы [1, 2] получили в виде рядов. Не исследован случай, когда нестационарный режим переходит в автомодельный. Модельные уравнения капиллярной пропитки в [1, 2] записаны без учета инерционного сопротивления на начальной стадии процесса.

В [3] уравнение движения фронта пропитки в пористой среде получено с учетом инерционного сопротивления. Для описания вязкой стадии пропитки пористого тела авторы [3] использовали кинетическое уравнение Уошбурна, т. е. предложенная модель основана на предположении, что фронт пропитки представляет собой скачок единичной насыщенности. В действительности, как показано в [4—6], фронт пропитки — это протяженная зона с переменной насыщенностью. Поэтому для описания капиллярной пропитки необходимо использовать уравнения динамики.

В данной работе получены простые выражения для распределения насыщенности вдоль колонки и скорости движения скачка насыщенности, удобные для практического использования. Найдено соотношение, позволяющее находить момент времени, когда устанавливается асимптотический (автомодельный) режим пропитки индивидуальными ньютоновскими жидкостями с низким давлением насыщенных паров.

Если колонку, заполненную квазимонопористым материалом или непористыми, ненабухающими зернами, привести в контакт со смачивающей жидкостью (бесконечный источник), начнется процесс впитывания жидкости в поровое пространство. Движение жидкости в пористой среде описывается обобщенным двучленным законом Дарси и уравнением не-

разрывности

$$\begin{cases} u(x,\tau)=-\dfrac{K}{\eta}f(S)\dfrac{\partial p}{\partial x}-\dfrac{\beta\rho K^{0,5}}{\eta}f^{0,5}(S)u^2(x,\tau) \\ \dfrac{\partial S}{\partial \tau}+\operatorname{div} u=0, \qquad p=-p_к(S) \end{cases} \tag{1}$$

с начальными и граничными условиями

$$S(x,\,0)=S_0,\ S(0,\,\tau)=S^*,\ S(x,\,\tau)|_{x\to\infty}=0,\ S_0, \tag{2}$$

где u — скорость фильтрации, K — проницаемость, η — сдвиговая вязкость жидкости, $f(S)$ — относительная фазовая проницаемость, p — давление жидкости, β — порозность или доли свободного сечения межзернового пространства, S — безразмерная насыщенность порового пространства, $p_к(S)$ — капиллярное давление, x — координата вдоль оси колонки, τ — время.

Функция капиллярного давления $p_к(S)$ имеет вид [2, с. 150]

$$p_к(S)=2\sigma\cos\theta_0(\beta/K)^{0,5}I(S), \tag{3}$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, θ_0 — предельный угол натекания, $I(S)$ — функция Леверетта.

Функции Леверетта $I(S)$ и относительной фазовой проницаемости $f(S)$ аппроксимируются уравнениями [2, с. 174]

$$I(S)=\begin{cases} b_1-b_2(S-S_*)^m, & S\geqslant S_*, \quad 0<m<1 \\ 0, & S<S_*, \quad b_2=b_1(S^*-S_*)^{-m}, \end{cases} \tag{4}$$

$$f(S)=\begin{cases} b_3(S-S_*)^n, & S\geqslant S_*, \quad n>2 \\ 0, & S<S_*, \quad b_3=(S^*-S_*)^{-n}, \end{cases} \tag{5}$$

где $b_1\simeq 4$ — постоянный коэффициент, S_* — предельная насыщенность, ниже которой жидкая фаза находится в диспергированном, несвязанном состоянии, S^* — наибольшая насыщенность, при которой $p_к(S^*)=0$.

С учетом (3)—(5) система уравнений (1) примет вид

$$\begin{cases} u(x,\tau)= \\ =-\dfrac{1}{2}\lambda(S^*-S_*)^{n/2}\Delta S^{-n/2}\left[1-\left(1-\dfrac{4a^2mb_1}{\lambda(S^*-S_*)^{\alpha+n/2}(\alpha+n/2)}\dfrac{\partial\Delta S^{\alpha+n/2}}{\partial x}\right)^{0,5}\right] \\ \dfrac{\partial S}{\partial\tau}+\operatorname{div} u=0, \end{cases} \tag{6}$$

где $\lambda=\dfrac{\eta}{\beta\rho K^{0,5}}$, $\Delta S=S-S_*$, $a^2=2\sigma\cos\theta_0(\beta K)^{0,5}/\eta$ — коэффициент капиллярного переноса, $\alpha=n+m$.

Сделав замену переменных и подставив (6.1) в (6.2), получим

$$\frac{\partial S}{\partial t}-\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial}{\partial X}\left\{\Delta S^{-n/2}\left[1-\left(1-\varkappa\frac{\partial\Delta S^{\alpha+n/2}}{\partial X}\right)^{0,5}\right]\right\}=0, \tag{7}$$

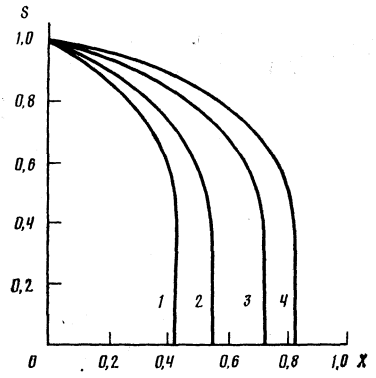


Рис. 1

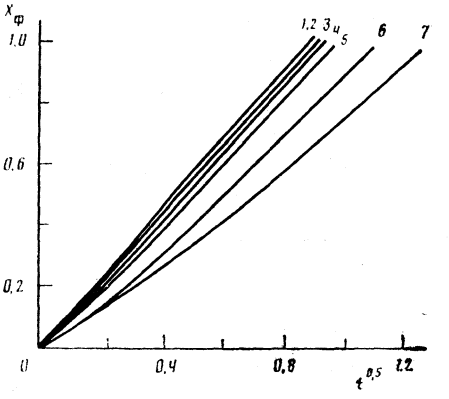


Рис. 2

Рис. 1. Семейство кривых изменения насыщенности вдоль колонки для t=0,352 (*1*), 0,387 (*2*), 0,322 (*3*), 0,321 (*4*) и $\varkappa$=10 (*1*), 5 (*2*), 1 (*3*), 0,01 (*4*)

Рис. 2. Кривые зависимости координаты скачка насыщенности $X_ф$ от квадратного корня из времени $t^{0,5}$ для $\varkappa$=0,01 (*1*), 0,1 (*2*), 0,5 (*3*), 1,0 (*4*), 2,0 (*5*), 5,0 (*6*), 10 (*7*)

где $t=\dfrac{4a^2mb_1}{(\alpha+n/2)(S^*-S_*)^\alpha L_0^2}$, $X=x/L_0$, L_0 – длина колонки, $\varkappa=$

$=\dfrac{4a^2mb_1}{(\alpha+n/2)(S^*-S_*)^{\alpha+n/2}L_0^2\lambda}$

Без учета инерционного сопротивления уравнение для насыщенности $S(x, t)$ имеет вид

$$\frac{\partial S}{\partial t}-\frac{\partial \Delta S^\alpha}{\partial X}=0. \tag{8}$$

Квазилинейные уравнения параболического типа характеризуются локализацией и конечной скоростью распространения возмущения. Численным анализом решений уравнений (7), (8) на ЭВМ ЕС-1061 для показателей степени $\alpha\in(2, 10)$ установлено, что носитель решения $S(X, t)$ ограничен в пространстве и имеет скачок насыщенности на переднем фронте.

Уравнения (7), (8) имеют нестационарные и асимптотические (автомодельные) решения, которые мы находили на ЭВМ методом итераций. На рис. 1 приведено семейство кривых $S=S(X, t)$. Как следует из рис. 1, насыщенность $S(X, t)$ достигает единичного значения только в начале колонки, на переднем фронте формируется скачок насыщенности. На рис. 2 изображены кривые зависимости координаты скачка насыщенности $X_ф$ от квадратного корня из времени $t^{0,5}$ для различных значений параметра $\varkappa$=0,01; 0,1; 1,0; 2,0; 5,0; 10.

Для жидкостей с плотностью $\rho\simeq10^3$ кг/м^3 и пористых сред с проницаемостью $K=10^{-8}$ м^2 (размеры гранул ~0,5–1 мм) величина $\varkappa$=1,76. Из рис. 2 видно, что время окончания кинетического режима $t\simeq0{,}16$. Обычные значения проницаемости пористых сред K равны 10^{-10}, 10^{-14}. Для этих значений K параметр $\varkappa$ лежит в интервале значений $2\cdot10^{-2}$, $2\cdot10^{-5}$. Уравнение движения скачка насыщенности имеет вид

$$X_ф=At^{0,5};\quad A=1{,}2;\quad \alpha=3{,}5;\quad m=0{,}5. \tag{9}$$

Описанная выше модель не учитывает того, что краевой угол натекания θ зависит от скорости движения менисков в поровом пространстве [7]

$$\cos\theta=\cos\theta_0-\gamma_1[1-\exp(-\gamma_2 u)]. \qquad (10)$$

Численный счет на ЭВМ с учетом (10) (параметры γ_1, γ_2 приняты равными 1 и $2\cdot10^4$ с/м соответственно) показал, что нестационарный режим переходит в автомодельный при $t\geqslant5\cdot10^{-2}$.

Таким образом, инерционная стадия пропитки быстро заканчивается и практически не оказывает влияния на основной, автомодельный режим пропитки. Экспериментальные исследования капиллярной пропитки [7—10] показали, что начальная инерционная стадия в практически важных случаях не наблюдается.

Для нахождения автомодельного решения уравнения (8) введем автомодельную переменную $\xi=X/t^{0,5}$, которая переводит уравнение (8) в частных производных в обыкновенное дифференциальное уравнение, а подвижную систему координат X, t в неподвижную ξ. С учетом равенств

$$S(X,t)=S(\xi), \quad \frac{\partial\xi}{\partial t}=-\frac{X}{2t^{1,5}}, \quad \frac{\partial\xi}{\partial X}=\frac{1}{t^{0,5}}$$

уравнение (8) преобразуется к виду

$$\frac{d^2\Delta S^\alpha}{d\xi^2}+\xi\frac{dS}{d\xi}=0 \qquad (11)$$

Общее решение нелинейного уравнения (11) не найдено. Поэтому мы решали краевую задачу методом итерации на ЭВМ при следующих граничных условиях: $S(\xi=0)=1$, $S(\xi\to\infty)=0$.

Рассмотрим вид функции $S=S(\xi)$ для трех возможных вариантов начальных условий: $S_0=0$, $S_0=S_*$, $S_0>S_*$. Пусть сначала $S_0=0$. Вид кривых $S=S(\xi)$ для $S_*=0{,}2$ и значений $\alpha=2{,}1$; 3,1; 4,1 изображен на рис. 3 (кривые *1*, *2*, *3*). Функции $S=S(\xi)$ (кривые *1*, *2*, *3*) могут быть аппроксимированы с погрешностью менее 0,3% выражением

$$(c_1-c_2\alpha)\xi=\sin(1-S)+c_3\sin^3(1-S),$$

причем коэффициенты c_1, c_2 находятся при $S\to1$, коэффициент c_3 — при $S=S(\xi)$ для $S_*=0{,}2$ и значений $\alpha=2{,}1$; 3,1; 4,1 изображен на рис. 3 (кривая скачке ξ_Φ и величина скачка находятся из простых соотношений для $\alpha\in(2, 10)$

$$\xi_\Phi=\alpha^{-1}, \quad S_\Phi=\alpha/10. \qquad (12)$$

Пусть теперь $S_0=S_*=0{,}2$. Семейство кривых $S=S(\xi)$ для $\alpha=2{,}1$; 3,1; 4,1 приведено на рис. 3 (кривые *4*, *5*, *6*). Сопоставление кривых *1*, *2*, *3* и *4*, *5*, *6* показывает, что фоновая насыщенность S_0 приводит к деформированию кривых, увеличению значений ξ_Φ и уменьшению величины скачка S_Φ, то есть пропитка по фоновой насыщенности идет быстрее.

Наконец, для $S_0>S_*$ картина распределения насыщенности вдоль колонки меняется качественно (рис. 3, кривые *7—10*). Если кривые *1—6* имеют разрыв первого рода, то кривые *7*, *8* — слабый разрыв, а кривые *9*, *10* монотонны во всем диапазоне изменений параметров ξ. Поэтому найти аппроксимирующее уравнение для всех трех случаев, по-видимому, невозможно.

Представляет интерес случай, когда $S_*=0$. (У некоторых пористых сред величина предельной насыщенности S_* близка к нулю.) Вид кривых

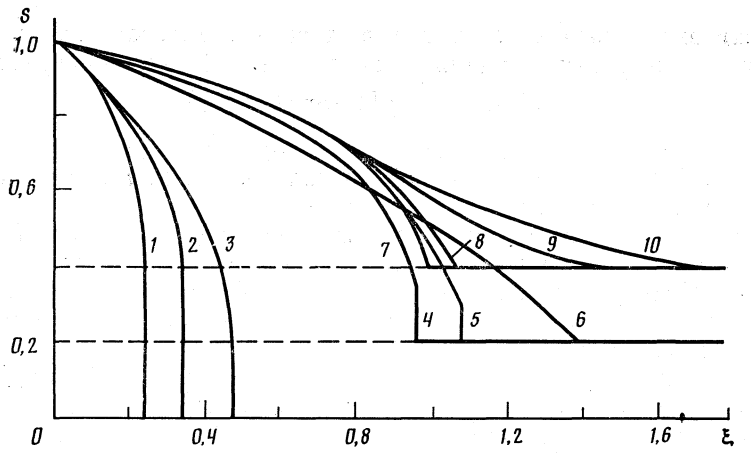


Рис. 3. Семейство кривых изменения насыщенности от автомодельной переменной при $S_*=0{,}2$ для $\alpha=2{,}1$ (*1*), 3,1 (*2*), 4,1 (*3*), 2,1 (*4*), 3,2 (*5*), 4,1 (*6*), 4,5 (*7*), 4,1 (*8*), 3,1 (*9*), 2,1 (*10*) и $S_0=0$ (*1–3*), 0,2 (*4–6*), 0,4 (*7–10*)

$S=S(\xi)$ (рис. 4) близок к виду кривых, изображенных на рис. 3. Хотя для случая $S_*=0$ наблюдаются меньшие по величине скачки насыщенности и бóльшие скорости распространения переднего фронта.

Таким образом, параметры скачка $\xi_ф$ и $S_ф$ сложным образом зависят от фоновой насыщенности S_0 и предельной насыщенности S_*. Причем, в зависимости от величин S_0 и S_*, может качественно изменяться ход кривых функции насыщенности вдоль колонки.

Рассмотрим подробнее случай капиллярной пропитки по нулевому фону при $S_*=0{,}2$, как наиболее распространенный в практике. С учетом (7, уравнение (2)) и (12, уравнение (1)) находим уравнение движения скачка насыщенности

$$x_ф=A_1\tau^{0,5}, \qquad A_1=a\left[\frac{2mb_1}{(n+m)(1-S_*)^{n+m}}\right]^{0,5}. \tag{13}$$

Сопоставим кинетический коэффициент A_1 с коэффициентом, получаемым из (1.1) без учета «размывания» фронта пропитки. Их отношение равно

$$\nu=\left[\frac{mb_1}{(n+m)(1-S^*)^{n+m}}\right]^{0,5}. \tag{14}$$

Так, для $n=3$, $m=0{,}5$, $S_*=0{,}2$, $b_1=4$ величина ν равна 1,1. То есть скорость движения скачка насыщенности в модели «размытого» фронта примерно та же, что и в модели без учета «размывания» фронта пропитки.

Найдем зависимость объема впитавшейся жидкости в пористую среду от времени. Проинтегрировав функцию $S=S(\xi)$ в пределах 0, $\xi_ф$, находим объем впитавшейся жидкости

$$V=\pi R^2\beta L_0 X_ф\int_0^{\xi_ф} S(\xi)\,d\xi=\pi R^2\beta L_0 B\xi_ф t^{0,5} \tag{15}$$

или

$$\vartheta=X_ф\int_0^{\xi_ф} S(\xi)\,d\xi=\frac{B}{\alpha}t^{0,5}. \tag{16}$$

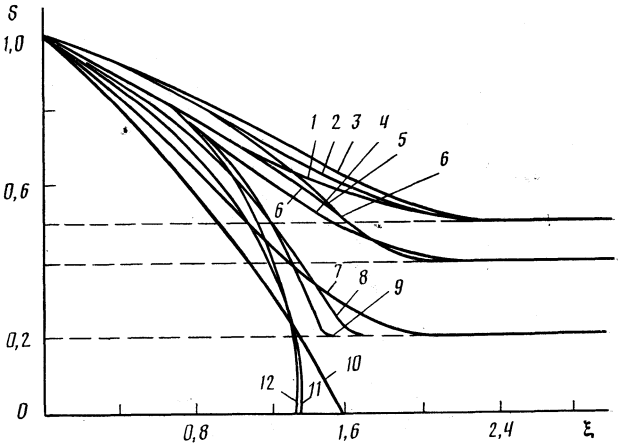


Рис. 4. Семейство кривых изменения насыщенности от автомодельной переменной при $S_*=0$ для $S_0=0{,}5$ (*1–3*), 0,4 (*4–6*), 0,2 (*7–9*), 0 (*10–12*) и $\alpha=2{,}1$ (*1*, *4*, *7*, *10*), 3,1 (*2*, *5*, *8*, *11*), 4,1 (*3*, *6*, *9*, *12*)

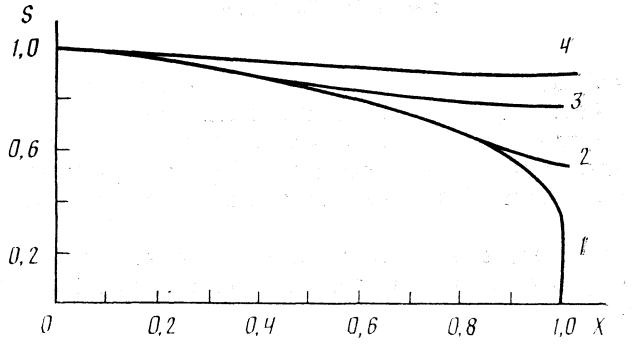


Рис. 5. Семейство кривых изменения насыщенности от относительной координаты X при $S^*=1$, $S_*=0{,}2$, $\alpha=3{,}5$ для $t=0{,}67$ (*1*), 0,72 (*2*), 0,85 (*3*), 1,03 (*4*)

где R — радиус колонки, заполненной непористыми зернами, B — значение определенного интеграла ($B=0{,}34$ для $\alpha=2{,}5$, $B=0{,}27$ для $\alpha=3{,}5$; $B=0{,}20$ для $\alpha=4{,}5$), ϑ — относительный объем поглощенной жидкости. Если скорости движения скачка в модели «размытого» фронта и фронта пропитки без учета «размывания» близки, то поглощенные объемы для этих моделей отличаются на величину $B\alpha$.

В реальном процессе пропитки скачки насыщенности не наблюдаются [5, 6], так как между неподвижной, диспергированной фазой и пористой средой имеет место пленочный массоперенос. Поэтому скачок представляет собой узкую зону плавного перехода от S_Φ к S_0.

Проанализируем конечную стадию капиллярной пропитки, т. е. при достижении скачка насыщенности конца колонки. Так как в дальнейшем процесс протекает по переменной фоновой насыщенности, изменяется граничное условие

$$u(X=1,t)=\frac{\partial \Delta S^\alpha}{\partial X}\Bigg|_{X=1.}=\frac{\partial S}{\partial X}\Bigg|_{X=1}=0. \qquad (17)$$

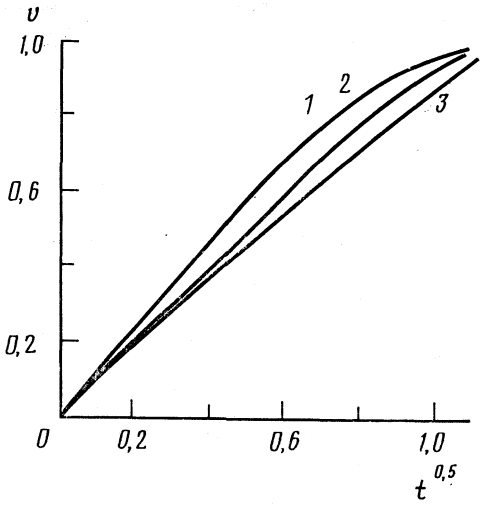


Рис. 6. Изменение относительного поглощения объема жидкости колонкой от $t^{0,5}$ при $S^*=1$, $S_*=0{,}2$ для $\alpha=2{,}1$ (*1*), 3,5 (*2*), 4,5 (*3*)

Краевая задача (7), (17) решалась с помощью ЭВМ. На рис. 5 изображено семейство кривых изменения насыщенности в колонке. В начальные моменты времени на конечной стадии, как это следует на рис. 5, происходит «деформирование» переднего фронта пропитки, и только для приведенного времени $t>0{,}9$ начинает меняться насыщенность по всей длине колонки.

Для практики важнее знать не изменение насыщенности, а степень заполнения порового пространства или относительный объем поглощенной жидкости

$$\vartheta = \int_0^1 S(X,t)\,dX.$$

На рис. 6 приведены зависимости относительного объема от времени. До прихода скачка насыщенности в конец колонки (рис. 6) связь между относительным объемом и временем степенная, а после прихода скачка насыщенности в конец колонки происходит медленное заполнение порового пространства, причем, чем больше показатель степени α, тем меньше скорость поглощения жидкости. Однако кривые *1—3* отличаются незначительно. Это связано с тем, что уменьшение линейной скорости движения скачка при возрастании показатели степени компенсируется тем, что кривая насыщенности при этом более крутая с большей величиной скачка. Единичная насыщенность порового пространства в колонке не достигается, так как кривые изменения относительного объема во времени асимптотически приближаются к ординате $S=1$.

Список литературы

1. *Мартос В. Н., Рыжик В. М.* // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1967. № 1. С. 34.
2. *Баренблатт Г. И., Ентов В. М., Рыжик В. М.* Теория нестационарной фильтрации жидкости и газа. М.: Недра, 1972. 288 с.

3. *Хлынов В. В., Фурман Е. Л., Пастухов Б. А. и др.* // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1980. Вып. 6. С. 30.
4. *Кочетков А. А., Кусаков М. М., Лубман Н. М.* // Изв. вузов. Нефть и газ. 1958. № 11. С. 59.
5. *Van Brakel J., Heertjes P. M.* // Powder Technol. 1977. V. 16. № 10. P. 75.
6. *Williams R.* // J. Colloid and Interf. Sci. 1981. V. 79. № 1. P. 287.
7. *Самсонов В. М., Щербаков Л. М.* // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 5. С. 907.
8. *Дерягин Б. В.* // Там же. 1946. Т. 8. № 1. С. 27.
9. *Порхаев А. П.* // Там же. 1949. Т. 11. № 5. С. 346.
10. *Койда Н. У., Бухбиндер А. М.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 6. С. 1205.

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

Поступила в редакцию
9.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 541.183:667.287.55

© 1991 г.

Празова И. В., Мамлеева Н. А., Борисенкова С. А.

АДСОРБЦИОННЫЕ СЛОИ КАРБОКСИПРОИЗВОДНОГО ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Исследована адсорбция тетра-4-карбоксифталоцианина Co(PcCo·(COOH)$_4$) из растворов в диметилформамиде и диметилсульфоксиде на различных носителях (силохром, алкилсилохром, γ-аминопропилсилохром, графит) и рассмотрены возможные варианты взаимодействий в адсорбционном слое.

На основании адсорбционных данных, а также результатов измерения спектров диффузного отражения адсорбатов PcCo(COOH)$_4$ установлено, что, независимо от природы поверхности адсорбента и растворителя, адсорбция PcCo(COOH)$_4$ сопровождается образованием ассоциатов. Показано, что присутствие на поверхности групп, способных к координации по Co приводит к относительному уменьшению эффекта ассоциации молекул пигмента в адсорбционном слое.

Интерес к исследованию адсорбционных слоев фталоцианинов связан с возможностями их широкого использования как в катализе, так и при создании преобразователей солнечной энергии [1—6]. С точки зрения успешного решения этих задач особое значение приобретает разработка методов получения ориентированных слоев пигментов, не содержащих агрегатов [1, 6—12].

В работах [1, 10, 11] показано, что метод равновесной адсорбции из раствора позволяет получать адсорбционные слои с высоким содержанием мономерного пигмента. Выбор носителя имеет решающее значение для структуры адсорбционного слоя и тем самым оказывает влияние на каталитические свойства адсорбированного фталоцианина [1, 2, 6—9, 13]. До настоящего времени в качестве носителей для адсорбции фталоцианинов использовали окисные или углеродные адсорбенты [1, 2, 7—9, 13]. Широкие возможности варьирования структуры и физико-химических свойств адсорбционных слоев пигмента дает использование химически модифицированных кремнеземов (ХМК). Как показали исследования адсорбционных слоев природного аналога фталоцианина — хлорофилла, адсорбция пигмента на ХМК с различными функциональными группами позволяет варьировать не только механизм адсорбционного взаимодействия с поверхностью носителя, но и механизм ассоциации молекул пигмента в адсорбированном состоянии [10, 11].

С целью установления влияния природы поверхности на структуру адсорбционного слоя фталоцианинового комплекса нами исследована адсорбция и измерены спектры диффузного отражения (ДО) тетра-4-карбоксифталоцианина кобальта (PcCo(COOH)$_4$) на силохроме, алкилсилохроме, γ-аминопропилсилохроме, а также на поверхности графита. Исполь-

зование замещенного фталоцианинового комплекса, содержащего карбоксигруппы в макроциклическом лиганде, позволяет также оценить роль заместителей в процессах адсорбции и ассоциации пигмента.

Экспериментальная часть

В качестве адсорбата использовали $PcCo(COOH)_4$. Метод синтеза описан в [14] [1]. Адсорбцию $PcCo(COOH)_4$ проводили на поверхности силохрома ($s_{уд}$=55 м^2/г), алкилированного силохрома ($s_{уд}$=45 м^2/г), силохрома, модифицированного γ-аминопропилсилильными ($NH_2(CH_2)_3Si(OH)_2^-$) радикалами ($s_{уд}$=95 м^2/г), а также на графите ($s_{уд}$=5 м^2/г). Алкилирование силохрома проводили смесью алкилтрихлорсиланов $C_{16}H_{33}SiCl_3$, $C_{17}H_{35}SiCl_3$ и $C_{18}H_{37}SiCl_3$ по методике [15] с последующим повторным модифицированием поверхности $(CH_3)_3SiCl$, обеспечивающим более полное модифицирование гидроксильных групп.

Адсорбцию пигмента проводили из растворов в диметилформамиде (ДМФА) («ч.д.а.») и диметилсульфоксиде (ДМСО) («ч.д.а.») при 25° С. Время установления адсорбционного равновесия определяли из опытов по кинетике адсорбции $PcCo(COOH)_4$. Для силохромов оно составило 6 сут, для графита – 24 ч, что соответствовало выходу кинетических кривых сорбции на насыщение. При изучении десорбции для каждого из адсорбентов соответственно через указанные промежутки времени по концентрации равновесного раствора определяли количество десорбировавшегося пигмента. В случае γ-аминопропилсилохрома измерения десорбции $PcCo(COOH)_4$ с образца проводили при последовательном (через 6 сут) добавлении к нему новой порции растворителя.

Спектры поглощения растворов измеряли на «Specord U2-VIS», спектры ДО адсорбатов пигмента измеряли на СФ-10.

Обсуждение результатов

Измерение спектров поглощения $PcCo(COOH)_4$ в растворах ДМСО и ДМФА показало, что красный максимум поглощения, соответствующий $\pi-\pi^*$-переходу $PcCo(COOH)_4$, находится при 675 нм в ДМСО, а в ДМФА – при 680 нм, что совпадает с положением максимума поглощения незамещенного PcCo в ДМФА [9]. Различие в положении максимума $PcCo(COOH)_4$ обусловлено более высокой полярностью ДМСО по сравнению с ДМФА.

С ростом концентрации растворов положение максимума не изменяется, а зависимость оптической плотности раствора от концентрации в области 10^{-6}—10^{-4} М подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера. Это позволяет предполагать, что в рассматриваемой области концентраций с межпигментными взаимодействиями успешно конкурируют взаимодействия пигмента с молекулами растворителей [16, 17]. Среди этих взаимодействий наиболее существенный вклад, по-видимому, вносят координационные взаимодействия Co с электронодонорными группами ДМСО и ДМФА, а также водородные связи молекул растворителей с $PcCo(COOH)_4$.

Изотермы адсорбции $PcCo(COOH)_4$ на силохроме приведены на рис. 1. Адсорбция пигмента обратима. При адсорбции $PcCo(COOH)_4$ на SiO_2 не удается достигнуть значительных степеней заполнения поверхности (θ) пигментом. Так, при максимальных величинах адсорбции фталоцианинового комплекса на SiO_2 из ДМСО значение $\theta \simeq 0{,}005$. По-видимому, в рассматриваемом случае для вытеснительного механизма сорбции веществ из раствора [18] характерна близость, а, возможно, и превышение величины энергии взаимодействий пигмент – растворитель по сравнению с энергией взаимодействий пигмент – поверхность. В то же время энергии взаимодействий пигмента с растворителем и поверхностью соизмеримы с энер-

[1] Авторы благодарят Е. А. Лукьянца (МНПО «НИОПИК») за предоставленные образцы пигмента.

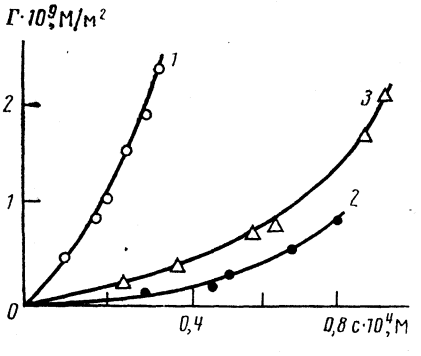


Рис. 1

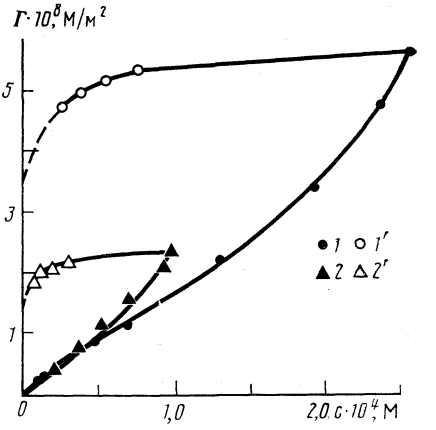


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы адсорбции $PcCo(COOH)_4$ на силохроме (*1*, *2*) и алкилсилороме (*3*) из ДМСО (*1*) и ДМФА (*2*, *3*)

Рис. 2. Изотермы адсорбции $PcCo(COOH)_4$ на γ-аминопропилсилохроме из ДМФА (*1*) и ДМСО (*2*); *1*, *2* – адсорбция, *1′*, *2′* – десорбция

нией взаимодействий растворитель — пигмент. Действительно, количество энергии, выделяющееся при образовании водородных связей с участием функциональных групп ДМСО, ДМФА или $PcCo(COOH)_4$ с ОН-группами поверхности, а также вследствие дисперсионных взаимодействий макроциклического лиганда, которые, по-видимому, возникают при адсорбции пигмента на SiO_2, может не восполнить то количество энергии, которое необходимо для разрушения водородных связей и координационных комплексов $PcCo(COOH)_4$ с молекулами растворителя. Следовательно, возможна адсорбция растворителя, а также сольватов $PcCo(COOH)_4$ с молекулами ДМФА или ДМСО на поверхности SiO_2.

Непосредственная адсорбция молекул полярного растворителя на адсорбционных центрах SiO_2 препятствует адсорбции пигмента на полярной поверхности. Однако увеличение полярности растворителя в ряду ДМФА — ДМСО, как видно из рис. 1, сопровождается не снижением, а возрастанием адсорбции фталоцианинового комплекса. Этот результат можно объяснить следующим образом. Увеличение полярности среды способствует усилению дисперсионных взаимодействий между макроциклами тетрапиррольных пигментов [17]. Сопровождающее адсорбцию концентрирование веществ в адсорбционной фазе создает дополнительные условия для дисперсионных взаимодействий макроциклов $PcCo(COOH)_4$.

Таким образом, агрегация пигмента в адсорбционном слое на SiO_2 обусловливает более высокие значения $\Gamma_{пигм}$ при адсорбции $PcCo(COOH)_4$ из ДМСО (рис. 1). Усиление межпигментных взаимодействий с ростом $\Gamma_{пигм}$ влияет на форму изотерм, придавая им вогнутый характер. Адсорбция $PcCo(COOH)_4$ на алкилированном силохроме также обратима; величины адсорбции пигмента немного выше, чем при адсорбции на SiO_2 (рис. 1).

Соединения, содержащие как полярные, так и неполярные группы, на поверхности алкилированного кремнезема из полярных растворителей адсорбируются в результате неспецифических взаимодействий [19]. Бла-

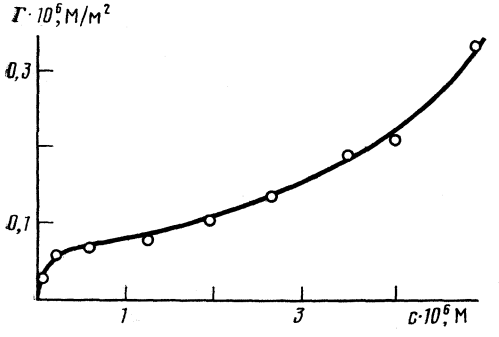


Рис. 3

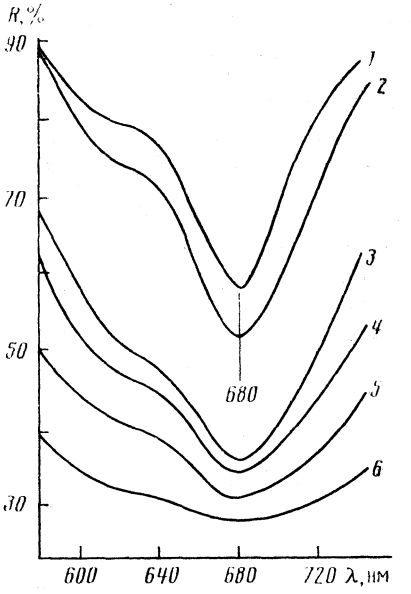


Рис. 4

Рис. 3. Кривая сорбции $PcCo(COOH)_4$ на графите из ДМФА

Рис. 4. Спектры ДО адсорбатов $PcCo(COOH)_4$ на поверхности γ-аминопропилсилохрома (адсорбция из ДМФА); $Г \cdot 10^9$ М/м²: *1* – 1,0; *2* – 2,0; *3* – 4,0; *4* – 11,0; *5* – 16,5; *6* – 36,0

годаря конформационной подвижности привитые углеводородные радикалы в полярном растворителе располагаются вдоль поверхности, образуя двойной слой [20]. Адсорбция $PcCo(COOH)_4$ в данном случае может осуществляться за счет частичного погружения неполярной части макроциклического лиганда в двойной слой радикалов поверхности; COOH-группы при этом направлены в сторону полярного растворителя. С увеличением концентрации равновесного раствора пигмента становятся более вероятными и дисперсионные взаимодействия между пигментными молекулами, что и приводит к отклонению изотермы адсорбции от линейности (рис. 1).

Изотермы адсорбции $PcCo(COOH)_4$ на γ-аминопропилсилохроме приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, для сорбции фталоцианинового комплекса Co на этом носителе характерен десорбционный гистерезис, причем $Г_{пигм}$ в сотни раз превышают соответствующие величины для SiO_2. Полученные результаты объясняются образованием прочных координационных комплексов Co пигмента с азотом γ-аминопропилсилильных радикалов, а также сильными межпигментными взаимодействиями в слое. На 100 Å² поверхности носителя в среднем, как показали данные элементного анализа, приходится 1,9 $NH_2(CH_2)_3Si(OH)_2$-групп и 3–5 OH-групп. Так как площадь молекулы фталоцианина составляет ~500 Å², то вполне возможна многоточечная адсорбция пигмента с участием как гидроксильных, так и γ-аминопропилсилильных групп поверхности. Одним из примеров многоточечной адсорбции может быть одновременное взаимодействие Co и –COOH, Co и азота макроцикла пигмента соответственно с $NH_2(CH_2)_3Si(OH)_2$- и OH-группами поверхности носителя.

Многоточечная адсорбция фталоцианинового комплекса в сочетании с межмолекулярными взаимодействиями может быть причиной наблюдав-

шегося гистерезиса. Различие изотерм адсорбции $PcCo(COOH)_4$, из ДМСО и ДМФА, как и при адсорбции пигмента на SiO_2, объясняются более сильными межпигментными взаимодействиями (и более низкой растворимостью комплекса) в полярном растворителе.

Сорбция $PcCo(COOH)_4$ на графите из ДМФА необратима. Кривая сорбции пигмента характеризуется наличием небольшого плато (рис. 3), соответствующего образованию неплотного ($\theta \leqslant 0{,}2$) монослоя плоскоориентированных относительно поверхности молекул пигмента. Вследствие взаимодействий π-систем макроцикла фталоцианинового комплекса с ароматической поверхностью графита пигмент прочно связывается с поверхностью [1, 7]. Образованию плотного покрытия $PcCo(COOH)_4$ на поверхности графита, по-видимому, препятствует взаимодействие пигмента

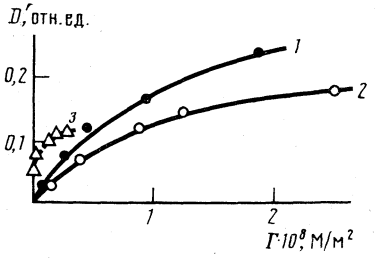


Рис. 5. Зависимость D' (λ=680 нм) от величины адсорбции пигмента на γ-аминопропилсилохроме (*1*, *2*) и силохроме (*3*). Адсорбция из ДМФА (*1*) и ДМСО (*2*, *3*)

с растворителем, а также адсорбция последнего на поверхности носителя. Относительно медленная по сравнению с другими случаями сорбция фталоцианинового комплекса на графите [7] не противоречит приведенному предположению.

Вторая ветвь кривой рис. 3 обусловлена адсорбцией $PcCo(COOH)_4$ на поверхности монослоя пигмента, вероятно, при одновременном заполнении поверхности графита. Устойчивость сформировавшейся структуры обеспечивается взаимодействиями π-систем макроциклических лигандов адсорбированных молекул.

Измерения спектров ДО адсорбатов фталоцианинового комплекса позволили получить дополнительную информацию о структуре адсорбционного слоя пигмента на различных носителях. Спектры ДО $PcCo(COOH)_4$, адсорбированного на γ-аминопропилсилохроме, приведены на рис. 4. Максимум поглощения в спектре ДО адсорбатов $PcCo(COOH)_4$ не зависит от выбора растворителя и при низких $\Gamma_{пигм}$ находится при 680—682 нм. Положение максимума поглощения адсорбата близко к положению максимума поглощения пигмента в растворе ДМФА, что указывает на полярное окружение макроцикла пигмента. С ростом величины адсорбции пигмента форма спектров изменяется: расширяется в длинноволновую область красный максимум поглощения, менее отчетливо выраженной становится колебательная структура спектра (λ=610 нм), спектр ДО в целом становится более плоским. Зависимость эквивалента оптической плотности порошка D' ($D'=(1-R)^2/2R$, где R — коэффициент диффузного отражения [21]) от $\Gamma_{пигм}$ отклоняется от закона Бугера — Ламберта — Бера (рис. 5).

Все перечисленные изменения спектра вызваны присутствием на поверхности ассоциатов пигмента, доля которых возрастает с увеличением концентрации адсорбированного $PcCo(COOH)_4$. Основным механизмом ассоциации, скорее всего, являются дисперсионные взаимодействия π-систем макроциклических лигандов пигмента. Они могут сочетаться с одно-

временными координационными взаимодействиями Co с азотом макроцикла другой молекулы $PcCo(COOH)_4$ или с водородными связями при участии —COOH-групп. Наличие координационных и водородных связей способствует прочности ассоциатов.

Электронные спектры поглощения не позволяют ответить на вопрос о механизме ассоциации адсорбированного пигмента, однако, дают возможность оценить вклад ассоциатов в поглощение света веществом.

Сравнение зависимостей D' от $\Gamma_{пигм}$ для $PcCo(COOH)_4$, адсорбированного на γ-аминопропилсилохроме из ДМФА и ДМСО, показывает, что в первом случае отклонение от линейности наблюдается при более низких величинах $\Gamma_{пигм}$ (рис. 5). Это свидетельствует о том, что при одинаковых степенях заполнения доля агрегированных структур при адсорбции из ДМСО на аминированном силохроме выше. Скорее всего это различие обусловлено значительно большим вкладом π—π-взаимодействий макроциклов замещенного фталоцианина Co.

Максимум поглощения в спектре ДО $PcCo(COOH)_4$, адсорбированного на силохроме так же, как и у адсорбатов пигмента на аминированной поверхности, независимо от выбора растворителя, находится при 680 нм. Видимо, его положение обусловлено одинаковым (в этих случаях полярным) окружением макроциклического лиганда.

Спектры ДО замещенного фталоцианина, адсорбированного на силохроме ДМФА, имеют низкую интенсивность; из их сопоставления трудно сделать корректные выводы относительно ассоциации пигмента.

При возрастании $\Gamma_{пигм}$ в случае $PcCo(COOH)_4$, адсорбированного на SiO_2 из ДМСО, наблюдаются те же спектральные изменения, которые описаны выше для адсорбатов $PcCo(COOH)_4$ на γ-аминопропилсилохроме; они также аналогичны результатам, полученным в работе [9] при изучении адсорбции незамещенного PcCo на поверхности силохрома из ДМФА.

Сопоставление спектров ДО, а также зависимостей D' от $\Gamma_{пигм}$ (рис. 5) для адсорбатов пигмента на γ-аминопропилсилохроме показывает, что доля агрегированного пигмента выше при его адсорбции на немодифицированном носителе. По-видимому, координация Co молекулы пигмента с азотом γ-аминопропилсилильного радикала поверхности снижает вероятность участия молекул $PcCo(COOH)_4$ в образовании агрегатов. Тем не менее, как показали данные изучения адсорбции, полимолекулярные слои пигмента образуются при наличии значительной свободной поверхности γ-аминопропилсилохрома; это указывает на предпочтительность взаимодействий пигмент — пигмент по сравнению с взаимодействием пигмент — поверхность. В работе [11] удалось получить адсорбционные системы с высоким содержанием мономерного пигмента при степенях заполнения поверхности γ-аминопропилсилохрома, близких к монослойному. Родственный фталоцианину пигмент — хлорофилл — необратимо сорбируется γ-аминопропилсилохромом вследствие образования координационных комплексов Mg с азотом $NH_2(CH_2)_3Si(OH)_2$-групп носителя [11]. Отмеченное различие обусловлено координационными свойствами металлов, а также механизмом ассоциации, присущим данному пигменту в данной системе.

Спектры ДО $PcCo(COOH)_4$, адсорбированного на алкилированном силохроме, симметрично расширены по сравнению со спектрами адсорбатов фталоцианина на полярной поверхности SiO_2 или аминированного силохрома. Максимум поглощения в спектре ДО находится при 685—687 нм, т. е. в более длинноволновой области по сравнению с адсорбатами пигмента на полярных адсорбентах. Длинноволновое смещение положения

максимума, вероятно, является следствием неполярного окружения макроцикла, находящегося в углеводородном слое привитых радикалов.

Погружение макроцикла пигмента в углеводородный слой алкилированного силохрома может препятствовать $\pi-\pi$-взаимодействиям адсорбированного фталоцианина, подобно наблюдаемому для адсорбционных слоев тетрапиррольного пигмента — феофитина на поверхности алкилированного силохрома [10]. Однако отклонение зависимости $D'(\Gamma_{\text{пигм}})$ от линейности, а также результаты изучения адсорбции свидетельствуют о протекании процессов ассоциации $PcCo(COOH)_4$ на поверхности алкилсилохрома.

Проведенное нами исследование спектральных свойств $PcCo(COOH)_4$, адсорбированного на неполярной и полярной поверхностях, не позволяет провести корректное сопоставление ассоциации пигмента в этих системах. Для установления роли алкилрадикалов в процессе ассоциации пигмента требуется проведение дополнительных исследований спектральными методами.

Результаты исследования адсорбционных слоев карбоксизамещенного фталоцианина Со показывают, что в зависимости от природы поверхности носителя возможно осуществление различных механизмов адсорбционного взаимодействия: образование водородных связей, координационные взаимодействия металл — аксиальный лиганд, дисперсионные взаимодействия π-системы макроцикла с алифатическими углеводородными радикалами или ароматическими центрами поверхности. Независимо от природы поверхности в адсорбционных слоях пигмента образуются ассоциаты. Основным механизмом ассоциации являются $\pi-\pi$-взаимодействия макроциклических лигандов, возможны и координационные взаимодействия металла.

Сопоставление полученных данных с известными результатами изучения адсорбционных слоев незамещенного PcCo и различных замещенных фталоцианинов Со [1, 7, 9] показывает, что роль боковых заместителей как полярной, так и неполярной природы, в процессе ассоциации пигментных молекул невелика.

Для целенаправленного получения адсорбционных систем с высоким содержанием мономерного пигмента имеет смысл использовать, с одной стороны, носители, содержащие центры ароматического характера, а также адсорбенты с функциональными группами, координирующимися с металлом пигмента. С другой стороны, выбор растворителя может также играть существенную роль, определяя структуру агрегатов и их концентрацию в растворе, в равновесной адсорбционной фазе; в конечном счете он влияет и на содержание агрегированных структур в адсорбционном слое [10, 22].

С точки зрения получения адсорбционного слоя с максимально низким содержанием агрегатов фталоцианиновых комплексов наиболее перспективны растворители ароматической природы. Сольватируя макроцикл, ароматические соединения могут препятствовать ассоциации адсорбированных молекул пигмента.

Таким образом, выявленные в работе закономерности позволяют наметить пути варьирования структуры адсорбционных слоев фталоцианинов, что открывает возможности разработки новых высокоэффективных катализаторов.

Список литературы

1. *Борисенкова С. А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. № 5. С. 427.
2. *Романовский Б. В.* // Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск, 1977. С. 227–229.
3. *Бармасов А. В., Коротков В. И., Холмогоров В. Е.* // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 3. С. 414.
4. *Шумов Ю. С., Комиссаров Г. Г.* // Биофизика. 1985. Т. 30. С. 915.
5. *Шумов Ю. С.* // II Всесоюз. конф. «Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии». Тез. докл. Новосибирск, 1987. С. 253–254.
6. *Мокшин В. М., Постникова О. А.* // Там же. С. 215–216.
7. *Борисенкова С. А., Калашникова Т. Е., Мокшин В. М., Гальперин М. Г.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 2995.
8. *Борисенкова С. А., Гассан Дауд, Осипов А. С.* // IV Всесоюз. конф. по химии и применению порфиринов. Ереван, 1984. С. 95.
9. *Набиль Х. А., Некрасов Л. Й., Борисенкова С. А.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 8, С. 2071.
10. *Мамлеева Н. А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 3. С. 593.
11. *Митрофанова А. Н., Комлева И. Л., Некрасов Л. И.* // Там же. 1987. Т. 61. № 10. С. 2754.
12. *Mijasaka T., Watanabe T., Fujishima A., Honda K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 21. P. 6657.
13. *Борисенкова С. А., Давиденко Н. Е., Руденко А. П.* // Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Ч. II. Новосибирск, 1980. С. 129–132.
14. *Соловьева Л. И., Лукьянец Е. А.* // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 5. С. 1122.
15. *Староверов С. М., Сердан А. А., Малиновский В. А., Лисичкин Г. В.* // Журн. ВХО им. Менделеева. 1979. Т. 24. № 3. С. 296.
16. *Вартанян А. Т.* // Всесоюз. конф. по химии и геохимии порфиринов. Тез. докл. Душанбе, 1977. С. 63–65.
17. *Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 592 с.
18. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А.* Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наук. думка, 1977. 223 с.
19. *Киселев А. В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
20. *Елизальде Гонзалес Мария де ля Паз.* Автореф. дис... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980.
21. *Степанов Б. И.* Спектроскопия светорассеивающих сред. Минск: Изд-во АН БССР, 1963. 212 с.
22. *Мамлеева Н. А., Некрасов Л. И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 735.

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

Поступила в редакцию
13.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 541.127:661.183.123.2

© 1991 г.

Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А., Гейнрих И. А.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ХРОМА (VI) АНИОНИТАМИ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Проведено сравнительное изучение закономерностей сорбции хрома(VI) из растворов хлористого натрия анионитами с группами диметиламина (марка АН-18-10П, АН-18-8П, IRA-83), гексаметилендиамина (АН-21-16П), этилендиамина (АН-221) и показано, что две аминогруппы полимера сольватируют один анион хрома, причем процесс сопровождается сорбцией монохроматного иона с последующей полимеризацией хрома в структуре до бихромата. Рассчитаны величины констант обмена и установлено, что по селективности к хрому(VI) в нейтральных средах исследуемые аниониты располагаются в ряд: АН-18 > АЕ-221 ~ АН-21-16П, который соответствует основности аминогрупп, преимущественно содержащихся в структуре указанных ионитов.

При разработке ионообменной технологии извлечения хрома (VI) из сточных вод с применением анионообменных сорбентов необходимы сведения о концентрирующей способности и селективности выбранного для использования сорбента. Однако имеющиеся в литературе сведения о сорбционной способности анионитов с различным типом групп не позволяют провести обоснованный выбор сорбента для организации ионообменного процесса очистки сточных вод от хрома вследствие отсутствия параметров, количественно характеризующих селективность того или иного типа сорбента.

В данной работе проведено исследование процесса сорбции хрома (VI) из водных растворов макропористыми анионитами с группами диметиламина (марка АН-18-10П, АН-18-8П, IRA-83), этилендиамина (марка АН-221), гексаметилендиамина (АН-21-16П). Выбор объектов исследования обусловлен тем, что до настоящей работы не было проведено систематических исследований по сравнительному изучению сорбционных свойств указанных анионитов, а для практических целей применялся только высокоосновный анионит с группами триметиламина [1].

Изучение изотерм сорбции проводили по стандартной методике [2] из растворов с различным содержанием хлористого натрия (0,005—0,025 М) и бихромата калия (0,0001—0,15 М), причем функциональные группы исследуемых низкоосновных анионитов находились в форме свободного амина.

Анализ экспериментальных кривых проводили в координатах уравнения Никольского [3] $c_R=\varphi(P^{1/z})$, где c_R — емкость ионита по хрому при заданной исходной концентрации целевого компонента, мМ/г; P — коэффициент распределения, равный отношению c_R/c_s; c_s — равновесная концентрация хрома (VI) в растворе после контакта с ионитом, мМ/мл; $z=z_1/z_2$, z_1 и z_2 — валентности сорбируемого и вытесняемого ионов. Расчеты

Таблица 1

Структура функциональных групп и максимальная емкость по хрому(VI) исследуемых анионитов (содержание аминогрупп, мМ/г; СОЕ по 0,1 М раствору HCl)

Ионит	Структура	СОЕ, мМ/г	$\equiv\overset{+}{N}$	$\equiv N$	$=NH$	$-NH_2$	S^{Cr}, мМ/г
АН-18-10П	$-CH_2N(CH_3)_2$	3,00	0,45	2,35	–	–	3,5
АН-18-8П	$-CH_2N(CH_3)_2$	3,60	0,60	3,00	–	–	4,4
IRA-83	$-CH_2N(CH_3)_2$	4,65	0,71	3,50	0,45	–	5,3
АН-21-16П	$-CH_2NH-(CH_2)_6-NH_2$	3,42	0,23	0,51	1,90	0,82	3,9
АН-221	$-CH_2NH-(CH_2)_2-NH_2$	3,85	0,30	1,00	1,62	1,09	4,0

показывают, что только при высоких степенях заполнения анионитов анионом хрома наблюдается линеаризация зависимости $c_R=\varphi(P^{1/2})$, которая была использована для нахождения максимальной емкости по хрому (S^{Cr}) каждого типа сорбента (табл. 1). Как следует из табл. 1, величина S^{Cr} для всех низкоосновных анионитов составляет 1,05—1,2 от величины емкости по 0,1 М раствору HCl ($СОЕ^{HCl}$), которая количественно характеризует содержание аминогрупп в структуре. Полученные результаты свидетельствуют, что при высоких степенях заполнения анионитов анионом хрома в структуре исследуемых сорбентов образуются или бихроматы $(R_3NH)_2Cr_2O_7$, или процесс извлечения сопровождается сорбцией гидрохроматного аниона $(R_3NH)HCrO_4$ (R — алифатические и полимерный радикалы при атоме азота).

Для изучения процесса сорбции хрома анионитами использовали бихромат калия, который, как известно [4], в водных растворах гидролизуется, согласно реакции

$$Cr_2O_7^{2-}+H_2O\rightleftarrows 2HCrO_4^-\rightleftarrows 2CrO_4^{2-}+2H^+. \qquad (1)$$

Анализ данных исследования состояния хромат-ионов в растворе позволяет предположить, что в фазе исследуемых низкоосновных анионитов, функциональные группы которых находятся в форме свободного амина, протекают следующие реакции:

$$R_3N+H^+\rightarrow R_3\overset{+}{N}H, \qquad (2)$$

$$R_3\overset{+}{N}H+{}^1/_2CrO_4^{2-}\rightarrow {}^1/_2(R_3NH)_2CrO_4, \qquad (3)$$

$$R_3\overset{+}{N}H+HCrO_4^-\rightarrow (R_3NH)HCrO_4, \qquad (4)$$

$$R_3\overset{+}{N}H+{}^1/_2Cr_2O_7^{-2}\rightarrow {}^1/_2(R_3NH)_2Cr_2O_7, \qquad (5)$$

$$(R_3NH)_2CrO_4+CrO_4^{2-}+2H^+\rightarrow (R_3NH)_2Cr_2O_7+H_2O, \qquad (6)$$

$$(R_3NH)_2CrO_4+HCrO_4^-+H^+\rightarrow (R_3NH)_2Cr_2O_7+H_2O. \qquad (7)$$

Согласно приведенным реакциям (1)—(7), формально общую схему взаимодействия анионов хрома с функциональными группами ионитов можно представить следующим образом:

$$R_3N+(2l/n)Cr_2O_7^{-2}+[(l+1)/n]H_2O\rightarrow (1/n)(R_3NH)_nH_{2-n}Cr_lO_{3l+1}+$$
$$+(l/n)CrO_4^{2-}+(2l/n)HCrO_4^-, \qquad (8)$$

где l — степень полимеризации хрома в фазе сорбента, может принимать значение 1,2; n — количество аминогрупп ионита, сольватирующих один анион хрома, может принимать значение 1 и 2. Тогда выражение для концентрационной константы обмена будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{[(R_3NH)_nH_{2-n}Cr_lO_{3l+1}]^{1/n}[CrO_4^{-2}]^{l/n}[HCrO_4^-]^{2l/n}}{[R_3N][Cr_2O_7^{-2}]^{2l/n}}. \qquad (9)$$

Принимаем обозначения: $[(R_3NH)_nH_{2-n}Cr_lO_{3l+1}]=c_R$ — емкость ионита по хрому (VI) при заданной исходной концентрации Cr(VI) в растворе, мМ Cr/г; $[R_3N]=(n/l)(S^{Cr}-c_R)$, где S^{Cr} — максимальная емкость ионита по хрому, мМ Cr/г; $q=[CrO_4^{2-}][HCrO_4^-]^2[Cr_2O_7^{-2}]^{2-}$. Следовательно,

$$K = \frac{c_R^{1/n} q^{l/n} l}{n(S^{Cr}-c_R)}. \qquad (10)$$

В логарифмическом виде выражение (10) будет иметь вид

$$\lg K=(1/n)\lg c_R+\lg(l/n)+(l/n)\lg q-\lg(S^{Cr}-c_R)$$

или

$$\lg[(S^{Cr}-c_R)/c_R^{1/n}]=\lg(l/Kn)+(l/n)\lg q. \qquad (11)$$

Для определения величины q в каждой экспериментальной точке использовали известную методику [4], причем расчеты проводили с учетом неидеальности внешнего раствора по расширенному закону Дебая — Хюккеля [4].

При образовании в фазе ионита гидрохромат-иона (реакция (4), $l=1$, $n=1$) выражение (11) будет иметь вид

$$\lg[(S^{Cr}-c_R)/c_R]=-\lg K+\lg q=a+b\lg q, \qquad (12)$$

а при образовании монохромат- или бихромат-иона (реакции (3) или (5) соответственно, $l=1$ или 2, $n=2$)

$$\lg[(S^{Cr}-c_R)/c_R^{1/2}]=\lg(l/2K)+(l/2)\lg q=a+b\lg q. \qquad (13)$$

Таким образом, рассмотрение экспериментальных кривых изотерм сорбции в указанных координатах (13) и (12) позволит определить количество функциональных аминогрупп полимера (n), сольватирующих один хромат-анион, а также определить схему взаимодействия хрома с функциональными группами ионитов. Если в процессе извлечения хрома анионитами сорбируется гидрохромат-анион, т. е. одна функциональная группа полимера соответствует одному атому хрома, то прямолинейная зависимость (12) должна соблюдаться независимо от степени зарядки ионита, причем тангенс угла наклона прямой будет стремиться к единице. Последнее утверждение определяется полученным соотношением S^{Cr}/COE^{HCl} (табл. 1), которое составляет ~1 для всех исследуемых слабоосновных анионитов. Если же в фазе полимера образуются моно- или бихромат-анион (CrO_7 или Cr_2O_7) и две функциональные группы соответствуют одному аниону хрома, то линеаризация экспериментальных кривых должна наблюдаться в координатах уравнения (13) с тангенсом угла наклона прямых ~0,5 для монохромат ($l=1$) или ~1 для бихромат-анионов.

По уравнению (12) и (13) проведены расчеты с использованием метода наименьших квадратов (табл. 2, 3) и с достаточно высокими коэффициентами корреляции ($r>0,95$) установлены прямолинейные зависимости. Однако в предположении о сорбции хрома как гидрохроматного

Таблица 2

Анаморфозы экспериментальных кривых изотерм сорбции хрома(VI) анионитами в координатах уравнения (12)

[NaCl], М	r	$-a$	b	[NaCl], М	r	$-a$	b
	АН-18-10П				IRA-83		
0,005	0,982	0,309	0,466	0,005	0,969	0,146	0,533
0,01	0,980	0,624	0,564	0,01	0,990	0,192	0,532
0,025	0,991	0,583	0,537	0,025	0,987	0,066	0,574
	АН-18-8П				АН-221		
0,005	0,984	0,253	0,550	0,005	0,986	0,279	0,556
0,01	0,981	0,480	0,496	0,025	0,988	0,055	0,416
0,025	0,993	0,286	0,606				
					АН-21-16П		
				0,005	0,991	0,116	0,433
				0,025	0,957	0,104	0,427

Таблица 3

Анаморфозы экспериментальных кривых сорбции хрома(VI) анионитами в координатах уравнения (13)

[NaCl], М	r	$-a$	b	[NaCl], М	r	$-a$	b
	АН-18-10П				IRA-83		
0,005	0,953	0,177	0,322	0,005	0,950	0,011	0,363
0,01	0,956	0,377	0,389	0,01	0,974	0,192	0,269
0,025	0,950	0,411	0,370	0,025	0,962	0,057	0,379
	АН-18-8П				АН-221		
0,005	0,969	0,253	0,378	0,005	0,990	0,228	0,320
0,01	0,980	0,163	0,366	0,025	0,995	0,161	0,263
0,025	0,977	0,114	0,407				
					АН-21-16П		
				0,005	0,992	0,183	0,269
				0,025	0,976	0,185	0,266

аниона тангенс угла наклона прямых не равен единице, а стремится к 0,5, т. е. для всех исследуемых анионитов протекание реакции (4) маловероятно. Проведенные расчеты свидетельствуют также (табл. 3), что в выбранных условиях эксперимента не происходит сорбция хрома как бихроматного аниона, так как расчетное значение $l \neq 2$, а стремится к единице.

Полученные результаты позволяют утверждать, что две аминогруппы полимера сольватируют один анион хрома ($n=2$), причем в фазе всех исследуемых анионитов вне зависимости от структуры функциональных групп, сначала образуется монохромат-анион, а затем происходит полимеризация хрома в фазе сорбентов по реакциям (6) или (7).

Согласно предложенному механизму с использованием уточненного значения $[R_3N]$, рассчитана билогарифмическая зависимость (13) и с вы-

Таблица 4

Параметры изотерм сорбции хрома(VI) исследуемыми анионитами

[NaCl], М	r	l	K	[NaCl], М	r	l	K
АН-18-10П				IRA-83			
0,005	0,989	0,79	5,34	0,005	0,971	0,74	1,9
0,01	0,980	1,00	11,0	0,01	0,980	0,79	2,3
0,025	0,996	0,94	6,50	0,025	0,989	0,88	2,9
АН-18-8П				АН-21-16П			
0,005	0,982	1,13	11,7	0,005	0,991	0,93	5,5
0,01	0,991	1,10	11,0	0,025	0,998	1,00	6,3
0,025	0,993	1,10	7,1				
				АН-221			
				0,005	0,998	0,77	6,6
				0,025	0,992	0,97	4,9

сокими коэффициентами корреляции (>0,97) установлена прямолинейная зависимость, причем найденное значение тангенса угла наклона прямой стремится к 0,5 и величина $l \cong 1$ для всех исследуемых анионитов, что подтверждает предложенный механизм взаимодействия соединений хрома (VI) с функциональными группами низкоосновных анионитов (табл. 4).

Рассчитанные значения констант обмена для каждого из исследуемых анионитов (табл. 4) в пределах погрешности определения указанной величины (20–25%) не зависят от ионной силы раствора и свидетельствуют, что по селективности к хрому (VI) в нейтральных растворах хлористого натрия исследуемые аниониты можно расположить в ряд АН-18> >АН-221~АН-21-16П, который полностью соответствует основности аминогрупп, преимущественно содержащихся в структуре указанных ионитов [5].

Таким образом, установлено, что извлечение хрома (VI) низкоосновными анионитами, функциональные группы которых находятся в форме свободного амина, из растворов хлористого натрия сопровождается сорбцией монохроматного аниона с последующей полимеризацией хрома в структуре до бихромата.

Список литературы

1. *Чикин Г. А., Мягкой О. Н.* Ионообменные методы очистки веществ. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. 870 с.
2. *Лейкин Ю. А., Гладков С. Ю., Филиппов Е. А. и др.* // Радиохимия. 1979. Т. 21. С. 516.
3. *Кокотов Ю. А., Пасечник В. А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. С. 72–119.
4. *Батлер Д. Н.* Ионные равновесия. Л.: Химия, 1979. С. 306–308.
5. *Мейчик Н. Р., Гейнрих И. А., Лейкин Ю. А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2164.

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

Поступила в редакцию
4.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 542.61

© 1991 г.

Полищук С. В., Рахманько Е. М.

ПРИМЕНЕНИЕ АНИОНООБМЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ ГИДРАТАЦИИ АНИОНОВ

Для оценки параметров гидратации анионов сложного состава предложен новый подход, основанный на моделировании процесса гидратации сольватационным взаимодействием в экстракционных системах с солями ЧАО. Рассчитаны значения энергий гидратации ряда дифильных и металлокомплексных анионов.

В работах Л. М. Гиндина и сотр. [1, 2], В. С. Шмидта и сотр. [3–5] на большом экспериментальном материале было подтверждено существование линейной корреляции между константой равновесия межфазного обмена ($\lg K_{A_{ст}}^{A_i^-}$) и свободной энергией гидратации анионов ($\Delta G_г^{A_i^-}$). Отклонения от линейной корреляции такого типа были обнаружены в работе [6] для ряда дифильных органических анионов. Применение принципа аддитивности позволило авторам в рамках метода линейного соотношения свободных энергий (ЛСЭ) объяснить наблюдаемые отклонения и учесть дифильную природу ионов при оценке их параметров гидратации. Однако в ряде случаев применение принципа аддитивности невозможно из-за отсутствия информации о вкладах отдельных атомов и групп в свободную энергию экстракции либо по причине сильного взаимного влияния атомов, как в случае металлокомплексных анионов.

В данной работе для оценки параметров гидратации анионов предлагается новый подход, основанный на моделировании процесса гидратации сольватационным взаимодействием в экстракционных системах с солями ЧАО.

Экспериментальная часть

Изучен ряд анионообменных равновесий с участием минеральных, органических (пикрат – Pic^- и α-динитрофенолят – α-$DNPh^-$) и металлокомплексных ($HgHal_3^-$) анионов. Органическая фаза представляла собой $2 \cdot 10^{-4}$–$5 \cdot 10^{-4}$ М растворы жидкого анионообменника – динониламиноэтил-β-триниламмония (I) в бинарной смеси декан – децило вый спирт. Методики изучения экстракционных равновесий в подобных

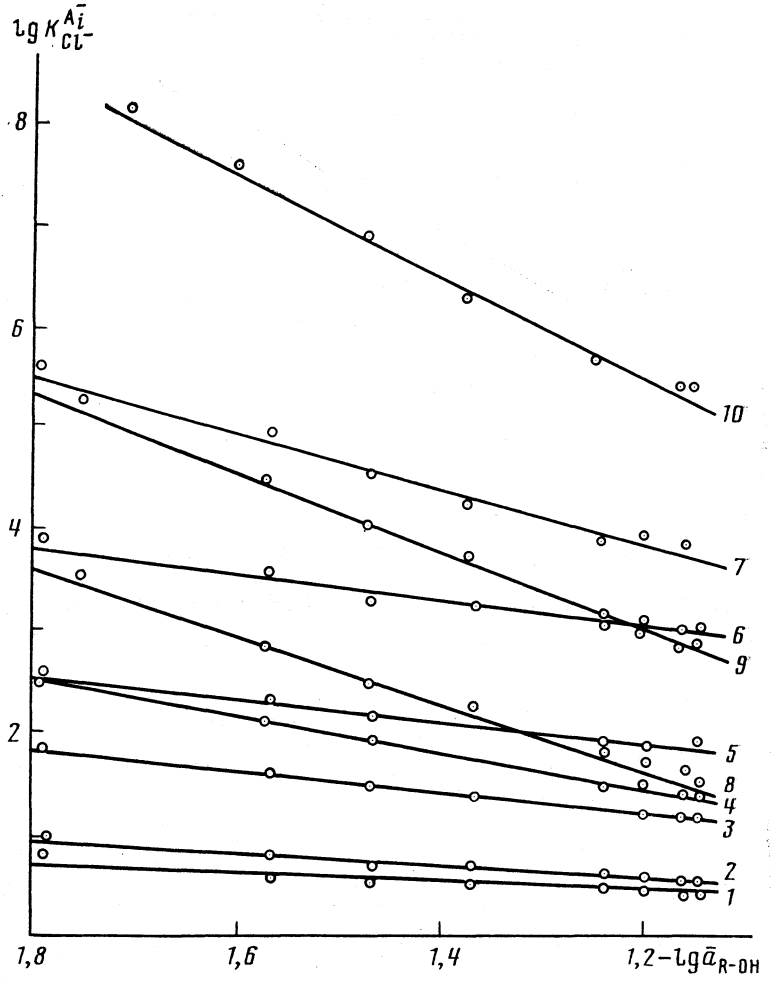


Рис. 1. Билогарифмические зависимости констант обмена $K_{Cl^-}^{A_i^-}$ от активности спирта, полученные на солях I в бинарной смеси декан – дециловый спирт для различных A_i^-: *1* – Br^-, *2* – NO_3^-, *3* – I^-, *4* – ClO_4^-, *5* – SCN^-, *6* – α-$DNPh^-$, *7* – Pic^-, *8* – $HgCl_3^-$, *9* – $HgBr_3^-$, *10* – HgI_3^-

системах подробно описаны в работе [7]. Использование алифатического углеводорода практически исключает другие, кроме спирта, источники сольватации анионов в органической фазе. Низкая концентрация анионообменника и использование в качестве сольватирующей добавки децилового спирта позволяет пренебречь долей ионных и нейтральных самоассоциатов. Ассоциация молекул спирта при его значительном содержании с бинарной смеси может быть учтена при помощи уравнения:

$$\bar{\gamma}_{R-OH} = 0{,}042\bar{c}_{R-OH}^{-0{,}68}. \qquad (1)$$

Зависимость (1) получена на основании экспериментальных данных о распределении децилового спирта в системе вода – декан.

Невысокие концентрации солей в водной фазе позволяют считать для равнозарядных ионов отношение $\gamma_{A_i^-}/\gamma_{A_{CT}^-} \simeq 1$. Влияние побочных процессов ступенчатого комплексообразования и молекулярной экстракции при описании анионообменных

Таблица 1

Значения коэффициентов A и B уравнений прямых (2) для различных анионов и результаты статистической обработки

A_i^-	$-A$	$\pm \frac{t_{0,95}S_A}{n^{1/2}}$	$-B$	$\pm \frac{t_{0,95}S_B}{n^{1/2}}$	ρ
Cl^-	0	–	0	–	–
Br^-	0,665	0,119	0,353	0,165	0,92
NO_3^-	0,856	0,11	0,538	0,152	0,96
I^-	1,45	0,182	0,5	0,252	0,96
SCN^-	1,63	0,218	1,133	0,309	0,97
ClO_4^-	2,46	0,274	1,54	0,38	0,97
α-$DNPh^-$	1,67	0,265	−1,01	0,367	0,93
Pic^-	3,06	0,295	−0,2	0,418	0,98
$HgCl_3^-$	2,86	0,15	1,7	0,19	0,995
$HgBr_3^-$	3,74	0,13	1,4	0,17	0,998
HgI_3^-	4,45	0,34	−0,33	0,46	0,988

Таблица 2

Значения $-\Delta G_г^{A_i^-}$, кДж/моль, в смеси декан – x % деканола, рассчитанные по методу ЛСЭ, а также по уравнению (3)

A_i^-	$x=0$	$x=5$	$x=100$	(3)	[6]
SCN^-	238	220	178	253	–
α-$DNPh^-$	208	145	80	251	247
Pic^-	154	72	−10	182	197
$HgCl_3^-$	175	181	205	192	–
$HgBr_3^-$	125	95	90	149	–
HgI_3^-	40	−65	−150	114	–

равновесий с металлокомплексными анионами учитывалось согласно [7]. Выполнение указанных условий проведения эксперимента позволяет считать значения констант обмена близкими к термодинамическим.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены билогарифмические зависимости констант обмена $K_{Cl^-}^{A_i^-}$ от активности децилового спирта в бинарной смеси. Вид приведенных функций обусловлен различной степенью сольватируемости (гидратируемости) обменивающегося (A_i^-) и выбранного за стандартный хлорид-иона молекулами мономерного децилового спирта (что было учтено при помощи уравнения (1)), в органической фазе. Коэффициенты уравнений прямых функциональной зависимости

$$\lg K_{Cl^-}^{A_i^-} = f(\lg \bar{a}_{R-OH}) \qquad (2)$$

и результаты статистической обработки приведены в табл. 1.

Из рис. 1 следует, что при экстраполяции на большие активности спирта зависимости (2) пересекаются и не будут сходиться в одной точке. Между тем выполнение такого условия обязательно для соблюдения ли-

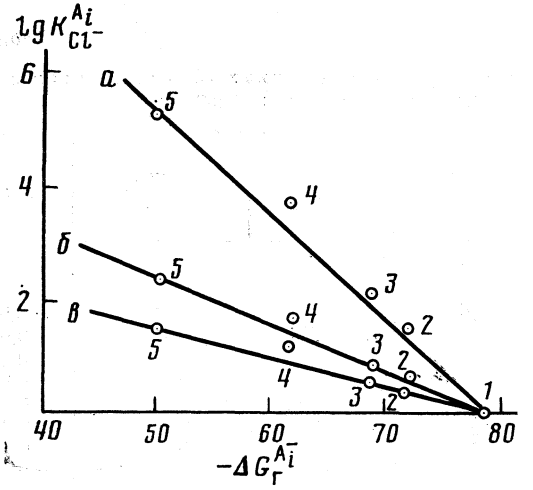


Рис. 2. Зависимости $\lg K_{Cl^-}^{A_i^-} - f(\Delta G_г^{A_i^-})$, полученные на солях I в смесях декан – x % деканола; x: $а$ – 0, $б$ – 5, $в$ – 100%; ρ: $а$ – 0,986; $б$ – 0,969; $в$ – 0,927; A_i^-: *1* – Cl^-, *2* – Br^-, *3* – NO_3^-, *4* – I^-, *5* – ClO_4^-. Значения $-\Delta G_г^{A_i^-}$ взяты из работы [12]

нейности корреляции $\lg K_{Cl^-}^{A_i^-} - \Delta G_г^{A_i^-}$, часто используемой для оценки параметров гидратации анионов. Причины такого поведения, наблюдаемого для дифильных анионов, подробно рассмотрены в работах [6, 8, 9].

Достаточно хорошо условие сходимости зависимостей (2) выполняется для простых минеральных анионов. Естественно, что для таких ионов наблюдаются хорошие корреляции вида $\lg K_{A_{ст}^-}^{A_i^-} = a + b\Delta G_г^{A_i^-}$ (рис. 2). Однако найденные из этих зависимостей значения $-\Delta G_г$ для ионов α-DNPh$^-$, SCN^-, Pic$^-$ и $HgHal_3^-$ меняются с изменением состава растворителя: снижаются с ростом его сольватирующей (по отношению к анионам) способности (табл. 2), т. е. эти ионы характеризуются дифильной природой, и найденные по соответствующим корреляциям (рис. 2) значения их $\Delta G_г$ будут завышены.

С целью оценки параметров гидратации дифильных и металлокомплексных анионов по экстракционным данным нами было проведено моделирование этого процесса сольватацией анионов в органической фазе молекулами децилового спирта. Корректность предложенного в работе подхода может быть обоснована следующими рассуждениями.

При возрастании содержания децилового спирта в бинарной смеси с деканом экстрагируемость, характеризуемая значениями $\lg K_{A_{ст}^-}^{A_i^-}$ уменьшается для исследуемого ряда анионов. Степень снижения экстрагируемости различна, что обусловлено различной способностью ионов сольватироваться молекулами спирта по сравнению с хлорид ионом.

Способность анионов к сольватации может быть охарактеризована наклоном билогарифмической зависимости (2). Величина коэффициента $A = \operatorname{tg}\alpha$ определяется природой обменивающегося иона и служит количественной мерой сольватируемости данного аниона молекулами данного растворителя по сравнению с хлорид-ионом, выбранным за стандартный. Чем меньше величина $\operatorname{tg}\alpha$, тем больше энергии необходимо затратить на пересольватацию анионов в результате обменной реакции. Энергетическая невыгодность десольватации стандартного хлорид-иона при межфазном обмене будет расти по мере увеличения активности спирта и гидрофобности обменивающегося иона.

Величина коэффициента B характеризует положение аниона в анионообменном ряду относительно хлорид-иона при использовании гипотети-

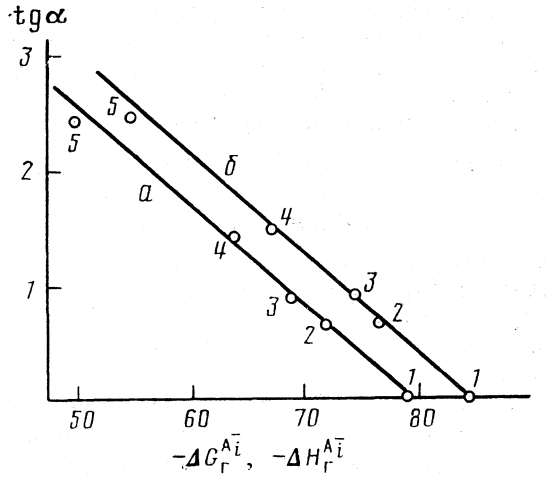


Рис. 3. Зависимости наклона билогарифмической зависимости $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{A}_i^-} - f(\bar{a}_{\text{R–OH}})$ от параметров гидратации анионов; *1–5* – см. рис. 2

ческого растворителя с концентрацией мономерного спирта 1 моль/л. Максимальные значения ($B = \log K_{\text{Cl}^-}^{\text{A}_i^-}$) наблюдаются для дифильных ионов α-DNPh$^-$ и Pic$^-$ с высокой степенью локализации заряда на функциональной группе, что объясняет наблюдаемые перемещения данных ионов в анионообменном ряду по мере возрастания концентрации спирта.

Поскольку механизм сольватации анионов молекулами спирта идентичен механизму их гидратации водой ($\Delta G_{\text{сол}}^{\text{A}_i^-} \simeq K \Delta G_{\text{г}}^{\text{A}_i^-}$), то должна существовать линейная корреляция между $\operatorname{tg}\alpha$ и свободной энергией гидратации анионов. Справедливость этой гипотезы для простых минеральных анионов подтверждается данными рис. 3. Связь между $\operatorname{tg}\alpha$ и параметрами гидратации анионов выражается уравнениями с коэффициентами корреляции, близкими к 1:

$$\operatorname{tg}\alpha = (8{,}51 \pm 0{,}41)\cdot 10^{-2}\Delta G_{\text{г}}^{\text{A}_i^-} - (6{,}77 \pm 0{,}28), \quad \rho = 0{,}997, \qquad (3)$$

$$\operatorname{tg}\alpha = (8{,}21 \pm 0{,}13)\cdot 10^{-2}\Delta H_{\text{г}}^{\text{A}_i^-} - (6{,}92 \pm 0{,}09), \quad \rho = 0{,}999. \qquad (4)$$

Возможность использования данных уравнений для оценки параметров гидратации также и дифильных анионов обусловлена тем, что в предлагаемом подходе вклад гидрофобного взаимодействия $(\Delta G_{\text{г. в}}^{\text{A}_i^-})_{\text{экст}}$ в свободную энергию экстракции нивелирован, поскольку величина наклона характеризует изменение экстрагируемости иона только за счет сольватационного взаимодействия между молекулами спирта и анионом. Поясним это на следующих примерах.

Наклон билогарифмической зависимости (2) для иона α-DNPh$^-$ ниже, чем для ClO_4^--иона, хотя экстрагируется он гораздо лучше. Такие же закономерности прослеживаются при сравнении металлокомплексного $HgCl_3^-$- и дифильного Pic$^-$-ионов, характеризующихся практически равным наклоном при значительном различии в экстрагируемости. Указанные факты объясняются особенностями распределения заряда по поверхности анионов. Потери в энергии пересольватации вследствие ослабления

гидрофобного взаимодействия в случае дифильных ионов частично компенсируются выгодностью сольватационного взаимодействия растворителя с нуклеофильным центром. Для ионов, характеризующихся делокализацией заряда по поверхности, сольватация энергетически менее выгодна, что находит свое отражение в величинах $\mathrm{tg}\,\alpha$.

В табл. 2 представлены значения $-\Delta G_{\mathrm{T}}^{\mathrm{A}_i^-}$ дифильных и металлокомплексных ионов, рассчитанные по уравнению (3) и методу ЛСЭ. Литературные данные для дифильных и металлокомплексных анионов отсутствуют. Значения $-\Delta G_{\mathrm{T}}^{\mathrm{A}_i^-}$ для ионов SCN^-, α-$DNPh^-$ и Pic^-, рассчитанные по уравнению (3), гораздо ниже рассчитанных по методу ЛСЭ, но хорошо согласуются с полученными в работе [6] для этих ионов при раздельном применении принципа ЛСЭ к ионогенным и гидрофобным участкам дифильных ионов.

Величины $-\Delta G_{\mathrm{T}}$ для $HgHal_3^-$-ионов, рассчитанные по уравнению (3), также значительно отличаются от рассчитанных по методу ЛСЭ. Хотя, согласно кристаллографическим исследованиям [10, 11], данные ионы характеризуются гораздо более равномерным распределением заряда по поверхности, но в силу их высокой экстрагируемости даже незначительная сольватация органическим растворителем приведет к значительным ошибкам при оценке параметров гидратации ионов по методу ЛСЭ.

Предложенный подход позволяет с гораздо большей степенью надежности оценивать параметры гидратации анионов сложного состава по экстракционным данным.

Список литературы

1. *Гиндин Л. М.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1967. Вып. 6. № 14. С. 36.
2. *Иванов И. М., Гиндин Л. М., Чичагова Г. Н.* // Химия процессов экстракции. М.: Наука, 1972. С. 207–210.
3. *Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Рубисов В. Н.* // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 7. С. 1915.
4. *Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Рубисов В. Н.* // Там же. 1982. Т. 27. № 2. С. 454.
5. *Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Рубисов В. Н.* // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 7. С. 1182.
6. *Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Снигирева М. М. и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 932.
7. *Рахманько Е. М., Полищук С. В., Колесник М. А.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 8. С. 2096.
8. *Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Снигирева Н. М.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1986. № 2. С. 12.
9. *Rakman'ko E. M., Starobinets G. L., Gulevich A. L. et al.* // Isec-88. Conference papers. M., 1988. V. 3. P. 330.
10. *Contreras J. G., Sequel G. V.* // Spectrosc. Lett. 1982. V. 15. P. 671.
11. *Perlepes S. P., Zafiropoulos T. F., Kounis J. K., Galinos A. G.* // Z. Naturforsch. 1980. B. 35. № 10. S. 1244.
12. *Измайлов И. А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина
Минск

Поступила в редакцию
21.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 542.8

© 1991 г.

Серянов Ю. В., Аравина Л. В.

ПРИБЛИЖЕННАЯ ТЕОРИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ЛАЗЕРНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

С использованием приближения квазистационарного поля температуры и стохастической тонкослойности диффузии определена взаимосвязь радиально-временного распределения плотности тока лазерного электроосаждения металла и кинетики теплового уширения локального осадка.

Локальное осаждение металлов из растворов их солей при совместном действии остро сфокусированного лазерного луча и катодного напряжения перспективно при разработке простой и легко поддающейся автоматизации технологии безмасочного получения металлических изображений на диэлектрических и полупроводниковых подложках с напыленным контактным слоем металла, удаляемым из области фона при проявлении рисунка химическим травлением [1, 2]. Среди возможных применений лазерной микрогальваники следует назвать получение или реставрацию топологии токопроводящих линий на печатных платах и микросхемах, изготовление тонкопленочных замедляющих систем, индуктивностей, конденсаторов и резонаторов, магнитопроводов, дифракционных решеток и т. д.

Основными факторами лазерного ускорения электрохимической реакции осаждения металлов в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн излучения являются [3]:

интенсивное микроперемешивание электролита за счет термоградиентной конвекции;

термическая активация переноса заряда через границу раздела фаз;

термический сдвиг равновесного потенциала системы металл/ион металла в облученной лазером зоне.

Тем самым механизм лазерного электроосаждения (ЛЭО) металлов носит фототермический характер и требует выяснения особенностей локального поля температуры лазерного нагрева границы раздела металл/электролит. В связи с этим рассмотрим (рис. 1) катод в виде горизонтально расположенной пластины, облучаемой лазером через тонкий слой

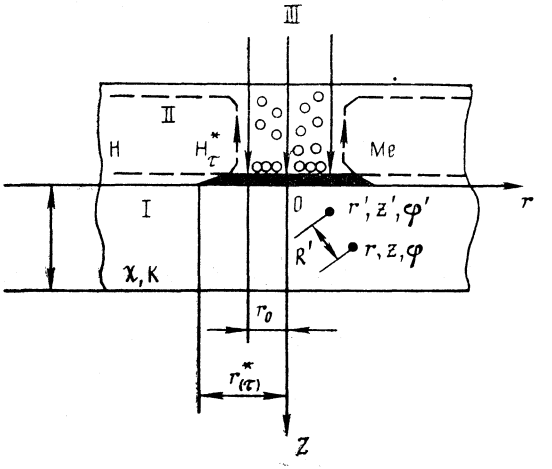


Рис. 1. К постановке задачи теплопроводности в процессах лазерного электроосаждения металлов; пунктиром показаны линии тока термоградиентной микроконвекции: I – катод, II – электролит, III – излучение лазера

электролита, практически не поглощающий излучение. Если толщина пластины l и на ее поверхности происходит ньютоновский теплообмен, обусловленный конвективными потоками электролита, то в цилиндрической системе координат r, z, φ при коэффициенте теплообмена H дифференциальное уравнение осесимметричного температурного поля имеет вид [4]

$$\frac{\partial^2 t}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial t}{\partial r}+\frac{\partial^2 t}{\partial z^2}-\frac{1}{\chi}\frac{\partial t}{\partial \tau}-\frac{2h}{l}t=0$$

при начальном условии $t=0$ при $\tau=0$ и граничном условии $t=0$ при $r=\infty$.

Фундаментальным решением этого дифференциального уравнения является функция влияния мгновенного источника тепла, действующего в точке r', z', φ' [4]

$$t=\frac{Q}{2\pi K\tau}e^{-R^2/4\chi\tau}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(\varepsilon_n\cos\varepsilon_n z+h\sin\varepsilon_n z)(\varepsilon_n\cos\varepsilon_n z'+h\sin\varepsilon_n z')}{l(\varepsilon_n{}^2+h^2)+2h}e^{-\chi\varepsilon_n{}^2\tau},$$

где t – температура пластины, отсчитанная от температуры электролита; τ – **время**; χ – коэффициент температуропроводности и K – коэффициент теплопроводности материала пластины; $h=H/K$; Q – количество теплоты, выделяемое мгновенным источником; $R^2=r^2+r'^2-2rr'\cos(\varphi-\varphi')+(z-z')^2$; ε_n – положительные корни характеристического уравнения $\operatorname{tg}\varepsilon l=2\varepsilon h(\varepsilon^2-h^2)^{-1}$.

Если мгновенный точечный источник тепла располагается на поверхности пластины и нас интересует только поверхностное радиально-временное распределение температуры нагрева $t_s(r,\tau)$, то $z=z'=0$. Кроме этого при достаточно больших коэффициентах теплообмена можно ограничиться первым (наименьшим) положительным корнем $\varepsilon_1=k$ характеристического уравнения и записать

$$t_s=\frac{Q}{2\pi K\tau}\frac{k^2}{l(k^2+h^2)+2h}e^{-\chi h^2\tau-R^2/4\chi\tau}.$$

Интегрируя поверхностные источники тепла внутри круга с радиусом r_0 и центром в начале координат, можно получить [4]

$$t_s(r,\tau) = \frac{Q}{2\pi K}\frac{k^2}{l(k^2+h^2)+2h}\int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^{r_0} dr' \int_0^{\tau} e^{-\chi k^2(\tau-\tau')-\frac{r^2+r'^2-2rr'\cos(\varphi-\varphi')}{4\chi(\tau-\tau')}} \frac{r'}{\tau-\tau'} d\tau'. \quad (1)$$

Интеграл (1) при ограниченном времени экспозиции τ не выражается в аналитических функциях, но, основываясь на теории И. М. Кондратьева [5], можно записать выражение для регулярного нагрева пластины

$$t_s(r,\tau) = t_\infty(r)\,(1-e^{-m\tau}),$$

где при характерных параметрах задачи темп нагрева $m=\chi H/Kl$ и $t_\infty(r)$ при $k(r-r_0)\geqslant 0{,}55$ и $\tau\to\infty$ определяется из уравнения [6]

$$t_\infty(r) = \frac{q_s}{K[l(k^2+h^2)+2h]}\left(\frac{r_0}{r}\right)^{1/2} e^{-k(r-r_0)}, \quad (2)$$

$q_s=Q/\pi r_0^2$ – интенсивность поверхностного источника тепла [1].

Численные оценки показывают, что при $H\simeq 1$ Вт/см$^2\cdot$К, отвечающих теплообмену пузырькового кипения [5], $m\simeq 3$ с$^{-1}$, поэтому влияние нестационарности должно быть несущественным уже при $\tau=1$ с. Однако в реальности процесс установления стационарной температуры занимает более длительное время (до 60–180 с), что, вероятнее всего, обусловлено медленной эволюцией локального теплообмена на границе с электролитом, связанной с термоконвективными процессами в жидкой фазе и фазовым переходом жидкость – пар в центре ЗТВ. Поэтому $H=H(r,\tau)$ и математически строгое решение тепловой задачи в этом случае неизвестно [7].

Ниже будет изложен полуэмпирический метод, основанный на предположении о существовании пороговой температуры (t^*) ЛЭО металлов и позволяющий связать локальную температуру лазерного нагрева поверхности с положением границы локального осадка, т. е. с данными по кинетике теплового уширения, выражаемыми экспериментальной зависимостью радиуса пятна металла r^* от времени экспозиции τ.

Предположим, что для фиксированного времени экспозиции зависимость $H(r)$ является достаточно гладкой и в некоторой малой окрестности точек $r=r_0$ и $r=r^*$ коэффициенты теплообмена можно считать постоянными: $H_0=H(r_0)$ и $H_\tau^*=H(r^*)$ (рис. 1). Тогда на основании уравнения (2) можно записать выражения для локальных температур вблизи точек $r=r_0$ и $r=r^*$

$$t_1(r) = t(r_0)\left(\frac{r_0}{r}\right)^{1/2} e^{-k_0(r-r_0)},$$

$$t_2(r,\tau) = t(r_0)\left(\frac{r_0}{r}\right)^{1/2} \frac{l(k_0^2+h_0^2)+2h_0}{l[(k_\tau^*)^2+(h_\tau^*)^2]+2h_\tau^*} e^{-k_\tau^*(r-r_0)},$$

где $t(r_0)=q_s\{K[l(k_0^2+h_0^2)+2h_0]\}^{-1}$, величины k_0 и k_τ^* являются первыми

[1] Это соответствует локальному источнику тепла, создаваемому поглощением поверхностью пластины энергии сфокусированного и диафрагмированного лазерного луча.

(наименьшими) корнями характеристических уравнений

$$\operatorname{tg} k_0 l = k_0 h_0 (k_0^2 - h_0^2)^{-1} \quad \text{и} \quad \operatorname{tg} k_\tau^* l = k_\tau^* h_\tau^* [(k_\tau^*)^2 - (h_\tau^*)^2]^{-1},$$

индекс «s» при $t(r, \tau)$ здесь и далее опущен, индекс «τ» означает временную зависимость теплообменного коэффициента и показывает квазистационарность приближения, выбранного нами для описания температурного поля.

Радиально-временное распределение температуры лазерного нагрева при $r_0 \leqslant r \leqslant r^*$ можно искать в виде

$$t(r, \tau) = A(r, \tau) t_1(r) + B(r, \tau) t_2(r, \tau),$$

причем на вариационные функции $A(r, \tau)$ и $B(r, \tau)$ следует наложить некоторые естественные ограничения

$$A(r^*, \tau) = 0, \quad B(r_0, \tau) = 0, \quad A(r_0, \tau) = 1, \quad B(r^*, \tau) = 1, \quad A(r, \tau) + B(r, \tau) = 1.$$

Этим условиям удовлетворяют линейные по r функции типа $A(r, \tau) = 1 - (r - r_0)(r^* - r_0)^{-1}$ и $B(r, \tau) = (r - r_0)(r^* - r_0)^{-1}$. Поэтому связь поверхностной температуры с радиусом пятна имеет вид

$$t(r, \tau) = t(r_0) \left(\frac{r_0}{r} \right)^{1/2} \left\{ \left(1 - \frac{r - r_0}{r^* - r_0} \right) e^{-k_0 (r - r_0)} + \right.$$
$$\left. + \frac{r - r_0}{r^* - r_0} \frac{l(k_0^2 + h_0^2) + 2h_0}{l[(k_\tau^*)^2 + (h_\tau^*)^2] + 2h_\tau^*} e^{-k_\tau^* (r - r_0)} \right\}. \qquad (3)$$

Соотношение (3) содержит неизвестные функции h_τ^* и k_τ^*, выражающие эволюцию теплообмена на периферии ЗТВ. Для их определения положим $r = r^*$ и $t = t^*$, где t^* — температура на краю локального осадка, не зависящая в силу предположения о пороговом характере ЛЭО металлов, от времени экспозиции и интенсивности облучения и являющаяся индивидуальной характеристикой химической природы взаимодействия на границе металл/электролит. При подстановке r^* и t^* в (3) совместно с характеристическим уравнением имеем систему

$$t^* = t(r_0) \left(\frac{r_0}{r^*} \right)^{1/2} \frac{l(k_0^2 + h_0^2) + 2h_0}{l[(k_\tau^*)^2 + (h_\tau^*)^2] + 2h_\tau^*} e^{-k_\tau^* (r^* - r_0)},$$

$$\operatorname{tg} k_\tau^* l = \frac{k_\tau^* h_\tau^*}{(k_\tau^*)^2 - (h_\tau^*)^2}$$

из двух трансцендентных уравнений, численное решение которых возможно при наличии экспериментальных зависимостей $r^* = r^*(\tau)$. Величины $t(r_0)$ и t^* могут быть легко определены из микротермопарных измерений стационарной температуры [8].

Выражение (3) имеет сингулярность при $r = 0$, поэтому значения температуры лазерного нагрева при $r \leqslant r_0$ должны определяться экстраполяцией прямых $\ln t - r$ [8], причем спрямляемость в полулогарифмических координатах при $r \geqslant r_0$ следует из экспоненциальной формы полуэмпирического уравнения (3) температурного поля, предложенного нами.

Предположим, что реакция электроосаждения металла, реализующаяся на границе раздела фаз

$$\mathrm{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightleftarrows \mathrm{Me},$$

протекает по закономерностям смешанной диффузионно-активационной кинетики. Тогда для выяснения радиально-временной зависимости плотности локального тока ЛЭО металлов следует сделать предположение и о характере массопереноса в ЗТВ. Экспериментальные данные [8] позволяют утверждать, что в зоне сфокусированного лазерного пятна (т. е. при $r \leqslant r_0$) достигается значительный перегрев поверхности катода относительно температуры кипения электролита и реализуется выделение парогазовых микропузырьков (рис. 1), имеющие вероятностный (стохастический) характер.

Согласно результатам акустоэмиссионных измерений [3], частота генерации пузырьков пара составляет ~70—100 Гц. Среднестатистический коэффициент теплообмена H_0 в этих условиях определяется усредненной по времени и поверхности толщиной Δ_0 прослойки жидкости, всегда присутствующей между растущим парогазовым пузырьком и поверхностью нагрева [5]. Ориентируясь на значение H_0=3,35 Вт/см^2·К, определенное для теплообмена лазерного пузырькового кипения в [8], можно оценить величину $\Delta_0 = K_b/H_0$=20,4 мкм, где K_b=6,85·10^{-3} Вт/см·К — средний коэффициент теплопроводности воды в интервале 100—150° С [5]. Поскольку Δ_0 сопоставима с толщиной диффузионного слоя, то при $r<r_0$ процессы ЛЭО металлов протекают в условиях стохастической тонкослойной диффузии. Тем самым при $r<r_0$ плотность тока ЛЭО металлов зависит только от скорости переноса заряда через межфазную границу и представляет собой «кинетическую» величину [9], которая может быть определена с помощью высокотемпературных измерений на вращающемся дисковом электроде или импульсных потенциостатических экспериментов. Данные работы [10] показывают при этом совпадение поляризационной кривой ЛЭО олова с импульсной потенциостатической поляризационной кривой, снятой при температурах лазерного нагрева поверхности.

При $r>r_0$ стохастическая тонкослойность процесса нарушается и диффузионные ограничения играют заметную роль. Если температурная зависимость «кинетической» плотности тока осаждения металла подчиняется закону Аррениуса, то можно записать

$$i(r, \tau) = i_{\text{Me}}^{\circ} C(r, \tau) \exp\left\{\frac{A_E t(r, \tau)}{RT_0[T_0 + t(r, \tau)]}\right\},$$

где $T = T_0 + t(r, \tau)$ — абсолютная температура лазерного нагрева, R = =8,314 Дж/моль·К — универсальная газовая постоянная, i_{Me}° — «кинетическая» плотность тока при T_0=298 К, A_E — фиктивная энергия активации электрохимической реакции при постоянном потенциале E, отличающаяся от реальной энергии активации A_η при постоянном перенапряжении $\eta = E - E_p$ на величину $RT^2(\partial E_p/\partial T)(\partial \ln i/\partial E)_T$, E_p — равновесный потенциал и $\partial E_p/\partial T$ — температурный коэффициент равновесного потенциала, $(2{,}303)^{-1} \cdot (\partial \ln i/\partial E)_T$ — обратный тафелевский наклон высокотемпературной поляризационной кривой восстановления Me^{n+}. Функция $C(r, \tau)$ введена нами для учета влияния диффузионных затруднений при $r>r_0$. Согласно теории смешанной кинетики электрохимических реакций [9], $C(r>r_0, \tau) = 1 - i/i_q$, где $i_q = nFa\Delta^{-1}D_0 \exp\{A_q t(r, \tau)/RT_0[T_0 + t(r, \tau)]\}$ — предельная плотность тока диффузии, F=96 487 Кл/моль — Фарадей, a — активность ионов Me^{n+}, Δ — толщина диффузионного слоя, определяемая интенсивностью микроконвекции на периферии ЗТВ, D_0 — коэффициент диффузии ионов Me^{n+} при T_0=298 К, A_q=16 кДж/моль — энергия активации вязкого потока. Ввиду неопределенности зависимости $\Delta = \Delta(r, \tau)$ харак-

тер изменения радиально-временной функции $C(r, \tau)$ неясен, однако вследствие существования области стохастической тонкослойности в центре ЗТВ можно ограничить функцию $C(r, \tau)$ условием $C(r \leqslant r_0, \tau)=1$. Очевидно также, что на краю локального осадка справедливо ограничение $C(r^*, \tau)=0$. Полагая, что

$$C(r, \tau)=1-X(r-r_0)\frac{r-r_0}{r^*-r_0},$$

имеем

$$i(r, \tau)\simeq i_{\text{Me}}^{\circ}\left[1-X(r-r_0)\frac{r-r_0}{r^*-r_0}\right]\exp\left\{\frac{A_E t(r, \tau)}{RT_0[T_0+t(r, \tau)]}\right\}, \qquad (4)$$

где $t(r, \tau)$ определяется уравнением (3) и $X(r-r_0)=\begin{cases}0, & r\leqslant r_0\\ 1, & r>r_0\end{cases}$ — функция Хевисайда.

Для инженерных расчетов возможно дальнейшее упрощение формулы радиально-временного распределения плотности тока лазерно-стимулированного электролиза. Оно основано на предположении о равенстве средней плотности тока ЛЭО внутри сфокусированного лазерного пятна и высокотемпературной «кинетической» плотности тока, т. е.

$$\bar{i}_0\approx i_{\text{Me}}^{\circ}\exp\left\{\frac{A_E t(r, \tau)}{RT_0[T_0+t(r, \tau)]}\right\}.$$

Это предположение отвечает образованию области стохастической тонкослойности в центре ЗТВ и подтверждено данными [10].

Согласно полученной инженерной формуле, радиальное распределение плотности тока может быть представлено в виде семейства трапецеидальных фигур

$$i(r, \tau)\approx\bar{i}_0\left[1-X(r-r_0)\frac{r-r_0}{r^*-r_0}\right], \qquad (5)$$

наклоны ниспадающих линейных ветвей которых уменьшаются с увеличением параметра r^* и времени экспозиции τ вплоть до достижения стационарного радиуса пятна r_∞^*.

Распределение толщины пятна локального лазерно-электрохимического осадка может быть определено по формуле

$$L(r, \tau)=\frac{A_{\text{Me}}}{\rho nF}\int_0^{\tau} i(r, \tau)\,d\tau, \qquad (6)$$

где A_{Me} и ρ — атомная масса и плотность осаждаемого металла, а значение $i(r, \tau)$ рассчитывается на основании температурно-кинетических измерений по соотношению (4) или по приближенной формуле (5). Конкретный пример таких расчетов приведен на рис. 2 для случая радиального распределения плотности тока ЛЭО цинка из сульфатного электролита при условии стационарной температуры (кривая *1*) лазерного нагрева медной фольги толщиной 50 мкм. Расчет стационарной плотности тока ЛЭО цинка по формуле (4) при $i_{\text{Me}}^{\circ}=1$ мА/см^2 и $A_E=39$ кДж/моль дал нелинейное радиальное распределение $i(r)$, изображаемое кривой *2*.

Экспериментальное распределение плотности тока было оценено по

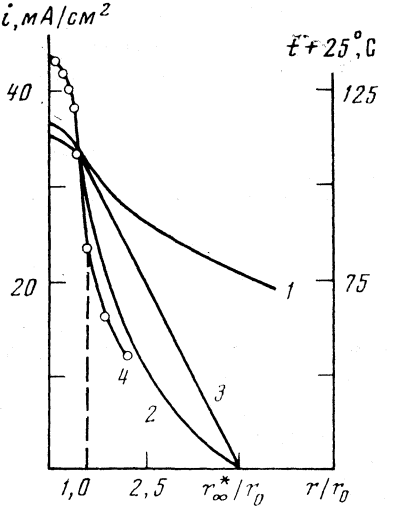


Рис. 2. Радиальное распределение стационарной температуры лазерного нагрева медной фольги (*1*) и стационарной плотности тока (*2–4*) электроосаждения цинка из сульфатного электролита: *1* – рассчитано по уравнению (3), *2* – рассчитано по уравнению (4), *3* – рассчитано по уравнению (5), *4* – экспериментальное распределение $i(r)$ по данным промера высоты поперечного микрошлифа лазерного электроосадка цинка. Условия ЛЭО цинка: $E=-0{,}925$ В (н. в. э.) (потенциостат), $\lambda=1{,}06$ мкм, $W=21$ кВт/см² (лазер ЛТН-102), $\tau=132$ мин, $r_0=0{,}02$ см, $l=50$ мкм, $\chi=1{,}14$ см²/с, $K=3{,}85$ Вт/см·К (медь), $H_0=3{,}706$ Вт/см²·К, $H_\infty^*=1{,}10$ Вт/см·К, $r_\infty^*=0{,}1$ см. Электролит (г/л): $ZnSO_4\cdot 7H_2O$ – 215, $KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ – 43, Na_2SO_4 – 22. Методика эксперимента описана в [8, 10]

формуле (6) из данных промера высоты поперечного микрошлифа локального лазерно-электрохимического осадка цинка (кривая *3*). Наконец, по методике локального катода [2] была найдена средняя плотность тока ЛЭО цинка внутри сфокусированного лазерного пятна $\bar{i}_0=32$ мА/см² и построено стационарное трапецеидальное распределение плотности тока (кривая *4*) по инженерной формуле (5). На основании этих и аналогичных им экспериментальных данных для ЛЭО других металлов был проведен статистический анализ погрешности расчета. Значения среднего относительного отклонения расчета локальной температуры лазерного нагрева медной пластины и толщины локального осадка от экспериментально измеренных параметров ЛЭО приведены ниже (Me – металл локального осадка):

Me	Sn	Zn	Cd	Sn–Bi	Cu	Ni	Au
$\frac{\lvert t_{эксп}-t_{расч}\rvert}{t_{эксп}}\cdot 100\%$	1,3	2,1	2,4	2	10	3,7	4,1
$\frac{\lvert L_{эксп}-L_{расч}\rvert}{L_{расч}}\cdot 100\%$	12,3	19,1	21,5	16	20,7	22	20,7

Из представленных результатов следует, что адекватность разработанных нами теоретических моделей ЛЭО металлов достаточна для технологических расчетов.

Сила лазерно-стимулированного тока $I(\tau)$ может быть сравнительно легко измерена непосредственно в ходе процесса формирования локального осадка [10]. Связь функции $I(\tau)$ со средней плотностью тока в сфокусированном лазерном пятне $\bar{i}_0$ имеет вид

$$I(\tau)=\bar{i}_0\pi r_0^2+2\pi\int_{r_0}^{r^*} i(r,\tau)r\,dr.$$

При $\tau\to 0$ и $r^*\to r_0$ интеграл обращается в нуль, поэтому для эксперимен-

[2] Согласно такой методике [3], катодная плотность тока измеряется при абсорбции лазерного излучения участком поверхности, ограниченным слоем фоторезиста по окружности диаметром $2r_0$.

тального определения величины $\bar{i}_0$, важной для приблизительных инженерных расчетов профиля локального осадка, можно воспользоваться измерением начального броска $I(\tau \to 0)$, осуществив предельный переход

$$\bar{i}_0 = \frac{1}{\pi r_0^2} \lim_{\tau \to 0} I(\tau).$$

Согласно следующей формуле:

$$\bar{L}(\tau) = \frac{A_{\text{Me}}}{\rho n (r^*)^2 F} \int_0^\tau I(\tau) d\tau,$$

средняя толщина локального осадка $\bar{L}$ возрастает пропорционально заряду, прошедшему через границу раздела фаз при $r \leqslant r^*$. Тем самым сила лазерно-стимулированного тока является мерой средней толщины локального осадка, а при использовании в измерительной цепи автоматической установки интегрирующего устройства возможно пропорциональное заряду регулирование толщины локального лазерно-электрохимического покрытия в цепи управляющей обратной связи по катодному напряжению или току накачки лазера.

В заключение отметим, что разработанный нами подход может быть применен и к электроосаждению металлов при движущемся лазерном луче, т. е. к процессам гальванической лазерографии. Здесь следует ввести эффективное время взаимодействия $\tau_{\text{эф}} = \pi r_0 / 2V$ (V — скорость сканирования) и полуширину линии рисунка r^*, а также учесть то, что нанесение лазерно-гальванической линии начинается только с инициирования неподвижным лазерным лучом «затравки» осадка в виде круглого пятна («эффект спички» [2]), сопровождаемого локальным вскипанием электролита, которое обеспечивает образование зоны стохастической тонкослойности и квазистационарности температурного поля в движущейся системе координат.

Список литературы

1. *Friedrich F., Raub Ch. J.* // Metalloberfläche. 1984. B. 38. № 6. S. 237.
2. *Gemmeler A., Jostan J. L.* // Galvanotechnik. 1986. B. 77. № 1. S. 51.
3. *Puippe J. Cl., Acosta R. E., von Gutfeld R. J.* // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 12. P. 2539.
4. *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. М.: Энергия, 1964. 488 с.
5. *Михеев М. А., Михеева И. М.* Основы теплопередачи. М.: Энергия, 1977. 344 с.
6. Справочник по специальным функциям/Под ред. М. Абромовица. М.: Наука, 1979. 832 с.
7. *Карташов Э. М.* Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высш. шк., 1986. 480 с.
8. *Серянов Ю. В., Нестеренко М. В., Сурменко Л. А.* // Физика и химия обработки материалов. 1989. № 6. С. 31.
9. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
10. *Серянов Ю. В., Нестеренко М. В., Львов А. Л.* // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 2. С. 148.

Поступила в редакцию
28.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.953.4

© 1991 г.

Мышкин А. Е., Богданова Л. Д.

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ОКСИГЕМОГЛОБИНА ЧЕЛОВЕКА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ РТУТИ

Обнаружено, что скорость коагуляции оксигемоглобина в нейтральном *трис*-буфере немонотонно изменяется при повышении концентрации ацетата ртути(II) в растворе. Промежуточный максимум коагуляции установлен в присутствии 8–11 молей ацетата ртути на 1 моль оксигемоглобина-тетрамера. Обсужден механизм коагуляции с допущением наличия в белке трех типов центров связывания ионов ртути, которые при связывании со ртутью 1) не влияют, 2) понижают или 3) повышают агрегативную устойчивость белка в растворе.

В предыдущих работах по коагуляции оксигемоглобина (HbO_2) человека в присутствии ртутных реагентов [1–3] прослеживалась неизменная закономерность: монотонное усиление коагуляции HbO_2 по мере повышения концентрации ртутного реагента. Однако в недавней работе [4] было обнаружено противоречащее этому правилу явление: при действии ЭДТА на систему, содержащую HbO_2 (10^{-5} М в расчете на тетрамер) и значительный избыток ацетата ртути (40 молей на 1 моль HbO_2) после предварительной инкубации системы при температуре 35–45° С происходит не ожидаемое растворение частично образовавшегося при инкубации коагулята, а, наоборот, быстрая коагуляция не прокоагулировавшего в процессе инкубации HbO_2. Мы объяснили это явление тем, что в условиях избытка ртутного реагента последний связывается с «агрегационно» различными типами центров связывания в HbO_2, в том числе с центрами, связывание с которыми ртутного реагента препятствует агрегации модифицированных молекул HbO_2.

Последний результат привел к мысли, что в области малых концентраций ртутного реагента при достаточно малой концентрации HbO_2 (10^{-5} М), т. е. в условиях, где, как мы полагали ранее [1, 2], HbO_2 вполне агрегативно устойчив, должна существовать область концентраций реагента, при которых скорость коагуляции HbO_2 имеет промежуточный максимум. С целью проверки этого предположения в настоящей работе изучена агрегативная устойчивость HbO_2 (10^{-5} М) в нейтральном *трис*-

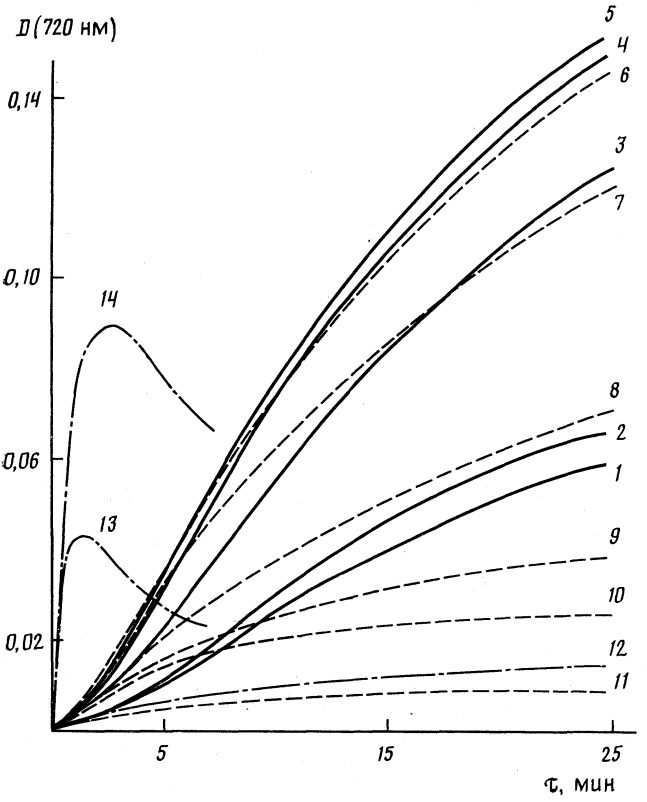


Рис. 1. Изменение мутности смеси после добавления к раствору 10^{-5} М HbO_2 (в расчете на тетрамер) в 0,05 М *трис*-AcOH, pH=7,0 при 40° С варьируемых количеств ацетата ртути. Кривые *1–14* соответствуют отношению $n=[Hg(OAc)_2]/[HbO_2]=3$, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 14, 16, 20, 24, 32, 40 и 44

буфере при относительно низких концентрациях ацетата ртути, выражаемых для удобства в виде величины $n=[Hg(OAc)_2]/[HbO_2]$.

Коагуляцию HbO_2 проводили в 0,05 М буфере *трис*-AcOH, pH=7,0 (25° С), добавляя к раствору HbO_2 (10^{-5} М) дозированные объемы $1{,}2\cdot10^{-2}$ М $Hg(OAc)_2$ в воде с последующим измерением кажущейся оптической плотности (D) смеси при длине волны 720 нм. Результаты кинетических измерений при температуре 40° С приведены на рис. 1. Поскольку форма кинетических кривых при варьировании концентрации ацетата ртути несколько меняется, для объективных оценок кинетических характеристик коагуляции были выбраны значения кажущейся оптической плотности смеси на 20-й минуте после добавления к раствору HbO_2 реагента ($D_{20'}$). Величина $D_{20'}$ при варьировании величины n изменяется вполне закономерным образом. Исключение составляют лишь кинетические кривые для наиболее высоких значений n, проходящие через максимум после начального крутого подъема.

На рис. 2 представлена зависимость величины $D_{20'}$ от концентрации $Hg(OAc)_2$, наглядно подтверждающая выдвинутое предположение о существовании области значений n, соответствующей промежуточному максимуму скорости коагуляции HbO_2. Эта область – 8–11 молей реаген-

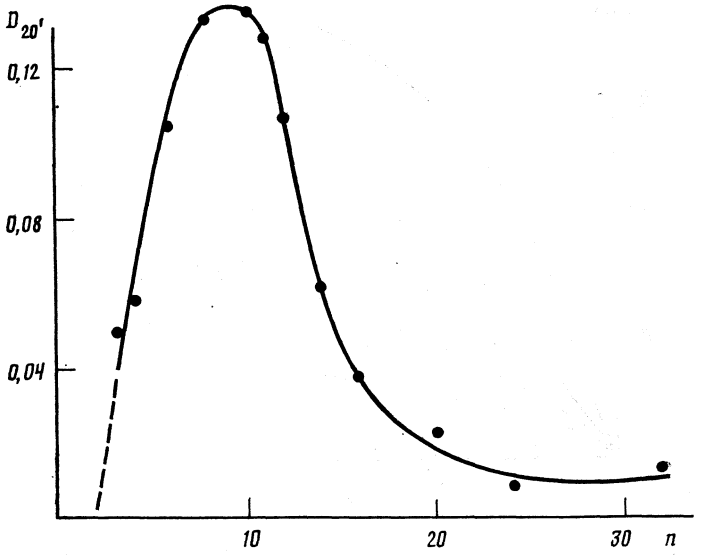


Рис. 2. Зависимость величины D смеси на 20-й минуте (по данным рис. 1) от количества добавленного ацетата ртути

та на 1 моль HbO_2. Примечательно то, что при $n=2$ в течение 25 мин не было зафиксировано никакой коагуляции. Отсюда можно было бы заключить, что кривая зависимости на рис. 2 пересекается с осью абсцисс в точке $n=2$ и, следовательно, коагуляция HbO_2 возникает лишь при $n>2$, т. е. в присутствии только такого количества ионов ртути, которое превосходит количество ионов ртути, достаточное для полного связывания двух реактивных тиоловых групп HbO_2 (*цис*-β93). Однако имеются обоснованные сомнения в строгости такого заключения, так как при более высоких концентрациях HbO_2, в частности при концентрации $2\cdot10^{-4}$ М HbO_2 [3], существенная коагуляция белка наблюдается и при $n=2$. По-видимому, правильнее было бы утверждать, что любое количество ионов ртути инициирует коагуляцию HbO_2, но связывание второго центра намного существеннее для коагуляции HbO_2 по сравнению со связыванием реактивных тиоловых групп.

На рис. 3 приведены кинетические кривые коагуляции HbO_2 с 10 молями ацетата ртути при разных температурах. Кривые соответствуют нормальной температурной зависимости скорости коагуляции HbO_2 в отличие от того, что имеет место при более высоких значениях n [2]. Строго говоря, следовало бы учитывать, что при повышении температуры концентрации протонов в *трис*-буфере заметно повышается из-за диссоциации аммониевых буферных ионов. Однако в первом приближении этот эффект можно условно рассматривать в качестве одного из компонентов температурного эффекта. Это тем более справедливо, поскольку при изменении условий коагуляции HbO_2 в присутствии ртутного реагента знак температурного эффекта может меняться на противоположный.

Данные, представленные на рис. 1—3, в сочетании с ранее полученными данными [1—4] позволяют в известной мере уточнить наши представления о механизме коагуляционного эффекта ртутного реагента, в частности ионов ртути(II) координированных в условиях эксперимента

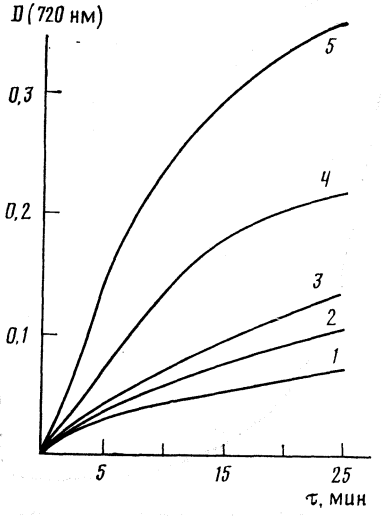


Рис. 3. Кинетические кривые коагуляции HbO_2 (10^{-5} М) в присутствии 10^{-4} М ацетата ртути в 0,05 М *трис*-АсОН, pH=7,0 при температурах 25 (*1*), 30 (*2*), 35 (*3*), 40 (*4*) и 45° С (*5*)

в значительной степени с молекулами *трис*(гидроксиметил)аминометана (*трис*) [5]. Попытаемся ниже изложить наши представления о возможном механизме коагуляции с учетом особенностей, характерных для разных концентраций ртутного реагента.

Связывание со ртутью двух реактивных SH-групп, приводящее к увеличению концентрации димерной формы HbO_2 [6], сравнительно слабо инициирует коагуляцию белка. Как было отмечено выше, при концентрации HbO_2, равной 10^{-5} М коагуляция при 40° С практически не наблюдается. Однако по мере повышения концентрации HbO_2 коагуляция может стать вполне ощутимой. Температурная зависимость скорости коагуляции HbO_2 в этом случае нормальная [3]. Принимая во внимание доказанную нами ранее [7] высокую степень упорядоченности такого рода коагуляции, по крайней мере ее начальной фазы, следует полагать, что лимитирующей стадией ее является латеральная агрегация равновесно образующихся одномерных полиагрегатов (олигомеров) HbO_2.

При повышении величины n от 2 до 8—11 ионы ртути не столь жестко связываются с белком, как первые два иона, связывающиеся с серой реактивных SH-групп. Однако подобного рода связывание значительно сильнее воздействует на структуру белка, по крайней мере намного сильнее инициирует его коагуляцию. Мы полагаем, что не связанные с серой белка ионы ртути в интервале значений n от 2 до 8—11 связываются с центрами, расположенными относительно близко к поверхности тетрамерного HbO_2, не внедряясь непосредственно в область контакта $\alpha^1\beta^2$. Тем не менее в результате такого связывания контакт $\alpha^1\beta^2$ ослабляется и, как следствие этого, облегчается образование как димеров, так и олигомеров HbO_2, структурными звеньями которых, по нашим представлениям [2], являются димеры. Учитывая нормальную температурную зависимость скорости коагуляции HbO_2 при $n=10$ (рис. 3), следует полагать, что тип коагуляции в этом случае в основном такой же, как и при $n=2$ (см. работу [7]).

Снижение скорости коагуляции HbO_2 при $n>10$, по нашим представлениям, обусловлено связыванием избыточных ионов ртути с центрами, расположенными на поверхности контакта $\alpha^1\beta^2$, благодаря чему стабилизируется димерное состояние HbO_2, что препятствует образованию как

тетрамерной, так и олигомерной формы HbO_2. При значениях n в интервале от ~20 до ~32 коагуляция HbO_2 при 40° С практически отсутствует.

При $n>32$ становится заметным новый тип взаимодействия ионов ртути с HbO_2: ионы ртути более активно проникают во внутренние области белка, связываясь там с центрами (центром), обладающими повышенным сродством к ртути. Связывание ртути с этими центрами, которые мы обозначали ранее центрами II (предполагается, что они включают гистидиновые остатки), приводит к очень быстрой и при температурах ~20° С очень глубокой коагуляции HbO_2 [1, 4]. В этом случае ингибирующий образование олигомеров эффект ионов ртути на поверхности контакта $\alpha^1\beta^2$ либо преодолевается за счет структурных изменений этой поверхности, либо ионы ртути «выдавливаются» с поверхностей названного контакта в процессе образования новых гидрофобных контактов в олигомере с участием тех же поверхностей. Скорость коагуляции в этом случае, как мы полагаем, лимитирует не взаимодействие белок — белок, а относительно медленное связывание ионов ртути с центрами (центром) II молекул HbO_2.

Наблюдаемая при таком типе коагуляции обратная температурная зависимость скорости коагуляции может свидетельствовать только о том, что параллельно со связыванием центров II ионы ртути связываются с центрами другого типа, что препятствует коагуляции HbO_2. Такими центрами могут быть, в частности, центры, расположенные вблизи контакта $\alpha^1\beta^2$. Связывание таких центров со ртутью дестабилизирует контакты между мономерными цепями, что делает нестабильными димеры — структурные звенья олигомеров (одномерных полиагрегатов), являющихся непосредственными предшественниками объемных агрегатов HbO_2-коагулята. Кинетические кривые для $n=40$ и 44 на рис. 1 показывают, что при температуре 40° С процесс связывания ионов ртути с центрами III (дестабилизирующего коагулят) начинает преобладать уже до того, как коагуляция HbO_2 в основном завершается. В результате этого величина D после относительно быстрого достижения максимального значения начинает падать. В последнем случае нужно особенно подчеркнуть качественный характер выводов, так как форма кривой существенно зависит не только от объективных условий эксперимента (температура, pH, ионная сила, концентрация буфера или наличие в растворе активных лигандов для ионов ртути), но и от партии HbO_2, условий и времени хранения его раствора.

В последних рассуждениях существенно уточнить, являются ли центры III центрами относительно слабого связывания со ртутью или же это по крайней мере частично нереактивные тиоловые группы цистеинов β112 и α104, расположенных вблизи контакта $\alpha^1\beta^1$ [8]. Ответ на этот вопрос дает упомянутый выше эксперимент, в котором HbO_2 коагулирует после добавления избытка ЭДТА к смеси HbO_2 с ацетатом ртути, проинкубированной предварительно при температуре 35—40° С [4]. Действительно, если бы образованию коагулята при 35—45° С препятствовало связывание ртути только или преимущественно с нереактивными SH-группами, то эффект ЭДТА в этом случае не наблюдался бы вообще или имел бы противоположный знак. Следовательно, центры III, с которых с помощью ЭДТА удаляются ионы ртути — это преимущественно нетиоловые центры.

Представляло интерес выяснить возможность существования порога в действии ЭДТА. Был поставлен следующий эксперимент. Раствор 10^{-5} М HbO_2 и $3{,}2\cdot10^{-4}$ М $Hg(OAc)_2$ в 0,05 М *трис*-AcOH, pH=7,0 в тече-

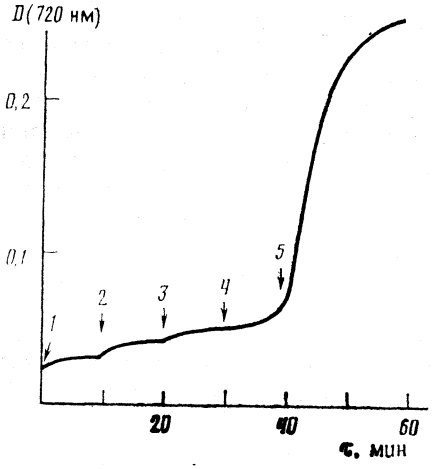


Рис. 4. Изменение величины D смеси, полученной в результате инкубации раствора 10^{-5} М HbO_2 с $3{,}2\cdot10^{-4}$ М $Hg(OAc)_2$ в 0,05 М *трис*-AcOH, pH=7,0 при 40° С в течение 20 мин, при ступенчатом добавлении ЭДТА при 25° С. Стрелки означают моменты добавления ЭДТА. Стрелки *1–3* – добавление по $4\cdot10^{-5}$ М ЭДТА, стрелки *4* и *5* – добавление по $2\cdot10^{-5}$ М ЭДТА

ние 20 мин нагревали при 40° С, затем охлаждали до 25° С и порциями через каждые 10 мин добавляли дозированные объемы раствора $1{,}5\cdot10^{-3}$ М трилона Б в воде. Зависимость кажущейся оптической плотности смеси от добавок ЭДТА и времени инкубации приведена на рис. 4. Видно, что добавление ЭДТА характеризуется отчетливым пороговым эффектом. Первые 14 экв (молей на 1 моль HbO_2) ЭДТА слабо увеличивают значение D, но уже следующие 2 экв вызывают резкое помутнение смеси. Этот результат качественно сопоставим с полученными ранее [1–3] зависимостями скорости коагуляции HbO_2 от величины n, где также отчетливо проявляется пороговый эффект концентрации ртутного реагента. Наличие порогового эффекта при добавлении ЭДТА свидетельствует о том, что в момент резкого помутнения смеси не связанные с ЭДТА ионы ртути количественно связаны с белком: димерами, тетрамерами, олигомерами и коагулятом HbO_2.

Далее следует, что для эффективной коагуляции HbO_2 в данных условиях требуется не более 16 (т. е. 32 минус 16) экв реагента. Однако это значение нельзя считать в какой-либо степени абсолютным: когда HbO_2 предварительно инкубируется при 40° С с 40 экв $Hg(OAc)_2$, скачкообразное помутнение смеси возникает после добавления 20 экв ЭДТА, т. е. в этом случае предельное эффективное количество $Hg(OAc)_2$ составляет уже не 16, а 20 экв. В то же время после инкубирования при 40° С молекул HbO_2 с 20, 18 и 16 экв $Hg(OAc)_2$ последующее добавление ЭДТА не приводит к заметному скачку коагуляции HbO_2, хотя величина D по мере добавления ЭДТА монотонно повышается. По-видимому, в процессе предварительного инкубирования HbO_2 с ацетатом ртути увеличение концентрации последнего способствует более полному меркурированию не доступных для ЭДТА центров белка. Подтверждает эту мысль и более глубокая коагуляция HbO_2 при $n=40$ по сравнению с коагуляцией HbO_2 при $n=32$ после добавления критического количества ЭДТА.

Как и следовало ожидать, повышение температуры инкубации HbO_2 с постоянным количеством ацетата ртути также способствует более быстрой и более глубокой коагуляции HbO_2 после добавления ЭДТА. Здесь к чисто температурному размягчению белковой глобулы, по-видимому, добавляется влияние возрастающей при нагревании кислотности буфера.

Результаты опытов со ступенчатым добавлением ЭДТА позволяют к сформулированным выше представлениям о механизмах связывания

ионов ртути с HbO_2 добавить следующие соображения. Падение скорости коагуляции HbO_2 при возрастании n в области значений $n>10\div12$ (рис. 2), обусловленное, как предполагалось выше, меркурированием поверхностей контакта $\alpha^1\beta^2$, сопровождается одновременно и более полным меркурированием внутренних центров белка. Этому же способствует и повышение температуры инкубации. В свою очередь степень внутреннего меркурирования белка проявляется в скорости и глубине коагуляции меркурированного HbO_2 после удаления с помощью ЭДТА ионов ртути с поверхностей потенциального контакта димерных фрагментов HbO_2 в олигомере.

Окончательные выводы могут быть сведены к следующему. При постоянной концентрации оксигемоглобина в *трис*-буфере его агрегативная устойчивость в присутствии ионов ртути(II) в существенной степени зависит от типа меркурированных центров, количества ионов ртути, проникших во внутренние области белка, и наличия ионов ртути на поверхностях потенциального контакта димеров HbO_2, агрегирующих в олигомеры. При этом следует подчеркнуть, что полученные в работе количественные характеристики действительны лишь для конкретного буфера: 0,05 М *трис*-AcOH, pH=7,0 (25° C). Изменения химической природы буфера, его концентрации и значения pH могут существенно изменить получаемые характеристики. В частности, изменение лигандного состояния комплексов ртути может изменить последовательность и степень связывания центров белка различных типов, что приведет к иным зависимостям агрегативной устойчивости HbO_2 от концентрации ртутного реагента. Естественно, что в любом случае важно и влияние буферной системы непосредственно на белок.

Список литературы

1. *Мышкин А. Е., Коняева В. С.* // Биофизика. 1986. Т. 31. С. 954.
2. *Богданова Л. Д., Мышкин А. Е.* // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1990. С. 194.
3. *Богданова Л. Д., Коняева В. С., Мышкин А. Е.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 1986.
4. *Богданова Л. Д., Мышкин А. Е.* // Журн. общ. химии. 1991. № 5.
5. *Hanlon D. P., Watt D. S., Westhead E. W.* // Anal. Biochem. 1966. V. 16. P. 225.
6. *Antonini E., Brunoni M.* Hemoglobin and mioglobin in their reactions with ligands. Amsterdam; L., 1973. 115 p.
7. *Мышкин А. Е., Коняева В. С., Богданова Л. Д.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 198.
8. *Rosemeyer M. A., Huehns E. R.* // J. Mol. Biol. 1967. V. 25. P. 253.

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

Поступила в редакцию
11.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 534.286-8,541

© 1991 г.

Сперкач В. С., Руденко А. П.

АКУСТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ТОЛУОЛА I. ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Исследованы акустические спектры жидкого толуола. Измерены скорость c и поглощение звука αf^{-2} в диапазоне частот от 10 до 5000 МГц и интервале температур от точки плавления до 433 К. Показано, что значение величины αf^{-2} (при $\omega\tau<1$) проходит через минимум; в интервале температур ниже температуры минимума акустические спектры жидкого толуола состоят из двух простых областей дисперсии. Рассмотрены вероятные молекулярные механизмы процессов, ответственных за простые области акустической дисперсии в толуоле. Сделан вывод, что первая, низкочастотная область дисперсии обусловлена процессами конформационных переходов в молекулах толуола, вторая область дисперсии – реакциями разрыва и образования слабых межмолекулярных связей.

Акустические свойства (скорость распространения c и поглощения αf^{-2} звука) толуола изучались многими исследователями [1–6]. В [1, 2] приведены измерения скорости и поглощения звука в диапазоне частот от 15 до 45 МГц и интервале температур от температуры плавления до 373 К. Измерения показали, что величины c и αf^{-2} не зависят от частоты, но наблюдается их зависимость от температуры. Так, значение величины αf^{-2} от температуры проходит через минимум.

В дальнейшем было опубликовано множество работ, в которых был выявлен неравновесный процесс при $T\geqslant293$ К как по дисперсионному поведению скорости звука, так и по частотной зависимости поглощения [6–12].

Анализ работ [1–12] показал, что в них отсутствует единая точка зрения на механизмы молекулярных процессов, ответственных за акустическую релаксацию. Более того, авторы ряда работ, без должного на то основания, делали предположение о том, что избыточное поглощение в толуоле обусловлено колебательной релаксацией. Расхождение взглядов на механизм акустической релаксации в толуоле можно объяснить тем, что измерения величин αf^{-2} и c выполнены либо в узком диапазоне частот и широком интервале температур, либо в широком диапазоне частот и узком интервале температур.

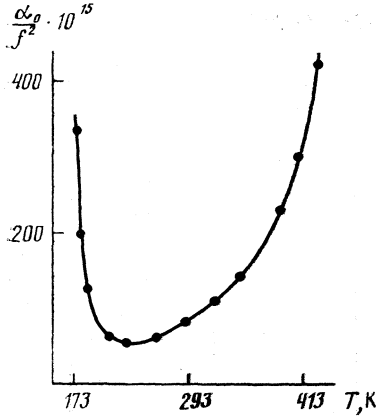


Рис. 1

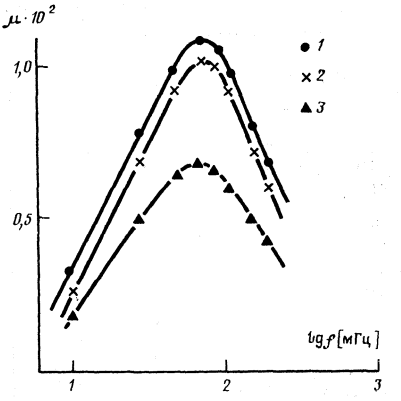


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость поглощения звука $\alpha_0 f^{-2}$, $м^{-1} \cdot с^2$ от температуры в толуоле при $\omega\tau \ll 1$

Рис. 2. Зависимости величин μ от $\lg f$ для толуола и растворов толуол+диэтиловый эфир при $T=183$ К: *1* — C_7H_8, *2* — $0{,}9C_7H_8+0{,}1\,(C_2H_5)_2O$, *3* — $0{,}6\,C_7H_8+0{,}4\,(C_2H_5)_2O$

В связи с этим нами проведены измерения поглощения и скорости звука в жидком толуоле в диапазоне частот от 10 до 5000 МГц и интервале температур от точки плавления до 433 К. При измерениях использовались как методики, основанные на импульсной акустической технике, так и метод, основанный на исследовании тонкой структуры линии Релея. Для измерения величин αf^{-2} и c применяли толуол для хроматографического анализа.

Измерения показали, что в исследованном диапазоне частот и температур наблюдается акустическая релаксация. Расшифровку акустических спектров проводили с помощью ЭВМ по методике, изложенной в [13, 14].

На рис. 1 представлена зависимость поглощения звука $\alpha_0 f^{-2}$ от температуры при $\omega\tau \ll 1$ (τ — время акустической релаксации). Из рис. 1 следует, что зависимость величины $\alpha_0 f^{-2}$ от T проходит через минимум при $T \simeq 233$ К. Такая зависимость $\alpha_0 f^{-2}$ от T характерна для жидкостей, в которых избыточное поглощение обусловлено по крайней мере двумя процессами с противоположными температурными коэффициентами $d(\alpha_0 f^{-2})/dT$.

Анализ результатов показал, что при $T>233$ К зависимость αf^{-2} от частоты описывается уравнением с одним временем релаксации

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1+(\omega\tau)^2} + B. \qquad (1)$$

Здесь A и B — акустические параметры, не зависящие от частоты, ω — круговая частота.

При температуре ниже 233 К зависимость αf^{-2} от частоты следует уравнению с двумя временами релаксации

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A_1}{1+(\omega\tau_1)^2} + \frac{A_2}{1+(\omega\tau_2)^2} + B. \qquad (2)$$

В данной работе мы проанализируем только вероятные молекулярные

Релаксационные параметры толуола

Параметр	179 К	183 К	193 К	203 К	213 К
$A_1 \cdot 10^{15}$, м$^{-1}\cdot$с^2	290	172	76	38	20
$A_2 \cdot 10^{15}$, м$^{-1}\cdot$с^2	63	52	36	26	20
$B \cdot 10^{15}$, м$^{-1}\cdot$с^2	22	24	26	27	28
$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \cdot 10^{15}$, м$^{-1}\cdot$с^2	45	39	28,6	22	17,5
$f_1 \cdot 10^6$, Гц	50	72	136	250	400
$f_2 \cdot 10^6$, Гц	1500	1600	2150	2650	3200
$b_1 \cdot 10^3$	8,4	7,0	6,0	5,5	4,5
$b_2 \cdot 10^2$	5,4	4,6	4,3	3,8	3,4
η_V/η_s	9,8	7,0	5,1	4,2	3,8
$\delta c_{ак}$, Дж/моль·К	2,5	2,1	1,8	1,7	1,4
$k' \cdot 10^8$, с$^{-1}$	2,2	3,1	5,7	10,3	18,2
$\mu_{макс} \cdot 10^2$	1,3	1,1	0,9	0,8	0,7

механизмы, ответственные за акустическую релаксацию в толуоле при $T<233$ К. Параметры простых областей дисперсии приведены в таблице. Там же представлены результаты расчета величин $\alpha_{кл}f^{-2}$ релаксационной силы (b), отношение объемной вязкости η_V и сдвиговой η_s.

Расчеты величин $\alpha_{кл}f^{-2}$, b и η_V/η_s проведены при помощи соотношений [15]

$$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} = 26{,}3\frac{\eta_s}{sc^3}, \qquad b = \frac{Ac}{2\pi^2\tau}, \qquad \frac{\eta_V}{\eta_s} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha_0-\alpha_{кл}}{\alpha_{кл}}\right).$$

Из данных, представленных в таблице, следует, что при понижении температуры значения величин A_1, A_2, b_1, b_2 увеличиваются. Указанные экспериментальные факты показывают, что акустическая релаксация в толуоле, согласно существующим представлениям, может быть связана с конформационными переходами молекул толуола или же с процессами структурной перестройки.

Для выяснения вероятных механизмов, ответственных за низко- и высокочастотные области акустической релаксации нами изучены акустические спектры растворов толуола в диэтиловом эфире. Результаты измерений показали (см. рис. 2), что время низкочастотной области релаксации не зависит от концентрации диэтилового эфира, а значение величины $\mu_{макс}$ уменьшается с уменьшением концентрации линейно. Такая зависимость τ и $\mu_{макс}$ от концентрации характерна только для поворотно-изомерной релаксации [16]. Время высокочастотной области релаксации зависит от концентрации диэтилового эфира, что характерно для структурных перестроек.

Рассмотрим низкочастотную область акустической релаксации. Известно, что в жидком толуоле в результате вращения метильной группы вокруг связи ароматическое кольцо — метильная группа возникают конформации, показанные на рис. 3 [16—18]. Атомы водорода метильной группы образуют с атомами углерода ароматического кольца внутримолекулярные водородные связи типа C=H...C. В настоящее время наличие связей типа C=H...C в ароматических соединениях не вызывает сомнений [19, 20].

В конформации A могут образовываться три связи C=H...C, а в конформации D — две. Следовательно, конформационные превращения

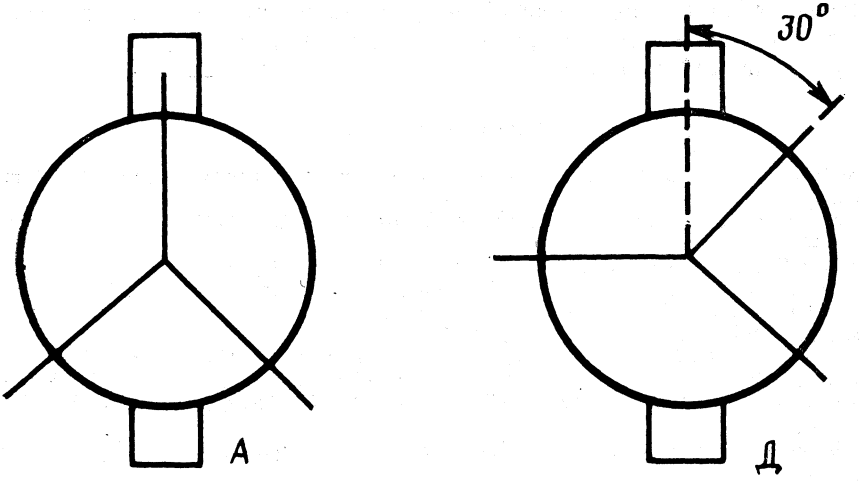


Рис. 3. Конформации, возникающие в жидком толуоле

молекул толуола можно рассматривать как элементарные события естественных реакций вида [15, 16]

$$A = \frac{k}{k'} D. \qquad (3)$$

Здесь k и k' — константы скоростей прямой и обратной реакций (3). Элементарные события перехода молекул из конформации A в конформацию D и наоборот сопровождаются реакциями разрыва и образования внутримолекулярных связей.

Рассматривая жидкий толуол как идеальный раствор конформеров, находящихся в динамическом равновесии, запишем выражение для релаксирующей части теплоемкости в виде [15, 16]

$$\delta c_{ак} = R\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)^2 \frac{1{,}5\exp(-\Delta H^\circ/RT)}{[1+1{,}5\exp(-\Delta H^\circ/RT)]^2}. \qquad (4)$$

В уравнении (4) учтено, что различие в величинах энтропии конформеров $\Delta S^\circ = 3{,}4$ Дж/моль·К.

Пользуясь экспериментальными значениями релаксирующей части теплоемкости (см. таблицу) и предполагая, что $\Delta V = 0$, рассчитали значения ΔH° [15, 16]. Результаты расчета показали, что $\Delta H^\circ \simeq 1{,}8$ кДж/моль. Таким образом, при температурах ниже минимума $\alpha_0 f^{-2}$ значения величины $\Delta H^\circ > RT$. Поэтому в общее поглощение звука вносят вклад и конформационные превращения. При температурах выше температуры минимума величин $\alpha_0 f^{-2}$, $\Delta H^\circ < RT$ и поглощение звука, обусловленное конформационными превращениями, не наблюдается.

Время релаксации, обусловленное реакцией (3), связано с константами скоростей k и k' соотношением [15, 16]

$$\tau^{-1} = k + k' = k'[1+\exp(-\Delta G^\circ/RT)].$$

Значение величин k' приведены в таблице. Зная k' при нескольких температурах, вычислили значение энтальпии активаций прямой $\Delta H^{\neq}$ и обратной $\Delta H^{\neq'}$ реакций. Результаты расчета показали, что значение $\Delta H^{\neq'} = 18{,}1$ кДж/моль, $\Delta H^{\neq} = 19{,}9$ кДж/моль.

Вторая область акустической релаксации в жидком толуоле связана, вероятно, с процессами разрыва и образования молекулярных связей между молекулами толуола.

Список литературы

1. *Ноздрев В. Ф.* Применение ультраакустики в молекулярной физике. М.: Физматгиз, 1958.
2. *Piercy J. E., Seshagiry Rao M. G.* // J. Acoust. Soc. Am. 1967. V. 41. N 4. Part 2. P. 1063.
3. *Heasell E. L., Lamb J.* // Proc. Phys. Soc. B. 1956. V. 69. P. 869.
4. *Cerceo M., Meister R., Litovitz T.* // J. Acoust. Soc. Am. 1962. V. 34. P. 259.
5. *Takaci K., Negishi K.* // Ultrasonics. 1978. P. 259.
6. *Levy C.* // Mol. Phys. 1983. V. 50. P. 917.
7. *Bucaro J. A., Dardy H. D., Horton R. F.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. N 4. P. 1671.
8. *Сухотина Г. Г., Шахпаронов М. И.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1966. № 1. С. 9.
9. *Ланшина Л. В., Шорошев Ю. Г., Шахпаронов М. И.*// Докл. АН СССР. 1967. Т. 173. № 1. С. 70.
10. *Парпиев К., Хабибуллаев П. К., Халиулин М. Г.* // Акуст. журн. 1969. Т. 15. № 3. С. 466.
11. *Chiao R. G., Fleury P. A.* // J. Acoust. Soc. Am. 1965. V. 39. P. 75.
12. *Лежнев Н. Б.* Исследование колебательной релаксации в жидкостях акустическим методом на сверхвысоких частотах: Автореферат дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1983. 45 с.
13. *Назаров Г. А., Овлекулиева Е. В.* // Применение ультраакустики и исследование вещества. М.: Изд. ВЗНИ, 1982. № 3. С. 124–128.
14. *Лежнев И. Б.* // Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн. химии и геолог. наук. 1975. № 5. С. 12.
15. *Шахпаронов М. И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. шк., 1980. 352 с.
16. *Юнкер С.* // Внутреннее вращение молекул/Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. С. 235–266.
17. *Moss D. B., Parmenter C. S., Ewing G. E.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 1. P. 51.
18. *Кларк А. Г.* // Внутреннее вращение молекул/Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. С. 267–316.
19. *Шахпаронов М. И.* Межмолекулярные взаимодействия. М.: Знание, 1983. № 8. 63 с.
20. *Сперкач В. С., Бродовая Т. О., Руденко А. П.* // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 25. № 1. С. 178.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Полтавский педагогический институт
им. В. Г. Короленко

Поступила в редакцию
20.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 534.286—8.541

© 1991 г.

Сперкач В. С., Руденко А. П.

АКУСТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ТОЛУОЛА II. СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ. КОЛЛЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОЛУОЛЕ

Впервые рассмотрены молекулярные механизмы структурной релаксации в жидком толуоле. Экспериментально установлено, что в исследованном интервале температур (179—433 К) зависимость времени структурной релаксации от температур проходит через минимум. Такая зависимость объяснена взаимосвязью констант скоростей реакций разрыва и образования слабых межмолекулярных связей. Показано, что в толуоле так же как в воде, пентане, простых жидкостях, при повышении температуры растет вклад двусторонней коллективной реакции.

В работе [1] изучены акустические спектры толуола. Экспериментально установлено, что акустические спектры жидкого толуола при $T<263$ К состоят из двух простых областей дисперсии. Рассчитаны частоты релаксации, релаксационные силы и ряд других параметров простых областей дисперсии. Рассмотрены вероятные молекулярные механизмы, ответственные за простые области акустической релаксации. Установлено, что низкочастотная область релаксации обусловлена конформационными переходами. Экспериментально показано, что амплитуда дисперсии, обусловленная конформационными переходами, уменьшается при повышении температуры. При температурах $T>263$ К вкладом процессов, связанных с конформационными переходами, в общее поглощение можно пренебречь.

В данной работе мы рассмотрим вероятные молекулярные механизмы, ответственные за высокочастотную область дисперсии и за дисперсию при $T>263$ К. Анализ экспериментальных данных показал, что при $T>263$ К акустический спектр жидкого толуола состоит из одной простой области дисперсии. Зависимость величин αf^{-2} от частоты следует уравнению [2]

$$\frac{\alpha}{f^2}=\frac{A}{1+(\omega\tau)^2}+B. \qquad (1)$$

Здесь A и B — параметры, не зависящие от частоты, ω — круговая частота, τ — время акустической релаксации. На основе полученных нами экспериментальных данных о скорости и поглощении звука были определены значения величин A, B, τ и релаксационной силы (b). Результаты расчета приведены в таблице.

Из даных, предоставленных в таблице, а также в [1] следует, что значения величин A, B и τ от температуры проходят через минимум. В интервале температур 179—263 К значения величин A, B и τ уменьшаются с ростом температуры, а в интервале 263—423 К — увеличиваются при уве-

Релаксационные параметры толуола

Т, К	A_2	B	$\alpha_{кл}^{f-2}$	$\tau \cdot 10^{11}$, с	$b \cdot 10^2$	$\frac{\eta_V}{\eta_S}$	$k_{экстр} \cdot 10^{10}$, $с^{-1}$	g	ΔU, кДж/моль
	10^{15} $м^{-1} \cdot с^2$								
179	63	22	45,0	10,6	5,4	9,8	0,9	0	7,0
183	52	22	39,0	9,9	4,6	7,0	1,0	0	7,0
193	36	26	28,6	7,4	4,3	5,1	1,3	0	7,0
203	26	27	22,0	6,0	3,8	4,2	1,7	0	7,0
213	20	28	17,5	4,9	3,4	3,8	2,0	0	7,0
233	34	14	15,0	3,0	9,1	3,5	3,3	0	7,0
293	72	10	10,0	2,6	18,2	13,0	7,6	0,5	3,3
333	100	11	7,5	3,2	18,2	18,0	12,6	0,75	1,8
353	125	11	7,8	3,7	18,4	21,0	15,1	0,82	1,4
393	215	12	10,2	5,2	19,0	29,0	22,0	0,91	0,9
413	290	12	11,8	6,2	19,0	34,0	24,7	0,93	0,8
433	410	14	13,7	8,2	19,0	41,0	30,0	0,96	0,5

личении температуры. Указанные экспериментальные факты показывают, что акустическая дисперсия в жидком толуоле, согласно существующим представлениям [2, 3], может быть связана с процессами структурной релаксации.

При анализе механизма структурной релаксации в толуоле мы воспользуемся следующей моделью. Любой макроскопический объем жидкого толуола в течение времени порядка времени структурной релаксации ($t-\tau_{стр}$) будем рассматривать как динамическую трехмерную коллективную систему (супермолекула, квазимолекула), отдельные фрагменты которой (молекулы, ассоциаты) соединены между собой короткоживущими слабыми межмолекулярными связями типа С—Н . . . С. Наличие таких связей в ароматических соединениях не вызывает сомнений [4—6].

При распространении звуковой волны в такой квазимолекуле происходят локальные изменения ее строения. В тех случаях, когда связи одинаковые (как это имеет место в толуоле) элементарные события, меняющие состояния какой-либо части квазимолекулы, можно описать с помощью понятия об элементарных реакциях [2]

$$M_i \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} M_j. \qquad (2)$$

Здесь M_i — образец жидкости до реакции (2), M_j — тот же образец после реакции (2), k и k' — константы скоростей прямой и обратной реакции (2) соответственно.

Мономолекулярная реакция (2) представляет собой реакцию образования и исчезновения дефектов в квазимолекуле толуола, обусловленных разрывом межмолекулярных связей С—Н . . . С с последующим изменением положения одной молекулы. Если реакция (2) неколлективная, то время релаксации имеет вид [2, 3]

$$\tau_{ps}^{-1} = k + k'. \qquad (3)$$

В [2, 3] показано, что при небольших отклонениях от термодинамического равновесия $\tau_{ps}^{-1} = k$.

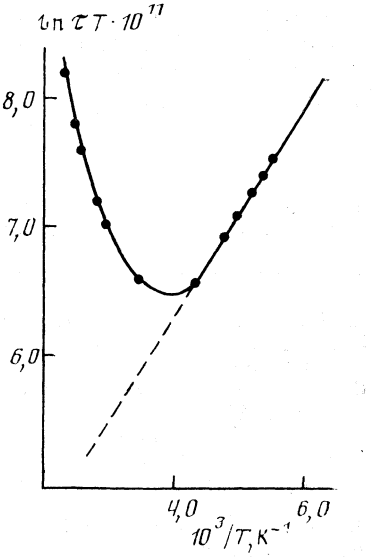
На рисунке изображена зависимость $\ln \tau$ от обратной температуры. Из рисунка следует, что между температурами 233—263 К начинаются заметные отклонения температурной зависимости τ от уравнения Аррени-

уса. При температуре 253 К зависимость τ от T^{-1} проходит через минимум, после чего время релаксации τ растет с ростом температуры. Можно полагать, что также, как у воды [7, 8] в простых жидкостях [9], при температурах ниже температуры минимума τ реакция (2) в основном неколлективная (температурная зависимость описывается уравнением Аррениуса).

В области температур, где уравнение Аррениуса не выполняется, вклад коллективной реакции (2) с повышением температуры растет. В данном случае, по-видимому, имеет место двусторонняя коллективная реакция. Именно такая коллективная реакция приводит к увеличению отношения η_V/η_s с ростом температуры, что и наблюдается экспериментально (см. таблицу).

Время реализации $\tau_к$, обусловленное двусторонней коллективной реакцией, согласно [8, 9], следует уравнению

$$\tau_к^{-1}=k\left\{1-\exp\left[\frac{\Delta H(T-T_к)}{RTT_к}\right]\right\}=k(1-g). \qquad (4)$$



Зависимости величин $\ln \tau T$ от обратной температуры для толуола

Появление таких событий обусловлено тем, что с повышением температуры вероятность процесса, ведущего к исчезновению возникшего дефекта структуры, становится большей, чем вероятность появления в соседнем элементе объема нового аналогичного дефекта. Здесь ΔH — величина потенциального барьера, препятствующего возникновению коллективной реакции (2); $T_к$ — критическая температура, R — газовая постоянная, k — константа скорости неколлективной реакции разрыва межмолекулярной связи, g — фактор корреляции между константами скоростей коллективной и неколлективной реакции.

Константа скорости неколлективной реакции в толуоле при $T<253$ К следует уравнению [2]

$$k=4\pi e\varkappa\frac{k_Б T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right), \qquad (5)$$

где e — основание натурального логарифма; $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент; $k_Б$ — постоянная Больцмана; T — температура, К; h — постоянная Планка, $\Delta S^{\neq}$ и $\Delta H^{\neq}$ — энтропия и энтальпия активации акустической релаксации.

В интервале температур 179—253 К, как показывает эксперимент (см. рисунок) неколлективными процессами можно пренебречь. Из данных о $k=\tau^{-1}$, в этом интервале температур следует, что

$$\Delta H^{\neq}=7{,}0 \text{ кДж/моль}, \ \Delta S^{\neq}=17{,}5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \ \varkappa\simeq 1\cdot 10^{-4}.$$

Выше указывалось, что время $\tau_к$, обусловленное коллективной реакцией, следует уравнению (4). Экстраполируя уравнение (5) в область температур $T>253$ К определяем значение величин $k_{экстр}$. Зная $k_{экстр}$ и $\tau_к$ с помощью уравнения $g=(1-1/k_{экстр}\tau_к)$, находим значение фактора корре-

ляции и величины барьера, препятствующего возникновению коллективной реакции

$$\Delta H = -\left(\frac{RTT_{кр}}{T_{кр}-T}\right)\ln g.$$

Результаты расчета показали, что значения величин g и ΔH зависят от температуры. При приближении к критической точке величина ΔH уменьшается, а g — стремится к единице. В критической точке наблюдается полная корреляция, $g \to 1$ и $\tau_к \to \infty$.

Список литературы

1. *Сперкач В. С., Руденко А. П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1912.
2. *Шахпаронов М. И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. шк., 1970. 352 с.
3. Свойства газов, жидкостей и растворов/Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968. Т. 2 А. 487 с.
4. *Пиментел Д. Ж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.
5. Молекулярные взаимодействия/Под ред. Г. Ратайчика, У. Орвил-Томаса. М.: Мир, 1984. 598 с.
6. *Шахпаронов М. И.* Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976. 296 с.
7. *Сперкач В. С., Шахпаронов М. И.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 1732.
8. *Шахпаронов М. И., Сперкач В. С.* // Там же. 1984. Т. 58. С. 2216.
9. *Сперкач В. С., Шахпаронов М. И.* // Там же. 1986. Т. 60. С. 1891.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Полтавский педагогический институт
им. В. Г. Короленко

Поступила в редакцию
20.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 542.61+661.717.3

© 1991 г.

Салов В. В., Петрухин О. М.

ОГРАНИЧЕНИЯ УРАВНЕНИЯ КОЛЛАНДЕРА

Показано, что уравнение Колландера применяют в экстракции для линейной аппроксимации заведомо нелинейных зависимостей.

По-видимому, Смит первым обратил внимание на линейную зависимость экстракционных констант распределения (КР) серии соединений в случае двух близких по свойствам органических растворителей [1]. Позднее Колландер [2, 3] предложил уравнение

$$\lg K^i_{l,H_2O} = p_{lm} \lg K^i_{m,H_2O} + q_{lm}, \quad (1)$$

где K^i_{l,H_2O} и K^i_{m,H_2O} — КР вещества i в системах растворитель l — вода и растворитель m —вода; p_{lm} и q_{lm} — коэффициенты, зависящие от l и m и не зависящие от i. Индексы i, l, m, H_2O введены нами для удобства. Сейчас это уравнение называют уравнением Колландера [4].

Авторы [5] нашли зависимость (1) для ксилола, бензола, хлороформа, четыреххлористого углерода, изоамилового спирта, а в работе [6] установили ее, сравнив 20 систем с системой октанол — вода. Автор [4] проанализировал уравнение (1), использовав свою шкалу f-параметров для инкрементов групп.

Только благодаря Коренману [7, 8], много занимавшемуся зависимостями (1), широкому кругу исследователей стала известна публикация Лазарева [9], вышедшая раньше, чем [2], в которой отмечалась симбатность изменения КР органических соединений при одинаковых изменениях растворителей.

Цель данной работы — показать расхождение между уравнением (1) и зависимостью для КР, к которой приводит аппарат термодинамики.

Основное уравнение. Запишем уравнение для химического потенциала (μ) вещества i, находящегося в среде j

$$\mu_{ij} = \mu_{ij}^0 + RT \ln a_{ij}, \quad (2)$$

где a_{ij} — активность вещества, равная коэффициенту активности, умноженному на концентрацию. Из (2) для $j=l$, m, H_2O получаем

$$\mu_{il} = \mu_{il}^\circ + RT \ln a_{il}, \quad (3)$$

$$\mu_{im} = \mu_{im}^\circ + RT \ln a_{im}, \quad (4)$$

$$\mu_{iH_2O} = \mu_{iH_2O}^\circ + RT \ln a_{iH_2O}. \quad (5)$$

Допустим, что фазы не контактируют. В этом гипотетическом случае сле-

дует говорить об изменении стандартной свободной энергии Гиббса при межфазном переносе вещества, а не о КР.

Мы будем применять символ $K^{т}$ для обозначения термодинамической КР лишь как способ представления данных. В равновесных условиях имеем

$$\mu_{il}^{\circ}-\mu_{i\,H_2O}^{\circ}=-RT\ln K_{l,H_2O}^{ti}, \tag{6}$$

$$\mu_{im}^{\circ}-\mu_{i\,H_2O}^{\circ}=-RT\ln K_{m,H_2O}^{ti}. \tag{7}$$

Вычтя из (7) выражение (6) и выполнив преобразования, приходим к уравнению

$$\lg K_{l,H_2O}^{ti}=\lg K_{m,H_2O}^{ti}+\frac{\mu_{im}^{\circ}-\mu_{il}^{\circ}}{2{,}303RT}. \tag{8}$$

Если учесть взаимную растворимость фаз, то в уравнении (8) появится третье слагаемое, так как значения $\mu_{i\,H_2O}^{0}$ в (6) и (7) будут различны; μ_{im}^{0} и μ_{il}^{0} тоже изменятся. Однако коэффициенты при логарифмах КР в (8) по-прежнему будут равны единице. Это важно для дальнейших выводов и позволяет нам ограничиться простым случаем. Итак, уравнение (8) получено при минимальном числе допущений.

Немного статистики. Обозначим логарифмы КР в левой и правой части уравнения (8) через Y_i и X_i, а дополнительное слагаемое — через A_i. Получим уравнение, нелинейное относительно X_i, так как X_i и A_i сложным образом взаимосвязаны, а i — произвольное вещество

$$Y_i=X_i+A_i. \tag{9}$$

Еще раз отметим, что при смешении фаз изменится значение A_i, но не форма уравнения (9). Посмотрим, чему будут равны тангенс угла наклона, свободный член и дисперсия вычисленных значений относительно найденных при аппроксимации уравнением $y_i=b*x_i+a$ значений Y_i и X_i, подчиняющихся (9). Пренебрежем погрешностями в Y_i и X_i. Тогда дисперсия s_0^2 будет мерой неадекватности модели (1) уравнению (9). Метод наименьших квадратов дает для b, а и s_0^2 выражения

$$b=\left[n\sum(X_i*Y_i)-\left(\sum X_i\right)\left(\sum Y_i\right)\right]\Big/\left[n\sum X_i^2-\left(\sum X_i\right)^2\right], \tag{10}$$

$$a=\left(\sum Y_i-b\sum X_i\right)\Big/n, \tag{11}$$

$$s_0^2=\sum(y_i-Y_i)^2/(n-2)=\left[\sum Y_i^2-a\sum Y_i-b\sum(X_i*Y_i)\right]\Big/(n-2). \tag{12}$$

Подставим вместо Y_i правую часть уравнения (9) и получим

$$b=1+P_i=1+\left[n\sum(A_i*X_i)-\left(\sum X_i\right)\left(\sum A_i\right)\right]\Big/\left[n\sum X_i^2-\left(\sum X_i\right)^2\right], \tag{13}$$

$$a=\left(\sum A_i-P_i\sum X_i\right)\Big/n=\left[\sum A_i\sum X_i^2-\sum A_iX_i\right)\times \times\sum X_i\Big]\Big/\left[n\sum X_i^2-\left(\sum X_i\right)^2\right], \tag{14}$$

$$s_0^2=\sum A_i^2/(n-2)+\Big[2\sum(A_iX_i)\sum X_i\sum A_i-$$

$$-n\left(\sum(A_iX_i)\right)^2-\left(\sum A_i\right)^2\sum X_i^2\Big)\Big]\Big/\Big[(n-2)\Big(n\sum X_i^2-$$
$$-\left(\sum X_i\right)^2\Big]. \qquad (15)$$

Параметр P_i введен для сокращения записи уравнений (13) и (14).

Таким образом, регрессионные параметры зависят и от среды, и от распределяемого вещества, причем $b=1$, $a=0$ и $s_0^2=0$, если $A_i=0$, т. е. если $\mu_{im}^0=\mu_{il}^0$ В остальных случаях возможны отклонения. Чтобы проанализировать вклад среды и вещества в регрессионные параметры, необходимо воспользоваться моделью, учитывающей соответствующие вклады в значение μ^0.

Учет вкладов среды и распределяемого вещества в величину μ^0. Для учета этих вкладов в КР автор [10] предложил следующее уравнение:

$$\lg K^i_{l,\mathrm{H_2O}}=\lg K^i_{0,\mathrm{H_2O}}+\mathrm{B}_i{*}\mathrm{BP}_l^*, \qquad (16)$$

B_i и BP_l^* — независимые параметры распределяемого вещества i и растворителя l; 0 — индекс стандартного растворителя. По форме оно аналогично уравнению Гаммета. В работах [11—13] мы указали на ограничения уравнения и усовершенствовали его. Тем не менее оно вполне пригодно для описания КР в диапазне значений ВР* от —1,1 до —4,5 (гексадекан — хлороформ) и нам этого достаточно. Для растворителей l и m из (16) получим

$$\lg K^i_{l,\mathrm{H_2O}}=\lg K^i_{m,\mathrm{H_2O}}+B_i{*}(\mathrm{BP}_l^*-\mathrm{BP}_m^*). \qquad (17)$$

Уравнение (17) — это упрощение следствия (7) из работы [11]. Воспользуемся данной моделью, заметив, что при $\mathrm{BP}_l^*\simeq\mathrm{BP}_m^*$ второе слагаемое в (17) будет мало, даже при больших значениях B_i.

Распределение гомологов. В указанном интервале ВР* гомологическая разность ($\pi_{\mathrm{CH_2}}$) примерно одинакова для разных классов соединений [12, 13]. Поэтому тангенс угла наклона прямых (16) постоянен при распределении гомологов одного ряда. Подставляя второе слагаемое из (17) вместо A_i в уравнения (13)—(15) и учитывая, что B_i — константа для гомологического ряда, получаем

$$b=1;\ a=B_i\ (\mathrm{BP}_l^*-\mathrm{BP}_m^*);\ s_0^2=0. \qquad (18)$$

Итак, в рассмотренном интервале ВР* при распределении гомологов тангенс угла наклона в уравнении (1) будет равен единице, а свободный член будет зависеть от природы функциональной группы (параметр B_i [12]) и разности параметров ВР* двух растворителей. Разброс точек относительно линии регрессии будет мал.

Для проверки вывода воспользуемся экспериментальными значениями КР спиртов (табл. 1, [14]). Данные табл. 2 подтверждают справедливость вывода, причем рассчитанные значения B_i согласуются со значениями, полученными при коррелировании логарифмов величин КР и ВР* [12].

Если значение ВР* растворителя больше 4,5 (табл. 2, октанол), то ощутимо уменьшение параметра $\pi_{\mathrm{CH_2}}$ и уравнение (16) не работает. Причина — нелинейная зависимость между энтальпией и энтропией переноса группы $\mathrm{CH_2}$ из воды в органический растворитель [13]. В [11] развит математический аппарат, позволяющий преодолеть это затруднение. Однако для гомологов конечный результат получить проще, если предположить, что соблюдается принцип аддитивности логарифмов КР [4, 7,

Таблица 1

Средние значения десятичных логарифмов констант распределения [14], использованные в работе

Соединение	C_6H_{14}	C_7H_{16}	CCl_4	C_6H_6	ClC_2H_4Cl	$CHCl_3$	$C_8H_{17}OH$
Метанол	−2,80	−2,80	−2,10	−1,86	−1,89	−1,31	−0,71
Этанол	−2,18	−2,10	−1,58	−1,51	−1,60	−0,85	−0,22
н-Пропанол	−1,50	−1,33	−0,88	−0,74	−0,72	−0,31	0,28
н-Бутанол	−0,74	−0,78	−0,41	−0,20	0,15	0,40	0,88
н-Пентанол	−0,40	−0,40	0,35	0,47	0,72	1,05	1,41
н-Гексанол	0,45	0,45	0,95	1,30	1,22	1,69	2,03
н-Гептанол	1,01	1,01	1,65	1,91	1,87	–	–
Уксусная кислота	−2,56	−2,46	−1,70	−1,32	−0,99	−0,82	0,29
Фенол	−0,96	−0,87	−0,43	0,37	0,60	0,37	1,47
8-Оксихинолин	1,39	1,35	2,08	2,36	2,40	2,61	1,96
2-Нитро-1-нафтол	0,20	0,20	0,95	1,45	2,20	2,08	2,57
Никотин	0,03 *	0,03	0,94	0,98	1,17	1,89	1,17
Анилин	−0,05	−0,06	0,25	1,00	1,45	1,32	0,94

* Значение получено для *н*-гептана.

Таблица 2

Параметры уравнения Колландера при сравнении систем растворитель – вода и *н*-гексан (ВР *=−0,4) – вода в случае распределения нормальных спиртов (число групп CH_2 от 1 до 7)

Растворитель	BP_l*	p_{lm}	q_{lm}	s_0	r	n	B_{OH}
н-Гептан	−0,6	0,98±0,06	0,01±0,09	0,07	1,00	7	–
CCl_4	1,4	0,98±0,11	0,57±0,18	0,15	0,99	7	0,32±0,10
Бензол	2,3	1,01±0,12	0,81±0,18	0,15	0,99	7	0,31±0,07
1,2-Дихлорэтан	3,5	1,03±0,13	0,87±0,21	0,17	0,99	7	0,22±0,04
$CHCl_3$	4,5	0,95±0,15	1,24±0,24	0,14	0,98	6	0,25±0,05
н-Октанол	6,5	0,85±0,10	1,63±0,16	0,10	1,00	6	0,24±0,02

Примечание. $B_{OH} = q_{lm}/(BP^*_l - BP^*_m)$, s_0 — стандартное отклонение вычисленных значений относительно найденных; r — коэффициент корреляции; n — число точек. Среднее взвешенное значение B_{OH} равно 0,25±0,03 и согласуется со значениями B для спиртов из работы [12]; 0,22—0,26.

13—16] (данные по спиртам в табл. 1). Записывая уравнение

$$\lg K^i_{j,H_2O} = Q_j + k\pi^j_{CH_2} \qquad (19)$$

для растворителей l, m и исключая k (число групп CH_2) из обоих уравнений, получим, что в уравнении (1): $p_{lm} = \pi^l_{CH_2}/\pi^m_{CH_2}$ и $q_{lm} = Q_l - \pi^l_{CH_2} Q_m/\pi^m_{CH_2}$. Эти соотношения выведены в работе [15]. Они корректно выражают физический смысл коэффициентов уравнения Колландера только в том случае, если выбранная серия соединений — это гомологи одного ряда и если соблюдается принцип аддитивности. Рассмотрим более сложный случай.

Параметры уравнения Колландера при сравнении систем растворитель – вода и *н*-гексан (ВР*=–0,4) – вода в случае распределения серии произвольных соединений (*н*-бутанол, уксусная кислота, фенол, 8-оксихинолин, 2-нитро-1-нафтол, никотин, анилин)

Растворитель	$BP_l^*-BP_m^*$	p_{lm}	q_{lm}	s_0^2	r	n
н-Гептан	–0,2	0,96±0,03	0,00±0,04	0,002	1,000	7
CCl_4	1,8	0,98±0,23	0,62±0,26	0,071	0,980	7
Бензол	2,7	0,95±0,23	1,03±0,28	0,082	0,975	7
1,2-Дихлорэтан	3,9	0,92±0,36	1,35±0,41	0,170	0,949	7
Хлороформ	4,9	0,95±0,28	1,48±0,37	0,114	0,967	7
н-Октанол	6,9	0,44±0,51	1,50±0,59	0,328	0,721	7

Примечание. s_0^2 — дисперсия вычисленных значений относительно найденных; r — коэффициент корреляции; n — число соединений в серии. Дисперсия линейно коррелирует с квадратом разности ВР*; $s_0^2=(6{,}0\pm3{,}1)\cdot10^{-3}(\Delta BP^*)^2+(0{,}03\pm0{,}06)$, $r=0{,}939$, $n=6$. Ощутимы экспериментальные погрешности.

Распределение серии произвольных соединений. Если в молекулах соединений выбранной серии имеются разные функциональные группы, то параметр B_i в уравнениях (16), (17) зависит от i и его нельзя вынести за знак суммы в уравнениях (13)–(15). Однако разность ВР* двух растворителей — это по-прежнему константа и ее можно вынести как общий сомножитель. Получим

$$b=1+(BP_l^*-BP_m^*)\left[n\sum(B_i*X_i)-\left(\sum X_i\right)\left(\sum B_i\right)\right]\Big/\left[n\sum X_i^2-\left(\sum X_i\right)^2\right], \tag{20}$$

$$a=(BP_l^*-BP_m^*)\left[\sum B_i*\sum X_i^2-\sum(B_iX_i)*\sum X_i\right]\Big/\left[n\sum X_i^2-\left(\sum X_i\right)^2\right], \tag{21}$$

$$s_0^2=[(BP_l^*-BP_m^*)^2/(n-2)]\left\{\sum B_i^2+\left[2\sum(B_iX_i)\sum X_i\sum B_i-n\left(\sum(B_iX_i)\right)^2-\left(\sum B_i\right)^2\sum X_i^2\right]\Big/\left[\left(n\sum X_i^2-\left(\sum X_i\right)^2\right)\right]\right\}. \tag{22}$$

Видно, что правые сомножители в выражениях для a и s_0^2 и во втором слагаемом правой части уравнения (20) не зависят от параметров ВР*, а определяются выбранной серией распределяемых соединений, если зафиксировать растворитель m. Действительно, в этом случае выборки X_i и B_i постоянны. Сделаем следующий вывод. Если растворитель m зафиксирован, а разность $BP_l^*-BP_m^*$ увеличивается, то увеличивается отклонение значения b от единицы и a — от нуля. При этом дисперсия возрастает квадратично. Данные из табл. 3 подтверждают этот вывод. Подтверждение можно найти и в работе [8], а также анализируя многочисленные значения параметров уравнения Колландера из [4] или [14].

Если $BP_l^* > BP_m^*$, то, как правило, $b < 1$. Верно и обратное. Отклонения этого параметра от единицы редко превышают ±0,4, что связано с ограниченным изменением значений параметра B_i. Для многих органических соединений его значение не более 0,2—0,3. Но в случае сильно полярных группировок или хелатных узлов комплексных соединений с металлами значения B_i бывают больше единицы [13]. В работах [11—13] показано, что этот параметр отвечает за энтальпийный вклад функциональных групп в КР.

Если BP_l^* близко к $BP^*_{H_2O} = 12 \pm 2$ (водно-органические смеси, растворы полимеров в воде и т. д.), то следовало бы применить подход, развитый в работе [11]. В этом случае картина сложнее, так как энтропийные вклады становятся соизмеримыми с энтальпийными, например, гомологическая разность становится значительно меньше, чем привычное значение 0,55—0,62 [13].

Таким образом, уравнение (1) применяют для аппроксимации нелинейной зависимости типа (8), что не всегда допустимо. При этом отыскание физического смысла коэффициентов уравнения Колландера затруднено и, возможно, лишено смысла, так как в них сложным образом (уравнения (13)—(15) или (20)—(22)) отражаются свойства всех соединений выбранной серии. Было бы естественнее искать связь параметров уравнения (8), имеющих четкий физический смысл, со свойствами используемых соединений. Коэффициенты же в уравнении Колландера зависят от состава системы в целом, а не только от свойств двух растворителей, но тогда это уравнение теряет привлекательность.

Список литературы

1. *Smith H. W.* // J. Phys. Chem. 1921. V. 25. P. 204.
2. *Collander R.* // Acta Chem. Scand. 1949. V. 3. P. 717.
3. *Collander R.* // Ibid. 1950. V. 4. P. 1085.
4. *Rekker R. F.* The Hydrophobic Fragmental Constants. Amsterdam: Elsevier, 1977. 389 p.
5. *Hansch C., Farmaco Il* // Ed. Sci. 1968. V. 23. P. 294.
6. *Leo A., Hansch C., Elkins D.* // Chem. Rev. 1971. V. 71. P. 525.
7. *Коренман И. М.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.
8. *Коренман И. М.* // Труды по химии и химической технологии. 1970. Вып. 1. С. 54.
9. *Лазарев Н. В.* Неэлектролиты. Л.: Изд. Военно-морской медицинской академии, 1944. 271 с.
10. *Шмидт В. С.* // Химия экстракции. Новосибирск: Наука, 1984. С. 96.
11. *Салов В. В., Петрухин О. М.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 4. С. 904.
12. *Салов В. В., Петрухин О. М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 647. № 11. С. 3032.
13. *Салов В. В., Петрухин О. М.* // Там же. 1990. Т. 64. № 11. С. 3039.
14. *Hansch C., Leo A.* Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. N. Y.: John & Sons, 1979. 339 p.
15. *Zaslavsky B. Yu., Miheeva L. M., Rogozhin S. V.* // J. Chromatogr. 1981. V. 216. P. 103.
16. *Салов В. В., Петрухин О. М.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 6. С. 1417.

Академия наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Москва

Поступила в редакцию
3.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

УДК 548.0 : 532.783

© 1991 г.

Гудилов С. М., Гаголина С. Ю., Сонин А. С.

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ЛИОТРОПНЫХ НЕМАТИКОВ В СИСТЕМЕ ПЕРФТОРОКТАНОАТ ЦЕЗИЯ — ВОДА

Описаны методика и установка для измерения констант упругости и вращательной вязкости лиотропных нематиков по их поведению в магнитном поле. Проведены измерения этих величин для дискотических лиотропных нематиков в системе перфтороктаноат цезия – вода. Впервые вычислены абсолютные значения констант упругости и вязкости. Найдено, что константы упругости имеют тот же порядок величины, что и в термотропных нематиках, в то время как вращательная вязкость в лиотропных нематиках на два порядка выше. Исследованы температурные зависимости этих величин и показано, что они отличаются от аналогичных зависимостей в термотропных нематиках.

Среди лиотропных жидких кристаллов сейчас наиболее интенсивно изучаются мицеллярные нематики [1]. Их структурными элементами являются мицеллы — анизометричные замкнутые системы амфифильных молекул. По своей форме они могут быть дисками или цилиндрами. Нематики, построенные из дискотических мицелл, называются дискотиками, построенные из цилиндрических мицелл — каламитиками.

Известны многие физико-химические свойства лиотропных мицеллярных нематиков. Найдены амфифилы, образующие такие мезофазы, изучены фазовые диаграммы типичных нематиков, проведены структурные исследования. В то же время вязкоупругие свойства, определяющие поведение нематиков в электрических, магнитных полях, при механических деформациях и в контакте с твердыми опорными поверхностями, изучены еще очень мало. Известны [2—4] значения упругих констант и вращательной вязкости и их температурные зависимости только для двух дискотиков, образующихся в системах дециламмонийхлорид (DACL) — хлорид аммония — вода и децилсульфат натрия (NaDS) — деканол — вода.

Нами изучены вязкоупругие свойства еще одной, на этот раз двухкомпонентной системы, перфтороктаноат цезия (CsPFO) — вода. Эта система сейчас интенсивно изучается с различных точек зрения. Хорошо изучены ее фазовая диаграмма [5—7], структура [8—10], температурное поведение двупреломления [11, 12], электропроводности [13, 14], теплоемкости [15], диамагнитной анизотропии, а также фазовый переход нематик — изотропная жидкость [16—19]. Поэтому интересно сопоставить полученную информацию с температурным поведением констант упругости и вращательной вязкости.

Измерения были проведены на установке, схема которой показана на рис. 1. Измерительная ячейка с жидким кристаллом помещалась в термостатирующий блок *10* между полюсами электромагнита ФЛ-1 (*1*), который в зазоре 3 см между полюсными наконечниками диаметром 5 см создавал

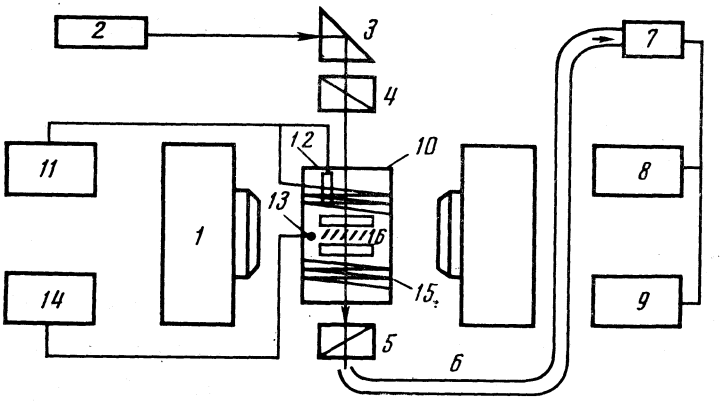


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения вязкоупругих свойств лиотропных нематиков: *1* – электромагнит ФЛ-1, *2* – лазер ЛГН-102, *3* – поворотная призма, *4* – поляризатор, *5* – анализатор, *6* – световод, *7* – фотоумножитель ФЭУ-68, *8* – цифровой вольтметр В7-16, *9* – самописец КСП-4, *10* – термостатирующий блок, *11* – терморегулятор «Север-1», *12* – датчик терморегулятора, *13* – термопара, *14* – цифровой вольтметр В7-21, *15* – нагревательный элемент, *16* – ячейка с образцом

магнитное поле до 20 кЭ. Термостатирующий блок представлял собой медный цилиндр с каналами для помещения измерительной ячейки, пропускания света и бифилярной обмотки нагревательного элемента. Задание температуры и ее поддержание осуществлялось электронным терморегулятором *11* с погрешностью не более 0,05 К. Датчиком температуры служил платиновый термометр сопротивления *12*. Измерение температуры осуществлялось медно-константановой термопарой *13* с помощью цифрового вольтметра *14*.

Измерение двупреломления в магнитном поле проводилось поляризационно-оптическим методом. Луч гелий-неонового лазера *2* поворачивался призмой *3* и входил в термостатирующий блок нормально к слою нематика. На пути он проходил через поляризатор *4* для увеличения степени линейной поляризации и после образца — через анализатор *5*, причем плоскость поляризации луча составляла угол 45° с направлением магнитного поля. Прошедший анализатор луч по световоду *6* выводился из зоны магнита и подавался на вход фотоумножителя *7*, расположенного на достаточном удалении от магнита. Электрический сигнал с фотоумножителя измерялся цифровым вольтметром *8* и регистрировался самописцем *9*. В последнем случае реализовывалась возможность изучения процесса переориентации во времени. Разность фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами света, прошедшими через измерительную ячейку, определялась из измерения их интенсивности. Вследствие малости двупреломления лиотропных нематиков нам пришлось измерять индуцированную разность фаз не только по экстремумам интенсивности, как обычно, но и по промежуточным точкам. Для этого производились предварительная калибровка системы и проверка выполнения закона Малюса.

Значения констант упругости определялись из результатов изучения перехода Фредерикса в магнитном поле. Особенность дискотиков в том, что самопроизвольно они ориентируются гомеотропно. В этом случае для *B*-перехода Фредерикса при условии сильного сцепления нематика с опорными поверхностями связь между индуцированной разностью фаз

$\Delta\Phi$ и напряженностью магнитного поля H дается выражением [20, 21]:

$$\delta = \frac{\Delta\Phi}{2\pi} = \frac{n_0 d}{\lambda}\left|1 - \frac{2}{\pi}\frac{H}{H_c}\int_0^{\theta_0}\frac{1}{(\cos^2\theta + (n_0/n_e)^2\sin^2\theta)^{1/2}}\times\right.$$
$$\left.\times\left[\frac{\cos^2\theta + (K_{11}/K_{33})\sin^2\theta}{\sin^2\theta_0 - \sin^2\theta}\right]^{1/2} d\theta\right|. \quad (1)$$

Здесь H_c — критическое поле Фредерикса

$$H_c = \frac{\pi}{d}\left(\frac{K_{33}}{|\chi_a|}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

K_{11} и K_{33} — константы упругости поперечного и продольного изгиба, d — толщина слоя нематика, n_0 и n_e — показатели преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей, λ — длина волны проходящего света, θ — угол отклонения директора от первоначального положения, θ_0 — угол максимального отклонения, который находится из соотношения:

$$\frac{H}{H_c} = \frac{2}{\pi}\int_0^{\theta}\left[\frac{\cos^2\theta + (K_{11}/K_{33})\sin^2\theta}{\sin^2\theta_0 - \sin^2\theta}\right]^{1/2} d\theta. \quad (3)$$

Соотношения (1)—(3) позволяют решать задачу нахождения упругих констант точно. Однако при этом необходимы расчеты на ЭВМ. В случае малых отклонений директора от положения первоначального равновесия уравнение (1) упрощается, приводя к линейной зависимости δ от H:

$$\delta = \frac{n_0 d}{\lambda}\frac{n_e^2 - n_0^2}{n_e^2}\frac{K_{33}}{K_{11}}\frac{H - H_c}{H_c}. \quad (4)$$

При этом, как показано в [22], ошибка в определении констант упругости возрастает не более чем на 0,5%.

При определении зависимости $\Delta\Phi$ от H мы ограничивались пятью-восемью точками в ее линейной части, что связано с чрезвычайно большими временами установления равновесных состояний. Для нахождения прямой, наилучшим образом соответствующей экспериментальным значениям на линейном участке, данные обрабатывались по методу наименьших квадратов. Точка пересечения этой прямой с осью абсцисс позволяет определить значение H_c. Отсюда по уравнению (2) определяется значение K_{33}/χ_a, а по углу наклона α — отношение K_{11}/K_{33}. Последнее соотношение легко находится дифференцированием уравнения (4):

$$\frac{K_{11}}{K_{33}} = \frac{n_0 d}{\lambda H_c}\frac{n_e^2 - n_0^2}{n_e^2}\left(\frac{d\delta}{dH}\right)^{-1}, \quad (5)$$

где $d\delta/dH = \operatorname{tg}\alpha$. Необходимые для расчета по уравнению (5) показатели преломления измерялись с помощью рефрактометра Аббе, между призмами которого спонтанно формировался гомеотропный слой нематика [12]. Анализ инструментальных случайных ошибок показал, что относительная погрешность измерения K_{33}/χ_a не превышала 3%, а K_{11}/K_{33} — 4%.

Для определения эффективной вращательной вязкости директор отклонялся на небольшой угол от начальной ориентации магнитным полем, затем поле выключалось, и с помощью самописца регистрировался процесс

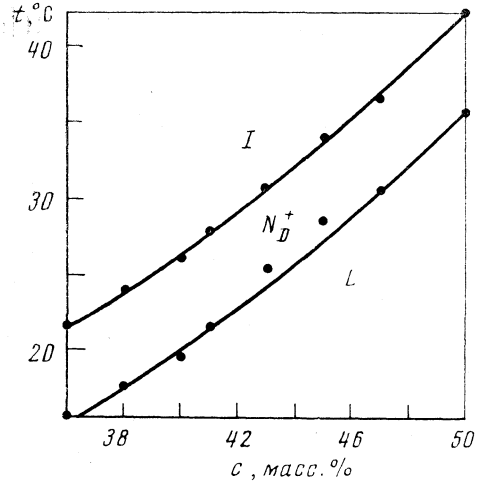


Рис. 2

Рис. 2. Участок фазовой диаграммы системы CsPFO – H_2O, полученный экспериментально; N_D^+ – дискотическая мезофаза, L – ламеллярная мезофаза, I – изотропная мезофаза

Рис. 3. Температурные зависимости K_{11}/K_{33} для низких (*а*) и высоких (*б*) концентраций CsPFO: *1* – 36, *2* – 38, *3* – 40, *4* – 41, *5* – 43, *6* – 45%

Рис. 4. Значения K_{33}/χ_a для различных концентраций CsPFO: *1–6* – см. рис. 3

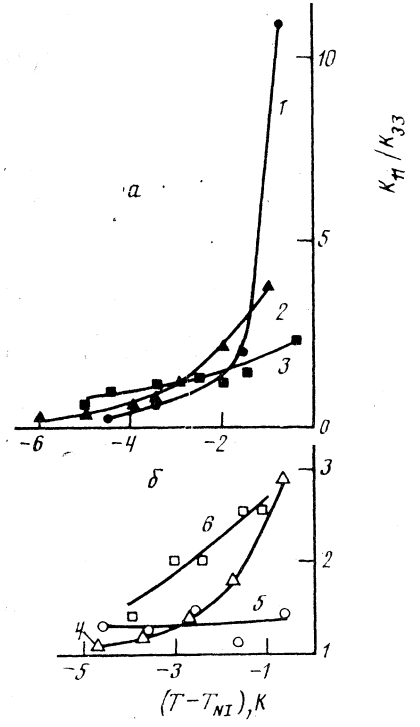


Рис. 3

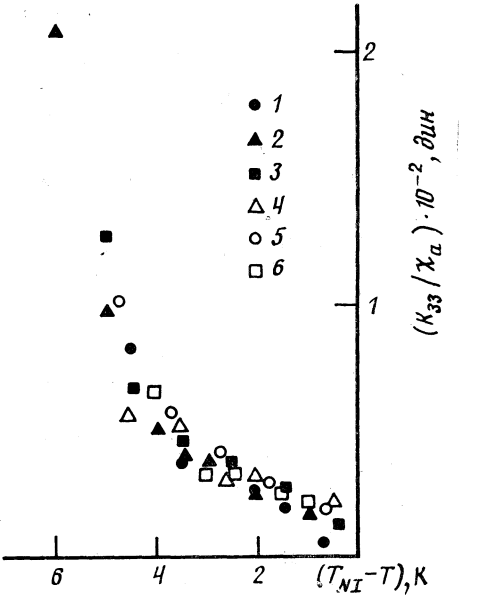


Рис. 4

восстановления исходной ориентации. При малых отклонениях процесс переориентации в поле H описывается экспоненциальным законом с временем релаксации директора τ, которое дается выражением [23]:

$$\tau^{-1}(h) = \frac{|\chi_a| H_c^2 (h^2 - 4X^2/\pi^2)}{(1-A)\gamma_1}. \qquad (6)$$

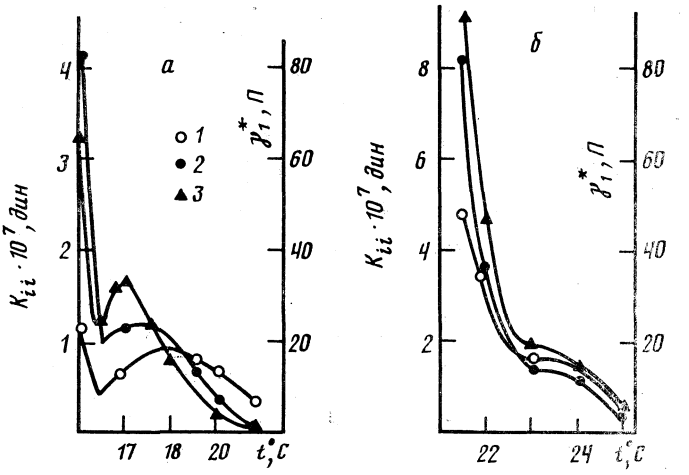


Рис. 5. Абсолютные значения констант упругости K_{11}, K_{33} и эффективной вращательной вязкости γ_1^* в системе CsPFO – H_2O для концентраций амфифила: *а* – 36, *б* – 40%. Графики получены на основе интерполяции точек температурных зависимостей K_{ii}/χ_a, γ_1^*/χ_a и χ_a. Нанесены экспериментально полученные точки: *1* – K_{11}, *2* – K_{33}, *3* – γ_1^*

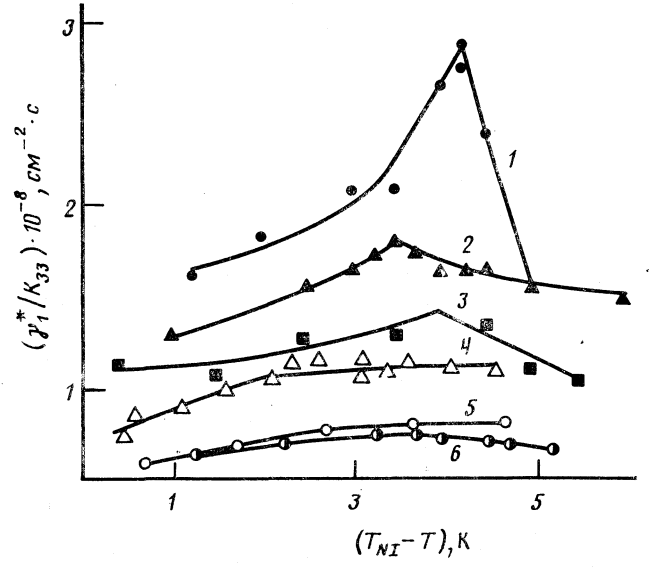


Рис. 6. Температурные зависимости γ_1^*/K_{33} для различных концентраций CsPFO: *1–6* – см. рис. 3

Здесь X зависит от волнового вектора k:

$$X = kd/2, \tag{7}$$

причем параметр X связан с величиной поля $h = H/H_c$ соотношением

$$h^2 = \frac{4X^2}{\pi^2} \frac{\operatorname{tg} X - X/A}{\operatorname{tg} X - X}, \tag{8}$$

где $A = \alpha_2^2/(\eta_2\gamma_1)$.

Таким образом, релаксационный эксперимент для B-перехода Фредерикса не позволяет определять вращательную вязкость γ_1. Поэтому обычно в таких экспериментах определяется зависящая от приложенного поля эффективная вращательная вязкость $\gamma_1^*(h)$, введенная формально [23] согласно соотношению:

$$\tau^{-1}(h)=|\chi_a|H_c^2(h^2-1)/\gamma_1^*(h). \quad (9)$$

Если поле в эксперименте уменьшается скачком до нуля, то выражение (9) принимает вид:

$$\tau^{-1}(0)=-|\chi_a|H_c^2/\gamma_1^*(0). \quad (10)$$

Отрицательная величина постоянной времени означает, что искажения с течением времени уменьшаются. Величина $\gamma_1^*=\gamma_1^*(0)$ близка к γ_1 и по ней можно судить о поведении γ_1. Действительно, для $h=0$ формулы (6) и (8) принимают вид:

$$\tau^{-1}(0)=-\frac{4}{\pi^2}\frac{|\chi_a|H_c^2}{\gamma_1}\frac{X_0^2}{1-A}, \quad (11)$$

$$\operatorname{tg} X_0=X_0/A. \quad (12)$$

Совместное решение (10)—(12) приводит к выражению:

$$\gamma_1=\frac{4}{\pi^2}\gamma_1^* f(X_0), \quad (13)$$

где

$$f(X_0)=\frac{X_0^2}{1-X_0/\operatorname{tg} X_0}. \quad (14)$$

Так как $X_0\in]0;\ \pi/2[$, то можно показать, что $f(X_0)\in]^3;\ \pi^2/4[$. Поэтому $\gamma_1^*/\gamma_1\in]0{,}82;\ 1[$.

Время релаксации директора τ определялось поляризационно-оптическим методом так же, как и в термотропных нематиках [23]. Причем, как было установлено в наших экспериментах, процесс восстановления исходной ориентации лиотропного нематика при малых искажениях поля директора протекает, как и для термотропных нематиков, точно по экспоненциальному закону. Для вычисления τ экспериментальные данные обрабатывались по методу наименьших квадратов. Относительная погрешность определения τ составляла менее 0,5%, а γ_1^*/χ_a — 2%.

Образцы для исследования приготавливались тщательным перемешиванием исходных компонентов в течение нескольких часов в закрытом объеме с помощью магнитной мешалки с последующим отстаиванием в течение 2—3 суток. Затем образцом заполнялись очищенные хромовой смесью плоские кварцевые капилляры толщиной 100—300 мкм, которые для предотвращения испарения воды тщательно герметизировались воском или пицеином. В течение нескольких часов в капиллярах самопроизвольно устанавливалась гомеотропная ориентация. Такие ячейки сохраняли свои свойства от недели до месяца. В связи с большой длительностью процесса измерения для отдельных измерений в серии экспериментов по определению температурных зависимостей вязкоупругих свойств использовались разные ячейки, причем различия между ними по концентрации компонентов допускались не более чем на 0,03% (контролировалось по температурам фазовых переходов непосредственно в установке перед и после каждого эксперимента).

Был построен участок фазовой диаграммы в области концентраций 37—50 масс.% CsPFO. Температуры переходов находились по изменению текстур, наблюдаемых с помощью поляризационного микроскопа, снабженного нагревательным столиком. Этот участок фазовой диаграммы приведен на рис. 2. Сравнение его с данными [5, 7] показывает, что наша система имеет более низкие (в среднем на 3 К) температуры фазовых переходов. По-видимому, это связано с влиянием ионов цезия, избыток которых повышает температуры переходов [24].

Экспериментальные данные по температурным зависимостям констант упругости приведены на рис. 3 и 4. Из рис. 3 видно, что для всех исследованных концентраций отношение K_{11}/K_{33} растет при повышении температуры, причем имеется особая область, примерно в середине нематической фазы, в которой оно проходит через единицу; лишь при 43% амфифила соотношение $K_{11}/K_{33}>1$ во всем температурном интервале существования нематической фазы. По-видимому, такие изменения K_{11}/K_{33} обусловлены возрастанием K_{11}/χ_a, так как величина K_{33}/χ_a от концентрации не зависит и определяется только удаленностью от температуры перехода в изотропную фазу (рис. 4). Интересно, что в особой области нами наблюдалось относительное падение Δn и χ_a [12]. Абсолютные значения K_{11}, K_{33}, γ_1^* при 36 и 40% CsPFO, рассчитанные с использованием данных по χ_a из [12], также обнаруживают относительное падение в указанной области (рис. 5).

Кроме того, из рис. 5 видно, что K_{11} и K_{33} имеют тот же порядок величины ($\sim 10^{-7}$ дин), что и в термотропных нематиках. Это позволяет считать структурные элементы в данной системе жесткими [25]. Экспериментальные температурные зависимости вращательной вязкости приведены на рис. 6. Абсолютные величины γ_1^* в исследуемой системе значительно превосходят полученные для термотропных нематиков ($\gamma_1^* \sim 10 \div 80$ П). Особенностью температурного поведения является наличие пиковых аномалий в некоторой области нематической мезофазы, причем повышение концентрации амфифила сопровождается сглаживанием пика и его исчезновением при концентрации 43% амфифила. Необходимо отметить, что приведенные данные коррелируют с результатами определения концентрационной зависимости агрегационного числа $\bar{n}$ для мицелл в этой же системе [9, 10]. В частности, значение $\bar{n}$ с концентрацией меняется также немонотонно: повышение концентрации сопровождается ростом величины $\bar{n}$ до максимального значения в области концентраций 42—43% CsPFO и последующим ее падением.

Мы предполагаем, что обнаруженные особенности в температурных и концентрационных зависимостях вязкоупругих свойств системы CsPFO могут быть обусловлены перестройкой структурных элементов нематической фазы.

В типичных лиотропных дискотиках $K_{11}<K_{33}$ [2—4], как и в термотропных нематиках, в которых структурными элементами являются стержнеподобные молекулы [26]. Вероятно, что здесь имеется следующее соотношение между константами упругости и размерами структурных элементов:

$$K_{11}/K_{33} \sim L/D, \qquad (15)$$

где L — высота, а D — диаметр структурных элементов. Тогда увеличение отношения K_{11}/K_{33} в изучаемой нами системе может происходить за счет уменьшения диаметра мицелл, так как с ростом температуры мицеллы теряют молекулы [25], а толщина бислоя при этом почти не меняется.

Однако изменения отношения толщины мицеллы к ее диаметру внутри фазы оказываются по нашим данным недостаточными для полученных изменений K_{11}/K_{33}. Поэтому мы полагаем, что указанные изменения обусловлены суммарным изменением диаметров нескольких мицелл, объединенных в агрегат. Такие агрегаты, по нашему мнению, и являются структурными элементами в исследуемой системе, причем взаимодействие между отрицательно заряженными мицеллами, по-видимому, осуществляется посредством больших по размерам положительных ионов цезия [19]. В пользу предложенной модели свидетельствуют и результаты работ, в которых отмечается сохранение индивидуальности мицелл этой системы как в ламеллярной, так и в изотропной фазах [8—10].

Мы предполагаем, что вблизи ламеллярной фазы структурные элементы имеют дискотическую форму, а вблизи изотропной — цилиндрическую. Тогда внутри нематической фазы должен осуществляться переход от одной формы структурных элементов к другой, что приводит как к переходу отношения K_{11}/K_{33} через единицу, так и к падению K_{11}, K_{33}, γ_1, Δn и χ_a в области температур, где анизотропия формы структурных элементов становится минимальной ($L \sim D$). Тогда при 43% CsPFO структурные элементы оказываются цилиндрическими во всем температурном интервале существования нематической фазы. Вероятно, это может быть обусловлено возрастанием сил притяжения между мицеллами при увеличении их диаметра.

Благодарим Е. Л. Китаеву и Э. В. Генералову за синтез и приготовление препаратов.

Список литературы

1. *Сонин А. С.* // Успехи физ. наук. 1987. Т. 153. № 2. С. 273.
2. *Haven T., Armitage D., Saupe A.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. No. 1. P. 352.
3. *Zhou E., Stefanov M., Saupe A.* // Ibid. 1980. V. 88. No. 8. P. 5137.
4. *Гудилов С. М., Сонин А. С.* // ФТТ. 1986. Т. 28. № 10. С. 3145.
5. *Boden N., Jackson P. H., McMullen K., Holmes M. C.* // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 65. No. 3. P. 476.
6. *Radley K.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1984. V. 102. No. 3. P. 317.
7. *Boden N., Corne S. A., Jolley K. W.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. No. 15. P. 4092.
8. *Boden N., Corne S. A., Holmes M. C. et al.* // J. Phys. 1986. T. 47. No. 12. P. 2135.
9. *Holmes M. C., Reynolds D. J., Boden N.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. No. 20. P. 5257.
10. *Boden N., Bushby R. J., Jolley K. W., Holmes M. C.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 152. No. 1. P. 37.
11. *Larson B. D., Litster J. D.* // Ibid. 1984. V. 113. No. 1. P. 13.
12. *Гудилов С. М., Казаков Н. В., Сонин А. С.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 829.
13. *Boden N., Corne S. A., Jolley K. W.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 105. No. 1. P. 99.
14. *Boden N., Parker D., Jolley K. W.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 152. No. 1. P. 121.
15. *Imaizumi Sh., Garland C.* // J. Phys. Soc. Japan. 1989. V. 58. No. 2. P. 597.
16. *Rosenblatt Ch., Kumar S., Litster J. D.* // Phys. Rev. 1984. V. 29A. No. 2. P. 1010.
17. *Rosenblatt Ch.* // Ibid. 1985. V. 32A. No. 2. P. 1115.
18. *Rosenblatt Ch.* // Ibid. 1985. V. 32A. No. 3. P. 1924.
19. *Fisch M. R., Kumar S., Litster J. D.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. No. 22. P. 2830.
20. *Saupe A.* // Z. Naturforsch. 1960. B. 15A. H. 9. S. 815.
21. *Gruler H., Scheffer T. J., Meier G.* // Ibid. 1972. V. 27A. H. 6. S. 966.
22. *Чигринов В. Г., Гребенкин М. Ф.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 6. С. 1240.
23. *Pieranski P., Brochard F., Guyon E.* // J. Phys. 1973. T. 34. No. 1. P. 35.
24. *Rosenblatt Ch., Zolty N.* // J. Phys. Lett. 1985. T. 46. No. 24. P. 1191.
25. *Веденов В. В., Левченко Е. Б.* // Успехи физ. наук. 1983. Т. 141. № 1. С. 3.
26. *Жё В.* Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982. 152 с.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
Москва
Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
28.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.6:541.147

© 1991 г.

Козлов С. В., Залесов В. А.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ХИМИЧЕСКИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr(I)

Изучены ионная проводимость химически сенсибилизированных эмульсионных плоских микрокристаллов AgBr(I) при разных значениях pAg среды и влияние на нее фотолиза. Найдена зависимость ионной проводимости от степени фотолиза. Результаты объяснены влиянием атомов серебра, образовавшихся при фотолизе, на процесс образования межузельных ионов серебра на поверхности микрокристаллов. Онаружена корреляция между ионной проводимостью и светочувствительностью при изменении pAg.

Согласно современным представлениям, фотолиз галогенидов серебра состоит из электронной и ионной стадий. Первичным актом является освобождение фотоэлектрона, атом серебра образуется при его рекомбинации с межузельным ионом серебра. Дальнейший рост серебряных центров происходит путем добавления к ним фотоэлектронов и межузельных ионов серебра. Исследование ионной проводимости эмульсионных микрокристаллов дает информацию о концентрации межузельных ионов серебра, которые участвуют в ионной стадии образования скрытого изображения [1].

В настоящей работе исследована ионная проводимость химически сенсибилизированных плоских эмульсионных микрокристаллов (ПМК) AgBr(I) с 0,5 мол.% I. Ионную проводимость определяли методом диэлектрических потерь.

Экспериментальная часть. Фотографическую эмульсию с плоскими микрокристаллами получали методом двухструйной кристаллизации. Отношение количества желатина к количеству серебра в эмульсии равно 1,75. По данным электронной микроскопии средний размер больших граней ПМК составлял 1,7 мкм, а толщина 0,050–0,1 мкм. Время оптимальной сернистой сенсибилизации эмульсии при 54° С составляло 2,5 ч. Диэлектрические потери измеряли с помощью Q-метра ВМ-560 в интервале частот 50 кГц – 6 МГц. Пленки эмульсии толщиной 80–100 мкм помещали между электродами конденсатора (диаметром 10 мм). Поверхность пленок эмульсий приводили в контакт с поверхностью электродов. Измерительную ячейку помещали в вакуумную камеру. Измерения проводили при давлении в камере 10^{-3} мм рт. ст. и 293 К.

Фотографические характеристики определяли при плотности 5 г Ag/м^2, экспонировали 0,05 с на сенситометре ФСР-41 при $T_{цв}$=5000 К, проявляли в проявителе УП-2 в течение 8 мин при 293 К. Оптическую плотность проявленных сенситограмм измеряли на денситометре ДП-1 и определяли фотографические характеристики по ГОСТ 10691-73. Фотолиз проводили, давая на каждую сторону пленки по две вспышки лампы ИФК-50 на расстоянии 0,168 м.

Обсуждение результатов. Важным фактором, определяющим фотографические свойства, является концентрация ионов в жидкой эмульсии. Ионная проводимость

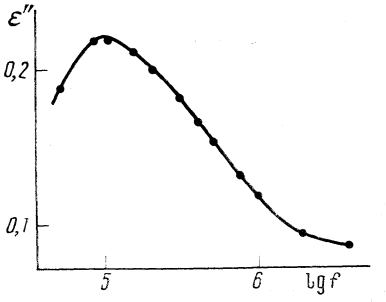


Рис. 1

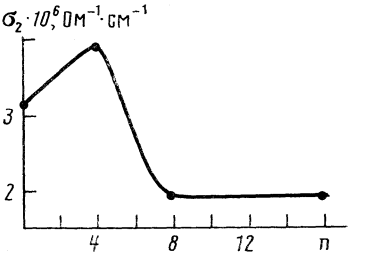


Рис. 3

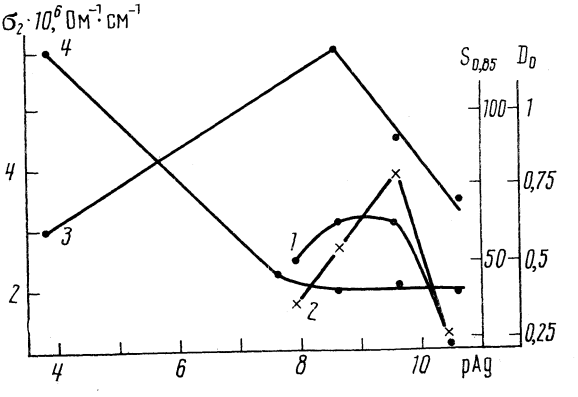


Рис. 2

Рис. 1. Диэлектрические потери химически сенсибилизированной эмульсии с плоскими микрокристаллами AgBr(I) (pAg=10,45; pH=6,0)

Рис. 2. Зависимости от pAg ионной проводимости плоских микрокристаллов AgBr(I) до (*1*) и после фотолиза (*2*), светочувствительности $S_{0,85}$ эмульсии (*3*) и вуали (*4*)

Рис. 3. Зависимость ионной проводимости плоских микрокристаллов AgBr(I) после фотолиза от числа вспышек лампы ИФК-50 (pAg=9,55)

кубических, октаэдрических и плоских микрокристаллов AgBr примитивных эмульсий с ростом pAg возрастает, достигает максимума и затем уменьшается [1, 2]. Полного объяснения эти зависимости не имеют. Одно из возможных объяснений существования максимума связано с равновесием микрокристалл – поверхность – среда [3]. Заряд поверхности компенсируется в объеме микрокристалла избыточным зарядом, связанным с изменением концентрации межузельных ионов серебра. Поэтому при увеличении отрицательного заряда поверхности микрокристаллов увеличивается концентрация межузельных ионов серебра. При высоких значениях pAg происходит насыщение адсорбции ионов Br^- на поверхности микрокристаллов, растет концентрация ионов K^+ в растворе и уменьшается ионная проводимость.

В этой работе при разных значениях pAg изучена ионная проводимость химически сенсибилизированных плоских микрокристаллов AgBr(I).

Связь ионной проводимости микрокристаллов с частотой максимума кривой диэлектрических потерь дается следующей формулой [4]:

$$\tau[\varepsilon_1'(n-1)+\varepsilon_2']/4\pi\sigma_2, \qquad (1)$$

где n – форм-фактор, ε_2' и σ_2 – диэлектрическая постоянная и проводимость микрокристаллов, ε_1' – диэлектрическая постоянная изолирующей среды;

$$1/\tau=2\pi f_{\text{макс}}, \qquad (2)$$

где $f_{\text{макс}}$ – частота, которой соответствует максимум диэлектрических потерь. Из (1) и (2) следует, что величина $f_{\text{макс}}$ пропорциональна ионной проводимости.

На рис. 1 показаны диэлектрические потери эмульсии с плоскими микрокристаллами AgBr(I). Измерения показали, что диэлектрические потери среды (желатины) равны 0,06–0,07, слабо зависят от частоты и не имеют максимума.

На рис. 2 (кривая *1*) приведена зависимость ионной проводимости от логарифма концентрации ионов серебра ($pAg \equiv -\lg[Ag^+]$) в жидкой эмульсии. Значения pAg измеряли при 313 К. Из рис. 2 следует, что ионная проводимость ПМК с изменением pAg проходит через максимум при pAg=9. Таким образом, сернистая сенсибилизация плоских микрокристаллов AgBr(I) не влияет на существование максимума ионной проводимости при изменении pAg. Кривая *2* на рис. 2 представляет ионную проводимость МПК после фотолиза. В этом случае ионная проводимость микрокристаллов имеет максимальное значение при pAg=9,6. Из сравнения кривых *1* и *2* рис. 2 следует, что фотолиз уменьшает ионную проводимость при pAg<9 и увеличивает – при pAg>9.

На рис. 3 дана зависимость ионной проводимости плоских микрокристаллов AgBr(I) после фотолиза от числа вспышек лампы. С увеличением числа вспышек ионная проводимость сначала возрастает, затем уменьшается до значений, меньших первоначального, и потом остается постоянной. Экспериментальные результаты объясняются влиянием атомов Ag, образовавшихся при фотолизе, на процесс образования межузельных ионов серебра Ag_0^+ на поверхности микрокристаллов:

$$Site(Ag^+) \rightleftharpoons Site(Br^-) + Ag_0^+,$$

где $Site(Ag^+)$ и $Site(Br^-)$ – положительные и отрицательные кинки. Если атомы Ag блокируют в большей степени $Site(Ag^+)$, то ионная проводимость уменьшается. Если доминирует блокирование $Site(Br^-)$, то проводимость увеличивается. Уменьшение ионной проводимости напыленных слоев AgBr после «экспонирования» атомарным водородом наблюдали в работе [5].

Интересно сопоставить изменения фотографических свойств и ионной проводимости с ростом pAg. На рис. 2 кривые *3* и *4* показывают зависимость светочувствительности $S_{0.85}$ и вуали D_0 от концентрации ионов серебра в жидкой эмульсии. Светочувствительность имеет максимальное значение при pAg=8,6. Ионная проводимость плоских микрокристаллов проходит через максимум при pAg=9. Из близости этих значений следует, что имеется корреляция между светочувствительностью и ионной проводимостью плоских микрокристаллов AgBr(I).

Авторы выражают благодарность А. Г. Котову за интерес к работе.

Список литературы

1. *Такада С.* // Нихон сясин гаккайси. 1981. Т. 44. С. 81.
2. *Котов А. Г., Козлов С. В.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра». Кемерово, 1986. Т. 1. С. 27.
3. *Callens F., Ketellapper L. W., Maenhout-van der Vorst W.* // J. Photogr. Sci. 1985. V. 33. N 3. P. 100.
4. *Sillars R. W.* // J. Inst. Electr. Eng. 1937. V. 80. P. 378.
5. *Zhelev V.* // Phot. Sci. Eng. 1982. V. 26. N 3. P. 118.

Всесоюзный государственный научно-исследовательский и проектный институт химико-фотографической промышленности
Москва

Поступила в редакцию
18.X.1989

УДК 532.61

© 1991 г.

Шеломенцев А. М.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Получено обобщенное уравнение для расчета поверхностного натяжения углеводородов. Установлено, что погрешность расчета в зависимости от исходной информации находится в пределах 1–3%.

Наиболее надежные данные о поверхностном натяжении 2200 индивидуальных веществ были опубликованы Яспером в 1972 г. [1]. Но даже их недостаточно для решения всех возникающих теоретических и практических задач. Поэтому в большинстве случаев приходится пользоваться расчетными методами определения поверхностного натяжения. Из обобщенных методов, обзор которых приведен в работе Рида, Праусница и Шервуда [2], наиболее надежные результаты получаются для методик, основанных на принципе соответственных состояний (ПСС). Из ПСС следует, что для класса нормальных (неассоциированных) жидкостей приведенное поверхностное натяжение $\sigma_R=\sigma/\sigma^*$, где

$$\sigma^*=p_{кр}^{2/3}T_{кр}^{1/3} \qquad (1)$$

($p_{кр}$, атм, и $T_{кр}$, К,– критические давление и температура), может быть представлено в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от приведенной температуры $T=T/T_{кр}$, а другая – от фактора корреляции A [3]

$$\sigma_R=f(A)\varphi(T_R). \qquad (2)$$

Наиболее простым из существующих приближений для температурной функции является степенной закон, предложенный еще Ван-дер-Ваальсом,

$$\varphi(T_R)=(1-T_R)^{\mu}. \qquad (3)$$

В работе [4] исследовался характер отклонения экспериментальных точек от аппроксимирующей кривой (3). В области малых и больших значений T_R отклонения отрицательны, в области средних значений – положительны. Поэтому обработка одного и того же массива экспериментальных данных в различных интервалах T_R приводит к различным значениям показателя μ. Этот факт нашел отражение в наших исследованиях [5], а затем в упомянутой работе [4]. В них температурные функции $\varphi(T_R)$ представлены полиномами по степеням $1-T_R$.

В данной работе за основу расчета поверхностного натяжения индивидуальных углеводородов примем формулу (2), которую перепишем в виде

$$\sigma_R=\sigma_{R1}\varphi(T_R)/\varphi(T_{R1}), \qquad (4)$$

где $\sigma_{R1}=\sigma_1/\sigma^*$ – приведенное значение поверхностного натяжения σ_1 при приведенной температуре $T_{R1}=T_1/T_{кр}$. Температурная функция $\varphi(T_R)$ вычисляется по соотношению

$$\varphi(T_R)=a_1(1-T_R)+a_2(1-T_R)^2+a_3(1-T_R)^3+a_4(1-T_R)^4+a_5(1-T_R)^5, \qquad (5)$$

полученному нами на основе новейших данных о σ парафинов [6, 7]. Коэффициенты a_1-a_5 имеют следующие значения: $a_1=0{,}25317$; $a_2=1{,}8046$; $a_3=-4{,}8286$; $a_4=7{,}0291$; $a_5=-3{,}87984$.

Если известны величины $T_{кр}$, $p_{кр}$ и хотя бы одна экспериментальная точка σ_1 для данного вещества, расчет проводится по формулам (4) и (5).

Когда отсутствует экспериментальная информация о поверхностном натяжении, для определения σ_1 следует использовать соотношение

$$\sigma_{R1}=\sigma_{0.6}/\sigma^*=a_0+a_1S, \qquad (6)$$

полученное нами обработкой данных [1] о поверхностном натяжении углеводородов различных гомологических рядов при температурах, соответствующих значениям $T_R=0{,}6$.

Значения коэффициентов a_0 и a_1 для различных гомологических рядов и углеводородов в целом представлены в таблице. Таким образом, для использования фор-

Коэффициенты уравнения (6) и погрешности (%) расчета поверхностного натяжения углеводородов для различных методик в обобщенном варианте разчета (а) и при наличии экспериментальной точки (б)

Углеводороды	a_0	a_1	Вариант (а)					Вариант (б)			
			1	2	3	4	5	1,2	3	4	5
Алканы	—0,003784	0,03708	2,6	2,2	2,1	3,1	2,3(1,8)	2,5	2,4	5,6	1,7
Циклоалканы	0,071167	0,02433	5,1	5,0	5,9	4,5	4,1(3,6)	0,7	0,7	0,9	1,6
Алкены	—0,003784	0,03708	2,2	2,2	2,1	1,6	1,4(1,4)	0,8	0,8	0,9	0,8
Ароматические	0,071167	0,02433	2,4	2,8	2,2	2,9	2,3(1,4)	1,0	1,1	1,0	0,6
В целом	0,001767	0,03586	3,3	3,1	3,1	3,0	2,5(2,0)	1,3	1,3	2,1	0,9

Обозначения методик: 1 — Брока — Берда, 2 — Хакима — Стейнберга — Стила, 3 — Болотина — Фастовского—Шеломенцева, 4—Муратова—Скрипова, 5 — данная работа. В скобках приведены погрешности расчета по формулам (4)—(6) при подстановке в формулу (6) коэффициентов соответствующих гомологических рядов.

мулы (5) в обобщенном виде достаточно значений $T_{кр}$, $p_{кр}$ и термодинамического фактора корреляции

$$S = \frac{\ln(p_{кр}T_{кип}/T_{кр})}{T_{кр}/T_{кип}-1},$$

где $T_{кип}$ – нормальная температура кипения.

Поверхностное натяжение индивидуальных углеводородов может быть рассчитано по формулам (4)–(6) во всем интервале температур от тройной точки до критической. Погрешность расчетных данных устанавливалась проверкой этих формул по надежным данным для 58 углеводородов различных гомологических рядов [1, 6, 7] как в обобщенном варианте расчета (исходные $T_{кип}$, $T_{кр}$ и $p_{кр}$), так и при наличии дополнительно одной экспериментальной точки. Результаты проверки представлены в таблице.

Погрешность по всем углеводородам составляет 3 (1)%; погрешности по гомологическим рядам: алканы – 2 (1,5)%, циклоалканы – 4 (1)%, алкены – 2 (1)%, ароматические – 2 (1)%. В скобках указаны погрешности расчетов при наличии эсперимантальной точки. Следует отметить, что погрешности равномерно распределяются вдоль кривой сосуществования.

Сопоставительный анализ проверки разработанной методики и рекомендуемых в литературе методик Брока – Берда [8], Хакима – Стейнберга – Стила [9], Болотина – Фастовского – Шеломенцева [5], Муратова – Скрипова [4] по надежным данным показал, что лучшие результаты обеспечивает использование разработанной методики как для гомологических рядов в отдельности, так и для углеводородов в целом.

Простая аналитическая форма методики позволяет использовать ее при ручных расчетах и при вычислениях на ЭВМ.

Список литературы

1. *Jasper J. J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. № 4. P. 841.
2. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
3. *Филиппов Л. П.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 744.
4. *Муратов Г. Н., Скрипов В. П.* // Там же. 1978. Т. 52. № 9. С. 2353.
5. *Болотин Н. К., Фастовский А. М., Шеломенцев А. М.* // Химия и технол. топлив и масел. 1976. № 10. С. 56.
6. ГСССД 110-87. Углеводороды метанового ряда (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}). Поверхностное натяжение. Табл. стандарт. справ. данных. ГСССД. М.: Изд-во стандартов, 1987. 15 с.
7. ГСССД Р 189-86. Нормальные парафины (C_1–C_{10}). Поверхностное натяжение. Табл. рек. справ. данных. ГСССД. М.: Изд-во стандартов, 1987. 18 с.
8. *Wooley R. J.* // Chem. Engng. 1986. V. 93. № 6. P. 109.
9. *Weber J. H.* // Ibid. 1985. V. 92. № 3. P. 63.

Поступила в редакцию
11.I.1990

УДК 541.14

© 1991 г.

Аристархов В. М.

ФОТООКРАШИВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ЛИПОСОМ ПО РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

Подтверждена идея создания центров цветообразования в многослойных липосомах по радикальному механизму. Показано, что окрашивание растворов и липосом в значительной степени усиливается при УФ-облучении. Получены концентрационные и временные характеристики фотоокрашивания суспензии липосом, оценены изменения размеров липосом при образовании в них красителя. Предположено, что процесс окрашивания протекает с участием пероксидных радикалов $RO_2^{\bullet}$, генерирующих хинондиимин для реализации реакции сочетания цветообразующего компонента. Отмечено, что липосомы являются перспективным объектом для изучения гетерогенных фотохимических процессов, связанных с цветообразованием.

В настоящее время липосомальные системы достаточно широко используются в качестве объектов исследования гетерогенных фотохимических реакций, протекающих на границе раздела фаз. В основу данного исследования положена идея создания липосомальных центров цветообразования, происходящего по радикальному механизму. Теоретическое и экспериментальное подтверждение реальности указанных процессов в системах других типов с участием свободных радикалов и пероксидных радикалов $RO_2^{\bullet}$ фосфолипидов (ФЛ) можно найти в работах [1–3].

Экспериментальная часть. Экстрагирование ФЛ и приготовление липосом проводили по видоизмененным и упрощенным методикам, используемым в работе [4]; ФЛ экстрагировали этанолом с добавлением 25% эфира из облепихового масла, их состав определяли методом тонкослойной хроматографии [5]. Исходный раствор ФЛ готовили в следующем порядке: 1 мл масла с 10 мл смеси EtOH : эфир=1 : 0,25 инкубировали в течение 30 мин при непрерывном перемешивании встряхиванием при 16±0,5° С, затем фильтровали через бумажный фильтр. Концентрация липида в исходном растворе обычно составляла 13–15 мг/мл, что ориентировочно соответствовало $(1{,}7 \div 2{,}0) \cdot 10^{-2}$ М с учетом усредненной молекулярной массы липидных компонент ~700. Липидный состав исходного раствора по результатам хроматографического анализа представлен в основном фосфатидилхолином (I) : холестерином (II) : : фосфатидилэтаноламином (III) = 2 : 1 : 0 5 с небольшим содержанием (~5–7%) свободных жирных кислот и триглицеридов.

Суспензию ненагруженных липосом получали при 16° С инжекцией 1 мл исходного раствора через тонкую иглу в 10 мл дистиллированной H_2O (pH 5,7). Исходный раствор цветообразующего компонента (ЦОК) 2,4-ди-*трет*-амилфеноксибутиламид-1-окси-2-нафтойной кислоты (M=437,2) и *n*-фенилендиамина (M=268) в концентрации $\sim 10^{-3}$ М приготовляли в растворителе спирт : эфир=1 : 0,25.

Суспензию нагруженных ЦОК и *n*-фенилендиамином (IV) липосом получали также инжекционным методом при добавлении в исходный раствор ФЛ определенных объемов растворов ЦОК и IV. Наиболее типичная композиция смеси состояла из 0,2 мл ЦОК+0,4 мл ФЛ+0,05 мл IV, из которой 0,5 мл инжектировали в 4,5 мл H_2O, так что концентрации компонентов в суспензии составляли: $c_{ЦОК}=1{,}7 \cdot 10^{-4}$ М, $c_{IV}=0{,}7 \cdot 10^{-4}$ М, $c_{ФЛ}=1{,}2 \cdot 10^{-3}$ М при исходных концентрациях спиртовых растворов компонентов, равных соответственно $5{,}7 \cdot 10^{-3}$, $9{,}3 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ М.

Был проведен ряд экспериментов по исследованию окрашивания и фотоокрашивания в гомогенных спиртовых растворах перечисленных компонентов с использованием УФ-облучения. Импульсное и непрерывное облучение УФ-светом растворов и суспензии липосом в кварцевых кюветах осуществляли полным светом лампы ДКСШ-200 на установке «Люмен-3М» (разработка ИХФ АН СССР) в параллельном пучке диаметром 30 мм, на расстоянии 140 мм от лампы через тепловой водный фильтр. Кюветы дополнительно охлаждали потоком воздуха от вентилятора. Интенсивность облучения ~20 мВт/см^2. Спектрофотометрию растворов и суспензии, регистрацию кинетики образования красителя (Кр) проводили на спектрофотометре СФ-26 (СССР) с самописцем G-01 (ГДР).

Размеры липосом до 1200 Å оценивали по спектрам мутности в диапазоне 400–600 нм по методу, используемому в работе [6], с контролем на дисперсионном ана-

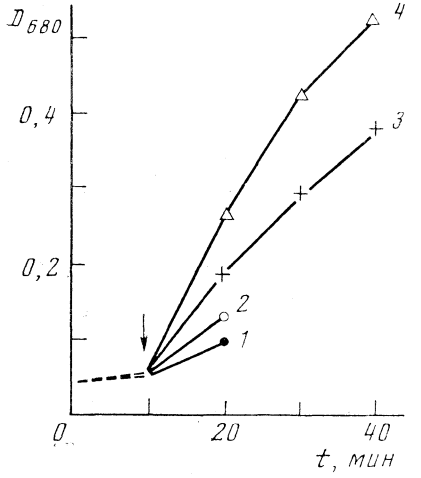


Рис. 1

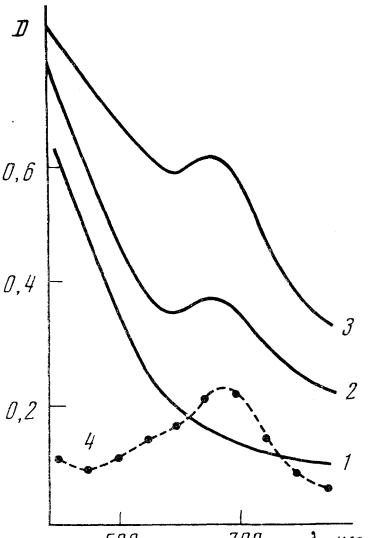


Рис. 2

Рис. 1. Динамика образования и УФ усиления образования красителя в спиртовых растворах при $c_{ФЛ}=3{,}0\cdot10^{-3}$ М, $c_{IV}=3{,}4\cdot10^{-3}$ (*1–3*) и $6{,}8\cdot10^{-3}$ М (*4*), $c_{ЦОК}\cdot10^4=1{,}8$ (*1*); 7,2 (*2*); 22 (*3*) и 25 М; усиление: *1* – 4,6; *2* – 21,5; *3* – 46,7; *4* – 15,2; стрелкой показан момент облучения

Рис. 2. Спектры рассеяния липосом с красителем; *1* – сразу после приготовления липосом; *2* – через 20 ч в кварцевой кювете; *3* – спектр *2* после прерывистого по 5 мин УФ-облучения в течение 60 мин; *4* – спектр красителя – разность спектров *2* и *1*; $c_{ЦОК}=1{,}7\cdot10^{-4}$ М, $[ПФД]=c_{IV}=0{,}7\cdot10^{-4}$ М, $c_{ФЛ}=1{,}2\cdot10^{-3}$ М

лизаторе размера частиц «Malvern» (Англия) при размерах липосом более 1200 Å.

Обсуждение результатов. На рис. 1 представлены данные по динамике образования синего Кр в спиртовых растворах в условиях протекания «темновой» (без УФ-облучения) реакции сочетания и инициированной УФ-облучением. Из представленных данных видно, что образование красителя в значительной степени возрастает при УФ-облучении. Для оценки усиления образования Кр сравнивалось приращение D_{680} за 10 мин в «темновой» фазе и при УФ-облучении. При постоянной концентрации IV ($3{,}4\cdot10^{-3}$ М) усиление растет с увеличением концентрации ЦОК. Максимальное усиление в данных экспериментах не превышает 50 при $c_{ЦОК}=2{,}2\cdot10^{-3}$ М. Увеличение же вдвое концентрации IV ($6{,}8\cdot10^{-3}$ М) при $c_{ЦОК}=2{,}5\cdot10^{-3}$ М приводит к значительному снижению усиления образования Кр. Аналогичный процесс УФ-активации образования КР наблюдается и в суспензии липосом.

На рис. 2 представлены спектры суспензии липосом, характеризующие стадии «темнового» окрашивания суспензии в течение 20 ч (кривая *2*) и дополнительного фотоокрашивания, вызванного прерывистым облучением (кривая *3*), позволившим таким образом снять кинетику фотоокрашивания по точкам. Спектр рассеяния липосом (*1*) позволяет оценить их размеры, используя выражение $D=\text{const}\cdot\lambda^{-n}$ и калибровочный график работы [6]. Величина n_1 определяется по выражению $\lg D=\lg\text{const}+\lg\lambda^{-n}$, и в нашем случае $n_1=3{,}0$, что соответствует диаметру 900±50 Å. За время «темнового» окрашивания липосом достигается $D_{680}=0{,}21$, т. е. с учетом ориентировочного значения $\varepsilon_{680}=1{,}1\cdot10^4$ $М^{-1}\cdot см^{-1}$ концентрация синего красителя в липосомах составляет $2\cdot10^{-5}$ М. Усредненная скорость генерации синего Кр за 20 ч равна $5{,}5\cdot10^{10}$ $М\cdot с^{-1}$. УФ-облучение суспензии липосом вызывает дополнительное образование красителя; кинетика этого процесса приведена на рис. 3. Порядок и константа скорости реакции оценены по общему выражению

$$\lg v_{680}=\lg k+n'\lg D_{680}.$$

Получено $n'=1{,}15$, т.е. порядок близок к первому, а константа $k=0{,}7\cdot10^{-5}$ $с^{-1}$. Поскольку при УФ-облучении кинетическая кривая накопления Кр выходит на пла-

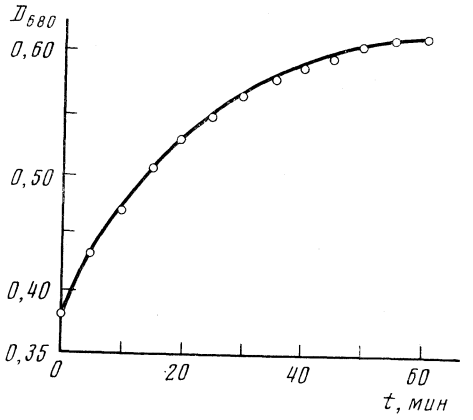


Рис. 3

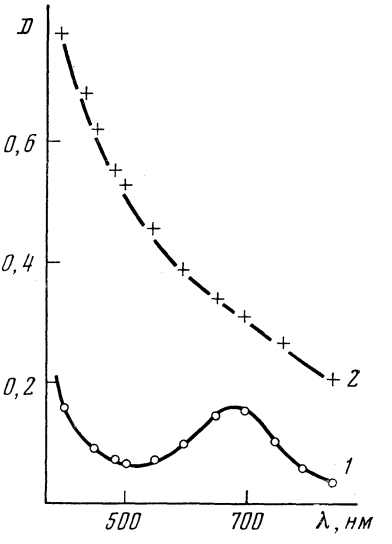


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика фотоокрашивания суспензии липосом, индуцируемого УФ-облучением

Рис. 4. Спектры красителя сепарированных липосом (*1*) и неокрашенных липосом (*2*)

то, можно считать, что реакция сочетания прошла до конца. Тогда при $c_{IV}=0{,}7\cdot10^{-4}$ М, $l=1$ см, $D_{680}=0{,}45$ коэффициент экстинкции $\varepsilon=0{,}64\cdot10^4$ $М^{-1}\cdot см^{-1}$.

При образовании Кр в липосомах, судя по их спектрам рассеяния, наблюдается уменьшение крутизны спада спектра в диапазоне 400–700 нм, что должно свидетельствовать об увеличении диаметра частиц. Оценка величины показателя n для спектров *2* и *3* на рис. 2 дала следующие величины: $n_2=2{,}1$ и $d_2=1200\pm50$ Å; $n_3=1{,}4$ и $d_3\gg1200$ Å, так как используемый метод оценки размеров липосом ограничен по максимуму величиной ~1200 Å. Достаточно резкое увеличение размера частиц, возможно, есть результат их агрегации. Образование молекулы красителя, внедренной в липидный бислой, может вызвать, помимо увеличения толщины бислоя, и асимметрию поверхностного заряда. Увеличение агрегирующей способности многослойных липосом с Кр было подтверждено при помощи циркуляционного перемешивания в суспензии на магнитной мешалке. При этом был обнаружен эффект сепарации в суспензии: часть липосом с Кр агрегировала в крупные капли различных размеров (до 0,1–0,3 мм), всплывающих на поверхность, а часть липосом, оставшаяся в суспензии, оказалась очень слабо окрашенной. Спектр этих липосом приведен на рис. 4, вместе со спектром красителя, выделенного этанолом объемом 1,2 мл из капель, собранных с поверхности суспензии. Для неокрашенных липосом показатель $n=1{,}8$ и, следовательно, $d\geqslant1200$ Å. Размер неокрашенных липосом также несколько увеличивается, но одно это, видимо, не приводит к их агрегации.

При используемых концентрациях ЦОК (~10^{-4} М) в водной фазе предполагается образование мицелл, которые могут находиться и внутри липидного бислоя, и в межслойной водяной фазе, и в водной фазе суспензии. Какая часть ЦОК внедряется в липидные бислои? Какая часть его находится в виде мицелл? Какие взаимоотношения устанавливаются между мицеллами и липосомами? Ответы на перечисленные вопросы выходят за рамки настоящей работы.

«Темновой» процесс окрашивания в исследуемых системах характеризует, видимо, участие ROOH, при спонтанном распаде которых образуются $RO_2^{\bullet}$:

$$ROOH\rightarrow RO^{\bullet}+OH^{\bullet},$$
$$RO^{\bullet}+RH\rightarrow R^{\bullet}+ROH,$$
$$R^{\bullet}+O_2\rightarrow RO_2^{\bullet},$$

где RH – молекула ФЛ, $R^{\bullet}$ – алкильный радикал ФЛ. При УФ-облучении этот процесс существенно активируется. Вероятно, дальнейшая реакционная схема выгля-

дит следующим образом: IV может вступать в реакции с $RO_2^{\bullet}$, в результате которой образуется хинондимин, участвующий в реакции сочетания с ЦОК.

В проверочных экспериментах установлено, что без ФЛ реакция сочетания не идет ни при каких режимах, хотя при УФ-облучении интенсивно образуется окисленный продукт IV с поглощением при λ=550 нм в отсутствие ФЛ. При неокисленном ФЛ (или содержащем, вероятно, значительное количество природного ингибитора) реакция сочетания также не идет.

Таким образом, многослойные липосомы, нагруженные различными компонентами, представляют перспективный объект для изучения фотохимических процессов, связанных с цветообразованием. В последующих исследованиях с целью достижения фотоокрашивания в видимом диапазоне в липосомы могут быть введены фотосенсибилизаторы, взаимодействующие в возбужденном состоянии с ФЛ с выходом $RO_2^{\bullet}$.

Список литературы

1. Патент (США), 4.356.256, октябрь 26, 1982.
2. *Sciano J. C., Abuin E. B., Stewart L. C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5673.
3. *Скляренко В. И., Татиколов А. С., Кузьмин В. А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 10. С. 2166.
4. *Аристархов В. М., Клименко Л. Л., Деев А. И., Иванеха Л. В.* // Биофизика. 1983. Т. 28. № 5. С. 800.
5. *Архипова Г. В., Бурлакова Е. Б.* // Радиобиология. 1974. Т. 14. № 6. С. 832.
6. *Генкин М. В., Уланов Б. П., Доценко О. Е., Давыдов Р. М.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 220.

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

Поступила в редакцию
18.VI.1990

УДК 541.11

© 1991 г.

Васильев В. П., Бородин В. А., Коппышев С. Б.

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ

Методом бомбовой калориметрии в среде кислорода определены стандартные энтальпии сгорания глицина, DL-валина, DL-серина. Рассчитаны стандартные энтальпии образования этих аминокислот.

Анализ литературы показывает, что экспериментальные термохимические данные для ряда аминокислот имеют существенные расхождения, причину которых не всегда можно надежно установить.

Цель настоящей работы – экспериментальное определение стандартных энтальпий сгорания глицина, DL-валина и DL-серина и расчет стандартных энтальпий образования этих аминокислот.

Экспериментальная часть. Для калориметрических измерений использовали препараты фирмы «Reanal» (BHP) классификации «хроматографически чистый». Дополнительную очистку реактивов проводили путем двукратной перекристаллизации из водных растворов. Содержание основного вещества определяли методом потенциометрического титрования стандартным раствором гидроксида натрия (99,94±0,16% – для глицина, 99,92±0,16% – для серина и 99,92±0,18% – для валина). Очищенный препарат высушивали при определенной температуре, прессовали в виде таблетки и вновь термически обезвоживали при той же температуре (глицин – при 100° С, DL-серин и DL-валин – при 90° С). Образцы хранили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Дополнительным критерием чистоты исследуемых веществ служили результаты анализа газообразных продуктов сгорания на содержание CO_2. Данный анализ необходим также и для контроля полноты сгорания.

Теплоты сгорания измеряли в калориметре В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной бомбой. Измеряемая характеристика – напряжение разбаланса моста, в качестве одного из плеч которого использовали платиновый термометр сопротивления. Образец для сжигания взвешивали с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г. В калориметрическую бомбу вводили постоянный объем (1,00 см^3) дистиллированной воды. Препарат сжигали в платиновом тигле при давлении кислорода $2{,}9 \cdot 10^6$ Па. Калориметрический сосуд наполняли постоянным количеством дистиллированной воды (2988,0±0,1 г). Исследуемое вещество поджигали путем разряда конденсатора на тонкую медную проволоку, удельная теплота сгорания которой составляла 2510 кДж·кг$^{-1}$.

Тепловое значение калориметра устанавливали по теплоте сгорания эталонной бензойной кислоты марки К-1 (W=10 910,0±4,1 кДж·В$^{-1}$). Калориметр тестировали по теплоте сгорания этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\Delta_c H^0 = -4458{,}1 + 3{,}6$ кДж·моль$^{-1}$; справочная величина $\Delta_c H^0 = -4462{,}2 \pm 0{,}8$ кДж·моль$^{-1}$ [1]).

Реакцию сгорания исследуемого соединения можно представить схемой:

$$C_aH_bO_cN_d(к.) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) O_2(г) \rightarrow aCO_2(г) + \frac{b}{2} H_2O(ж) + \frac{d}{2} N_2(г). \qquad (1)$$

Количество азотной кислоты, образующейся как побочный продукт, определяли титрованием промывных вод из бомбы стандартным раствором NaOH. Поправка на теплоту образования раствора азотной кислоты не превышала 0,3–0,4% от измеряемого теплового эффекта.

Обсуждение результатов. Экспериментальные данные по определению энергии сгорания исследованных аминокислот представлены в табл. 1. Энергии сгорания исследуемых соединений (ΔU_b) относятся к реакции (1). Стандартные энтальпии сгорания рассчитывали с учетом поправки Уошберна [2] и величины ΔnRT [3]. Стан-

Таблица 1

Энергии сгорания ($-\Delta U_b$, кДж/моль$^{-1}$) аминокислот при 298 К

m, г	Δt, мкВ	Q, кДж	$q_{HNO_3} \cdot 10^2$, кДж	$\frac{m_{CO_2}(эксп.)}{m_{CO_2}(теор.)}$	$-\Delta U_b$
			Глицин		
0,62723	746,20	8,1446	2,52	0,9996	974,8
0,68033	809,86	8,8366	2,92	–	975,1
0,76605	911,65	9,9493	3,13	0,9999	975,0
0,76608	912,16	9,9531	3,13	1,0002	975,3
0,78279	931,70	10,1666	3,35	0,9994	975,0
0,83341	991,64	10,8200	3,59	0,9994	974,6
					975,0±0,5
			DL-валин		
0,28388	642,47	7,0774	2,44	0,9998	2910,0
0,31324	708,50	7,7723	3,05	0,9996	2907,0
0,32673	739,81	8,1498	3,21	–	2910,1
0,35822	809,81	8,9207	3,41	0,9992	2905,5
0,35540	803,87	8,8554	3,35	–	2907,7
0,40974	926,17	10,2026	3,58	1,0000	2906,5
					2907,9±1,9
			DL-серин		
0,34185	429,69	4,6971	1,51	0,9996	1442,7
0,45703	574,94	6,2856	1,94	0,9999	1444,1
0,51590	648,66	7,0886	2,52	1,0000	1442,7
0,53320	670,08	7,3236	2,58	0,9994	1442,2
0,60839	764,00	8,3491	2,59	0,9994	1441,6
0,75745	952,33	10,4136	3,15	–	1443,5
					1442,8±1,9

Таблица 2

Экспериментальные, расчетные и литературные значения $\Delta_c H^0$, кДж/моль$^{-1}$, исследованных аминокислот

Соединение	Расчет	Опыт	Соединение	Расчет	Опыт
Глицин	973,1±4,9	974,1±0,5	DL-Валин	2923,1±10,5	2910,7±1,9
		964,4±0,8 [5]	L-Валин		2922,7±0,6 [5]
		966,1±0,8 [6]			2922,1±0,9 [9]
		973,2±0,4 [7]	DL-Серин	1438,2±10,9	1441,9±1,9
		973,0±0,2 [8]	L-Серин		1438,0±0,8 [10]
					1448,2±0,3 [11]

дартную энтальпию образования рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^0(C_aH_bO_cN_d, \text{к}, 298\text{ К}) = a\Delta_f H^0(CO_2, \text{г}, 298\text{ К}) + b\Delta_f H^0(H_2O, \text{ж}, 298\text{ К}) - \Delta_c H^0(C_aH_bO_cN_d, \text{к}, 298\text{ К}).$$

Величины $\Delta_f H^0$ (H_2O, ж, 298,15 К) = −285,81±0,04 кДж·моль$^{-1}$ и $\Delta_f H^0$(CO_2, г. 298,15 К) = −393,51±0,04 кДж·моль$^{-1}$ взяты из справочника [4]. Стандартные энтальпии образования исследованных аминокислот составили: −527,5±0,3 (глицин), −628,9±1,9 (DL-валин) и −739,0±1,9 кДж·моль$^{-1}$ (DL-серин).

Литературные данные для *L*-валина и *L*-серина приведены в табл. 2. Рацемические смеси изомеров (DL-валин, DL-серин) исследованы нами впервые. Стандартная энтальпия сгорания глицина, по данным [5, 6], существенно отличается от теплоты сгорания, измеренной ранее Хаффманом [7]. Результаты настоящей работы лучше согласуются с данными [7, 8]. В справочнике [1] также приведена теплота сгорания глицина из работы [7].

Известный интерес представляет расчет стандартных энтальпий сгорания исследованных аминокислот с использованием численных значений энергетических вкладов атомных групп [12]. Экспериментальные данные и рассчитанные по энергетическим вкладам энтальпии сгорания этих аминокислот представлены в табл. 2. Как видно, полученные экспериментальные и рассчитанные значения $\Delta_c H^0$ согласуются между собой вполне удовлетворительно. Относительная погрешность составляет 0,10% для глицина, 0,42% – для DL-валина и 0,26% – для DL-серина.

Список литературы

1. *Cox J. D., Pilcher G.* Thermochemistry of Organis and Organometallic Compounds. L.; N. Y.: Acad. Press, 1970.
2. *Александров Ю. И., Олейник Б. Н., Усвяцева Т. Р.* // Тр. метрологических институтов СССР. М.; Л.: Изд-во стандартов, 1971. Вып. 29 (189). С. 155–177.
3. *Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф.* Термохимия. Ч. 2. М.: Изд-во МГУ, 1966.
4. Термические константы веществ. Вып. I–X/Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982.
5. *Hutchens T., Cole A. G., Stont J. W.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1128.
6. *Tsuzuki T., Harper D. O., Hunt M.* // Ibid. 1958. V. 62. P. 2144.
7. *Haffman H. M., Fox S. W., Ellis E. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 2144.
8. *Ngavy S. N., Sabbah R., Laffite M.* // Thermodynamica Acta. 1977. V. 20. P. 371.
9. *Скуратов С. М.* // Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1953.
10. *Wrede P.* // Z. Phys. Chem. 1910. B. 75. S. 91.
11. *Sabbah R., Laffite M.* // Thermochim. Acta. 1978. V. 23. P. 192.
12. *Васильев В. П., Бородин В. А., Коппышев С. Б.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
10.VII.1990

УДК 547.622

© 1991 г.

Левит П. Б., Беляков А. В., Целинский И. В., Голубинский А. В., Вилков Л. В., Шляпочников В. А.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГАЗООБРАЗНОГО 2-НИТРОДИФЕНИЛА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Методом газовой электронографии изучено строение молекулы 2-нитродифенила. Определены структурные параметры молекулы. Сделано предположение о наличии внутримолекулярной водородной связи в системе между кислородом нитрогруппы и *орто*-атомом водорода соседнего бензольного кольца.

На основании исследования структуры незамещенного дифенила и его галоген- и алкилпроизводных в газовой фазе был сделан вывод о неплоской конформации этих молекул [1, 2]. В то же время, в газовой фазе изучена структура только одной молекулы из ряда нитрозамещенных дифенилов – 6,6′-динитродифенил-2,2′-дикарбоновая кислота [3]. Нами впервые методом газовой электронографии проведено изучение структуры 2-нитродифенила (2-НДФ).

Экспериментальные данные получены с расстояния сопло – пластинка 368,51 мм при ускоряющем напряжении 75 кВ, температура сопла испарителя 100±10° С. При этом интервал углов рассеяния по величинам s составил 3,6–21,8 Å^{-1}. Структурный анализ проведен на основе модели молекулы симметрии C_s при следующих допущениях: бензольные кольца имеют симметрию D_{6h}, все связи С–С бензольных колец равны, атомы Н и N находятся в плоскости бензольного кольца, все связи С–Н равны, связи С–Н и С–N совпадают с биссектриссами углов ССС.

Предположение о симметрии бензольных колец D_{6h} сделано на основе данных электронографического исследования молекулы 6,6′-динитродифенил-2,2′-дикарбоновой кислоты [3], где при этой симметрии колец было получено хорошее согласие теории и эксперимента. Также следует отметить данные рентгеноструктурного анализа молекулы 2-нитронанафтордифенила [4], где угол при группе NO_2 незначительно отклоняется от 120°.

С учетом сделанных предположений молекулярная модель 2-НДФ описывалась девятью независимыми геометрическими параметрами: пятью типами связей С–С, С···С, С–N, N=O; С–Н; двумя типами валентных углов ∠CNO, ∠CCC=∠CCH==∠CCN=120° и двумя типами двугранных углов φ_{C-N} и φ_{C-C} (φ_{C-N} характеризует поворот группы NO_2 вокруг связи С–N, а φ_{C-C} поворот бензольных колец вокруг центральной связи). Нулевое значение φ соответствует плоской конформации. За положительное направление вращения приняты вращения по часовой стрелке, если смотреть от N 13 к С 2 и от С 1 к С 7 (рис. 1). Начальные приближения для незави-

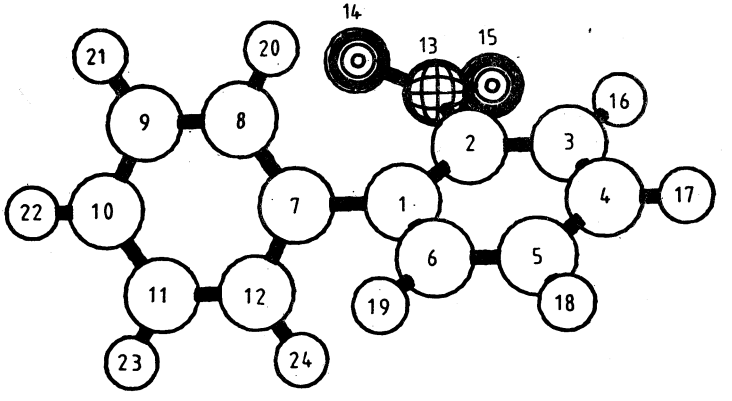


Рис. 1. Уточненная пространственная модель молекулы 2-нитродифенила с нумерацией атомов

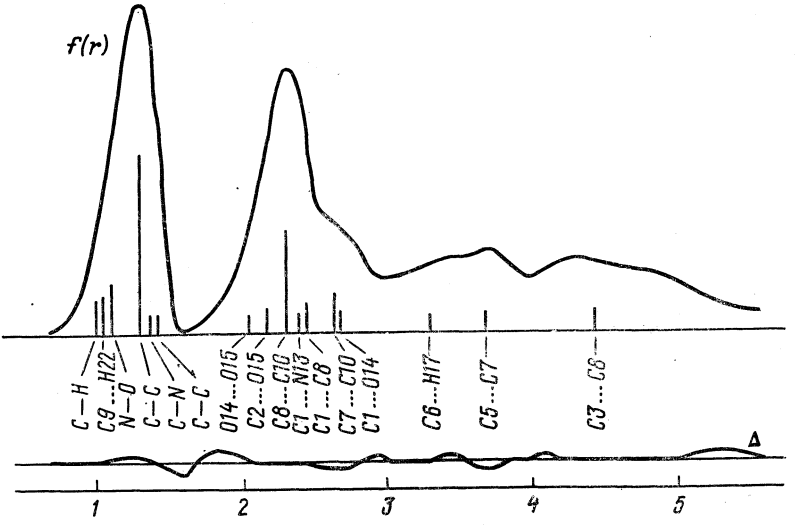


Рис. 2. Экспериментальная кривая радиального распределения $f(r)$ и разностная кривая $\Delta f(r)$ для молекулярной модели 2-нитродифенила из таблицы

симых структурных параметров переносились из молекул родственного строения. Уточнение проводилось в рамках геометрически согласованной структуры. Уточненная пространственная модель молекулы с нумерацией атомов дана на рис. 1. Кривые радиального распределения $f(r)$ и разностная кривая $\Delta f(r)$ представлены на рис. 2. Полученные в результате варьирования геометрические параметры приведены в таблице.

Структурные параметры, значения среднеквадратичных амплитуд колебаний (u_{ij}, Å) и коэффициенты перпендикулярных амплитуд (k_{ij}, Å) для молекулы 2-нитродифенила

Параметр	r_g, Å; (∠, град)	$u_{ij}\cdot10^{-3}$	$k_{ij}\cdot10^{-4}$
R(C–C)	1,528(10)	51	39
R(C ⋯ C)	1,393(2)	46	104
R(C–N)	1,466	50	70
R(N=O)	1,206(4)	40	101
R(C–H)	1,107	77	217
∢CNO	117,0(0,5)		
φ(C–N)	−32,8(10,6)		
φ(C–C)	64,5(1,8)		
R(C9 ... H22)	2,164	100	215
R(O14 ... O15)	2,143	50	133
R(C2 ... O15)	2,281	61	125
R(C8 ... C10)	2,407	57	134
R(C1 ... N13)	2,465	61	49
R(C1 ... C8)	2,523	69	48
R(C7 ... C10)	2,778	65	142
R(C1 ... O14)	2,803	299(48)	73
R(C6 ... C17)	3,401	97	234
R(C5 ... C7)	3,800	68	85
R(C3 ... C8)	4,485	161(23)	61
R(O14 ... H20)	2,167	180(55)	70

Примечание. R-фактор равен 10,5%. В скобках дано стандартное отклонение метода наименьших квадратов. Значения R(C—N) и R(C—H) фиксированы в согласии с экспериментом.

Из таблицы видно, что введение группы NO_2 в *орто*-положение приводит к $\varphi_{C-C}=64{,}5$ (1,8), что на 20° больше, чем в менее стерически напряженной молекуле дифенила. При этом группа NO_2 повернута вокруг связи C–N из плоскости связанного с ней бензольного кольца в область отрицательных углов. Расстояние между атомом кислорода O14 группы NO_2 и *орто*-атомом водорода H 20 составляет ~2,2 Å, что меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (2,7 Å). Это может быть вызвано наличием внутримолекулярной водородной связи, хотя ошибка определения φ_{C-N} достаточно велика.

Список литературы

1. *Bastiansen O., Gundersen S., Samdal S.* // Acta Chem. Scand. 1989. V. 43. P. 6.
2. *Zeitz K., Oberhammier H., Habklinger G.* // Z. Naturforsch. 1977. B. 32b. S. 420.
3. *Novikov V. P., Popik M. V., Vilkov L. V.* // J. Mol. Struct. 1979. V. 53. N 2. P. 211.
4. *Pedersen F.* // Acta Cryst. 1975. V. b31. P. 2931.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
10.VII.1990

УДК 532.783

© 1991 г.

Батраченко Л. А., Лисецкий Л. Н.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ МЕЗОФАЗЫ В СМЕСЯХ ЦИАНОБИФЕНИЛОВ С АМИНОЗАМЕЩЕННЫМИ НЕМЕЗОГЕНАМИ

Изучено влияние немезогенных добавок, содержащих аминогруппу, на термостабильность нематической и смектической мезофаз цианобифенилов. Показано, что подтверждаемое данными ИК-спектроскопии образование в системе σ-комплексов способствует проявлению особенностей молекулярной упаковки, играющих решающую роль в образовании индуцированной смектики; в то же время комплексообразование может способствовать трехмерному трансляционному упорядочению.

Один из наиболее актуальных вопросов теории жидкокристаллического состояния – выяснение механизма образования индуцированных смектических фаз в смеси нематиков. Обычно это явление трактуют как результат специфических взаимодействий, приводящих к образованию межмолекулярных комплексов [1–3]. В [4, 5] показана возможность индуцирования смектики за счет лишь стерических факторов.

В настоящей работе в качестве модельных жидкокристаллических систем использованы смеси цианобифенилов с немезогенными добавками (НМД), молекулы которых обладают геометрической анизометрией (квазимезогены) и содержат аминогруппу. В таких системах отмечено аномальное повышение термостабильности нематики [6], а также образование индуцированной смектики в системах на основе мезогенных фенилалкиламинов [3], что интерпретируется как следствие образования донорно-акцепторных комплексов. Фазовые диаграммы получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии («Mettler TA 3000») с использованием в качестве матрицы 4-октилокси-4′-цианобифенила (80ЦБ), образующего как нематическую, так и смектическую А мезофазы. Влияние вводимых добавок на термостабильность мезофаз показано на рис. 1–3.

Для всех исследованных веществ (за исключением 4-аминобензойной кислоты) $dT_c/dc > dT_и/dc$, т. е. трансляционное упорядочение оказывается более устойчивым к воздействию данного класса НМД, чем ориентационное; для отдельных веществ $dT_c/dc > 0$, т. е. фактически имеет место индуцирование смектической фазы. При этом, как и для систем цианобифенил+карбоновая кислота [5], отмечается существенное возрастание теплоты перехода ΔH_c. В некоторых случаях (4,4′-диаминобифенил, 4-аминобензойная кислота, 4-аминобифенил) отмечается аномальное возрастание термостабильности кристаллической фазы, которое, однако, не коррелирует с индуцированием смектики. Это свидетельствует о том, что одно- и трехмерное трансляционные упорядочения могут проходить по разным механизмам.

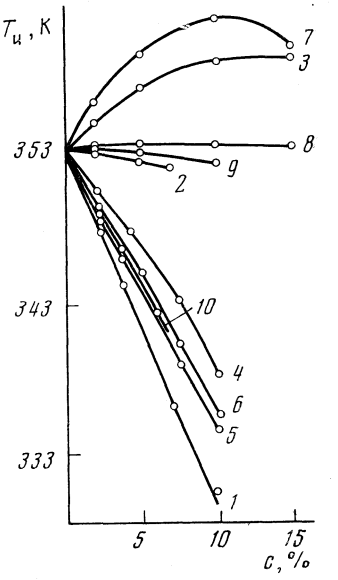


Рис. 1. Изменение температуры перехода нематик – изотропная жидкость при введении в 80ЦБ аминозамещенных НМД: *1* – 2-аминобифенил, *2* – 4-аминобифенил, *3* – 4,4′-диаминобифенил, *4* – *n*-анизидин, *5* – *n*-толуидин, *6* – *n*-бутиланилин, *7* – 4-аминобензойная кислота, *8* – 3-аминопропионовая кислота, *9* – L-аргинин, *10* – *n*-октиламин

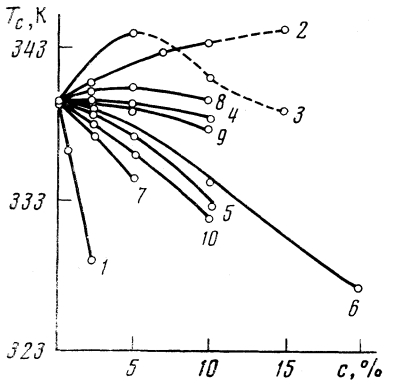


Рис. 2

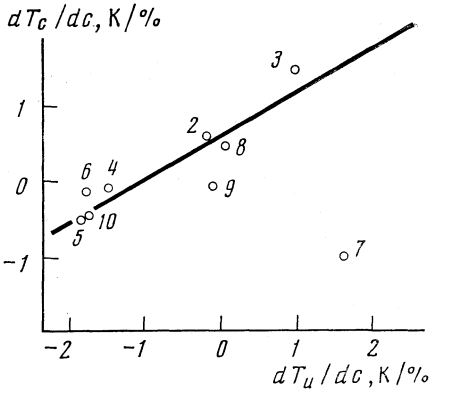


Рис. 3

Рис. 2. Изменение температуры перехода смектик *A* – нематик при введении в 80ЦБ немезогенных аминозамещенных добавок. Обозначения см. рис. 1; пунктиром обозначены области, соответствующие монотропной смектической мезофазе

Рис. 3. Сравнение степени изменения температур перехода нематик – изотропная жидкость и смектик *A* – нематик с концентрацией НМД в 80ЦБ. Прямая соответствует уравнению, полученному методом наименьших квадратов: $dT_c/dc = A\,dT_и/dc + B$, $A = 0{,}557 \pm 0{,}135$; $B = 0{,}546 \pm 0{,}107$

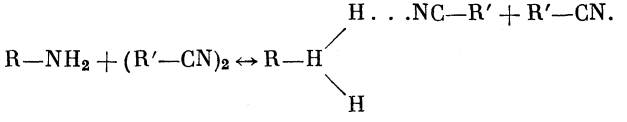
В исследуемых системах можно предположить образование донорно-акцепторных комплексов двух видов: σ-комплекс (линейный), обусловленный образованием слабой водородной связи за счет взаимодействия CN- и NH_2-групп, и ππ*-комплекс (плоский), образуемый за счет донорно-акцепторного взаимодействия бензольных колец. В литературе была предположена возможность образования обоих видов комплексов [6, 7], причем отдельные авторы склонялись в пользу как линейных [8], так и плоских [9] комплексов.

Нами были исследованы ИК-спектры смесей 4-амил-4′-цианобифенила (образующего нематическую мезофазу при комнатной температуре) и исследуемых НМД в жидкокристаллическом и изотропно-жидком состояниях в кювете из KBr («Specord

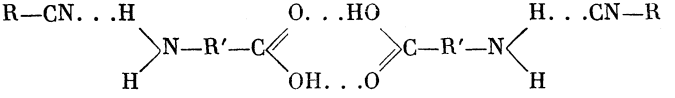
М-80»). Важнейшие особенности спектров смеси по сравнению со спектрами компонентов следующие. Полоса валентных колебаний нитрильной группы $\nu_{CN}=2228{,}4$ см$^{-1}$ незначительно деформируется – увеличивается частота (на 0,5–1,5 см$^{-1}$) и полуширина (на 3–5 см$^{-1}$), что может свидетельствовать об образовании водородной связи. В дублетной полосе деформационных колебаний N–H-связи происходит перераспределение интенсивностей – низкочастотная полоса (ν_{NH}'(деф)$=1607{,}2$ см$^{-1}$) становится более интенсивной по сравнению с высокочастотной (ν_{NH}''(деф)$=1624{,}4$ см$^{-1}$). Для дублетной полосы валентных колебаний N–H-связи наблюдаются уширение (на 5–10 см$^{-1}$) и сдвиг полос в низкочастотную область (на 5–30 см$^{-1}$). Это свидетельствует об изменении длины N–H-связи, что может быть связано с образованием комплекса. Далее, известно, что для индивидуальных аминов корреляция между частотами симметричных и антисимметричных валентных колебаний описывается уравнением Беллами – Уильямса: $\nu_s=0{,}876\ \nu_{as}+345{,}5$ см$^{-1}$ [10]. При этом отклонения не должны превышать ±6 см$^{-1}$; они не превышали ±2 см$^{-1}$ для исследованных нами индивидуальных веществ. В смесях с 5ЦБ отклонения достигают от 11,1 см$^{-1}$ для 2-аминобифенила до 46,8 см$^{-1}$ для 4-бутиланилина. Это указывает на сильное изменение валентного угла  вследствие образования несимметричной водородной связи.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают предположение об образовании в исследуемых системах линейных σ-комплексов. Исключением является 2-аминобифенил, для которого форма образующегося σ-комплекса существенно отличается от линейной, вследствие чего наблюдается сильное подавление нематической и, в еще большей степени, смектической мезофазы.

Образование линейных σ-комплексов сопровождается распадом димеров цианобифенила:



При этом имеется корреляция между термостабильностью мезофазы и длиной образующихся линейных комплексов. Отметим, что для исследованных веществ $dT_и/dc>0$ для тех случаев, когда длина образуемого комплекса больше длины исходного димера. Дополнительным фактором, способствующим стабилизации смектики, может быть возможность частичного вхождения молекул НМД в двуслойную структуру цианобифенилов [5]. Исключением является 4-аминобензойная кислота, молекулы которой сами образуют димеры, более устойчивые, чем димеры цианобифенилов. Возникающая при этом надмолекулярная структура



оказывается существенно несоразмерной с исходной смектической фазой, что и приводит, аналогично [11], к подавлению смектики А, одновременно способствуя образованию кристаллической фазы.

В заключение приносим благодарность В. В. Ващенко за оказание помощи в получении аминозамещенных добавок.

Список литературы

1. *Araya K., Matsunaga Y.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 67. No. 1/4. P. 809.
2. *Waclawek W., Dabrowski R., Domagala A.* // Ibid. 1982. V. 84. No. 1/4. P. 255.
3. *Sharma N. K., Pelzl G., Demus D., Weissflog W.* // Z. phys. Chem. 1980. B. 261. No. 3. S. 579.
4. *Heuer H., Kneppe H., Schneider F.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. B. 93. No. 8. S. 923.
5. *Батраченко Л. А., Лисецкий Л. Н.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2820.
6. *Park J. W., Labes M. M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1977. V. 34. No. 6. P. 147.
7. *Sharma N. K.* // Indian J. Chem. 1987. V. 26A. No. 2. P. 102.
8. *Dabrowski R., Zytynski E.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982. V. 87. No. 1/2. P. 109.
9. *Macmillan J. H., Labes M. M.* // Ibid. 1979. V. 56. No. 1. P. 7.

10. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. С. 117–122.
11. *Czuprynski K., Dabrowski R., Baran J. et al.* // J. Phys. 1986. V. 47. P. 1577.

Поступила в редакцию
23.VII.1990

УДК 548.526.541 : 536.7

© 1991 г.

Горбов С. И.

МЕТОД МУЛЬТИДИАГРАММ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ СЕЧЕНИЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИАГРАММЫ СОСТАВ — ТЕМПЕРАТУРА ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ti — Si — Cl — H

Предложен новый метод графического анализа фазового состава осадков – метод мультидиаграмм изотермических сечений объемной диаграммы состав – температура, дающий наглядное графическое отображение всех результатов компьютерных расчетов при одновременном варьировании четырех параметров – концентрации двух веществ, температуры и давления в системе. Метод применен к расчету равновесия в системе Ti–Si–Cl–H при $x(TiCl_4)=0{,}1\div10$, $x(CSiI_4)=10^{-2}\div10$, $x(H_2)=1{,}1\div200$, $p=0{,}1\div10$ бар, $T=700\div2000$ К.

Показано, что влияние давления в основном проявляется при низких температурах, а также на положении границ двухфазных областей. Соединение $TiSi_2$ выпадает как монофаза в диапазоне 1800–2000 К независимо от давления и состава. Показано, что максимальный выход $TiSi_2$ достигается в системе с исходным составом: $TiCl_4$–$SiCl_4$–$2H_2$ независимо от температуры и давления. Построена диаграмма равновесных составов при $p=1$ бар для случая большого избытка восстановителя. Показано, что в конденсированной фазе представлены только силициды: Ti_5Si_4, TiSi, Ti_5Si_3 и $TiSi_2$, выпадающие как монофазы.

Компьютерный термодинамический анализ равновесий в многокомпонентных гетерогенных системах, основанный на минимизации энергии Гиббса системы, находит все большее распространение в исследованиях процессов осаждения интерметаллических фаз из газовой фазы [1–3]. При этом реализуется поиск глобального минимума потенциала Гиббса в многомерном пространстве концентраций и заданных параметров [4]. В данной работе предлагается теоретический метод фазового анализа осадков, учитывающий одновременное варьирование основных технологических параметров процесса осаждения с целью нахождения их оптимальных соотношений. Метод полезен в тех случаях, когда в результате расчетов получают большой объем информации о равновесных составах системы при одновременном варьировании нескольких параметров, таких как состав исходной смеси (два параметра), температура, давление. Построение при этом трех- и тем более четырехмерных фазовых диаграмм почти нереально, поэтому для визуализации расчетных материалов предлагается строить серию плоских мультидиаграмм изотермических сечений объемной диаграммы (МДИС) исходный состав – температура при заданных давлениях. Такие диаграммы позволяют наблюдать динамику смещения фазовых границ при одновременном варьировании четырех параметров: концентрации двух исходных веществ, задающих состав системы, температуры и давления в системе.

Предлагаются следующие принципы построения МДИС. Строить диаграммы небольшого формата, группируя их по заданному параметру, например давлению, и в логарифмических координатах, обеспечивающих широкий охват по концентрациям. При небольшом масштабе и ограниченном наборе данных (каждая точка на диаграмме получается в результате расчета равновесия всей системы) фазовые границы наносить всегда посередине между соседними точками. При этом не получают точного положения фазовой границы, однако соблюдение этого принципа для всех диаграмм позволяет проследить реальную динамику смещения фазовых границ по двум пара-

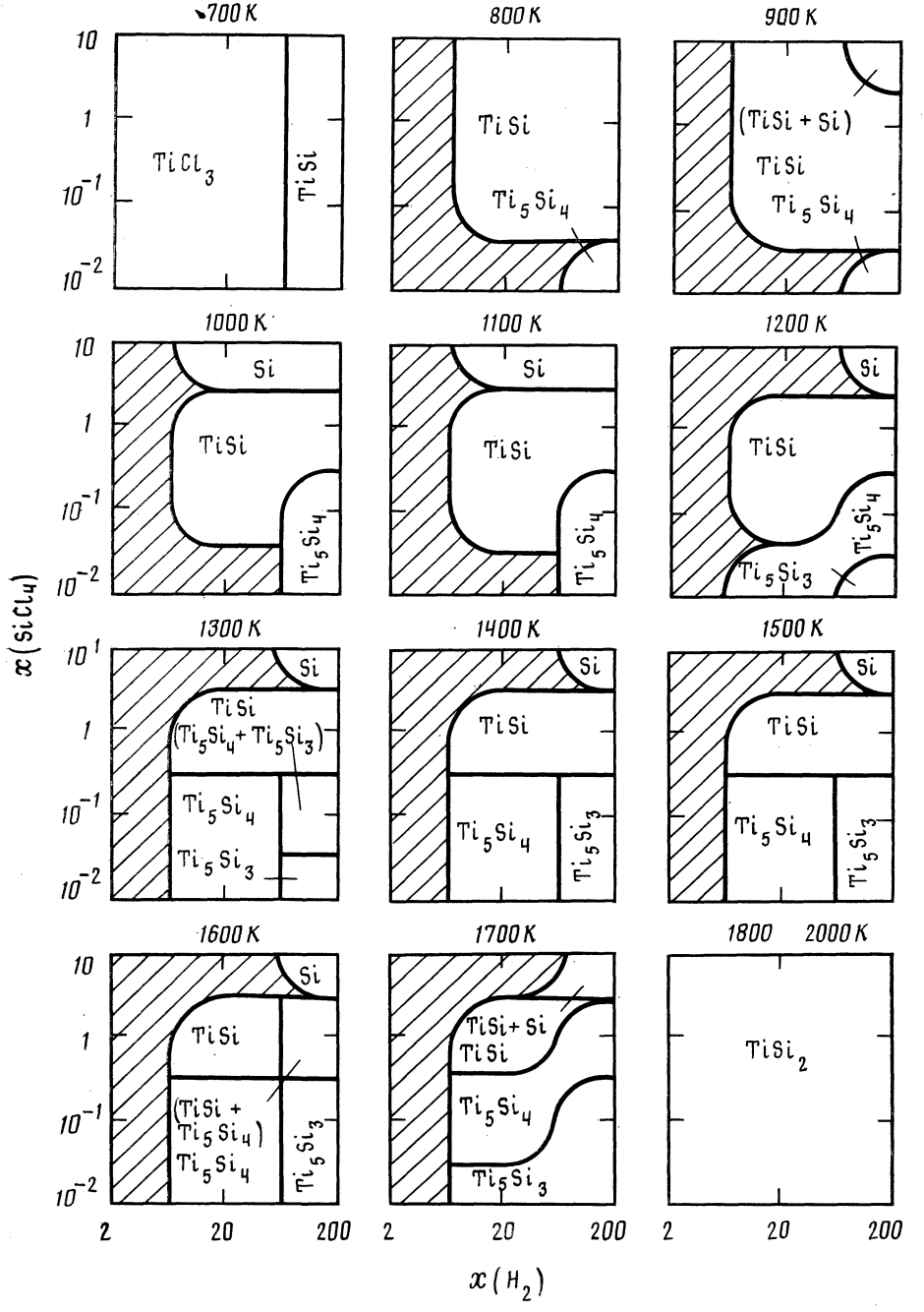


Рис. 1. МДИС объемной диаграммы $x(SiCl_4) - x(H_2) - T$ осаждения из парогазовой смеси в системе Ti — Si — Cl — H при p=0,1 бар

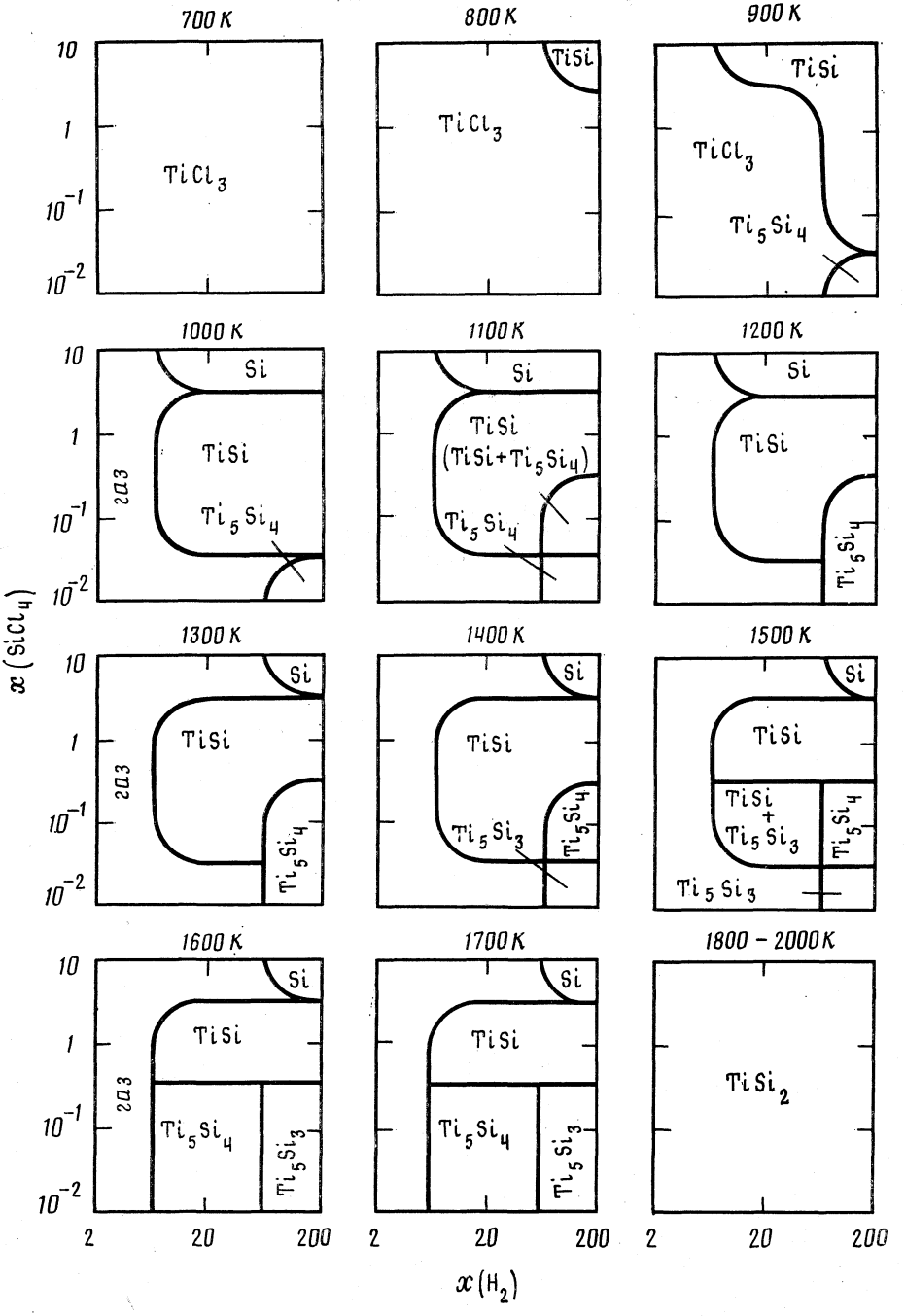


Рис. 2. МДИС объемной диаграммы $x(SiCl_4) - x(H_2) - T$ осаждения из парогазовой смеси в системе Ti – Si – Cl – H при p=1 бар

метрам, например температуре и давлению. Сравнение каждой отдельной диаграммы на МДИС при разных давлениях позволяет в сущности получить мультидиаграмму изобарических сечений при данной температуре. Таким образом, становится возможным наблюдение соответственно термической и барической динамики смещения фазовых границ. Возможно также построение мультидиаграмм в координатах $T - p$ для серии составов с выбранным шагом, причем, построив только МДИС, легко осуществить из нее построение мультидиаграммы другого типа. Предложенный метод графического анализа фазовых диаграмм осадков позволяет максимально использовать всю полученную с компьютера информацию и в принципе может быть алгоритмизирован на ЭВМ.

Изложенный метод применен нами к анализу процессов осаждения силицидов титана из парогазовой среды (ПГС). Были выполнены компьютерные расчеты равновесий в системе Ti–Si–Cl–H при T=700÷2000 К и p=0,1; 1,0 и 10 бар в широком диапазоне варьирования исходных составов системы. Расчеты выполнялись на ЭВМ IBM PC по специальной программе, основанной на алгоритме [4]. Состав системы задавался по схеме: $TiCl_4 - xSiCl_4 - xH_2$, где x – число молей компонентов. В расчетах учитывались 33 химических соединения, образующихся в данной системе: **H, H_2, Cl, Cl_2, HCl, Si, Si_2, Si_3, SiH, SiH_2, SiH_3, SiH_4, SiCl, $SiCl_2$, $SiCl_3$, $SiCl_4$,** SiHCl, Ti, Ti_2, TiCl, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$ (в газовой фазе) и Si, Ti, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, TiSi, $TiSi_2$, Ti_5Si_3, Ti_3Si, Ti_5Si_4 (в конденсированной). Характеристики указанных пяти силицидов титана брались из справочника [5]. Термодинамические функции и термохимические величины взяты из [6, 7]. Энтальпии образования двух силицидов титана были оценены следующим образом: для Ti_5Si_4 – с помощью нелинейной интерполяции по диаграмме $\Delta_{mix}H°$ системы Ti – Si; для Ti_3Si – принята величина, составляющая 70% от $\Delta_f H°_{298}$ ($TiSi_2$). Ниже приведены принятые для расчетов значения $\Delta_f H°_{298}$

Соединение	TiSi	Ti_5Si_3	Ti_5Si_4	TiSi	$TiSi_2$
$-\Delta_f H°_{298}$, кДж/г-ат	30	72,5	68,5	66	45

Термодинамические функции TiSi, $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 принимались по [7], для Ti_3Si и Ti_5Si_4 – рассчитывались по аддитивной схеме, которая для указанных выше силицидов оказалась вполне удовлетворительной.

Атомный баланс системы нормировался на 1 кг системы (брутто):

$$M_{Ti}A_{Ti}+M_{Cl}A_{Cl}+M_{Si}A_{Si}+M_{H}A_{H}=10^3,$$

где M – атомная масса элемента, г; A – число г-ат элемента в системе. Поэтому содержание компонента (масс.%) может быть вычислено по формуле

$$c=Mx/10,$$

где M – молекулярная масса компонента, например $TiSi_2$, г, а x – число молей компонента в 1 кг системы в равновесии. Результаты расчетов для системы Ti – Si – Cl – H в виде МДИС для трех значений давления приведены на рис. 1–3. Заштрихованной областью показана газовая фаза. Видны двухфазные области, например $Ti_5Si_4+Ti_5Si_3$, $TiSi+Ti_5Si_4$, TiSi+Si. Области чистого кремния возникают при избытке $SiCl_4$ и восстановителя. Область чистой фазы $TiSi_2$ независимо от давления существует в интервале 1800–2000 К. Влияние давления в основном проявляется при низких температурах, а также на границах двухфазных областей.

Сравнение данных расчетов с расчетами [8], выполненными при одной температуре (850 К), затруднено, так как в [8] построены изотермические диаграммы при более низких парциальных давлениях $TiCl_4$ и SiH_4 (10^{-2}–10^{-5}), что достигалось введением инертного газа – аргона, обеспечивающего общее давление в 1 атм, кроме того в расчетах [8] учитывались только три силицида: TiSi, Ti_5Si_3 и $TiSi_2$. Качественное сравнение показывает, что в [8], так же как и в настоящих расчетах, вблизи 850 К выпадают Si, TiSi, Ti_5Si_3, кроме того у нас еще и Ti_5Si_4. Фаза Ti_5Si_3 у нас появляется при более высоких температурах (1700 К). Значительную область при низких температурах у нас занимает нелетучая фаза $TiCl_3$, а в [8] – $TiSi_2$, по-видимому, потому что в расчеты [8] фаза $TiCl_3$ не включена. Выход $TiSi_2$ почти не зависит от температуры и резко возрастает с увеличением концентрации $SiCl_4$ в исходной смеси, при этом избыток восстановителя снижает выход продукта. Максимальный выход $TiSi_2$ (1,4 моль/кг системы) получаем при 1800–2000 К и мольном отношении исходных веществ ~1 : 2 : 1 ($SiCl_4 : H_2 : TiCl_4$).

На рис. 4 дана полная диаграмма равновесных составов системы при p=1 бар для мольного соотношения: $TiCl_4 : SiCl_4 : H_2$=1 : 0,01 : 200, соответствующего большо-

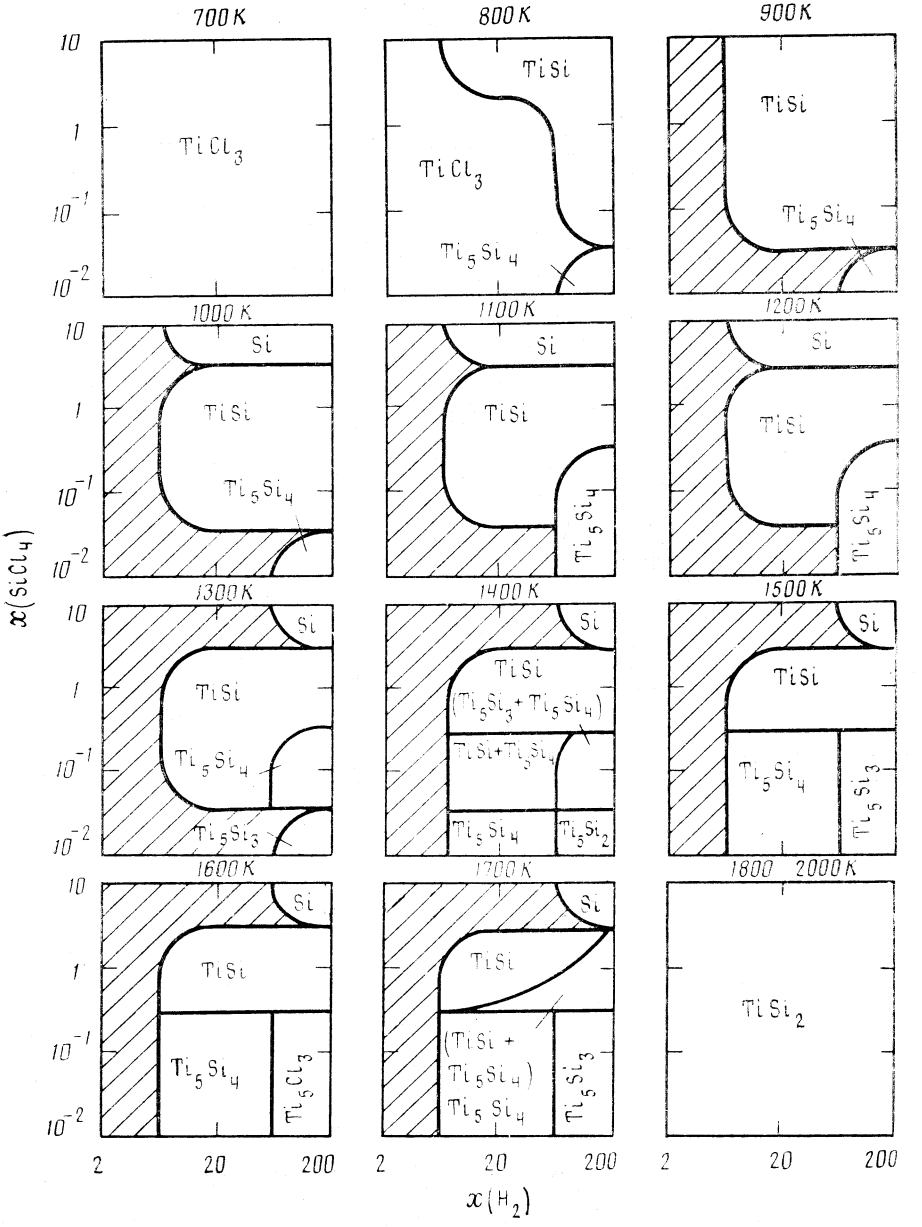


Рис. 3. МДИС объемной диаграммы $x(SiCl_4) - x(H_2) - T$ осаждения из парогазовой смеси в системе Ti — Si — Cl — H при p=0,1 бар

му избытку восстановителя. Тремя жирными линиями показаны фазы: Ti_5Si_4, Ti_5Si_3 и $TiSi_2$. В газовой фазе во всем диапазоне температур доминируют H_2, HCl и $TiCl_3$; при низких температурах – также $TiCl_4$ и $SiCl_4$, а при высоких – $TiCl_2$, H, TiCl и Cl. Появления элементарного титана в конденсированной фазе не наблюдается. Ряд молекул (SiHCl, SiH_2, SiH_4, SiH_3, SiH и $SiCl_4$) диссоциируют выше 1700 К; титан присутствует при высоких температурах только в газовой фазе. Фаза Ti_3Si не выпадает как нестабильная.

Причина выпадения фазы $TiSi_2$ только с 1800 К анализировалась с помощью дополнительных расчетов. Осаждения $TiSi_2$ при 1000° С удалось достичь лишь при

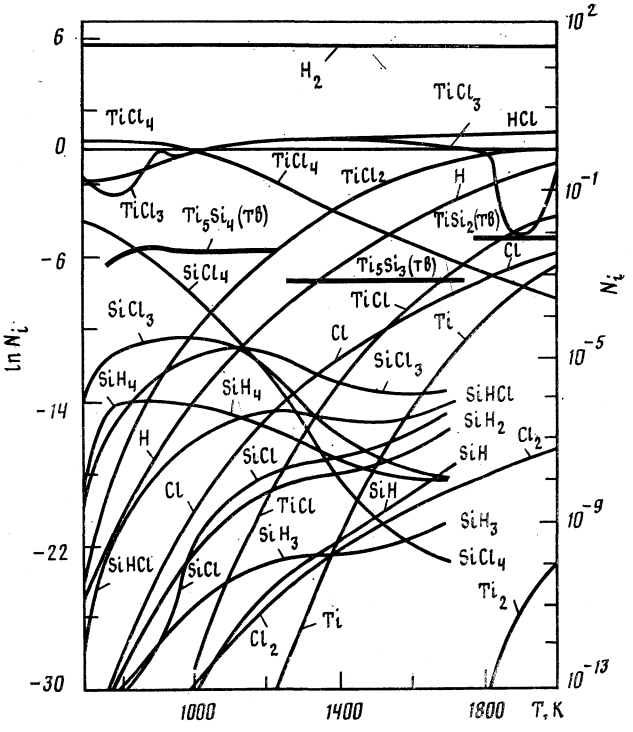


Рис. 4. Равновесный состав системы Ti – Si – Cl – H при p=1 бар и мольном отношении исходных веществ $TiCl_4 : SiCl_4 : H_2$=1 : 0,01 : 200; жирными линиями показаны конденсированные фазы

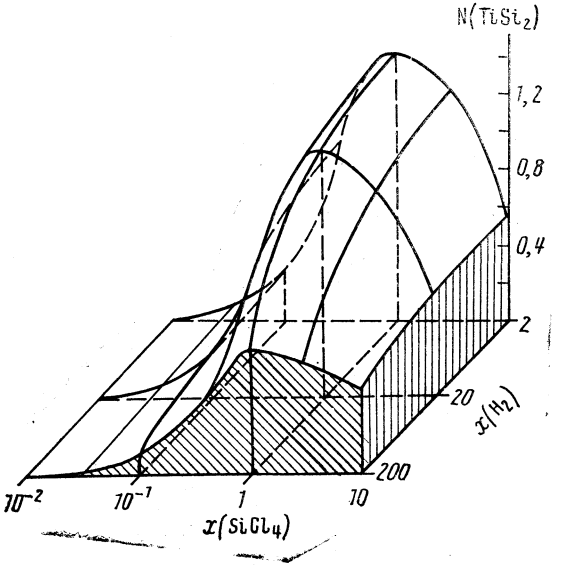


Рис. 5. Выход фазы $TiSi_2$ (N – число молей на 1 кг системы) при T=1800÷2000 К и p=0,1÷10 бар при осаждении из парогазовой смеси в системе Ti – Si – Cl – H

условии исключения из расчетов двух фаз: $TiSi_3$ и Ti_5Si_4 и изменении энтальпии образования $TiSi_2$ на большую по модулю величину. Сравнение полученных результатов показывает, что как раз исключенные фазы Ti_3Si и Ti_5Si_4 «забивают» в расчетах фазу $TiSi_2$. Этим, очевидно, и объясняется отсутствие $TiSi_2$ в осадках при $T \leqslant 1800$ К на всех других диаграммах и присутствие ее в расчетах [8], поскольку фаза Ti_5Si_4 является высокотемпературной, ее перитектическая реакция протекает при 1920 К.

На рис. 5 показан выход «целевой» фазы $TiSi_2$ при $T = 1800 \div 2000$ К в зависимости от состава системы. Отметим, что колебания давления в пределах 0,1–10 бар не оказывают существенного влияния на эту диаграмму. Видно, что в пределах $x(SiCl_4) = 10^{-1} \div 10$ основную роль играет содержание восстановителя, причем при уменьшении $x(H_2)$ выход $TiSi_2$ заметно возрастает.

Список литературы

1. *Байбуз В. Ф., Зицерман В. Ю., Горбов С. И., Петрусевич И. В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 4. С. 679.
2. *Горбов С. И., Огурцов С. В., Петрусевич И. В. и др.* // Высокочистые вещества. 1988. № 3. С. 54.
3. *Горбов С. И., Григорьева М. А., Огурцов С. В., Петрусевич И. В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 6. С. 1011.
4. *Байбуз В. Ф., Зицерман В. Ю., Горбов С. И. и др.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1986. № 2. С. 44.
5. Binary Alloy Phase Diagram/Ed. by Th. B. Massalski N. Y., 1987. V. 2.
6. *Гурвич Л. В., Юнгман В. С., Медведев В. А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II. IV. М.: Наука, 1979, 1982.
7. Банк данных ИВТАНТЕРМО. 1985.
8. *Million-Brodas J. P., Vahlas C., Bernard C. et al.* // Vide Couches Minces. 1987. V. 42. № 236. P. 191.

Московский медицинский стоматологический институт им. Н. А. Семашко

Поступила в редакцию 24.VII.1990

УДК 541.11

© 1991 г.

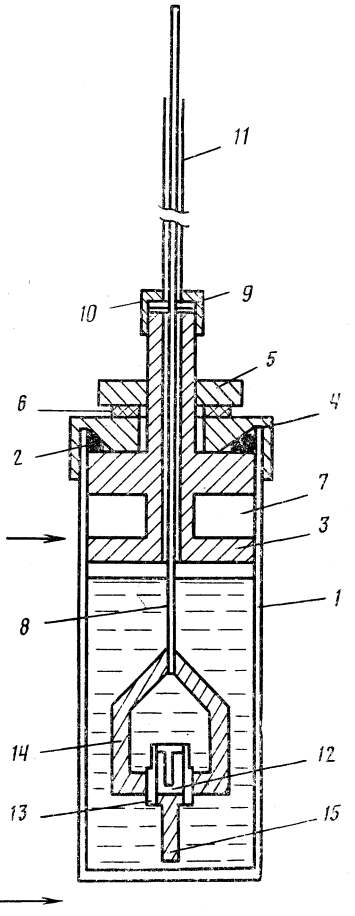
Пивоваров М. М.

РЕАКЦИОННЫЙ СОСУД ДЛЯ КАЛОРИМЕТРОВ РАСТВОРЕНИЯ

Разработана конструкция реакционного сосуда для исследования энтальпий растворения твердых образцов в агрессивных кислотных растворителях (в том числе и в концентрированной плавиковой кислоте), не содержащая деталей и покрытий из драгоценных металлов. Сосуды данной конструкции использованы в калориметрах типа Кальве с ячейками объемом от 12 до 100 мл для исследования энтальпий растворения различных объектов оксидной природы.

Метод калориметрии растворения часто оказывается достаточно эффективным для исследования термодинамических свойств твердых тел, особенно находящихся в неравновесном при данной температуре состоянии (пример – стеклообразные объекты). Однако его применение сдерживается в определенной степени довольно жесткими требованиями, предъявляемыми к реакционным сосудам калориметров. Это касается, во-первых, их конструкции: относительно малый объем ячеек наиболее часто используемых в настоящий момент калориметров типа Кальве диктует требование компактности и простоты конструкции сосудов. Во-вторых, высокие требования предъявляются к химической стойкости используемых материалов, поскольку многие твердые образцы, особенно силикатной и вообще оксидной природы, требуют применения для их полного и быстрого растворения весьма агрессивных растворителей, например концентрированных неорганических кислот и их смесей, в том чис-

ле и на основе концентрированной фтористоводородной кислоты (что исключает применение традиционных стеклянных ампул для образца).



В какой-то степени обе эти проблемы нам удалось решить, создав семейство унифицированных по конструкции сосудов для калориметрии растворения (в том числе и в плавиковой кислоте) для трех калориметров типа Кальве: двух самодельных с ячейками 100 [1] и 12 мл [2] и КДУ-1. Конструкции сосудов практически целиком выполнены из полимерных материалов и в достаточной степени технологичны. При этом мы стремились, во-первых, предотвратить прямой контакт эластичных уплотнений крышки сосуда и штока с агрессивными растворителями и их парами и, во-вторых, вынести уплотнение штока из активной зоны ячейки для снижения вклада в измеряемый тепловой эффект теплоты процессов инициирования реакции и перемешивания. На рисунке приведен в качестве примера один из этих сосудов.

Тонкостенный стакан сосуда *1* изготовлен из фторопласта или полипропилена. Его уплотнение достигается сдавливанием кольцевой резиновой прокладки *2* между пробкой *3* (эбонит либо конструкция из фторопласта и нержавеющей стали) и крышкой *4* (алюминий) с помощью алюминиевой гайки *5* и фторопластовой антифрикционной шайбы *6*. Наличие охранительной полости *7* в пробке *3* предотвращает возможность просачивания растворителя к прокладке *2* и одновременно уменьшает паразитный тепловой поток из зоны реакции через верх сосуда мимо термобатарей. Герметизация штока *8* (поливинилхлоридный пруток либо эбонит) осуществляется уплотнением *9* (пакет шайб из полиэтилена и силиконовой резины на силиконовой смазке), поджимаемым накидной гайкой *10* направляющей *11* штока *8*. Стрелки указывают границы активной зоны ячейки калориметра, в которой расположены батареи термопар.

Поскольку работа с растворителями на основе плавиковой кислоты исключает возможность применения стеклянных ампул, образец *12* (10–100 мг порошка) помещается в контейнер *13* (фторопласт) одного из нескольких применяемых нами типов. Этот контейнер ввинчивается в мешалку *14*, вертикальные элементы которой представляют собой плоские лопасти, установленные под углом 45° к потоку. При опускании штока *8* поршень *15* упирается в дно сосуда и вскрывает герметичный контейнер *13*, одновременно выталкивая образец *12* в объем растворителя. Перемешивание периодическое осуществляется вручную либо механически путем вращения штока *8* за верхний конец. Незначительное изменение конструкции (шток *8* заменяется на укороченный, а его направляющая *11* – на полиэтиленовый сильфон) позволяет использовать этот же сосуд в калориметре с вращающимся ядром (например, КДУ-1).

То, что стаканы сосудов *1* не имеют резьбы, которая плохо защищается от агрессивных растворителей и их паров (на металлических деталях) и быстро изнашивается (на, например, фторопластовых), не только упрощает технологию их изготовления, но и обеспечивает многоразовое (до многих сотен раз) их использование без повреждений. Вынесение уплотнения штока *8* за пределы активной зоны калориметра позволило снизить полный тепловой эффект инициирования реакции и перемешивания до 0,06–0,3 Дж на опыт при его воспроизводимости ±30%.

С помощью приведенного на рисунке сосуда, а также других сосудов сходной конструкции, на самодельном калориметре [1], а также калориметре КДУ-1 получено хорошее соответствие эталонным данным при растворении TRIS в 0,1 н. растворе HCl (0,243+0,003 кДж/моль), а также совпадение с точностью до точности нашего эксперимента (±1%) значений энтальпий растворения натриевосиликатных стекол в 39%-ной плавиковой кислоте с данными работы [3]. (Все измерения велись при

298 К.) С помощью того же оборудования нами успешно определялись энтальпии образования различных боратных стекол и кристаллов, некоторых алюмосиликатов, а также оксидных высокотемпературных сверхпроводников. Это служит дополнительным подтверждением работоспособности описываемых устройств.

Список литературы

1. *Пивоваров М. М., Стародубцев А. М.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3393.
2. *Белоусов В. П., Пивоваров М. М., Стародубцев А. М.* // Вестн. Лен. гос. ун-та. Сер. физ.-хим. 1977. Т. 22. Вып. 4. С. 145.
3. *Hummel C., Schwiete H. E.* // Glastechn. Ber. 1959. B. 32. N 8. S. 327–335.

Академия наук СССР
Институт химии силикатов
Ленинград

Поступила в редакцию
3.VIII.1990

УДК 541.183

© 1991 г.

Макаревич Н. А.

ИЗОТЕРМА И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

В рамках вывода изотермы Арановича для пористых адсорбентов получена терхпараметрическая изотерма с граничными условиями: $i=0$ и $i=n$ (i – число адсорбционных слоев, n – его максимальное значение. Найдено выражение для «чистой» дифференциальной теплоты адсорбции как функции относительного давления адсорбтива.

При выводе новой трехпараметрической изотермы полимолекулярной адсорбции для случая ограниченного адсорбционного пространства [1] автором в качестве граничных условий адсорбции были выбраны $i=1$ и $i=n$, где i – число адсорбционных слоев, а n – его максимальное значение. Величина адсорбции согласно [2] была представлена в виде:

$$a = \frac{a_m C x}{1+Cx} \sum_{i=1}^{n} \omega^{i-1}, \qquad (1)$$

где a – величина адсорбции, a_m – емкость монослоя, $x=p/p_s$ – относительное давление адсорбата, C – константа адсорбционного равновесия (при малых заполнениях поверхности – константа Генри), ω – зависит от x и характеризует избыточную концентрацию в i-м по сравнению с $(i-1)$-м слоем. При $|\omega|<1$ и $n=\infty$ (бесконечная геометрическая прогрессия)

$$a=a_m Cx/(1+Cx)(1-\omega). \qquad (2)$$

Для конечного значения n трехпараметрическая изотерма адсорбции может быть записана в виде:

$$a=a_m Cx\{1-[1-(1-x)^{1/2}]^n\}/(1+Cx)(1-x)^{1/2}. \qquad (3)$$

Изотерма (3) переходит в ленгмюровскую при $n=1$.

Теоретические расчеты показывают, что параметр n, который для реальных адсорбентов можно рассматривать как подгоночный, принимает и дробные значения в интервале $1>n>0$. Для рассматриваемого в работе [1] случая $Cp/p_s \gg 1$ изотерма (3) применима лишь для заполнений в заштрихованной на рис. 1 области относительных давлений, ограниченной кривой $\theta=f(p/p_s)$. При $Cp/p_s \gg 1$ в области высо-

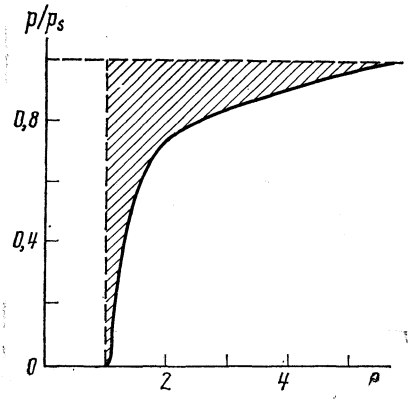


Рис. 1. Зависимость максимально возможного заполнения поверхности (θ) от величины относительного давления (p/p_s) адсорбата в соответствии с изотермой (3)

кого относительного давления адсорбата в поровом пространстве адсорбента возможно образование не более пяти монослоев.

Изотерму (3) следовало бы привести к более удобному виду, заменив при ее выводе суммирование по поверхности адсорбента и по объему адсорбата от $i=1$ до $i=\infty$ на суммирование по i от 0 до ∞, подобно тому, как это сделал Делайес [4] в рамках теории БЭТ [3] при выводе трехпараметрического уравнения, полностью учтя всю поверхность адсорбента и весь адсорбционный объем, включая первый монослой. Такое допущение не противоречит корректному выводу изотермы Арановича для полубесконечного раствора с плоской границей [2].

Перепишем выражение (1) в виде

$$a=\frac{a_m C x}{(1+Cx)}\sum_{i=0}^{n}\omega^i. \qquad (4)$$

При $n=\infty$ и $|\omega|<1$ вновь приходим к выражению (2). Сравнивая (2) с изотермой для полубесконечного раствора [2], имеем

$$\omega=1-(1-x)^{1/2}. \qquad (5)$$

Из (4) и (5) для суммы геометрической прогрессии с конечным значением n получим

$$a=a_m C x\{1-[1-(1-x)^{1/2}]^{n+1}\}/(1+Cx)\,(1-x)^{1/2}. \qquad (6)$$

Изотерма (6) в отличие от (3) переходит в монослойную при $n=0$ и имеет физический смысл изотермы Ленгмюра. И здесь n для реальной адсорбции выполняет роль регулируемого параметра, принимающего целочисленные и дробные значения, включая нуль.

Изотермы (3) и (6) по алгоритму [5] полезно выразить через дифференциальные теплоты адсорбции. На основе изотермы (3) для пористых адсорбентов имеем

$$q=q_0[1+(x+Cx^2)/2(1-x)-\Phi]^{-1}, \qquad (7)$$

где

$$\Phi=\frac{n(x+Cx^2)[1-(1-x)^{1/2}]^{n-1}}{2\{1-[1-(1-x)^{1/2}]^n\}(1-x)^{1/2}},$$

q_0 и q — соответственно начальная и текущая «чистые» дифференциальные теплоты адсорбции; из изотермы (6) –

$$q=q_0(1+(x+Cx^2)/2(1-x)-\varphi)^{-1}, \qquad (8)$$

где

$$\varphi=\frac{(n+1)(x+Cx^2)[1-(1-x)^{1/2}]^n}{2\{1-[1-(1-x)^{1/2}]^{n+1}\}(1-x)^{1/2}}.$$

В ленгмюровские зависимости с $q=q_0$ выражение (7) переходит при $n=1$, а (8) – при $n=0$. Выражения дифференциальных теплот адсорбции как функции относитель-

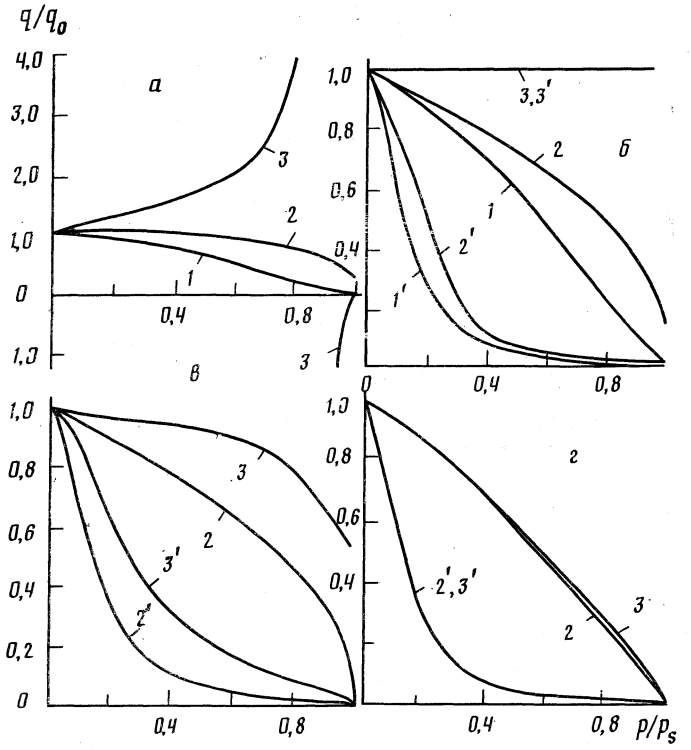


Рис. 2. Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции (q/q_0) от относительного давления адсорбата (p/p_s) для различных значений C (1–3 – 1, $1'$–$3'$ – 100) и n ($а$ – 0,4; $б$ – 1; $в$ – 1,2; $г$ – 5). Кривые *1*, *2* и *3* – расчет соответственно по уравнениям [5], (8) и (7)

ного давления для пористых адсорбентов отличаются от ранее предложенного нами уравнения для простой формы изотермы адсорбции [5] на величины Ф и φ.

Проиллюстрируем зависимости $q=f(p/p_s)$ с некоторыми значениями n при малых и больших величинах C (рис. 2). Если функция $q=f(p/p_s)$ во всей области относительных давлений по уравнению (8) при $n=0{,}4$ (как и для любых $0<n<1$) непрерывна (рис. 2, *а*, кривая *2*), то в соответствии с уравнением (7) она, непрерывно возрастая, при некоторых значениях n терпит разрыв, меняя знак на противоположный (рис. 2, *а*, кривая *3*). Для сравнения на рис. 2, *а* (кривая *1*) приведена относительная дифференциальная теплота адсорбции, рассчитанная по уравнению для полубесконечного адсорбционного пространства [5]. Как и следовало ожидать, по уравнению (7) при $n=1$ (рис. 2, *б*, кривые *3*, *3'* получим $q=q_0$. Характерно, что с ростом n наблюдается сближение зависимостей $q=f(x)$, полученных по уравнению (7) и (8), и при $n\approx5$ они практически неразличимы. Отметим, что подгоночному параметру n можно поставить в соответствие $\theta=a/a_m$, т. е. число монослоев в адсорбционном пространстве только при высоких относительных давлениях.

В принципе рассмотренные изотермы адсорбции (3) и (6) на пористых адсорбентах и соответствующие им выражения для дифференциальных теплот как функций относительного давления (7) и (8) не противоречат друг другу. Однако для реальной адсорбции, в особенности при обработке результатов адсорбционно-калориметрического эксперимента, предпочтительнее использование выражений (6) и (8).

Список литературы

1. *Аранович Г. Л.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2529.
2. *Аранович Г. Л.* // Там же. 1988. Т. 62. № 11. С. 3000.
3. *Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. No. 1. P. 309.

4. *Dellyes R.* // J. Chim. Phys. 1963. V. 60. No. 3. P. 1008.
5. *Макаревич Н. А., Комаров В. С.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 2. С. 582.

Академия наук БССР
Институт общей и неорганической химии
Минск

Поступила в редакцию
20.III.1990

УДК 541.183.12

© 1991 г.

Иванов В. А., Горшков В. И., Стаина И. В., Вакуленко В. А., Тарасов В. Н.

ИОННЫЙ ОБМЕН НА ФЕНОЛЬНЫХ ИОНИТАХ
II. СОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ МАКРОПОРИСТЫХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ИОНИТОВ

Изучена зависимость сорбционной емкости фенолформальдегидных катионитов ФФС 1,4/0,7 и ФФС 1,6/0,8 от pH и состава раствора. Установлено, что ионообменная сорбция ионов щелочных металлов происходит при pH>9; сорбционная емкость резко возрастает при увеличении концентрации щелочи до 0,1 М и более плавно возрастает при более высоких концентрациях электролита. Показано, что значительный вклад в возрастание сорбционных характеристик при повышении концентрации электролита вносит увеличение концентрации раствора в макропорах гранул.

В работе [1] изучены ионообменные свойства специально синтезированной фенолформальдегидной смолы (ФФС) и показана высокая селективность к ионам цезия и рубидия, бóльшая, чем для всех известных органических ионитов. Высокая селективность фенольных групп сульфофенольного катионита КУ-1 к ионам цезия и рубидия продемонстрирована также в работах [2, 3], в которых изучался обмен из щелочных растворов. Однако полученная в работе [1] ФФС обладала невысокой химической устойчивостью в щелочных растворах. Это затрудняло ее использование в качестве ионообменника. В последние годы разработана технология получения гелевых и макропористых химически и механически достаточно стойких ФФС с гранулами сферической формы, которые могут использоваться в качестве ионитов. В настоящей работе представлены результаты изучения сорбционных свойств образцов макропористых ФФС 1,4/0,7 и ФФС 1,6/0,8 (первое число в названии означает мольное соотношение формальдегида и фенола в реакционной смеси при синтезе, а второе – насыпную массу в г на 1 мл воздушно-сухого образца).

Экспериментальная часть. Образцы ФФС тщательно отмывали от примесей многократной обработкой смесью изопропанола и октана и затем поочередно 0,5 М растворами соляной кислоты и гидроксида калия.

Зависимости сорбционной емкости ФФС от pH растворов изучали методом потенциометрического титрования. Для этого равные навески по 0,5 г воздушно-сухой смолы ФФС 1,4/0,7 в H^+-форме в колбах заливали 0,1 М растворами KOH и KCl в разных пропорциях с суммарным объемом 50 мл. Колбы встряхивали и периодически в них измеряли pH жидкой фазы. Через 25 суток титрованием установили точные концентрации KOH в растворах. Каждую порцию смолы переносили в колонку с пористым фильтром, жидкую фазу отделяли водоструйным насосом, сорбированные ионы K^+ вытесняли из ФФС раствором 0,5 М HCl и анализировали. Результаты приведены на рис. 1 в виде кривых потенциометрического титрования, а также зависимостей сорбционной емкости q_m в расчете на 1 г воздушно-сухой смолы от pH и концентрации гидроксида в растворе.

Кроме того, изучали сорбционные емкости ФФС в более концентрированных растворах KOH и KCl. Через две порции ФФС 1,4/0,7 и ФФС 1,6/0,8 в H^+-формах с объемами суспензий 20,2 и 23,1 мл соответственно пропускали избытки растворов заданных составов.

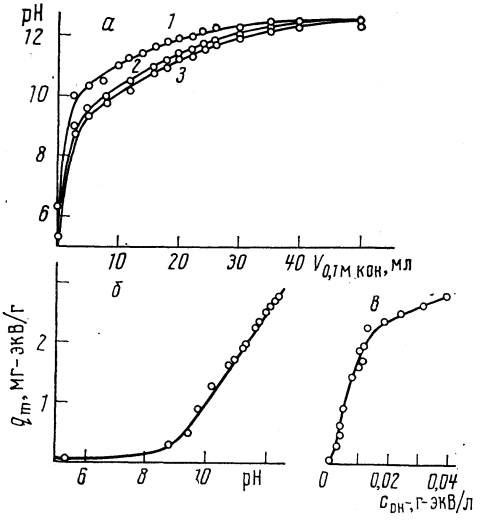


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования (*а*) после 6 (*1*), 12 (*2*) и 25 (*3*) суток контакта фаз и зависимости сорбционной емкости ионита ФФС 1,4/0,7 от pH (*б*) и концентрации щелочи (*в*) в растворе

Далее суспензии ионитов выгружали в мерные цилиндры и интенсивно перемешивали 0,5–2 суток (было установлено, что при концентрации раствора не менее 0,05 г-экв/л время достижения равновесия не превышают нескольких часов). После установления равновесия определяли объемы отстоявшихся суспензий, разделяли и анализировали составы фаз, как указано выше. Для каждого образца определяли количества вытесненных ионов K^+.

Полученные таким образом сорбционные характеристики могут быть несколько завышены вследствие неполноты отделения раствора от ионита. Для внесения поправки были использованы соответствующие результаты, полученные в работе [4] в опытах, аналогичных описанным, с поверхностно-сульфированными гелевыми стиролдивинилбензольными гранулами сферической формы (0,3–0,5 мм). Образец такого сорбента характеризовался очень низким значением обменной емкости ($\sim 10^{-3}$ мг-экв/л суспензии) и практически полным отсутствием сверхэквивалентной сорбции электролита. Полученная в [4] в опытах с 2,5 и 5,0 М растворами NaCl величина «задержки» раствора составила 0,0275 мл на 1 мл суспензии ионита.

При определении сорбционных характеристик ФФС из экспериментальных количеств «вымытых» ионов K^+ вычитали соответствующую поправку на неполноту отделения раствора, учитывающую концентрацию равновесного раствора и равновесный объем суспензии ФФС. Поправки во всех случаях были значительно меньше искомых величин (не более 2,5% в случае щелочных растворов и не более 7% в случае кислых растворов).

Проводили три серии экспериментов с растворами: 1) KOH различной концентрации; 2) смесей 0,1 М KOH и KCl различной концентрации; 3) смесей 0,001 М HCl и KCl различной концентрации.

После завершения серий экспериментов оба использованных образца переводили в H^+-форму, промывали водой, высушивали до постоянной массы на воздухе при 18–20° С и взвешивали (5,06 и 5,41 г соответственно).

Результаты экспериментов приведены на рис. 2 в виде зависимостей удельных сорбционных емкостей в расчете на 1 г (q_m) и 1 мл суспензии ионита (q_w), а также удельного объема суспензии ионита (w).

Обсуждение результатов. Результаты титрования ФФС 1,4/0,7 показывают, что ее обменные группы ионизируются при pH$\geqslant$9, т. е. ионообменные свойства определяются только фенольными группами, а группы с более низкими значениями pK, в частности карбоксильные, отсутствуют. В то же время обменные группы существенно неоднородны по величинам pK, так как нейтрализация происходит в достаточно широком интервале pH и не заканчивается при pH 12. При увеличении pH раствора выше 9 и концентрации щелочи до 0,04 г-экв/л наблюдается резкое возрастание q_m. Результаты, приведенные на рис. 2, показывают, что сорбционная емкость ФФС продолжает возрастать и при более высоких концентрациях гидроксида: относительно резкий рост до концентрации 0,05–0,1 М и затем более плавное возрастание, причем при концентрации KOH выше 0,3 М – практически линейное.

По-видимому, ионизация всех обменных групп ФФС имеет место при концент-

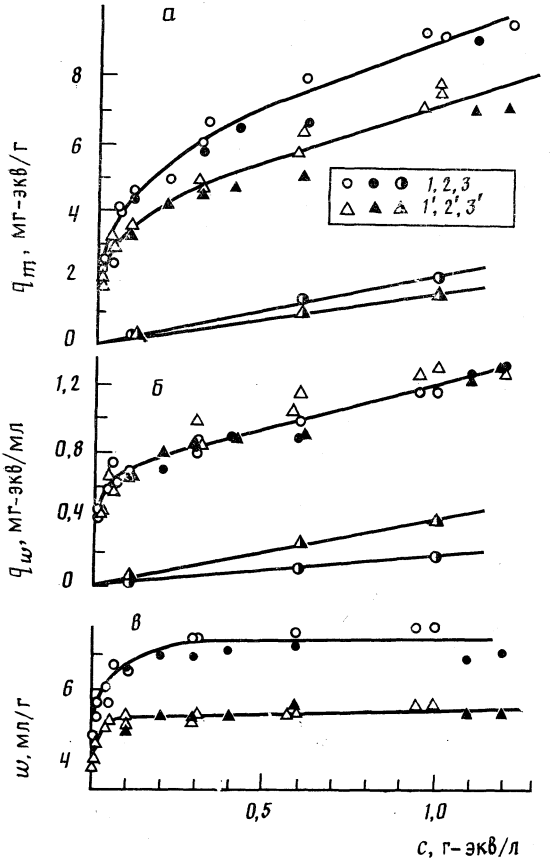


Рис. 2. Зависимости удельных массовой (*а*) и объемной (*б*) сорбционных емкостей и удельного объема (*в*) ФФС 1,4/0,7 (*1–3*) и ФФС 1,6/0,8 (*1′–3′*) от суммарной концентрации КОН и KCl в растворе; растворы: *1, 1′* – КОН; *2, 2′* – KCl+0,1 М КОН; *3, 3′* – KCl+0,001 М HCl

рации равновесного раствора гидроксида 0,1 М, о чем свидетельствует характер изменения удельного объема суспензии w: резкое возрастание при увеличении концентрации КОН до 0,1 М, и далее практическое постоянство. Такое поведение объясняется тем, что основной вклад в «растягивание» матрицы ионита вносят силы электростатического отталкивания ионизованных обменных групп.

Рост сорбционной емкости при увеличении концентрации щелочи выше 0,1 М является, по-видимому, следствием сверхэквивалентной сорбции электролита и обусловлен ростом концентрации раствора в макропорах и доннановским распределением. Преобладающую роль играет, вероятно, первый фактор. На это указывает линейный характер зависимостей q_m и q_w в области концентраций гидроксида выше 0,3 г-экв/л, так как объем суспензии, а следовательно, и макропор в данной области не изменяется.

Правомерность этих предположений подтверждалась сериями опытов со смешанными растворами. Величины q_m и q_w практически не отличаются для растворов КОН и смесей 0,1 М КОН и хлорида калия, с одинаковыми суммарными концентрациями ионов калия. Это возможно, если все обменные группы ионизированы при концентрации КОН, равной 0,1 М, и дальнейшее увеличение концентрации приводит только к росту сверхэквивалентной сорбции.

В опытах с растворами, содержащими KCl и 0,001 М HCl, также наблюдается сорбция электролита, причем значения q_m и q_w линейно возрастают с ростом концентрации KCl, оставаясь в 4–5 раз меньше, чем при сорбции из щелочных растворов. При контакте фенольных катионитов с кислыми растворами (pH~3) практи-

чески все обменные группы находятся в H^+-форме и не диссоциированы, полимерная часть ФФС существенно гидрофобна. Поэтому ионный обмен и поглощение электролита по доннановскому механизму практически отсутствуют, а весь сорбированный электролит находится в макропорах. Линейный характер зависимости q_m и q_w от концентрации KCl связан с тем, что объем макропор ионита в H^+-форме практически не должен изменяться при увеличении концентрации KCl в растворе.

Таким образом, последняя серия экспериментов подтвердила предполагаемую причину высокой сверхэквивалентной сорбции электролита на макропористых ФФС, связанную с «задержкой» раствора в макропорах. Однако использовать полученные результаты для точного расчета вклада этого фактора в сорбционную емкость ФФС в щелочных растворах вряд ли возможно, так как при переходе к щелочным растворам изменения объемов гелевой части зерен и макропор при набухании могут быть непропорциональными. Можно лишь отметить, что для макропористых ФФС характерен высокий вклад сверхэквивалентной сорбции электролита, составляющий 20–50% от общей сорбционной емкости в интервале концентраций поглощаемого иона 0,3–1 г-экв/л.

Образец ФФС 1,4/0,7, слабее сшитый по сравнению с ФФС 1,6/0,8, проявляет более высокую набухаемость. Несколько более высокими оказались и значения q_m. В то же время удельные емкости в расчете на 1 мл набухших суспензий (q_w) для обоих образцов близки во всем исследованном интервале концентраций раствора.

Список литературы

1. *Горшков В. И., Свердлов И. Ш.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 10. С. 2724.
2. *Горшков В. И., Иванова М. В., Иванов В. А.* // Там же. 1977. Т. 57. № 8. С. 2084.
3. *Иванов В. А., Горшков В. И.* // Там же. 1979. Т. 53. № 10. С. 2630.
4. *Тимофеевская В. Д.* Влияние температуры на ионообменные свойства карбоксильных ионитов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1990.

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

Нижне-Тагильский филиал НПО «Пластмассы»

Поступила в редакцию
19.VII.1990

УДК 541.11

© 1991 г.

Тифлова Л. А., Монаенкова А. С., Горюшкин В. Ф.

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА ЛЮТЕЦИЯ В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В герметичном качающемся калориметре при 298,15 К измерены энтальпии реакции металлического лютеция с 2,19 н. HCl и энтальпии растворения хлорида лютеция в 2,19 н. HCl и воде. По полученным данным рассчитаны энтальпии образования иона лютеция и трихлорида лютеция.

В литературе практически отсутствуют надежные данные для расчета энтальпий образования иона и трихлорида лютеция. Величина энтальпии образования $LuCl_3$ была определена в работах [1, 2] методом калориметрии растворения; в [1] использовались вещества недостаточной степени чистоты, а в [2] образцы веществ не были количественно охарактеризованы. В настоящей работе проведено новое определение указанных величин.

В работе использовался образец металлического лютеция марки ЛюМ-1 ТУ-48-4-206-72 с содержанием контролируемых примесей (масс.%): Fe<0,01; Ca<0,01; Cu<0,03; Ta<0,02; общее содержание Er, Yb, Tm<0,01. Для контроля образец лютеция был дополнительно проанализирован на содержание наиболее вероятных примесей азота и кислорода (вакуумное плавление) и углерода (кондуктометри-

Таблица 1

Результаты измерения энтальпии реакции металлического лютеция с 2,19 н. HCl при 298,15 К

$g_{обр}$, г	g_{Lu}, г	ΔR, Ом	Q, Дж	Q', Дж	$-\Delta U$	$-\Delta H$
					кДж/моль	
0,04211	0,04196	0,62872	167,98	167,61	698,92	**695,20**
0,04821	0,04804	0,72078	192,58	192,16	699,88	**696,16**
0,04426	0,04411	0,66053	176,48	176,08	698,45	694,73
0,04919	0,04902	0,73397	196,10	195,66	698,38	694,66
0,04248	0,04233	0,63275	169,06	168,69	697,28	693,56
0,04916	0,04899	0,73550	196,51	196,08	700,31	696,59
0,04868	0,04851	0,72535	193,80	193,37	697,46	693,74

Примечание. $\Delta H_{ср} = -694{,}9 \pm 1{,}0$ кДж/моль; $W = 267{,}18 \pm 0{,}11$ Дж/Ом (при заполнении сосуда 55,000±0,003 г 2,19 н. HCl), $R_{298} = 234{,}96$ Ом; 1 Ом соответствует 1,06 К.

Таблица 2

Результаты измерения энтальпии растворения $LuCl_3$ в 2,19 н. HCl и в воде при 298,15 К

g, г	ΔR, Ом	Q, Дж	$-\Delta H_{раств}$, кДж/моль	
			в опыте	при 298,15 К
		2,19 н. HCl		
0,07054	0,19855	50,098	199,80	199,70
0,06620	0,18576	46,871	199,19	199,16
0,07871	0,22143	55,871	199,70	199,65
0,07063	0,19880	50,161	199,80	199,72
0,07885	0,22151	55,891	199,41	199,39
		H_2O		
0,05869	0,15543	44,674	214,14	213,95
0,05941	0,15717	45,174	213,92	213,72
0,09092	0,24061	69,156	213,99	214,07
0,08847	0,23350	67,113	213,42	213,45
0,07250	0,19146	55,029	213,53	213,45

Примечание. $R_{298} = 250{,}66$ Ом; 1 Ом соответствует 0,94 К; $W = 252{,}32 \pm 0{,}17$ и $287{,}42 \pm 0{,}11$ Дж/Ом; $\Delta H_{ср} = -199{,}52 \pm 0{,}31$ и $-213{,}73 \pm 0{,}35$ кДж/моль в 2,19 н. HCl и в воде (1 : 10125 H_2O) соответственно.

ческий анализ), найдено (масс.%): C – 0,012; N – 0,002; O – 0,015. При подготовке калориметрических опытов металл тщательно очищался с поверхности до металлического блеска и помещался в тонкостенные стеклянные ампулы в виде небольшого кусочка.

Трихлорид лютеция был получен из Lu_2O_3 марки ЛюО-1 (содержание основного вещества 99,95 масс.%) путем хлорирования CCl_4 (марки «х. ч.») с последующей отгонкой адсорбированных газообразных продуктов в вакууме $1{,}3 \times 10^{-3}$ Па при 473 К в течение 6 ч. Примесей оксихлорида полученный хлорид не содержал. Образец хлорида лютеция был проанализирован на содержание Nd^{3+} (комплексонометрически, найдено: 62,17±0,13 масс.% (теор. 62,194)) и на содержание Cl^- (обратным аргентометрическим титрованием, найдено: 37,81±0,07 (теор. 37,806)). По данным рентгенофазового анализа $LuCl_3$ имел структуру типа $AlCl_3$.

Проведенный нами анализ на содержание воды в $LuCl_3$ по методу Фишера показал отсутствие влаги в образце (точность анализа лучше 0,01%). Хлорид лютеция является сильно гигроскопичным веществом, для избежания контакта с влагой воздуха все операции с ним проводились в сухой камере.

Для приготовления 2,19 н. HCl использовалась соляная кислота марки «ос. ч.» и бидистиллированная вода с удельной электропроводностью 6×10^{-6} $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Измерение энтальпий реакций и растворения проводилось в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 298,15 К [3, 4].

Результаты измерения энтальпии реакции металлического лютеция с соляной кислотой представлены в табл. 1, энтальпий растворения $LuCl_3$ в солянной кислоте и воде – в табл. 2, где приняты обозначения: $g_{обр}$ – масса образца, г; g_{Lu} – масса исследуемого металла, г; ΔR – исправленный подъем температуры в опыте, Ом; Q – тепловой эффект за счет реакции исследуемого металла с кислотой или растворения соли в воде или кислоте, Дж; Q' – тепловой эффект с учетом поправки на примеси, Дж; ΔU и ΔH – изменения внутренней энергии и энтальпии соответственно кДж/моль; W – тепловое значение калориметра, Дж/Ом (определено электрическим способом). Погрешность результатов выражена в виде 95%-ного доверительного интервала.

При расчете количества теплоты, измеренной в опыте, была оценена поправка на содержание в образце лютеция примесей в предположении, что неметаллические примеси присутствовали в виде соответствующих соединений с металлом, а металлические – в виде свободных элементов; учитывалось, что медь и тантал в условиях опытов являлись инертными примесями. Необходимые для расчета величины энтальпий реакций и растворения были рассчитаны или оценены нами из литературных данных [5]. Величина этой поправки составила 0,22% от общего количества теплоты.

Поправки на теплоту, выделяющуюся при растворении водорода в реакции лютеция с кислотой в конечном растворе, на изменение внутренней энергии водорода с давлением $(\partial U/\partial p)_T$, на тепловой эффект испарения воды в свободный объем и на теплоту разбивания калориметрических ампул были пренебрежимо малы и не вводились. В случае растворения $LuCl_3$ в соляной кислоте и воде энтальпии растворения были приведены к 298,15 К, величины температурных коэффициентов растворения оценены из [6].

На основании полученных данных аналогично [7, 8] мы нашли энтальпию образования иона лютеция в бесконечно разбавленном водном растворе равной $-692{,}5\pm6{,}0$ кДж/моль и энтальпию образования $LuCl_3$ ($-978{,}4\pm6{,}0$ кДж/моль). В расчете использовались надежные литературные данные по энтальпиям разбавления водных растворов $LuCl_3$ [9] и энтальпия образования иона Cl^-(р-р), ∞H_2O) [5].

Список литературы

1. *Bommer E., Hohmann H.* // Z. anorg. Allgem. Chem. 1941. B. 248. S. 357, 372.
2. *Гаманович Н. М., Глыбин В. П., Новиков Г. И.* // Расш. тез. докл. VII Всесоюз. конф. по калориметрии. М., 31 янв.– 3 февр. 1977. Черноголовка, 1977. С. 46–51.
3. *Воробьев А. Ф., Бройер А. Ф., Скуратов С. М.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 922.
4. *Воробьев А. Ф., Монаенкова А. С., Пашлова Е. Б.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
5. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1968, 1978. Вып. 3, 8.
6. *Кобенин В. А., Крестов Г. А., Семеновский С. В.* // V Всесоюз. конф. по калориметрии. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 208.
7. *Монаенкова А. С., Тифлова Л. А., Горюшкин В. Ф.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 1079.
8. *Тифлова Л. А., Монаенкова А. С., Горюшкин В. Ф.* // Там же. 1989. Т. 63. № 4. С. 1082.
9. *Spedding F. H., De Kock C. W., Pepple G. W., Habenschiss A.* // J. Chem. Engng. Data. 1977. V. 22. N 1. P. 58.

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

Сибирский металлургический институт
Новокузнецк

Поступила в редакцию
22.XI.1990

УДК 541.572.5

© 1991 г.

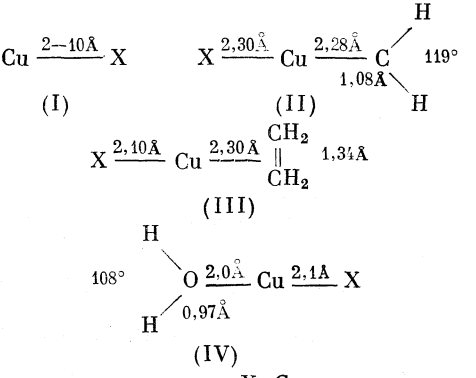
Аникин Н. А., Багатурьянц А. А., Казанский В. Б.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АНИОНА ХЛОРА ТОЧЕЧНЫМ ЗАРЯДОМ НА ПРИМЕРЕ КОМПЛЕКСОВ Cu(I)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО на примере расчетов комплексов XCuY, где X=Cl, ТЗ (точечный заряд), Y=CH_2, C_2H_4, H_2O, исследован вопрос о возможности моделирования лиганда (Cl) в частично ионных комплексах точечным зарядом.

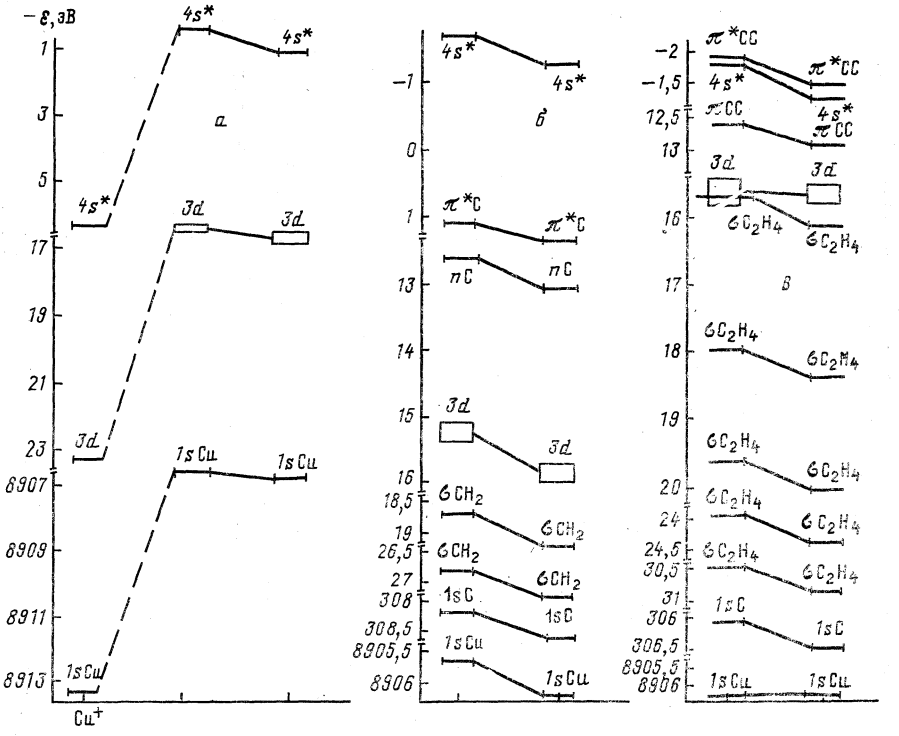
Модель точечных зарядов (ТЗ) широко применяется для описания полярного и ионного окружения в расчетах электронного строения сольватированных и кристаллических систем (см. например, [1]). В случае ионных систем часто используется подход, в котором ионы ближайшего окружения непосредственно включаются в расчет, а ионы следующих координационных сфер рассматриваются в приближении точечных зарядов. В данной работе предпринята попытка на простых моделях проверить, как замена реального иона точечным зарядом влияет на рассчитываемые характеристики молекулярного фрагмента, по отношению к которому данный ион входит во вторую координационную сферу. С этой целью выполнены расчеты неэмпирическим методом ССП комплексов $(X^-)Cu^+Y$, где X^-=Cl^- или ТЗ с зарядом «−1», а Y=CH_2, C_2H_4, H_2O. Эти модели являются в некотором смысле достаточно критическими для оценки приближения точечными зарядами ионов второй координационной сферы, так как связь Cu−Cl, судя по малликеновским зарядам, имеет довольно ковалентный характер [2], ионы Cu^+ и Cl^- достаточно поляризуемые, а лиганды Y охватывают случаи малой и высокой полярности и поляризуемости.

Методика расчета. Расчеты проводились в базисе «ДБ» из работы [2]: 3-21Г [3, 4] для атомов H, C, O, Cl и валентно-двухэкспонентном (с поляризационными 4*p*-ГО) базисе типа МИДИ-2*Cu. Геометрия изученных молекул взята из [2]:



(III – π-комплекс, в II угол между связью X–Cu и плоскостью CH_2 составляет 51°).

Комплекс	X	3*d*Cu	4*s*Cu	4*p*Cu	*Q*(Cu)	−*Q*(CuX)	2*s*C(O)	2*p*C(O)	−*Q*(C, O)	*Q*(H)
I	ТЗ	9,991	0,002	0,019	1	0				
	Cl^-	10,038	0,235	0,194	0,544	0				
II	ТЗ	9,954	0,137	0,073	0,849	0,151	1,700	2,678	0,369	0,260
	Cl^-	10,002	0,358	0,235	0,418	0,145	1,698	2,685	0,371	0,258
III	ТЗ	9,941	0,138	0,058	0,875	0,125	1,446	3,054	0,489	0,276
	Cl^-	10,006	0,381	0,220	0,406	0,123	1,446	3,048	0,482	0,272
IV	ТЗ	9,971	0,120	0,095	0,826	0,174	1,861	4,863	0,708	0,441
	Cl^-	10,001	0,347	0,286	0,378	0,164	1,866	4,860	0,711	0,438



Орбитальные энергии в комплексах I (*а*), II (*б*) и III (*в*); слева X=Cl, справа X=ТЗ

Обсуждение результатов. Анализ заселенности АО, зарядов атомов, группировок (см. таблицу) показал, что замена X=Cl⁻ на X=ТЗ очень мало (менее 0,01*e*) изменяет электронное распределение углеводородной части (или H_2O) комплексов II, III, IV. При этом происходит незначительное (на 0,002–0,010*e*) увеличение переноса электронной плотности на акцепторную группу CuX, увеличение (менее 0,01*e*) полярности связи C–H (но не OH) при малом изменении (менее 0,01*e*) заселенности 2*p*-АО углерода, еще меньшем (до 0,005*e*) для 2*s*-АО углерода, 2*s* и 2*p*-АО кислорода.

Заряд атома меди (в отличие от группировки Cu^+X в целом) сильно (на 0,45–0,46*e*) уменьшается, но это обусловлено понижением заселенности не столько локализованных 3*d*-АО (на 0,03–0,06*e*), сколько диффузных внешних 4*s*, 4*p*-АО (на 0,4*e*), имеющих большой средний радиус (~2Å), и фактически заметно рассредоточенных по лигандам; отнесение их плотности целиком к атому переходного металла представляет один из дефектов малликеновского анализа заселенностей [5].

Энергия взаимодействия Cu^+X с лигандом C_2H_4 при замене X=Cl⁻ на X=ТЗ изменяется крайне незначительно (от 21,2 до 21,1 ккал/моль). Немногим более различие для CH_2 (25,5 и 26,9 ккал/моль) и для полярной молекулы H_2O (35,1 и 35,7 ккал/моль).

Орбитальные энергии ε (см. рисунок) почти вырожденных 3*d*-АО меди при замене Cl⁻ на ТЗ в комплексе I понижаются немного (в среднем от −16,4 до −16,6 эВ), но изменяется их порядок: при X=Cl⁻ ввиду (слабого) ковалентного связывания 3*dδ*- и 3*dπ*-АО лежат на 0,2 эВ ниже несвязывающей 3*dδ*-АО, а при X=ТЗ – на 0,2 и 0,1 эВ выше. В комплексе III замена Cl⁻ на ТЗ влияет на ε (3*d*Cu) еще слабее: для X=Cl⁻ эти уровни лежат в диапазоне от −15,78 до −15,40 эВ (в среднем −15,60), для X=ТЗ – от −15,81 до −15,48 эВ (в среднем −15,63), в IV сдвиг еще меньше: в среднем – 14,59 эВ для Cl⁻ и −14,60 для ТЗ. В II эффекты больше: для Cl⁻ от −15,4 до −15,1 эВ (в среднем −15,2), для ТЗ – от −15,9 до −15,6 эВ (в среднем −15,8), т. е. сдвиг на 0,6 эВ. Вакантный 4*s*-уровень

ввиду его диффузности более сильно понижается при замене Cl^- на ТЗ:

Комплекс	I	II	III	IV
ε(X=Cl^-), эВ	−0,4	1,7	1,8	1,4
ε(X=ТЗ), эВ	−1,1	1,3	1,3	1,0

Энергетические уровни лигандов V при замене Cl^- на ТЗ понижаются в II на 0,5 эВ, в III и IV – на 0,4 эВ, но относительные положения уровней (как σ, так и π, включая остовные и вакантные) изменяются менее чем на 0,1 эВ. Это свидетельствует об электростатической природе понижения уровней и неизменности электронного строения лигандов при замене Cl^- на ТЗ, что хорошо согласуется с очень малым изменением заселенностей C, O и H (см. выше). Однако понижение уровней существенно меньше, чем можно было ожидать из малликеновских зарядов: для III вариация ионности связи CuX на 0,471 (от −0,529 до −1, см. таблицу) изменяет электростатический потенциал, создаваемый Cu^+X на атоме C, на 1,31 эВ, при понижении уровней C_2H_4 на 0,4 эВ (см. выше), т. е. связь Cu—Cl существенно более ионная (менее ковалентная), чем следует из малликеновских зарядов ввиду отнесения вкладов диффузнах 4*s*-, 4*p*-АО только к атому меди (см. выше), что согласуется с малым (0,6 ккал/моль) изменением энергии взаимодействия Cu^+X с полярной молекулой H_2O при замене X=Cl^- на X=ТЗ (см. выше).

Итак, X=ТЗ (−1) хорошо моделирует электронное влияние иона Cl^- на валентно не связанные с ним лиганды Y=CH_2, C_2H_4 и H_2O в комплексах XCu^+Y (при систематическом занижении уровней лигандов на 0,4–0,5 эВ) и удовлетворительно – влияние на положение локализованных 3*d*-АО меди. В отсутствие X=ТЗ электронные характеристики передаются очень плохо: в Cu^+ 3*d*-уровни (−23,3 эВ) лежат на 6,9 эВ ниже, чем в CuCl, и на 6,7 эВ ниже, чем в Cu^+–ТЗ; уровни CH_2 в Cu^+CH_2 ниже, чем в H_2CCuCl на 4,5–5 эВ (ср. 0,6 эВ в $XCuCH_2$ при замене X=Cl^- на X=ТЗ). Акцепторные свойства системы Cu^+–ТЗ лишь немного сильнее, чем CuCl, но сильно отличаются от свойств Cu^+.

Следует отметить, что в данной работе с анионом X взаимодействует катион Cu^+ с замкнутой электронной оболочкой (d^{10}). Вопрос о переносимости выводов на катионы с частично заполненной *d*-оболочкой (Cr^{3+}, Fe^{2+} и т. д.) более сложен, так как замена Cl^- на ТЗ удовлетворительно передает положение центра тяжести *d*-АО, но не их расщепление (см. выше).

Список литературы

1. *Kantorovich L. N.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. V. 123. P. 325.
2. *Аникин Н. А., Багатурьянц А. А., Страшко Г. В., Казанский В. Б.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 75.
3. *Binkley J. S., Pople J. A., Hehre W. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 939.
4. *Gordon M. S., Binkley J. S., Pople J. A. et al.* // Ibid. 1982. V. 104. P. 2797.
5. *Багатурьянц А. А., Аникин Н. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 2035.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Москва

Поступила в редакцию
24.I.1989

УДК 541.183

© 1991 г.

Телия В. М., Гутман Э. Е., Мясников И. А.

ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА И ЕГО ИЗОТОПОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК ZnO

Установлено влияние колебательно-возбужденных молекул водорода H_2 ($v=1$) и его изотопов: дейтерия D_2 ($v=1$) и трития T_2 ($v=1$), полученных на термическом кварцевом источнике, на электропроводность тонких пленок ZnO. Показано, что основными особенностями взаимодействия колебательно-возбужденных молекул водорода и его изотопов с ZnO в отличие от других молекул (O_2, N_2) являются донорный характер сигнала в широком интервале температур пленки ZnO и зависимость величины акцепторного сигнала релаксации электропроводности (после выключения источника колебательного возбуждения) от температуры образца.

Ранее установлено [1, 2], что процесс взаимодействия колебательно-возбужденных молекул кислорода и азота с полупроводниковыми оксидами цинка и никеля сопровождается изменениями их примесной электропроводности и работы выхода электрона. Указанные эффекты, по мнению авторов, обусловлены процессами гетерогенной колебательной релаксации молекул на поверхности, приводящей в зависимости от природы оксида и его температуры либо к возбуждению электронов с примесных уровней полупроводника, либо к хемосорбции указанных частиц на их поверхностях. Представлялось интересным выяснить, происходит ли и каким образом изменение электрофизических свойств указанных оксидов металлов под влиянием колебательно-возбужденных молекул водорода и его изотопов, колебательные кванты которых ($h\nu(v=1)=52{,}58$ кДж/моль) существенно отличаются от соответствующих величин для O_2 и N_2 (18,89 и 28,20 кДж/моль). Теоретически можно прогнозировать существование искомого эффекта в ZnO поскольку водород и его изотопы (37,3 и 30,59 кДж/моль для D_2 и T_2 соответственно) по величине энергии первого колебательного уровня лежат в диапазоне глубин залегания примесных уровней сверхстехиометрических атомов цинка в ZnO ($0{,}8\cdot10^{-20}$–$12{,}8\cdot10^{-20}$ Дж [3]), рассматриваемых, согласно нашей гипотезе [4], в качестве центров гетерогенной колебательной релаксации. Однако этот прогноз в случае водорода не очевиден, поскольку природа центров адсорбции водорода на ZnO в качестве которых выступают регулярные анионы O^{2-} решетки [5], существенно иная, чем для молекул кислорода, когда центрами адсорбции являются примесные сверхстехиометрические атомы цинка [6]. Ответ должен был дать прямой эксперимент.

Экспериментальная часть. Генерацию колебательно-возбужденных молекул водорода и его изотопов проводили на равновесном термическом кварцевом источнике, нагреваемом с помощью регулируемого электрического подогревателя до 1400 К, позволяющем плавно изменять концентрацию и получать колебательно-возбужденные молекулы без примесей других посторонних частиц. Например, после длительной тренировки системы методом масс-спектрометрии и полупроводниковых сенсоров в данном эксперименте не обнаружено образования воды и атомов водорода. Для регистрации колебательно-возбужденных молекул в стеклянном реакционном сосуде размещали тонкую пленку ZnO с электродами для измерения ее электропроводности и оптическое окно из MgF_2 для измерения ИК-излучения при оптическом титровании колебательно-возбужденных молекул молекулами CO_2. Термический источник отделяли от образца и оптического окна дырчатым фильтром из темного стекла для тепловой и оптической защиты пленки. С той же целью стенки ячейки охлаждали проточной водой. Опыты проводили при давлении молекулярных газов 0,133–1,33 Па, концентрации колебательно-возбужденных молекул 10^{17}–10^{20} $м^{-3}$ и температурах пленки от 300 до 650 К, в диффузионном режиме переноса колебательно-возбужденных молекул от термического источника до пленки оксида цинка. Чистоту водорода и его изотопов, напускаемых в реакционную систему через никелевый натекатель, контролировали масс-спектрометрически.

В ходе опытов пленку ZnO предварительно выдерживали при заданной температуре в течение нескольких часов в атмосфере указанных газов до постоянного значения электропроводности, после чего включали нагрев термического источника

Газ	p, Па	T_{ZnO}, К	$T_{ист}$, К	$v_\sigma \cdot 10^5$, отн. ед.	$E_{акт}$, кДж/моль	$h\nu$, кДж/моль
H_2	13,3	523	1203	9,95	50,3	52,58
			1243	11,52		
			1373	18,6		
D_2	13,3	296	1173	16,65	36	37,3
			1228	19,54		
			1273	22,22		
T_2	0,266	523	1183	12,76	32,7	30,59
			1263	15,69		
			1333	18,55		

и регистрировали значения электропроводности пленки и интенсивность ИК-излучения (при добавлении CO_2 к D_2). Контрольные опыты, проведенные в вакууме и атмосфере гелия не дали каких-либо существенных сигналов детектирующих устройств (по данным электропроводности и ИК-излучения) по сравнению с сигналами, наблюдаемыми в исследуемых газах.

Обсуждение результатов. Эксперимент показал, что термическое возбуждение с помощью кварцевого источника молекул водорода H_2 и его изотопов D_2 и T_2 вызывают изменение электропроводности пленки ZnO и интенсивности ИК-свечения (при добавлении CO_2 к D_2).

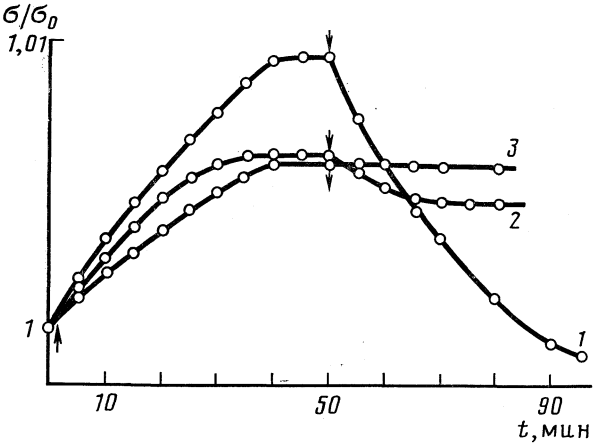
Результаты расчетов энергий активации возбуждения изучаемых молекул на кварцевом источнике по зависимости начальной скорости изменения электропроводности (v_σ) от обратной температуры кварцевого источника ($T_{ист}$) в координатах Аррениуса приведены в таблице. Из таблицы видно удовлетворительное в пределах погрешности измерений совпадение рассчитанных из опытных данных энергий активации возбуждения молекул всех трех газов в термическом источнике со спектроскопическими значениями энергий первого колебательного уровня возбуждения молекул этих газов [7].

В ходе экспериментов для системы D_2—CO_2 установлено также наличие пропорциональной связи между относительными сигналами электропроводности оксида цинка (начальной скоростью ее изменения v_σ/v_{σ_0}) и интенсивностью ИК-свечения добавки (I/I_0) пропорциональной, как известно, концентрации колебательно-возбужденных молекул [8].

Таким образом, совокупность полученных результатов (таблица) позволяет утверждать, что за наблюдаемые электрические сигналы пленки ZnO ответственно ее взаимодействие с колебательно-возбужденными молекулами изотопов водорода, образующихся при термическом возбуждении газа на кварцевом источнике. По крайней мере, энергетически этот процесс не запрещен, поскольку, как было указано выше, область энергий возбуждения примесной электропроводности ZnO широко размыта и лежит в диапазоне энергий первых колебательных уровней водорода и его изотопов.

Эксперимент не показал какого-либо существенного влияния этих молекул с уровнями возбуждения выше первого на электропроводность и сигналы оптического титрования при включенном термическом источнике. Проще всего такой результат объяснить сравнительно низкими концентрациями таких молекул. Например, оценки показывают, что при давлении водорода 13,3 Па и температуре источника $T_{ист}=1300$ К концентрация молекул водорода составляет $2{,}5 \cdot 10^{19}$ ($v=1$) и $4{,}4 \cdot 10^{17}$ м$^{-3}$($v=2$). Кроме того, такой результат может быть объяснен либо более короткими временами жизни высоковозбужденных молекул в газовой фазе или на стенках реакционного сосуда [9], либо существованием других конкурентных каналов колебательной релаксации, не сопровождающихся изменением электропроводности для ZnO.

Заметим, что основными особенностями взаимодействия колебательно-возбужденных молекул водорода и его изотопов с ZnO являются донорный характер сигнала при всех изученных температурах пленки и существенная зависимость характера релаксации электропроводности (после выключения источника) от температуры образца. Заметим, что в случае взаимодействия колебательно-возбужденных молекул O_2 и N_2 с ZnO в аналогичном температурном диапазоне образца наблюдается отличие по знаку сигнала изменения электропроводности (донорные сигналы – при низких температурах, акцепторные – при повышенных температурах и донорно-акцепторные при комнатной температуре).



Изменение электропроводности пленки ZnO при ее взаимодействии с колебательно-возбужденными молекулами дейтерия при 13,3 Па и различных температурах пленки: *1* – 296, *2* – 423, *3* – 523 К; $T_{ист}$: *1*, *2* – 1273, *3* – 1243 К ($T_{ист}$ – температура кварцевого источника колебательно-возбужденных молекул дейтерия, стрелками показаны моменты включения и выключения кварцевого источника)

Действительно, как видно из рисунка, при включении термического источника в атмосфере D_2 в диапазоне температур пленки ZnO от 300 до 650 К наблюдали только увеличение электропроводности образца. Аналогичные сигналы получили и в атмосфере H_2 и T_2.

При выключении источника колебательно-возбужденных молекул при комнатной температуре пленки ZnO имеет место релаксация электропроводности к исходному значению, при температуре пленки 523 К и выше релаксацию не наблюдали совсем, а в случае промежуточных температур наблюдали частичную релаксацию электропроводности пленки ZnO.

Полученные результаты в совокупности с данными [10] и развитыми нами ранее [1, 2, 4] представлениями позволяют предположить, что наблюдаемые закономерности изменения электропроводности ZnO обусловлены конкуренцией двух возможных процессов релаксации колебательной энергии адсорбированных молекул водорода и его изотопов, протекающих на поверхности ZnO и сопровождающихся изменением ее электропроводности.

Первый – «физический» процесс, малоактивационный и обратимый, связан с передачей энергии колебательного кванта на примесные уровни сверхстехиометрических атомов Zn, расположенных в запрещенной зоне с их ионизацией и забросом электронов в зону проводимости. Такой процесс должен увеличивать электропроводность ZnO при включении источника и сопровождаться релаксацией электропроводности к исходному значению после выключения источника, что и наблюдали в эксперименте при 296 К (кривая *1*)

Второй – «химический» активационный процесс связан с хемосорбцией водорода в колебательно-возбужденном состоянии и является существенно квазинеобратимым, требующим значительно большего времени для релаксации электропроводности к исходному значению (кривая *2*) и протекающим с меньшей энергией активации, но, по всей вероятности, по тому же механизму, что и адсорбция невозбужденных молекул [5].

Оба процесса, естественно, должны приводить к увеличению электропроводности пленки ZnO, что и наблюдали в эксперименте. Существование различных процессов, происходящих на поверхности, после выключения источника колебательно-возбужденных молекул и приводит к частичной релаксации сигнала электропроводности (кривая *3*). Естественно, что могут существовать и другие каналы релаксации колебательной энергии, однако, достаточно большая величина энергии первого колебательного уровня молекул водорода и его изотопов делает процесс релаксации по другим каналам (например, путем многофононного процесса) мало вероятным.

Процесс простого тепловыделения, вызванного адсорбцией колебательно-возбужденных молекул, не подтверждается и фактом отсутствия релаксации элект-

ропроводности ZnO после снятия возбуждения (например, при 523 К). Об этом же свидетельствуют и контрольные опыты, поставленные в системе D^*/NiO, в которых при гетерогенной колебательной релаксации происходит не увеличение электропроводности, как этого следовало ожидать при нагревании полупроводника, а ее уменьшение, как и должно быть при адсорбции донорной частицы D_2^* на поверхности NiO — *p*-полупроводника.

Дальнейшие исследования будут направлены на выявление особенностей колебательной релаксации водорода и его изотопов на поверхностях разной природы с целью выяснения роли электронной подсистемы оксидов металлов в указанных процессах. Полученные результаты могут быть использованы для разработки селективных полупроводниковых сенсоров простых газов. Например, для определения природы и концентрации примесной газовой компоненты в бинарной смеси (D_2 в Ar; N_2 в H_2 и др.) путем определения величины колебательного кванта по данным электропроводности сенсора при включении источника колебательно-возбужденных молекул [11, 12].

Список литературы

1. *Гутман Э. Е., Рыльцев Н. В., Казаков С. А., Мясников И. А.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 11. С. 1625.
2. *Гутман Э. Е., Казаков С. А., Мясников И. А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1725.
3. *Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И.* Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.
4. *Гутман Э. Е., Мясников И. А., Казаков С. А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2299.
5. *Мясников И. А.* // Там же. 1958. Т. 32. № 4. С. 841.
6. *Мясников И. А.* // Там же. 1957. Т. 31. № 8. С. 1721.
7. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. С. 177—178.
8. *Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я.* // Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. М.: Наука, 1978. С. 36.
9. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. С. 201.
10. *Гутман Э. Е., Мясников И. А.* // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 10. С. 1415.
11. *Gutman E. Ye., Myasnikov I. S.* // Proc. 3rd Intern. Meetings on Chemical Sensors, 1990. P. 405.
12. *Гутман Э. Е., Мясников И. А., Телия В. М.* А. с. 1608549 СССР // Б. И. 1990. № 43.

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

Поступила в редакцию
29.XI.1990

УДК 541.127.4 : 543.422.25 : 547—312 : 536.722

© 1991 г.

Уткин А. Ю., Богельфер Л. Я., Чимишкян А. Л.

РАВНОВЕСНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ АЦИДОЛИЗЕ МЕТОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ

Изучены равновесные превращения ацидолиза метоксиуксусной кислоты уксусным ангидридом методом ПМР-спектроскопии. Рассчитаны константы равновесия, показано отсутствие влияния температуры на их значения.

В качестве ацилирующих средств в техническом органическом синтезе используются хлорангидриды, ангидриды кислот и кислоты. Несмотря на высокую реакционную способность хлорангидридов, их применение сопряжено с рядом негативных факторов, что связано с необходимостью использования галогенирующих

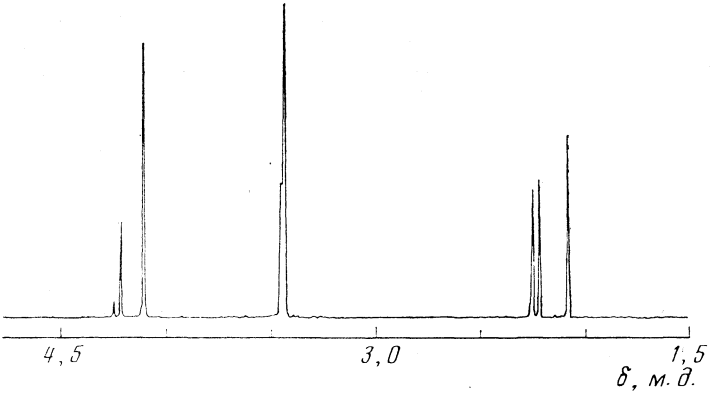


Рис. 1. Типичный ПМР-спектр реакционной смеси

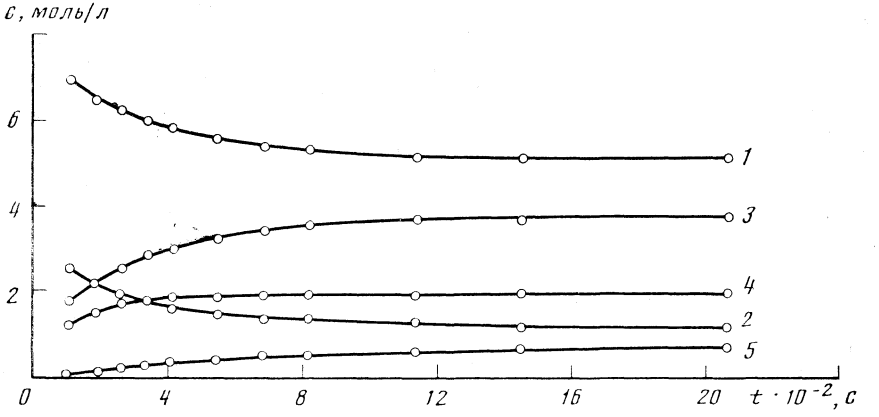


Рис. 2. Концентрационно-временные зависимости реакции при 80° С: *1* – МУК, *2* – УА, *3* – смешанный ангидрид, *4* – уксусная кислота, *5* – ангидрид МУК

агентов при их получении или на стадии ацилирования с одновременной утилизацией образующихся сопутствующих продуктов [1]. Ацилирование кислотами осуществляется, как правило, при высоких температурах с относительно низкими выходами [2].

В этом отношении использование для ацилирования ангидридов кислот нам представляется наиболее перспективным, поскольку такие процессы отличаются высокой селективностью, а выделяющаяся кислота может быть направлена на повторное использование. Ангидриды кислот при этом целесообразно получать реакцией ацидолиза кислоты

$$2RCOOH+(CH_3CO)_2O\rightarrow(RCO)_2O+2CH_3COOH.$$

Уксусная кислота, образующаяся при ацидолизе, направляется на ее превращение в уксусный ангидрид, что делает схему процесса ацилирования в целом малоотходной и экологически сбалансированной. Предложенная технология была нами исследована на примере ацидолиза метоксиуксусной кислоты (МУК) уксусным ангидридом (УА).

Количественные зависимости процесса были получены на основе анализа интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ПМР реакционных смесей. Отнесения сигналов делались на модельных смесях. В этих спектрах (рис. 1) были идентифицированы сигналы метиленовых протонов ангидрида МУК, смешанного ангидрида и МУК и метильных протонов смешанного ангидрида, УА и уксусной кислоты, по которым проводился контроль концентраций всех компонентов. Химические сдвиги метоксильных протонов различаются незначительно и при анализе

Константы равновесия процесса ацидолиза метоксиуксусной кислоты уксусным ангидридом при соотношениях МУК : УА = 1 : x, моль

x	T, °С	K_1	K_2	K_3
0,5	90	1,210±0,031	0,264±0,016	4,583±0,395
1,5	90	1,195±0,020	0,275±0,009	4,345±0,215
0,5	80	1,205±0,025	0,271±0,011	4,446±0,273

спектров не учитывались. Регистрация спектров проводилась на приборе «Varian XL-400». Характерный вид полученных концентрационно-временных зависимостей представлен на рис. 2.

Расчет констант равновесия проводился согласно следующей схеме химических превращений [3]:

$$CH_3OCH_2COOH + (CH_3CO)_2O \overset{K_1}{\rightleftarrows} CH_3OCH_2COOCOCH_3 + CH_3COOH, \quad (1)$$

$$CH_3OCH_2COOCOCH_3 + CH_3OCH_2COOH \overset{K_2}{\rightleftarrows} (CH_3OCH_2CO)_2O + CH_3COOH, \quad (2)$$

$$CH_3OCH_2COOCOCH_3 \overset{K_3}{\rightleftarrows} (CH_3OCH_2CO)_2O + (CH_3CO)_2O. \quad (3)$$

Рассчитанные значения констант приведены в таблице.

Анализ влияния температуры на константу равновесия позволяет сделать вывод о том, что энтальпия процесса близка к нулю, что согласуется с результатами теоретических расчетов.

Полученные значения констант равновесия в выбранном температурном интервале свидетельствуют о сравнительной устойчивости смешанного ангидрида в реакционной массе. Однако удаление из системы уксусной кислоты позволяет смещать равновесие реакции (2) в сторону ангидрида МУК. Так, при проведении ацидолиза с полной отгонкой образующейся уксусной кислоты удалось получить ангидрид МУК количественно с содержанием основного вещества 96,3%. Полученный результат имеет важное значение, так как определяет условия направленного синтеза ангидридов кислот реакцией ацидолиза.

Список литературы

1. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник/Под ред. Л. А. Ошина. М.: Химия, 1978. С. 91, 92.
2. *Марч Д.* Органическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1987. С. 155.
3. *Миронов Д. П., Жарков В. В.* // Журн. орг. химии. 1965. Т. 1. № 10. С. 1731.

Поступила в редакцию
15.I.1991

УДК 546.161'539.194 : /546.75.791/

© 1991 г.

Ежов Ю. С.

СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ ГЕКСАФТОРИДОВ ТИПА XF_6 (O_h) И МОДЕЛЬ ЭФФЕКТИВНЫХ ЯДЕРНЫХ ЗАРЯДОВ

Рассчитаны постоянные полного гармонического валентного силового поля молекул гексафторидов серы, селена, теллура, молибдена, вольфрама и урана. Показано, что модель эффективных ядерных зарядов неадекватна отношениям между постоянными.

В последние годы в связи с развитием экспериментальных и теоретических методов исследования строения молекул появились возможности более надежного и точного определения силовых постоянных молекул различных классов. Полученные

значения используются для выявления закономерностей их изменения в рядах сходных молекул (см., например [1–3]) с целью расчета спектральных свойств неизученных молекул при построении моделей внутримолекулярного взаимодействия и последующего расчета силовых постоянных на их основе. Среди таких моделей получила распространение модель эффективных ядерных зарядов (модель Овада [4, 5]) и аналогичные ей. Величины силовых постоянных являются также основой заключений об особенностях строения исследуемых молекул.

Однако до сих пор в подавляющем большинстве случаев анализировались величины силовых постоянных, полученные на базе ряда допущений, влияние которых на выводы не исследовалось. Среди таких допущений наиболее распространенными являются: а) использование фундаментальных частот для расчета гармонического силового поля (пренебрежение эффектами ангармоничности); б) наложение условий на величины силовых постоянных с целью сокращения числа независимых переменных для воспроизведения полного набора частот (определение условных силовых полей). При этом адекватность условий особенностям строения изучаемых молекул часто не может быть проверена. Кроме того, отсутствие погрешности величин силовых постоянных, строго говоря, допускает только их качественный анализ.

Ранее было показано [6], что для молекул типа $XY_6(O_h)$ имеется возможность определения полного набора силовых постоянных гармонического валентного силового поля и предложена методика совместной обработки спектральных и электронографических данных. Для этой цели может быть использована и другая дополнительная к набору частот информация (например, кориолисовы постоянные (ξ_3), расщепление максимумов P- и R-ветвей полос ($\Delta\nu(PR)$) и др. [7]).

Цель настоящего исследования: 1) получить для молекул типа XF_6 (O_h) на основе гармонических частот полный набор силовых постоянных валентного силового поля и оценить их погрешность; 2) проверить адекватность модели эффективных ядерных зарядов [4] полученным наборам; 3) изучить справедливость некоторых предположений, используемых для расчета силовых полей. Ниже обсуждаются результаты, полученные для гексафторидов XF_6 (X=S, Se, Te, Mo, W, U), имеющих равновесную октаэдрическую конфигурацию (точечная группа симметрии – O_h).

Основные соотношения. Для молекул $XY_6(O_h)$ строго выполняются следующие соотношения между силовыми постоянными валентного силового поля [6]:

$$f_{r\alpha}'=0,\ f_{r\alpha}=f_{r\alpha}'',\ f_{\alpha\alpha}=-f_{\alpha\alpha}'',\ f_{\alpha}=-2f_{\alpha\alpha}'-f_{\alpha\alpha}''' \qquad (1)$$

(Здесь и далее используются обозначения постоянных, принятые в [6, 7].) Поэтому имеется только семь независимых постоянных, составляющих полный набор, необходимый для расчета частот. В качестве такого набора в настоящей работе выбраны f_r, f_{rr}, f_{rr}', f_{α}, $f_{r\alpha}$, $f_{\alpha\alpha}$, $f_{\alpha\alpha}'''$. Таким образом, для расчета в гармоническом приближении полного набора силовых постоянных кроме шести гармонических частот (ω_i) необходима еще одна постоянная, связанная с силовыми постоянными блока F_{1u}. В настоящей работе были использованы величины l (XY), ξ_3 и $\Delta\nu_3$ (PP) и методики расчета на основе уравнений, предложенных в [6, 7].

В рамках модели Овада [6] силовые постоянные для рассматриваемых молекул могут быть записаны в виде:

$$f_r=4{,}62\,K\,(Z_1/Z+4{,}7855),\ K=Z^2R^{-3},$$
$$f_{rr}=1{,}225\,K;\ f_{\alpha}=1{,}225\,K;\ f_{rr}'=0{,}5774\,K,\ f_{r\alpha}=0{,}4083\,K \qquad (2)$$

(здесь $R=R_e$ (ХГ) в А; Z_1 и Z – эффективные заряды центрального и концевого атомов в а. е.; все силовые постоянные – в мдин·Å^{-1}). Из уравнений (2) следует, что модель Овада по существу – двухпараметрическая и параметрами модели являются отношение зарядов Z_1/Z и величина K. Не касаясь в настоящей работе проблемы выбора эффективных зарядов, отметим только, что они не соответствуют зарядам, рассчитанным методами квантовой химии. Существенно, что уравнения (2) позволяют установить систему силовых постоянных для молекул $XY_6(O_h)$, соответствующую модели. (Систему силовых постоянных как и в [6] будем характеризовать набором отношений f_{ij}/f_{kl}.) Из (2) следует

$$f_r/f_{rr}=3{,}704\ Z_1/Z+1{,}78,\ f_{rr}=f_{\alpha}=2{,}12\ f_{rr}'=3f_{r\alpha}. \qquad (3)$$

Важно отметить, что от параметров модели зависит только первое равенство в (3), а остальные должны быть справедливы для любых молекул типа $XY_6(O_h)$. Это позволяет использовать (3) для проверки адекватности самой модели особенностями строения исследуемой молекулы. Существенно, что, согласно (2) и (3), все постоянные больше нуля.

Гармонические частоты ($см^{-1}$) силовые постоянные ($мдин \cdot Å^{-1}$) и системы силовых постоянных некоторых гексафторидов типа $XF_6(O_h)$

Постоянная	SF_6	SeF_6	TeF_6	MoF_6	WF_6	UF_6
$\omega(A_{1g})$	786,99(8)	720(8)	710(8)	761(12)	791(12)	673(2)
$\omega(E_g)$	654,62(9)	670(6)	682(6)	667(8)	693(8)	541(3)
$F\omega(F_{1u})$	965,85(9)	798(8)	771(8)	761(7)	733(7)	636(2)
$\omega(F_{1u})$	622(2)	444(4)	332(4)	265(8)	253(8)	189(3)
$\omega(F_{2g})$	530(2)	412(4)	320(4)	328(10)	330(10)	202(3)
$\omega(F_{2u})$	352,42(9)	268(3)	205(3)	123(13)	136(13)	144(3)
f_r	5,44(1)	5,2(1)	5,3(1)	5,1(1)	5,5(1)	3,87(2)
$f_{rr} \cdot 10$	3,58(1)	1,3(3)	0,7(3)	2,8(5)	2,7(6)	3,0(1)
$f_\alpha \cdot 10$	6,35(4)	3,87(7)	2,36(5)	1,6(1)	1,7(2)	0,98(4)
$f_{rr} \cdot 10^2$	6(3)	8(7)	7(8)	30(10)	42(15)	1(2)
$f_{r\alpha} \cdot 10^2$	22,1(1)	11,3(2)	4,8(3)	4,0(2)	4,8(5)	−1,4(1)
$f_{\alpha\alpha} \cdot 10^2$	4,5(1)	3,3(3)	2,4(2)	2,1(4)	2,1(5)	0,6(1)
$-f''_{\alpha\alpha} \cdot 10^2$	24,2(4)	14,9(6)	9,3(5)	0,9(3)	1,6(15)	4,1(3)
$f_{\alpha\alpha}/f_{rr}$	1,77(2)	3(1)	3,4(8)	0,6(2)	0,6(2)	0,3(1)
$(f'_{rr}/f_{rr}) \cdot 10$	1,7(8)	6(5)	10(10)	11(4)	15(5)	0,3(3)
$(f_{r\alpha}/f_{rr}) \cdot 10$	6,2(1)	9(2)	7(4)	1,4(4)	1,8(7)	−0,5(1)
$\xi_3 \cdot 10$	7,1(2)	2,65(5)	2,26(1)	2,65(5)	1,2(1)	1,99(2)
Источник	[8]	[9,10]	[9,10]	[11,12]	[10,13]	[14,15]

Обсуждение результатов расчета. Круг рассматриваемых в настоящей работе молекул и исходная информация приведены в таблице. Там же приведены значения силовых постоянных и их отношений, в последней строке указаны ссылки на работы, авторы которых получили использованную информацию.

Выполненные расчеты показывают, что отличия в диагональных силовых постоянных (f_r, f_α) превышают погрешности их определения на основе фундаментальных и гармонических частот. (Этот факт отмечался также в [13].) В то же время, системы силовых постоянных, рассчитанные по значениям ω_i и ν_i в пределах погрешностей отношений совпадают, либо очень близки. Анализ данных таблицы показывает, что тенденции изменения валентной силовой постоянной в рядах $SF_6 \rightarrow TeF_6$, $SF_6 \rightarrow MoF_6 \rightarrow UF_6$, отмеченные авторами работ [1–3], и для гармонических постоянных соблюдаются. Сохраняются также свойства силовых полей гексафторидов молибдена и вольфрама, отмеченные в [16]. Из таблицы следует, что ни одно из равенств (3) для недиагональных силовых постоянных не соблюдается ни для одной из рассмотренных молекул. Таким образом, модель Овада [4, 5] неадекватна особенностям строения молекул $XF_6(O_h)$, а ее использование для оценки частот приводит к значительным погрешностям [5].

Сравнение силовых постоянных, полученных авторами работ [1–3], с величинами, приведенными в таблице, показывает, что использование различных условий при определении силовых постоянных может привести не только к различиям в величинах f_{ij}/f_{rr}, но даже к инверсии знака. Так например, а) использование условия $F_{44}=\max$ приводит к f_{rr}' (SF_6) <0, $f_{rr}' \ll f_{rr}$ для MoF_6, UF_6 [3], что противоречит данным таблицы; б) по данным [1] значение $f_{\alpha\alpha}$ в ряду $SF_6 \rightarrow TeF_6$ увеличивается практически линейно в зависимости от заряда ядра. Однако из таблицы следует, что зависимость как раз обратная: $f_{\alpha\alpha}$ уменьшается как и f_α в указанном ряду молекул; в) как показано в [6], условие $L_{34}=0$ соответствует требовнию $F_{34}>0$ и $f_{r\alpha}>0$. Однако из таблицы следует, что отношение $f_{r\alpha}/f_{rr}$ меняется в широких пределах и может иметь разный знак, что соответствует принципиально разному взаимодействию лигандов в молекулах гексафторидов, имеющих октаэдрическую конфигурацию.

Таким образом, из данных таблицы следует, что для рассмотренной группы молекул нельзя использовать одну модель внутримолекулярного взаимодействия типа электростатической модели Овада [4, 5].

Список литературы

1. *Осипова Г. Е., Юрченко Э. М., Балтахинов В. П. и др.* // Журн. структур. химии. 1989. Т. 30. № 1. С. 50.
2. *Осипова Г. Е., Юрченко Э. М., Балтахинов В. П.* // Изв. СО АН СССР. Хим. науки. 1988. № 19. С. 34.
3. *Geldard J. F., McDowell H. K.* // Spectrochim. Acta. 1987. V. 43A. № 3. P. 439.
4. *Ohwada K.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 1.
5. *Fernandez-Gomez M., Lopez-Gonzales J. J., Martinez-Sanchez M.* // Collect. Chechosl. Chem. Commun. 1987. V. 52. № 7. P. 1643.
6. *Ежов Ю. С.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 5. С. 1365.
7. *Сивин С.* Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971. 435 с.
8. *McDowell R. S., Krohn B. J., Flicher H. et al.* // Spectrochim. Acta. 1986. V. 145. № 2. P. 371.
9. *McDowell R. S., Holland R. F., McCulla W. H. et al.* // J. Mol. Struct. 1986. V. 145. № 2. P. 243.
10. *Matsumoto Y., Tacami M.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 7. P. 3785.
11. *McDowell R. S., Sherman R. G., Asprey L. B. et al.* // Ibid. 1975. V. 62. № 10. P. 3974.
12. *Tacami M., Matsumoto Y.* // J. Mol. Phys. 1988. V. 64. № 4. P. 645.
13. *McDowell R. S., Asprey L. B.* // J. Mol. Spectr. 1973. V. 48. № 2. P. 254.
14. *Aldridge J. R., Brock E. G., Flip H. et al.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 1. P. 34.
15. *McDowell R. S., Reisfield M. J., Nerson N. G.* // J. Mol. Spectroscopy. 1985. V. 113. № 1. P. 243.
16. *Ежов Ю. С.* Молекулярные постоянные галогенидов молибдена и вольфрама. М., 1988. 31 с. – Деп. в ВИНИТИ 16.05.88, № 3855–В88.

Академия наук СССР
Институт высоких температур
Москва

Поступила в редакцию
15.XI.1990

УДК 547.911

© 1991 г.

Нечитайло В. С.

ТЕОРИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ПОЛИМЕРАХ

Обсуждена флуктуационно-диссипационная теория свободного объема в конденсированных средах. Развитая концепция свободного объема применена в теории вязкоупругих свойств и теплового расширения полимеров.

Концепция свободного объема в конденсированных средах оказалась очень полезной и была применена для теоретического описания многих процессов в жидкостях и полимерах. На основе этой концепции развиты теории диффузии низкомолекулярных соединений в полимерах, теплопроводности, растворимости полимеров и др. (см. работу [1] и ссылки в ней). В частности, бóльшая часть коэффициента теплового расширения жидкостей и полимеров обусловлена увеличением свободного объема [2].

Наиболее широкое применение концепция свободного объема нашла в теории вязкоупругих свойств полимеров, развитой Вильямсом, Ланделлом и Ферри (ВЛФ) [2] на основе эмпирического уравнения Дулитла [3], связывающего вязкость (η) и удельный свободный объем (f) соотношением

$$\eta(T) = a \exp(b/f), \tag{1}$$

где a и b – константы,

$$f = \frac{V - V_0}{V} = \frac{V_f}{V}, \tag{2}$$

V, V_0, V_f – действительный, занятый и свободный объемы среды при температуре T. Согласно этой теории изменение вязкости и времени релаксации структурных единиц среды (τ) с температурой в интервале от T_c до T может быть описано с помощью коэффициента приведения (a_T) в соответствии с ВЛФ-уравнением [2]

$$\lg a_T = \lg \frac{\tau(T)}{\tau(T_c)} = \lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_c)} = \frac{-C_1(T-T_c)}{C_2+(T-T_c)} = \frac{-b(T-T_c)/2{,}3f(T_c)}{f(T_c)/\alpha_f+(T-T_c)}, \quad (3)$$

где T_c – температура структурного стеклования, определяемая дилатометрически, C_1 и C_2 – «универсальные» константы

$$C_1 = b/2{,}3f(T_c) = 17{,}4, \quad C_2 = f(T_c)/\alpha_f = 51{,}6 \quad (4)$$

и α_f – температурный коэффициент изменения свободного объема

$$f(T) = f(T_c) + \alpha_f(T-T_c). \quad (5)$$

Исходя из найденных «универсальных» значений констант C_1 и C_2 и считая в соответствии с результатами Дулитла $b=1$, Вильямс, Ланделл и Ферри получили

$$f(T_c) = 0{,}025 \text{ и } \alpha_f = 4{,}8\cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}. \quad (6)$$

При выводе уравнения (3) предполагалось, что свободный объем линейно зависит от T (см. (5)), хотя экспериментально наблюдается зависимость [4, 5]

$$f(T) \sim T^{3/2}. \quad (7)$$

Заметим, что многочисленные попытки теоретического обоснования зависимости (7) (см., например, [5]) не привели к успеху.

Использовалось не вполне определенное значение температуры T_c, величина которой зависит от различных факторов (скорости охлаждения, присутствия остаточного мономера и влаги), и поэтому вывод о том, что для всех полимеров доля свободного объема при температуре стеклования $f(T_c)=\text{const}$ (см. (6)), не является вполне корректным. Более того, как отмечалось в [1], $f(T_c)$ зависит от гибкости полимерной цепи, характера молекулярной упаковки и метода оценки занятого объема, поскольку доля свободного объема определяется уравнением (2).

Уже в самом этом последнем факте кроется известная неопределенность физического смысла свободного объема и поэтому величины $f(T_c)$, вычисленные различными способами в соответствии с различными теориями свободного объема [1, 2, 5, 6], не совпадают друг с другом. Так, доля свободного объема $f(T_c)$, если ее рассчитывать из ВЛФ-уравнения (3), составляет $f(T_c)=0{,}025$ (см. (6)), тогда как она составляет 0,10–0,15, если ее рассчитывать из данных по сжимаемости или из предположения об аддитивности объема для различных атомных групп [7].

Все это свидетельствует о том, что теория свободного объема в полимерах далека от своего завершения и требуется развитие новых концепций и получение новых параметров соответственных состояний для адекватного описания вязкоупругих свойств и многих процессов (см. выше) в жидкостях и полимерах.

Рассмотрим следующую модель конденсированной среды. Пусть она состоит из структурных элементов массой m и пусть в начальный момент времени $t=0$ вследствие тепловой флуктуации элемент выведен из положения равновесия на величину x_0. Тогда при $t>0$ он будет возвращаться к положению равновесия в соответствии с уравнением

$$\ddot{x}+2\delta\dot{x}+\omega_0^2 x = 0, \quad (8)$$

где $\delta \equiv r/m$, $\omega_0^2 \equiv k/m$, k и r – коэффициенты упругости и трения соответственно. В случае $\delta < \omega_0 (r < (km)^{1/2})$ элемент будет совершать затухающие колебания с характерным временем затухания $\tau_x = 1/\delta$, тем меньшим, чем больше коэффициент трения r. При $\delta = \delta_0 = \omega_0$ движение элемента становится апериодическим (неколебательным) с минимальным временем релаксации

$$\tau_0 = 1/\delta_0 = 1/\omega_0 = m/r_0 = (m/k)^{1/2} \quad (9)$$

при коэффициенте трения [1] $r_0 = (km)^{1/2}$. При $\delta > \omega_0 (r > r_0)$ движение элемента-релаксатора происходит с двумя временами релаксации: «коротким»

[1] Оценка показывает, что коэффициенту трения r_0 соответствует вязкость среды $\eta_0 = 10^{-3} - 10^{-4}$ г/с·см, тогда как для большинства жидкостей $\eta \gtrsim 10^{-2}$ г/с·см.

$\tau_1=\tau_0\dfrac{\omega_0/\delta}{1+(1-\omega_0^2/\delta^2)^{1/2}}<\tau_0$ и «длинным» (τ), имеющим физический смысл,

$$\tau=\tau_0\frac{\omega_0/\delta}{1-(1-\omega_0^2/\delta^2)^{1/2}}>\tau_0. \tag{10}$$

Для полимеров при $\delta\gg\omega_0 (r\gg r_0)$ из (10) легко получить

$$\tau=2r/k=2\tau_0 r/r_0=2\tau_0\eta/\eta_0\gg\tau_0, \tag{11}$$

из которого с учетом (1) при $a=\eta_0/2$, $b=1$ окончательно получаем

$$\tau=\tau_0\exp(1/f). \tag{12}$$

Пусть на структурный элемент в среде с $r\gg r_0$ (релаксатор) воздействует периодическая сила с амплитудой f_0, частотой $\omega\ll\omega_0$ и $\hbar\omega\ll k_\text{Б}T$, где $\hbar$ и $k_\text{Б}$ – постоянные Планка и Больцмана соответственно. Энергия, диссипируемая релаксатором за период, составляет

$$Q=\frac{\pi}{2k}\frac{2\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}f_0^2. \tag{13}$$

Из (13) следует, что максимум поглощенной энергии наблюдается при

$$\omega=\omega_m=1/\tau(T)=k/2r(T) \tag{14}$$

и составляет

$$Q=Q_m=\pi f_0^2/2k, \tag{15}$$

при этом полоса поглощения $Q/Q_m(\lg\omega)$ оказывается симметричной с шириной на полувысоте

$$\Delta=\lg\omega_1-\lg\omega_2=\lg\frac{2+\sqrt{3}}{2-\sqrt{3}}=1{,}14. \tag{16}$$

Анализ полученных выражений для рассматриваемого нами структурного элемента (релаксатора) показывает, что для него имеет место следующее важное обстоятельство: изменение температуры среды приводит к изменению времени релаксации элемента в соответствии с (14) (вследствие изменения коэффициента $r(T)$), при этом наблюдается только смещение максимума полосы поглощения на оси $\lg\omega$ в соответствии с (14), а интенсивность полосы поглощения и ее ширина не зависят от температуры T (см. (15) и (16)). Таким образом, поглощение энергии релаксатором не зависит от вязкости среды и ее температуры и определяется только коэффициентом упругости.

Рассмотрим теперь флуктуации одномерного релаксатора. В соответствии с флуктуационно-диссипационной теоремой [8], связывающей флуктуации физических величин с диссипативными свойствами системы при внешнем воздействии на нее, найдем средний квадрат флуктуационного отклонения релаксатора от положения равновесия

$$\overline{x^2}=\frac{2k_\text{Б}T}{\pi}\int_0^\infty\frac{\alpha''(\omega)}{\omega}d\omega, \tag{17}$$

где мнимая часть обобщенной восприимчивости релаксатора

$$\alpha''(\omega)=\frac{1}{k}\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}. \tag{18}$$

Подставляя (18) в (17), получаем

$$\overline{x}^2=k_\text{Б}T/k. \tag{19}$$

Видно, что средний квадрат флуктуационного отклонения релаксатора не зависит от вязкости среды и определяется тепловой энергией ($k_\text{Б}T$) и коэффициентом упругости (k).

Распределение вероятностей для различных значений флуктуации x определяется формулой [8]

$$W(x)\,dx = \frac{1}{(2\pi\bar{x}^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\bar{x}^2}\right) dx. \tag{20}$$

Распределение такого вида называется распределением Гаусса.

В случае трехмерного релаксатора (которым является структурный элемент среды) средние квадраты флуктуационных отклонений $\bar{y}^2$ и $\bar{z}^2$ вычисляются аналогично (19) с, вообще говоря, отличными значениями коэффициента упругости (k_x, k_y, k_z). Распределение вероятностей $W(x, y, z)\,dxdydz$ для трех статистически независимых величин x, y и z представляет собой произведение трех независимых гауссовых распределений для величин x, y, z

$$W(x, y, z)\,dxdydz = W(x)\,W(y)\,W(z)\,dxdydz. \tag{21}$$

Исходя из рассчитанных средних квадратов флуктуационных отклонений x, y и z может быть найден средний флуктуационный объем релаксатора

$$v_f = 8(\bar{x}^2\bar{y}^2\bar{z}^2)^{1/2} = 8\frac{(k_\text{Б}T)^{3/2}}{(k_x k_y k_z)^{1/2}} = \left(\frac{4k_\text{Б}T}{k_\text{с}}\right)^{3/2}, \tag{22}$$

где усредненный коэффициент упругости $k_\text{с} = (k_x k_y k_z)^{1/3}$. Распределение вероятностей для различных значений флуктуационного объема определяется выражением (21).

Таким образом, найденный нами свободный объем в полимере

$$V_f = N v_f, \tag{23}$$

где N – число релаксаторов, является по своей сущности флуктуационным объемом и определяется тепловой энергией и коэффициентом упругости структурного элемента среды, а не разницей между действительным и занятым объемами, как это предполагалось ранее (см. (2)). Поэтому для нахождения свободного объема в рамках развитой нами теории нет необходимости знать не вполне определенный занятый объем.

Как следует из (22) и (23), свободный объем зависит от температуры

$$V_f \sim T^{3/2} \tag{24}$$

в полном соответствии с результатами экспериментов [4, 5], что является важным аргументом в пользу развиваемых представлений о полимерах [2].

Применим развитую концепцию свободного объема в теории вязкоупругих свойств полимеров. С учетом положения, данного в работе [9], что структурный элемент может перемещаться, когда доля локального относительного свободного объема $f_\text{с}$ превысит некоторую критическую величину $f_\text{к}$, для времени релаксации из (12) имеем

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{1}{f_\text{с} - f_\text{к}}\right), \tag{25}$$

где

$$f_\text{с} = \frac{v_f}{v_\text{с}} = \frac{1}{v_\text{с}}\left(\frac{4k_\text{Б}T}{k_\text{с}}\right)^{3/2}, \quad f_\text{к} = \frac{1}{v_\text{с}}\left(\frac{4k_\text{Б}T_0}{k_\text{с}}\right)^{3/2} \tag{26}$$

и $v_\text{с}$ – действительный объем структурного элемента, T_0 – температура, лежащая ниже $T_\text{с}$ полимера и определяемая из условия $\tau \to \infty$ при $T \to T_0$. Подставляя (26) в (25), окончательно получаем

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{v_\text{с}}{(4k_\text{Б}T/k_\text{с})^{3/2} - (4k_\text{Б}T_0/k_\text{с})^{3/2}}\right]. \tag{27}$$

Изменение времени релаксации структурных элементов с температурой в интервале от $T_\text{с}$ до T может быть описано следующим уравнением:

$$\lg a_\text{т} = \lg\frac{\tau(T)}{\tau(T_\text{с})} = \frac{-v_\text{с}/2{,}3}{(4k_\text{Б}T_\text{с}/k_\text{с})^{3/2} - (4k_\text{Б}T_0/k_\text{с})^{3/2}} \frac{T^{3/2} - T_\text{с}^{3/2}}{T^{3/2} - T_0^{3/2}}, \tag{28}$$

[2] Аналогичная зависимость V_f от T должна наблюдаться для жидкостей, молекулярных кристаллов и других конденсированных сред.

которое при $T-T_c \ll T_c$ может быть представлено в виде

$$\lg a_T = \frac{-v_c/2{,}3}{(4k_БT/k_c)^{1/2}-(4k_БT_0/k_c)^{1/2}} \cdot \frac{T-T_c}{2T_c/3[1-(T_0/T_c)^{1/2}]+(T-T_c)}, \qquad (29)$$

аналогичном ВЛФ-уравнению (3).

Исходя из (29) с учетом эмпирически найденных значений «универсальных» констант C_1 и C_2 (см. (4)), рассчитаем значения параметров k_c и T_0 для сегментов в полиметилметакрилате (ПММА), состоящих из 7 мономерных звеньев, при $v_c = 977{,}5\cdot10^{-24}$ см^3 и $T_c = 383$ К [2]. Приравнивая

$$2T_c/3[1-(T_0/T_c)^{1/2}] = C_2 = 51{,}6, \qquad (30)$$

получаем $T_0 = 329{,}4$ К, которое на 53,6 К ниже T_c и хорошо согласуется со значением $T_0 = 331{,}4$ К, приведенном в [2]. С учетом найденного значения T_0 из (27) и уравнения

$$C_1 = 17{,}4 = \frac{v_c/2{,}3}{(4k_БT_c/k_c)^{1/2}-(4k_БT_0/k_c)^{1/2}} \qquad (31)$$

находим $k_c = 86{,}5$ дн/см и $\tau_0 = 3{,}67\cdot10^{-12}$ с.

Вычисленные значения k_c и T_0 позволяют найти удельный свободный объем в полимере при T_c

$$f(T_c) = \frac{1}{v_c}\left(\frac{4k_БT_c}{k_c}\right)^{1/2} = 0{,}124, \qquad (32)$$

который в литературе рассчитывается из данных по сжимаемости [7], и удельный доступный флуктуационный объем [3]

$$f(T_c) - f(T_0) = 0{,}025, \qquad (33)$$

который рассчитывается в литературе из данных по вязкоупругим (релаксационным) характеристикам полимера. Из (26) легко найти $\alpha_f = 4{,}86\cdot10^{-4}$ град$^{-1}$.

Из условия $\tau(T_1) = 1$ с с учетом (27) находим значение $T_1 = 410$ К, которое хорошо согласуется с приведенным в [2] значением $T_1 = 413$ К. Вычисляя T_2 из условия $\tau(T_2) = 0{,}1$ с, легко показать: $T_2 - T_1 \simeq 7$ К, что совпадает с экспериментально измеренным значением [2].

Таким образом, в данной работе развита новая концепция в теории свободного объема в полимерах и введены новые параметры соответственных состояний, позволяющие адекватно описывать вязкоупругие свойства и другие процессы в жидкостях и полимерах.

Список литературы

1. *Липатов Ю. С.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 332.
2. *Ферри Д.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 426 с.
3. *Doolittle A.* // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. P. 1471.
4. *Перепечко И. И.* Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. 272 с.
5. *Rudnick J., Taylor P. L., Litt M., Hopfinger A. J.* // J. Polym. Sci.: Polymer Physics Edition. 1979. V. 17. P. 311.
6. *Сандитов Д. С., Бартенев Г. М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 260 с.
7. *Разумовская И. В., Бартенев Г. М.* // Стеклообразное состояние. М.; Л.: Наука, 1971. С. 34.
8. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
9. *Bueche F.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1850.
10. *Крыкин М. А., Тимашев С. Ф.* // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. С. 21.
11. *Чалых А. Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.

Всесоюзный научно-исследовательский институт медицинских полимеров
Москва

Поступила в редакцию
11.X.1990

[3] Удельный объем $f(T)-f(T_0)$ в литературе иногда называется долей «подвижного» свободного объема [10], а $f(T_0)$ – долей «замороженного» свободного объема [11].

УДК 543–022

© 1991 г.

Кориков П. П., Соколова О. В., Панеш А. М.

ИЗУЧЕНИЕ ОСТРОВКОВ АТОМОВ МЕДИ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методами рентгено- и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии показана возможность создания стабильной структуры медных островков на поликристаллической серебряной поверхности в условиях высокого вакуума. Показано, что электронная структура полученной системы, определенная методом РФЭС (положение и форма пиков), не зависит от способа приготовления серебряной подложки и стадии формирования медных островков. Предложено использовать такую систему в качестве модельной при исследованиях свойств границы раздела металл – металл.

Изучение островков атомов меди на поликристаллической поверхности серебра проводилось для исследования границы раздела металл – металл, поскольку атомно-чистую пленку серебра легко получить в условиях высокого вакуума, она устойчива к остаточным газам, кроме того медь и серебро легко наблюдаются методом РФЭС из-за высокого сечения фотоионизации. Известно, что нанесенные медь и серебро широко используются как катализаторы парциального окисления и конверсии окиси углерода [1], а также в качестве токопроводящих элементов в микроэлектронике.

Цель данной работы – получить новую устойчивую систему серебро/медь, которая может использоваться в качестве модельной для изучения свойств границы раздела.

Эксперименты проводили в вакуумном фотоэлектронном спектрометре ЭС-2401. Серебряную пленки получали термическим напылением на предварительно очищенную отжигом и ионной бомбардировкой танталовую фольгу (толщина 0,1 мм). Давление при напылении составляло 10^{-8}–10^{-7} Торр. Температура подложки во всех случаях была 300 К. Другой вариант получения серебряной подложки состоял в очистке серебряной фольги толщиной 0,1 мм циклами «окисление – бомбардировка».

Медные островки получались также на загрязненной (до 0,4 монослоя) углеводородами серебряной фольге. Для исследований методом РФЭС использовали излучение MgK_α, УФЭС-резонансные линии HeI и HeII. При использовании РФЭС регистрировались районы: Ag3*d*, AgMNN, C1*s*, Cu2*p*, CuLVV, O1*s*, OKLL, валентная зона. Калибровка фотоэлектронных линий в спектрометре производилась по уровню Ag$3d_{5/2}$ с энергией 367,9 эВ. Атомы меди напылялись на серебряную подложку (фольгу или пленку толщиной ~100 Å) термическим способом с вольфрамовой нити [2] при различных временах напыления ($\tau_{нап}$). За толщиной (до 40 Å) серебряной пленки следили методом РФЭС по методике [3]. Дальнейшая толщина пленки (до 100 Å) контролировалась по времени напыления в тех же условиях. Атомы меди, нанесенные на поликристаллическую поверхность серебра, согласно методике [4], мигрировали на поверхность пленки серебра и собирались в конгломераты, т. е. со временем образовывались островки. За поведением полученных медных островков следили по линии Cu2*p* в рентгенофотоэлектронном спектре.

На рис. 1 показаны рентгеноэлектронные спектры (где $E_{св}$ – энергия связи) линии Cu2*p* в зависимости от времени напыления меди на поверхность серебра. Из рис. 1 следует, что после $\tau_{нап}$=90 с интенсивность пика Cu2*p* практически не меняется. При увеличении времени напыления пики Cu2*p* сужаются, приближаясь по форме к пикам массивного медного образца.

Сдвига максимума линии Cu$2p^3{}_{/2}$ не наблюдается в пределах ошибки опыта (0,2 эВ), в отличие от кластеров меди, нанесенных на непроводящие подложки [5]. За завершением образования медных островков на поверхности серебра можно наблюдать с помощью тонкой структуры оже-линии MNN серебра. Для определения взаимодействия валентных оболочек использовали оже-линию MNN серебра, поскольку электроны валентной зоны, возбуждаемые в РФЭС, выходят из большой глубины (около 50 Å) [2]. Поэтому электроны совместной зоны серебро – медь маскируются электронами, вышедшими из глубины серебра. Расшифровка спектров УФЭС для данной системы требует применения больших ЭВМ.

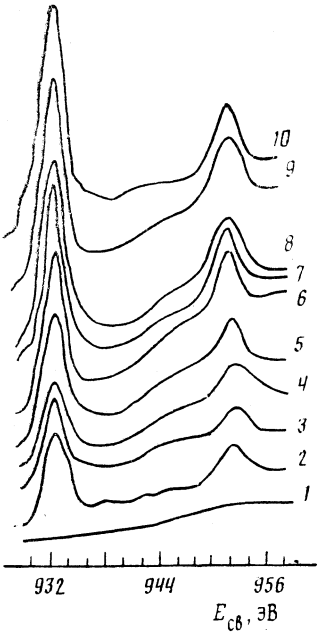


Рис. 1

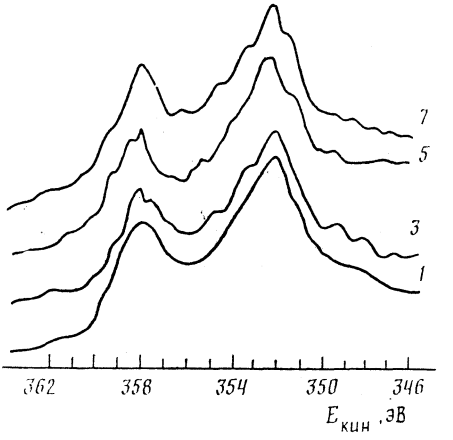


Рис. 2

Рис. 1. Рентгенофотоэлектронные спектры линии Cu2*p* в зависимости от времени напыления меди на поверхность серебра: $\tau_{нап}$=0 (*1*), 7 (*2*), 15 (*3*), 30 (*4*), 45 (*5*), 60 (*6*), 75 (*7*), 90 (*8*), 105 (*9*), 120 с (*10*)

Рис. 2. Поведение линии AgMNN в зависимости от времени напыления меди на поверхность серебра: $\tau_{нап}$=0 (*1*), 15 (*3*), 45 (*5*), 75 с (*7*)

На рис. 2 показано наиболее характерное поведение оже-линии AgMNN в зависимости от времени напыления атомов меди на поверхность серебра. Видно, что после $\tau_{нап}$=75 с форма оже-электронного спектра с рентгеновским возбуждением (РОЭС) практически не меняется. Даже различие между кривыми *5* и *7* невелико. Методами РОЭС и РФЭС показано, что после $\tau_{нап}$=75÷90 с изменений в спектрах не наблюдается (форма и положение пиков остаются постоянными). Поэтому можно считать, что в условиях эксперимента, по данным электронной спектроскопии, формирование системы Ag/Cu закончено. Сужение пиков Cu2*p* (рис. 1) связано с изменением условий экранирования остовных дырок в островках меди в процессе формирования последних. Изменение тонкой структуры оже-линии AgMNN (рис. 2) в результате различия экранирования оже-дырок заканчивается после $\tau_{нап}$=75 с. Из этого следует, что между валентными электронами меди и серебра существует взаимодействие, которое стабилизируется при определенных временах напыления (определенном критическом размере островков). Формирование островков представляет собой одну из стадий образования границы раздела металл – металл на поликристаллической подложке, свойства которой до сих пор мало изучены. Первые следы углеродных загрязнений появляются в вакууме лучше, чем 10^{-9} Торр через 30–40 мин; РФЭС не фиксирует их и после трехчасовой выдержки в этих условиях. Воспроизводимость электронной структуры Cu/Ag независимо от способа приготовления системы и наличия загрязнений свидетельствует о стабильности такой системы, которую можно использовать для изучения свойств границы раздела металл – металл.

Список литературы

1. *Андерсон Дж.* Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978.
2. Handbook of *X*-Ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy/Ed. Briggs D. L.: Heyden, 1977.
3. *Hilaire L., Legare P., Holl V., Maire G.* // Surface Sci. 1981. V. 103. P. 125.

4. *Rhead G. E.* // Contemp. Phys. 1983. V. 21. № 6. P. 535.
5. *Dicenzo S. B., Wertheim G. K.* // Comments Solid State Phys. 1985. V. 11. № 5. P. 203.

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

Поступила в редакцию
19.X.1990

УДК 541.43+541+551.124/128

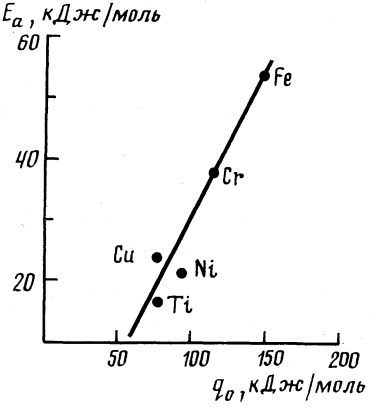
© 1991 г.

Хентов В. Я., Великанова Л. Н., Лаврентьев И. П.

РАСТВОРЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ САЛИЦИЛАЛЬАНИЛИН — ДИМЕТИЛФОРМАМИД. РОЛЬ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ

С целью исследования химизма процесса растворения нуль-валентных переходных металлов в средах, обладающих донорно-акцепторными свойствами, проведено определение энергии активации процесса растворения меди, никеля, хрома, титана, железа в растворах салицилальанилина в диметилформамиде. Определены значения энергии активации, которые хорошо коррелируют с величиной энергии связи кислорода с поверхностью оксида; это согласуется также с явлением растворения оксидов металлов в растворах салицилальанилина в неводных растворителях. Предположено, что лимитирующей стадией процесса является взаимодействие лиганда с кислородом в оксидах, образующихся на поверхности металла под действием воздуха.

Процесс растворения переходных металлов и их труднорастворимых соединений приобретает все возрастающее значение в таких областях химии и химической технологии, как катализ, коррозия, аффинаж, анализ, экстракция и синтез комплексных соединений. Особую роль играет формирование представлений о химизме и механизме реакции взаимодействия поверхности металлов со средой, обладающей донорно-акцепторными свойствами. Этому вопросу, в частности роли оксидной пленки на поверхности металлов, большое внимание уделено в работах [1, 2].



Зависимость энергии активации взаимодействия металла с салицилальанилином E_a от энергии связи кислорода с поверхностью оксида металла q_0 [2]. Коэффициент корреляции 0,99

По-видимому, оксидная пленка влияет на характер взаимодействия нуль-валентных переходных металлов с органическими лигандами в неводных растворителях [3–5].

В связи с этим было проведено определение эффективной энергии активации процесса растворения меди, никеля, хрома, железа и титана в диметилформамид-

ных растворах салицилальанилина в условиях свободного доступа кислорода воздуха. Концентрация лиганда 0,01 моль/л, объем раствора 60 мл, навеска металла 0,1 г. Использовали порошкообразные металлы с размером частиц 4–200 мкм (средний диаметр 10–50 мкм). Скорость перемешивания – 200 об/мин. Накопление комплексного соединения металла в жидкой фазе определяли спектрофотометрическими измерениями оптической плотности окрашенных растворов при длине волны видимого света, соответствующей максимуму поглощения. На зависимости оптической плотности от времени выбирали линейный участок, угол наклона которого принимали за скорость процесса растворения. Рассчитанные значения E_a (в интервале температур 20–50° С) хорошо коррелируют с величиной энергии связи кислорода с поверхностью оксида q_0 (рисунок), определенной авторами работ [6–8]. В атмосфере инертного газа металлы не взаимодействуют с растворами салицилальанилина.

Можно полагать, что процессу растворения металла предшествует окисление его поверхности растворенным в органическом растворителе кислородом воздуха.

Список литературы

1. *Курсков С. Н., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 4. С. 713.
2. *Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л.* // Успехи химии. 1979. Т. 52. № 4. С. 595.
3. *Кужаров А. С., Хентов В. Я.* // Координац. химия. 1983. № 4 С. 601.
4. *Хентов В. Я., Великанова Л. Н., Кужаров А. С., Верещака В. В.* // Интенсификация процессов обогащения минерального сырья. М.: Наука, 1981. С. 156–159.
5. *Кокозей В. Н., Чернова А. С., Павленко В. А.* // Журн. прикл. химии. 1982. № 10. С. 2219.
6. *Сазонов В. А., Поповский В. В., Боресков Г. К.* // Кинетика и катализ. 1968. № 2. С. 312.
7. *Боресков Г. К.* // Там же. 1973. № 1. С. 7.
8. *Голодец Г. И.* Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наук. думка, 1977. С. 88–98.

Новочеркасский политехнический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступила в редакцию
5.XI.1990

Академия наук СССР
Институт структурной макрокинетики
Черноголовка

УДК 621.039

© 1991 г.

Левкин А. В., Басманов В. В., Демин С. В., Михайлов В. Н.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ КАЛИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ КРАУН-ЭФИРОВ

В экстракционно-хроматографическом варианте реализовано разделение изотопов калия методом химического изотопного обмена между водными растворами бромида и иодида калия и растворами комплексов калия с краун-эфирами (18-краун-6, диаза-18-краун-6 и дициклогексано-18-краун-6) в хлороформе. Установлено, что коэффициент разделения изотопов $\alpha(^{39}K/^{41}K)$ находится в пределах 1,00008–1,0011.

Разделение изотопов калия химическими методами, как известно, является непростой задачей вследствие, прежде всего, незначительности коэффициента разделения изотопов α. Этим в известной мере предопределяется и некоторая противоречивость опубликованных данных о величинах α. Так, при химическом изотопном

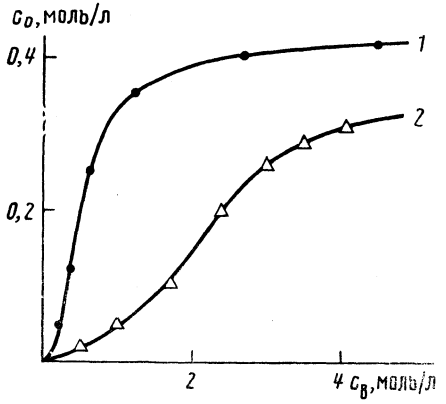


Рис. 1

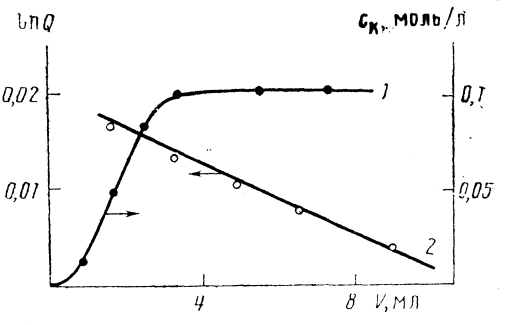


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы экстракции KBr растворами ДЦ18К6 (*1*) и 18К6 (*2*) в хлороформе; c_o, $c_в$ – равновесные концентрации калия в органическом и водном растворах; c_L= =0,5 моль/л

Рис. 2. Выходная кривая калия (*1*) и изотопное накопление (*2*) при экстракционно-хроматографическом разделении изотопов калия (20° С) в системе KI(aq) – ДЦ18К6 ($CHCl_3$)

обмене между амальгамой калия и водным раствором KOH коэффициент разделения изотопов найден равным 1,006±0,002 [1] (здесь и далее значения α и степени разделения Q приведены для масс 39 и 41), при этом в амальгаме концентрируется тяжелый изотоп. В то же время в системах амальгама калия – раствор KI в воде и ДМФА разделения изотопов не зафиксировано (α=1,000±0,002 [2]), что подтверждается как экспериментальными данными других авторов [3], так и расчетом α методом производных по радиусам катионов [4]. При электролизе водного раствора KCl с ртутным катодом величина α составляет, по одним данным, 1,0054±0,0005 [5], по другим – 1,0018±0,0005 [3]. В амальгаме концентрируется ^{39}K. В данном случае реализуется, очевидно, кинетический изотопный эффект – в пользу этого свидетельствует совпадение более достоверной величины α [3] со значением, рассчитанным из разности подвижностей катионов $^{39}K^+$ и $^{41}K^+$. При кристаллизации KCl разделения изотопов не зафиксировано [3].

Измерены значения α при изотопном обмене комплекса калия с *цис-син-цис*-изомером дициклогексано-18-краун-6 (ДЦ18К6) в смеси метанол – вода (4 : 1) со смешанным сольватокомплексом калия на сульфокатионите Dowex 50W [6]. Величины $\varepsilon=\alpha-1$ находятся в пределах $(7{,}4 \div 11{,}8)\cdot 10^{-4}$ в интервале от 10 до −10° С. В комплексе с краун-эфиром концентрируется тяжелый изотоп.

Целесообразно исследование изотопного обмена калия в системах экстракционного типа, содержащих краун-эфиры, в которых эффективно разделяют изотопы лития [7], магния [8] и других металлов. Измерены α в двухфазных системах $K^+(aq)-KL^+(CHCl_3)$, где L – 18-краун-6 (18К6), диаза-18-краун-6 (ДА18К6) и ДЦ18К6 (смесь изомеров). Известно [9], что калий с 18-членными макроциклами образует прочные комплексные соединения. Использовали KBr (со всеми L) и KI (система с ДЦ18К6). Изотопный обмен можно записать в виде:

$$^{39}K^+(aq)+{}^{41}KL^+(CHCl_3) \rightleftarrows {}^{41}K^+(aq)+{}^{39}KL^+(CHCl_3).$$

Умножение эффекта разделения проводили в экстракционно-хроматографическом варианте. Параметры хроматографической колонны, последовательность операций, методика расчета α описаны ранее [8]. Концентрации калия определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-3 и пламенном фотометре «Flapho-4». Изотопный анализ калия осуществляли на масс-спектрометрах МИ-1201 и МИ-1201В, химическая форма – K_2SO_4, анализируемые массы – 39 и 41.

Предварительная стадия исследований подразумевала получение экстракционным способом раствора комплекса KL^+ в хлороформе. Для этого изученные системы охарактеризовывали изотермами экстракции калия, две из которых в качестве примера

Результаты экстракционно-хроматографического разделения изотопов калия (20° С)

Система	c_1	c_2	c_3	$Q_{макс}$	$\varepsilon \cdot 10^4$
I	0,5	4,4	0,15	1,009±0,001	0,8±0,1
II	0,5	2,6	0,22	1,020±0,003	4,4±0,6
III	0,5	1,0	0,27	1,022±0,002	3,7±0,3
IV	0,2	0,26	0,10	1,020±0,002	7±1
IV (4° С)	0,2	0,3	0,13	1,026±0,002	11±1

Обозначения. Экстракционные системы: I — KBr(aq) — ДА18К6 ($CHCl_3$), II — KBr(aq) — 18К6 ($CHCl_3$), III — KBr(aq) — ДЦ18К6 ($CHCl_3$), IV — KI(aq) — ДЦ18К6 ($CHCl_3$); c_1, c_2 и c_3 — соответственно концентрации краун-эфира в $CHCl_3$ (исходная), калия в водном и органическом растворах (равновесные), моль/л.

приведены на рис. 1. Анализ экстракционных параметров систем позволил обоснованно выбрать их оптимальные концентрации (таблица), при которых достигаются приемлемые коэффициенты распределения калия и соблюдается ряд требований (отсутствие твердой фазы, малая вязкость органического раствора и т. д.), существенных для организации экстракционно-хроматографического разделения.

Результаты экспериментов показывают, что в органической фазе во всех случаях концентрируется ^{39}K. На рис. 2 в качестве примера приведены выходная кривая калия, а также изотопное накопление в одном из экспериментов. Значения ε и максимальной степени разделения $Q_{макс}$ даны в таблице. Продолжительность экспериментов для разных систем составила 25–115 ч.

Направленность изотопного обмена калия (легкий изотоп — в комплексе с краун-эфиром) аналогична ранее наблюдавшейся в подобных системах для Li, Ca, Mg [7, 8, 10]. Кажущееся противоречие с работой [6] обусловлено различием противопоставляемых химических форм калия — в изученных нами системах изотопный эффект обусловлен заменой связей K...O в аквакомплексе на связь K...анион в комплексе с краун-эфиром (который в хлороформе существует в виде неразделенной ионной пары), в то время как замена $CHCl_3$ на смесь метанол – вода способствует разрыву связи металл – анион с образованием разделенной ионной пары. Таким образом, несмотря на применение одного краун-эфира (ДЦ18К6), при разных способах организации разделения изотопов химические формы, противопоставляемые аквакомплексу калия, не идентичны.

Следует отметить, что в изученных системах комплексу калия с L и $CHCl_3$ противопоставляется не только аквакомплекс, но и комплекс с краун-эфиром в водном растворе, поскольку данные лиганды (особенно 18К6 и ДА18К6) хорошо растворимы в воде с образованием умеренно устойчивых комплексных соединений (в случае калия $\lg K_{уст}=1{,}63\div2{,}18$ [9]).

Более высокие α в случае KI по сравнению KBr с позиций [11] могут быть объяснены ослаблением силового поля связи металл – анион при замене бромид-иона на более поляризуемый иодид-ион с соответствующим уменьшением β-фактора калия в органической фазе.

Список литературы

1. *Garretson H. H., Drury J. S.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. No. 6. P. 1957.
2. *Демин С. В., Клинский Г. Д., Князев Д. А.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1322.
3. *Рыскин Г. Я., Рылов В. С.* // Там же. 1962. Т. 36. № 9. С. 1854.
4. *Князев Д. А.* // Там же. 1965. Т. 39. № 1. С. 40.
5. *Hutchison D. A.* // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. No. 7. P. 401.
6. *Schmidhalter B., Schumacher E.* // Helv. chim. acta. 1982. V. 65. No. 6. 1687.
7. *Symons E. A.* // Separ. Sci. Technol. 1985. V. 20. No. 9–10. P. 633.
8. *Левкин А. В., Басманов В. В., Демин С. В., Цивадзе А. Ю.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1376.
9. *Izatt R. M., Bradshaw J. S., Nielsen S. A. et al.* // Chem. Rev. 1985. V. 85. P. 271.
10. *Jepson B. E., De Witt R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. No. 6. P. 1175.

11. *Жаворонков Н. М., Князев Д. А., Ивлев А. А., Клинский Г. Д.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 1. С. 1.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила в редакцию
11.XI.1990

УДК 543.253

© 1991 г.

Карбаинов Ю. А., Чернова Е. Е., Хаханина Т. И., Клюева Т. Б.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА

Дан теоретический анализ схемы электродного процесса в инверсионной вольтамперометрии с поверхностной химической реакцией образования электрохимически активного металлокомплекса. Предложены новые достаточно простые способы оценки кинетических параметров электрохимической реакции, поверхностной концентрации металлокомплекса и константы равновесия химической реакции его образования.

Ранее [1] нами подробно были рассмотрены закономерности электрохимического концентрирования в инверсионной вольтамперометрии из растворов комплексов металлов с учетом влияния гомогенных сопутствующих химических реакций. Существенное влияние на степень электрохимического концентрирования в рассматриваемом случае, а, следовательно, и на предел обнаружения оказывают и поверхностные химические реакции [2]. В данной работе эти закономерности рассмотрены для случая, когда на поверхности стационарного ртутного электрода ограниченного объема образуется электрохимически активный металлокомплекс $ML_{адс}$, который преимущественно и восстанавливается

$$M \underset{}{\overset{диф}{\rightleftarrows}} M^s \underset{k_1}{\overset{L_{адс}}{\rightleftarrows}} ML_{адс} + n\bar{e} \overset{k_s}{\rightleftarrows} M(Hg) + L_{адс}. \qquad (1)$$

Здесь k_1 – гетерогенная константа скорости образования $ML_{адс}$, см/с; k_s – константа скорости электрохимической реакции при стандартном потенциале, см/с.

Рассмотрим сначала процесс адсорбции лиганда $L_{адс}$. Будем полагать, что единственной замедленной стадией этого процесса является доставка L в поверхностный слой электрода, а скорость собственной адсорбции L достаточно велика. Тогда граничную задачу для скорости образования адсорбционного слоя на электродах ограниченного объема можно сформулировать следующим образом:

$$\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L(x,t)}{\partial x^2}. \qquad (2)$$

При $t=0$

$$C_L = C_L^0. \qquad (3)$$

При $t>0$ и $x \to \infty$

$$C_L \to C_L^0 \qquad (4)$$

Кроме того

$$D_L \frac{\partial C_L(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=l} = \frac{d\Gamma}{dt} = \Gamma_\infty k \frac{dC_L^{s,*}}{dt}. \qquad (5)$$

Условие (5) означает, что поток диффузии лиганда в поверхностном слое электрода (при $x=l$, где l – толщина ртутного пленочного электрода) достаточен для равновесного заполнения поверхности электрода при $C_L^{s,*}$ – эффективной концентрации

адсорбируемого вещества в поверхностном слое электрода; Γ и Γ_∞ – параметры изотермы Генри – Ленгмюра; k – константа адсорбционного равновесия.

Решение (2) при заданных условиях (3)–(5) для $C_L^{s,*}$ имеет вид

$$C_L^{s,*} = C_L^0 \xi(\lambda t^{1/2}), \tag{6}$$

где

$$\xi(\lambda t^{1/2}) = \exp\left(\frac{D_L}{k^2\Gamma_\infty^2} t\right) \operatorname{erfc} \frac{(D_L t)^{1/2}}{k\Gamma_\infty}. \tag{7}$$

Из (5) и (6) следует выражение для поверхностной концентрации адсорбированного вещества

$$C_{L,адс} = \Gamma_L = k\Gamma_{L,\infty} C_L^0 \xi(\lambda t^{1/2}). \tag{8}$$

Заметим, что поверхностная концентрация адсорбированного вещества оказывает существенное влияние на скорость образования адсорбированного металлокомплекса $ML_{адс}$, что в свою очередь оказывает существенное влияние на кинетику рассматриваемого электродного процесса в целом. В (8) функция $\xi(\lambda t^{1/2})$ является табличной, поэтому численная оценка $C_{L,\,адс}$ не вызывает затруднений.

Для скорости образования поверхностного металлокомплекса $ML_{адс}$ возможны в принципе два случая. Оптимальным с точки зрения обеспечения максимального полезного сигнала является случай, когда этот комплекс, являющийся электрохимически активным, образуется практически мгновенно. Тогда в уравнениях для кинетики электродного процесса достаточно учесть лишь его равновесную концентрацию. В другом случае скорость образования поверхностного металлокомплекса будет изменяться в зависимости от $C_{L,адс}$ по уравнению (8). Поскольку первый случай является наиболее типичным в практике электрохимических методов исследования с ртутными электродами [3], рассмотрим его в первую очередь.

С теоретической и практической точек зрения наибольший интерес представляет анализ схемы (1) в условиях квазиобратимого и, особенно, обратимого электродных процессов. В первом случае появляется возможность оценки кинетических параметров электрохимических реакций, во втором – реализовать максимальный по величине полезный сигнал. Для квазиобратимого электродного процесса соответствующая граничная задача для ртутного пленочного электрода ограниченного объема может быть сформулирована следующим образом:

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2}, \quad l \leqslant x \leqslant \infty, \tag{9}$$

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2}, \quad 0 \leqslant x \leqslant l. \tag{10}$$

Если полагать, что металлокомплекс на поверхности электрода образуется практически мгновенно и именно этот металлокомплекс преимущественно и восстанавливается, тогда

при $t=0$

$$C_0(x,0) = C_0^0 \quad C_R(x,0) = 0, \tag{11}$$

$$D_0 \frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=l} = -D_R \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=l} = k_s \Gamma \exp\left[-\alpha \frac{zF}{RT}(\varphi - \varphi^\circ)\right], \tag{12}$$

при $t>0$ и $x \to \infty$

$$C_0(\infty,\ t) \to C_0^0 \text{ и } C_R(\infty\ t) \to C_R^*. \tag{13}$$

В (12): k_s – константа скорости электрохимической реакции при стандартном потенциале, см/с; Γ – поверхностная концентрация металлокомплекса, моль/см. Будем полагать, что потенциал электрода φ во время электролиза поддерживается постоянным.

Решение рассматриваемой граничной задачи получено методами операционного исчисления и оно имеет вид

$$C_R(x,t) = \frac{k_s \exp\left[-\alpha \frac{zF}{RT}(\varphi - \varphi^0)\right]\Gamma}{D_R^{1/2}} \left\{2\left(\frac{t}{\pi}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{(x-l)^2}{4D_R t}\right] -\right.$$

$$-\frac{(x-l)}{D_R^{1/2}}\operatorname{erfc}\frac{(x-l)}{2(D_Rt)^{1/2}}. \qquad (14)$$

Используя (14), получим выражение для средней концентрации продукта электрохимической реакции, C_R^0, контролируемой на опыте

$$C_R^0=\frac{1}{l}\int_0^l\int_0^t C_R(x,t)\,dx\,dt, \qquad (15)$$

где l – толщина ртутного пленочного электрода, см; t – время от начала электролиза, с. Из (14) на основе (15) следует, что

$$C_R^0=\frac{4\exp\left[-\alpha\frac{zF}{RT}(\varphi-\varphi^0)\right]}{3(\pi D_R)^{1/2}}k_s\Gamma t^{3/2}-\frac{k_s\exp\left[-\alpha\frac{zF}{RT}(\varphi-\varphi^0)\right]\Gamma}{D_R}lt. \qquad (16)$$

Уравнение (16) справедливо, когда $(x-l)/2(D_Rt)^{1/2}\leqslant 0{,}05$. Для электродов ограниченного объема (используемых в практической работе в инверсионной вольтамперометрии) это неравенство выполняется для $t\geqslant 4$ с, т. е. практически во всем интервале изменения времени электролиза.

Проанализируем более подробно полученное уравнение. Из (16) следует, что график в координатах $C_R^0/t=f(t^{1/2})$, построенный по опытным данным, позволяет оценить поверхностную концентрацию металлокомплекса Г и эффективную константу скорости электрохимической реакции $k_s^*=k_s\exp\left[-\alpha\frac{zF}{RT}(\varphi-\varphi^0)\right]$. Оценив последнюю при выбранных значениях потенциала электролиза и построив график в координатах $\ln k_s^*=f(\varphi-\varphi^0)$, находят истинное значение константы скорости электрохимической реакции k_s и коэффициента переноса α.

Для обратимого электродного процесса граничная задача ставится аналогично рассматриваемой выше. Однако вместо (12) в этом случае следует записать

$$\varphi=\varphi^0+\frac{RT}{zF}\ln\frac{C_0^s(x,t)}{C_R^s(x,t)} \qquad (17)$$

или

$$P=\exp\left[\frac{zF}{RT}(\varphi-\varphi^0)\right]=\frac{C_0^s(x,t)}{C_R^s(x,t)}. \qquad (18)$$

Кроме того по прежнему будем полагать, что поверхностный металлокомплекс образуется практически мгновенно, а его концентрация оценивается из уравнения

$$\Gamma=k(C_0^0-C_0^s). \qquad (19)$$

Таким образом, при $t=0$ и $C_0^0=C_0^s$ величина поверхностной концентрации принимается равной $\Gamma=0$, а при $C_0^s\to 0$ (когда значение потенциала электрода приближается к потенциалу предельного тока), вместо (19) справедливо

$$\Gamma=kC_0^0. \qquad (20)$$

Решение этой граничной задачи относительно поверхностной концентрации металлокомплекса и концентрации амальгамы можно записать в виде

$$\Gamma=kC_0^0\frac{1}{1+P(D_0/D_R)^{1/2}}, \qquad (21)$$

$$C_R(x,t)=\frac{\Gamma}{k}\left(\frac{D_0}{D_R}\right)^{1/2}\operatorname{erfc}\frac{(x-l)}{2D_R^{1/2}t^{1/2}}. \qquad (22)$$

Из (22) для средней концентрации амальгамы к моменту времени t будем иметь

$$C_R^\circ = \frac{\Gamma}{k}\left(\frac{D_0}{D_R}\right)^{1/2}\left(t - \frac{2l}{(\pi D_R)^{1/2}}t^{1/2}\right). \quad (23)$$

Или

$$C_R^\circ/t^{1/2} = \frac{\Gamma}{k}\left(\frac{D_0}{D_R}\right)^{1/2}\left[t^{1/2} - \frac{2l}{(\pi D_R)^{1/2}}\right]. \quad (23')$$

Из этого уравнения, используя график в координатах $C_R^0/t^{1/2}=f(t^{1/2})$, можно оценить поверхностную концентрацию металлокомплекса Г и константу равновесия k.

Итак, полученные соотношения позволяют в условиях сложного электродного процесса с поверхностной химической реакцией образования электрохимически активного комплекса на ртутном пленочном электроде ограниченного объема оценивать кинетические параметры собственно электрохимической реакции, величину поверхностной концентрации металлокомплекса и константу равновесия химической реакции его образования.

Список литературы

1. *Карбаинов Ю. А., Резников С. С., Стромберг А. Г.* // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 7. С. 1156.
2. *Карбаинов Ю. А.* // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по электрохимическим методам анализа. Томск, 1989. С. 17–19.
3. *Майрановский С. Г.* Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука, 1966. С. 288.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14.XI.1990

УДК 539.1.043

© 1991 г.

Лозовский А. Д., Панеш А. М., Симонов А. П.

ОБНАРУЖЕНИЕ ПРИМЕСНОГО ВОДОРОДА В МОНОКРИСТАЛЛЕ КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Обнаружено, что в процессе нагрева от 300 до 1000 К из облученных ионами инертных газов (He^+, Ne^+, Ar^+ или Kr^+) при 300 К образцов монокристалла кремния одновременно происходит десорбция внедренных атомов инертных газов и примесного объемного водорода. Изучены зависимости скорости выделения молекул H_2 от флюенса ионного облучения и природы иона. Сделан вывод, что десорбция молекул водорода и инертного газа связана, по-видимому, с отжигом сложных дефектных комплексов в аморфизированном кремнии.

Известно, что в объеме кристалла кремния обычно ~0,1% составляют атомы водорода [1]. Наличие водорода оказывает существенное влияние на зонную структуру кремния, а следовательно, на его электрическую проводимость, эмиссионные свойства. Так, водород пассивирует электрическую активность разорванных связей кремния, а подвижные атомы водорода в кремнии электрически активны [2]. Метод рассеяния быстрых атомов He для обнаружения как связанного, так и квазисвободного (атомарного и молекулярного) водорода в кристалле технически весьма сложен [3].

Бомбардировка кристаллов ионами инертных газов – способ контролируемого создания дефектов. Процесс отжига этих радиационных дефектов определяет кинетику десорбции внедренных атомов, что в свою очередь позволяет получать информацию о состояниях атомов инертных газов в приповерхностных слоях твердого тела. Однако приходится учитывать, что формирование дефектных комплексов в твердом теле в процессе ионного облучения или нагрева происходит под влиянием имеющегося в кристалле примесного водорода.

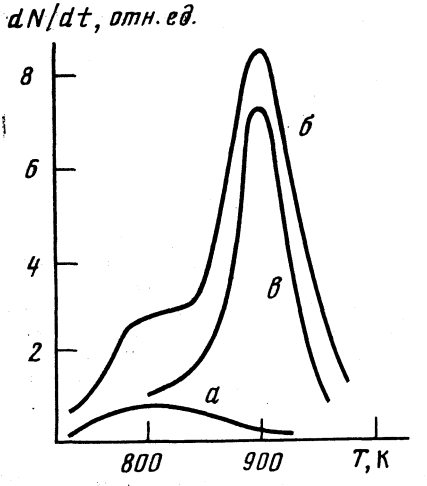


Рис. 1. Спектры термодесорбции с поверхности Si(100): *а* – водорода (необлученный образец), *б* и *в* – водорода и аргона соответственно после облучения ионами Ar^+ (E_{Ar^+}=2 кэВ, Φ_{Ar^+}=$4\cdot10^{15}$ см$^{-2}$, $T_{обл}$=300 К)

Образцы Si(100) и Si(111) (диаметр 9 мм, толщина 0,4 мм) перед установкой в вакуумную камеру полировали оксидом хрома и обдували сухим воздухом. В сверхвысоковакуумной камере ($p\geqslant1\cdot10^{-10}$ Торр) установки фирмы «RIBER» (Франция) после четырех циклов ионного облучения (E_{Ar^+}=0,9 кэВ, $I_{Ar^+}=5\cdot10^{-6}$ А/см^2, T=300 К, t=30 мин) и отжига при T=1200 К в течение 10 мин образец Si(100) или Si(111) охлаждали до 300 К. Методами ДМЭ и оже-спектроскопии было установлено, что структура поверхности образца соответствовала сверхструктуре 2×1 или 7×7 соответственно, а примеси на поверхности отсутствовали. Облучение ионами аргона таких образцов проводили под углом 45° с энергией 2 кэВ в диапазоне флюенсов (Φ_{Ar^+}) $1\cdot10^{14}\ldots1\cdot10^{18}$ см$^{-2}$ и плотностей потоков Ar^+ $10^{11}\ldots10^{14}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ при 300 К.

Необлученный и облученный (Si) образцы кремния нагревали со скоростью нагрева β=90 К/с от 300 до 1000 К. При этом масс-спектрометрически регистрировали поток молекул заданной массы, десорбирующихся с поверхности образцов в зависимости от времени – спектры термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС). Для облученного образца наблюдали десорбцию молекул водорода и внедренного инертного газа.

При нагреве поверхности Si(100)-2×1 от 300 до 1000 К наблюдали десорбцию водорода из моногидридного [4] состояния (рис. 1, *а*) с температурой максимума пика $T_м$=800 К. Других состояний водорода для необлученного образца не обнаружено. Аналогичный результат получен и для Si(111). Облучение поверхности Si(100)-2×1 ионами Ar^+ проводили при 300 К (E_{Ar^+}=2 кэВ, $\Phi_{Ar^+}=4\cdot10^{15}$ см$^{-2}$). При нагреве облученного образца (Si(100)) до 1000 К обнаружена одновременная десорбция молекул H_2 и атомов Ar с $T_м$=900 К (рис. 1*б*, *в*). Из рис. 1, *б* видно, что в спектре присутствует один пик, который соответствует десорбции H_2. Этот пик имеет плечо в низкотемпературной области, обусловленное десорбцией водорода, внедренного в кремний при облучении вследствие попадания в процессе откачки аргона в источник ионной пушки остаточного водорода, либо хемосорбированного на облученном кремнии в виде H-атомов из газовой фазы. Оказалось, что температура максимума основного пика не зависит от флюенса и энергии ионного облучения. Ширина пика в указанном диапазоне флюенсов не изменялась.

Хемосорбция H-атомов на поверхности Si не оказывает влияния на величину интенсивности и ширину пика. Интентивность пика термодесорбции водорода пропорциональна интенсивности пика аргона, но в 13 раз меньше.

Зависимость интенсивности пика H_2 без учета плеча от флюенса ионного облучения приведена на рис. 2. Энергия облучения выбрана равной 2 кэВ, так как при этой энергии пик H_2 хорошо разрешим от моногидридного. Интенсивность пика при флюенсах от 10^{15} 10^{16} см$^{-2}$ возрастает по линейному закону. При $\Phi_{Ar^+}=10^{16}$ см$^{-2}$ начинается уменьшение скорости роста интенсивности пика с ростом флюенса.

Для грани Si(111) характер зависимости интенсивности пика H_2 от флюенса облучения сходный, но величина интенсивности вдвое больше.

Облучение Si(100) ионами других инертных газов проводили с энергией 2 кэВ и флюенсами $0{,}05\ldots2{,}0\cdot10^{16}$ см$^{-2}$. Для гелия при таких параметрах облучения десорбция водорода с поверхности не наблюдалась. Интенсивность пика водорода в случае облучения неоном была значительно меньше, а для облучения криптоном – значительно больше, чем для облучения аргоном.

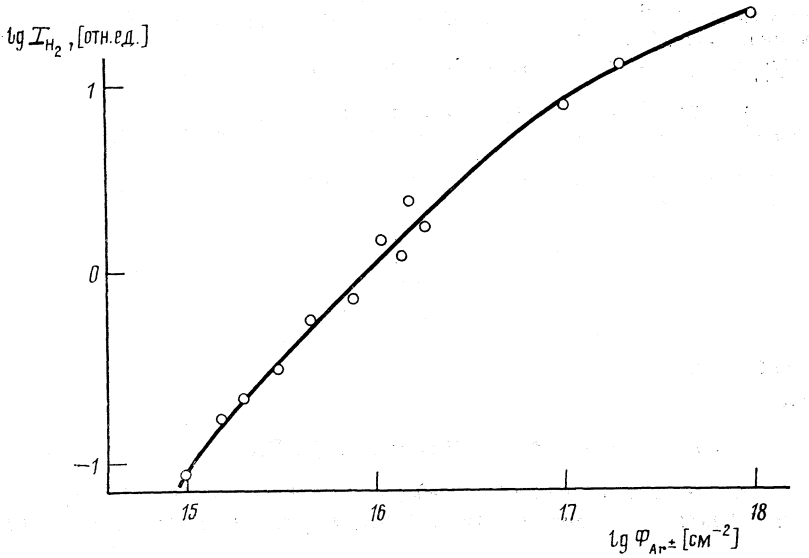


Рис. 2. Зависимость интенсивности пика водорода с поверхности Si(100), предварительно облученной ионами Ar^+ (E_{Ar^+}=2 кэВ, $T_{обл}$=300 К), от флюенса облучения

Результаты экспериментов можно качественно объяснить, если учесть, что при облучении кремния ионами аргона внедренные атомы аргона в приповерхностных слоях образуют комплексы аргонвакансионного типа [5]. В процессе дефектообразования разрываются связи между атомами кремния внутри кристалла. Часть таких разорванных связей Si–Si у атомов, расположенных близко друг от друга, вероятно, замыкается после образования дефекта; к другим присоединяются H-атомы, находящиеся внутри кристалла. В объеме кристалла Si атомы водорода находятся в основном в виде молекулы H_2. А так как энергия диссоциации молекул водорода в кристалле кремния составляет 1,6 эВ, то диссоциация этих молекул и образование связей Si–H (энергия связи Si–H в объеме более 1,5 эВ [2]) в объеме кристалла энергетически выгодны вследствие появления достаточного количества разорванных связей при облучении. Полученный линейной экстраполяцией (рис. 2) порог появления пика десорбции H_2: $\Phi_{пор}=3\cdot10^{14}$ см$^{-2}$ (для E_{Ar^+}=2 кэВ) совпадает с пороговым флюенсом аморфизации кремния в данных условиях облучения [6]. Возрастание числа аргонвакансионных комплексов после превышения порогового флюенса замедляется при $\Phi_{Ar^+}=10^{16}$ см$^{-2}$ в связи с приближением к равновесию между дефектообразованием и распылением поверхности кремния.

При 850 ... 950 К экспериментально наблюдается одновременная десорбция атомов аргона и молекул водорода. Температура максимума скорости десорбции H_2 и Ar соответствует температуре отжига аморфизированного слоя в кремнии [7].

Прочность комплексов «атомы инертного газа – вакансии решетки – водородные атомы», как оказалось, не зависит от размера атома инертного газа, так как температура максимума скорости десорбции у всех инертных газов, кроме He, равна 900 К.

Таким образом, образующиеся в приповерхностных слоях кристаллической решетки кремния при облучении ее ионами инертных газов ($M>M_{He}$) комплексы дефектов способствуют обнаружению объемного водорода в кристалле кремния. По десорбции молекул примесного водорода с поверхности кремния можно прослеживать процессы образования аморфного слоя и его рекристаллизации.

Список литературы

1. *Болтакс Б. И.* Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
2. *Pearton S. L., Corbett J. W., Shi T. S.* // Appl. Phys. A. 1987. V. 43. P. 153.
3. *Pictraux S. T., Vook F. L.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 5. P. 2066.

4. *Яновский А. С., Герчиков М. Ю., Панеш А. М.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. № 8. С. 5.
5. *Mudryi A. V., Pushkarchuk A. L., Ulyashin A. G.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 129. P. K83.
6. *Риссел Х., Руге И.* Ионная имплантация. М.: Наука, 1983.
7. *Mazey D. J., Nelson R. S., Barnes R. S.* // Phil. Mag. 1968. V. 17. N 150. P. 1145.

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

Поступила в редакцию
10.XII.1990

УДК 539.196:535.375

© 1991 г.

Перелыгин И. С., Иткулов И. Г.,

АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ЖИДКОГО ДИМЕТИЛФОРМАМИДА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Методом спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света изучена самоассоциация молекул жидкого диметилформамида (ДМФА) в чистой жидкости и в его растворах в неполярном растворителе в широком интервале концентраций и температур. Определено относительное содержание в ДМФА мономерных молекул и молекул в составе различных ассоциатов. Рассчитаны константы и энтальпия димеризации молекул жидкого ДМФА.

Самоассоциация молекул в жидкостях оказывает значительное влияние на их физико-химические свойства. В спектрах спонтанного комбинационного рассеяния (КР) света самоассоциация молекул диполярных апротонных растворителей проявляется в виде сложной структуры полос, обусловленных колебаниями атомов, участвующих преимущественно в межмолекулярных взаимодействиях. Ранее метод КР был использован нами для исследования самоассоциации молекул жидкого диметилсульфоксида [1]. Настоящая работа является продолжением исследования самоассоциации молекул диполярных апротонных растворителей и посвящена изучению жидкого диметилформамида (ДМФА).

Спектры КР получены на спектрометре ДФС-24 с температурной приставкой, позволявшей поддерживать заданную температуру в интервале 293–393 К с точностью 0,2 К. Спектры КР возбуждались линией 488 нм аргонового лазера мощностью 1 Вт. Использовалась стандартная 90-градусная геометрия освещения, когда регистрируются спектры I_{VV} и I_{VH}. В качестве неполярных растворителей использовались четыреххлористый углерод и тетрахлорэтилен. Оба эти растворителя достаточно инертны, и их молекулы не обладают дипольным моментом, что исключает в растворах какие-либо специфические взаимодействия с молекулами ДМФА. Спектры КР указанных растворителей достаточно просты и не перекрываются с исследованными полосами ДМФА. Кроме того высокая температура кипения тетрахлорэтилена позволяет варьировать температуру раствора в достаточно широких пределах.

Математическая обработка спектров проводилась на ПЭВМ «Электроника-85» с помощью программы [2] и заключалась в разложении сложного контура на составляющие и определении их параметров с одновременным исключением аппаратурных искажений. Форма индивидуальных составляющих сложного контура аппроксимировалась симметричной кривой вида произведения функций Гаусса и Лоренца. Такая кривая не накладывает жестких ограничений на форму контура и допускает ее варьирование в процессе счета от чисто лоренцевской до гауссовой.

Диметилформамид является диполярным апротонным растворителем с высокой диэлектрической проницаемостью (ε=36,7). Молекула ДМФА обладает большим дипольным моментом (μ=3,75D), локализованным в основном на CO-группе. Самоассоциация молекул ДМФА проявляется в сложной структуре контура полосы валентного колебания ν(CO), которая изменяется при его разбавлении в неполярном растворителе. На рис. 1 показана полоса этого колебания в чистом ДМФА и в растворах

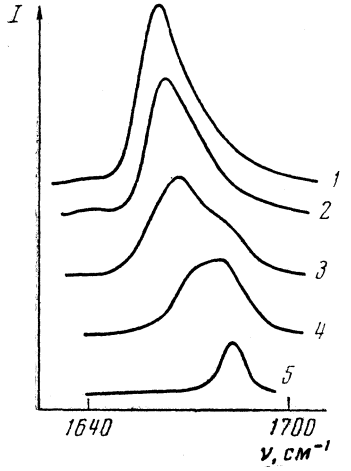


Рис. 1

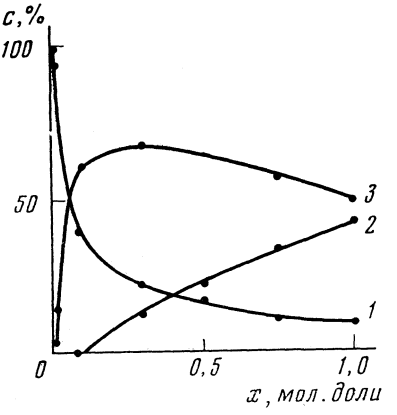


Рис. 2

Рис. 1. Полоса колебания ν(CO) молекул ДМФА в растворах при различных соотношениях ДМФА: CCl_4: *1* – чистый ДМФА, *2* – 5 : 1, *3* – 1 : 5, *4* – 1 : 20, *5* – 1 : 100

Рис. 2. Относительное содержание мономерных молекул (*1*), цепочечных (*2*) и циклических (*3*) ассоциатов ДМФА в зависимости от его концентрации в CCl_4

в четыреххлористом углероде. Аналогичные изменения наблюдаются и при растворении ДМФА в тетрахлорэтилене. Варьирование температуры и в большей степени концентрации ДМФА в неполярном растворителе приводит к перераспределению интенсивностей составляющих сложного контура. Это позволяет выделить в нем четыре составляющих при 1660, 1666, 1676 и 1687 $см^{-1}$. При содержании ДМФА в растворе 0,01 моль доли остается одна симметричная полоса 1687 $см^{-1}$, дальнейшее разбавление не меняет ее ширину и положение в спектре, как в четыреххлористом углероде, так и в тетрахлорэтилене. Это позволяет отнести ее к колебаниям ν(CO) молекул ДМФА в мономерном состоянии. Оставшиеся три составляющих 1660, 1666 и 1676 $см^{-1}$ связаны с колебаниями ν(CO) молекул ДМФА, входящих в состав ассоциатов.

В жидком ДМФА наиболее вероятно существование циклических и цепочечных димеров. В цепочечном димере атом С одной молекулы взаимодействует с атомом О другой, в циклическом димере, где молекулярные диполи ДМФА расположены антипараллельно, взаимодействие осуществляется через атомы С и О каждого из них.

Циклические димеры более устойчивы, чем цепочечные, поскольку в таком димере в межмолекулярном взаимодействии участвуют два атома каждой молекулы. По этой причине интенсивности полос, обусловленных колебаниями ν(CO) молекул ДМФА в циклических димерах, будут менее подвержены влиянию температуры. Из оставшихся трех составляющих, обусловленных колебаниями молекул ДМФА в ассоциатах, наименее зависят от температуры интенсивности полос 1666 и 1676 $см^{-1}$, что позволяет отнести их к колебаниям ν(CO) молекул ДМФА в циклических ассоциатах, а полосу 1676 $см^{-1}$ – к колебаниям ν(CO) молекул ДМФА в цепочечных ассоциатах.

Поляризационные измерения показывают, что из четырех составляющих сложного контура полосы колебаний ν(CO) в ДМФА три составляющие поляризованы, и только одна (1676 $см^{-1}$) деполяризована. Это позволяет отнести полосу 1676 $см^{-1}$ к антифазным, а полосу 1666 $см^{-1}$ – к синфазным колебаниям ν(CO) молекул ДМФА в составе циклических димеров.

Относительное содержание различных типов ассоциатов c_A можно определить по величине относительного вклада интегральных интенсивностей полос валентных колебаний ν(CO) различным образом ассоциированных молекул I_A в суммарную сложную полосу I_0:

$$c_A = I_A / I_0.$$

При этом предполагается, что сечение рассеяния молекул в составе различных ассоциатов и молекул в мономерном состоянии одинаково [3]. Результаты расчетов приведены на рис. 2. Аналогично по соотношению интегральных интенсивностей и

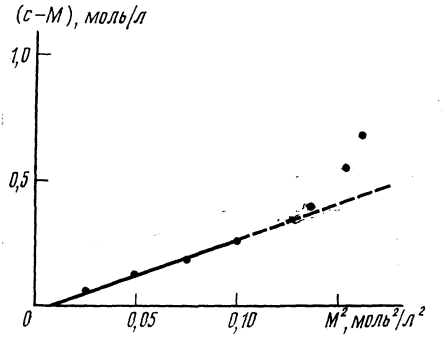


Рис. 3

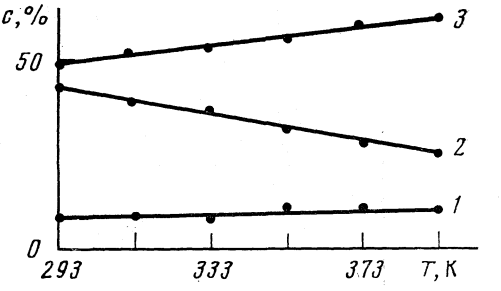


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость концентрации циклических димеров от квадрата концентрации мономеров в жидком ДМФА

Рис. 4. Температурная зависимость относительного содержания мономерных молекул (*1*), цепочечных (*2*) и циклических (*3*) ассоциатов в ДМФА

известной концентрации ДМФА в растворе c можно рассчитать константы димеризации K для циклических димеров:

$$K=(c-M)/2M^2,$$

где M – концентрация молекул ДМФА в мономерном состоянии. Из рис. 3 видно, что концентрация циклических димеров линейно зависит от квадрата концентрации мономеров, если общая концентрация ДМФА в растворе не превышает 0,8 моль/л. При больших концентрациях ДМФА наблюдается отклонение от линейной зависимости, что, по-видимому, можно объяснить смещением равновесия мономер – циклический димер – цепочечный димер в растворе в сторону увеличения числа цепочечных димеров. Константа димеризации для циклических димеров, рассчитанная при комнатной температуре по наклону линейного участка зависимости на рис. 3, равна 1,3 л/моль.

На рис. 4 представлена температурная зависимость относительного содержания мономерных молекул и молекул в составе циклических и цепочечных димеров в чистом ДМФА. Видно, что концентрация циклических димеров мало меняется с температурой, а увеличение числа мономерных молекул с ростом температуры происходит в основном за счет разрушения цепочечных димеров. Аналогичная картина наблюдалась нами ранее и в диметилсульфоксиде [1].

Температурная зависимость константы димеризации K согласно уравнению Вант-Гоффа:

$$\ln K=-\Delta H/RT+\Delta S/R$$

позволяет определить значение энтальпии ($-\Delta H$) образования циклических димеров, равное 6,5±1,3 КДж моль$^{-1}$.

Список литературы

1. *Перелыгин И. С., Иткулов И. Г., Краузе А. С.* // Журн. физ. химии. В печати.
2. *Краузе А. С., Михайлов Г. П., Шатохин С. А., Перелыгин И. С.* Программа расчета параметров молекулярной динамики в жидкостях и растворах по спектрам спонтанного комбинационного рассеяния света. М., 1985.– Деп. в ВИНИТИ 05.02.85.
3. *Лаврик Н. Л., Наберухин Ю. И.* // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. С. 84.

Уфимский авиационный институт
им. Серго Орджоникидзе

Поступила в редакцию
21.XII.1990

УДК 546.654'74'11–11

© 1991 г.

Лунин В. В., Сычев Н. Н., Богдан В. И., Киселев В. В.

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ La — Ni — H В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

Методами рентгенофазового анализа, температурно-программируемой десорбции и магнитным изучен процесс сегрегации в гидридах системы La—Ni—H в процессе окислительно-восстановительной обработки. Показано, что наличие водорода в металлической решетке значительно ускоряет процесс сегрегации.

Известно, что на сорбционные и каталитические свойства интерметаллических соединений (ИМС) и их гидридов значительное влияние оказывают состав и предварительная обработка образцов. В настоящей работе исследовано влияние состава ИМС системы La—Ni на фазовые превращения в соответствующих гидридах под действием окислительно-восстановительной обработки.

Экспериментальная часть. Исходные интерметаллиды приготавливали сплавлением индивидуальных металлов в дуговой печи в атмосфере аргона. Для получения однородных образцов слитки переплавляли 4–5 раз. Гидриды готовили насыщением образцов ИМС водородом. Контроль фазового состава осуществляли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения CoK_α (λ=1,793 Å).

Термодесорбционные измерения проводили на приборе КЛ-1 производства СКБ ИОХ АН СССР. В качестве газа-носителя использовали аргон (20 мл/мин). Скорость нагрева образца – 0,6 К/с. Газовую смесь анализировали с помощью катарометра.

Магнитные измерения проводили на вибрационном магнитометре по методике [1]. Конструкция прибора позволяла проводить в нем прогрев образца при определенной температуре в токе водорода или воздуха. Относительная ошибка магнитных измерений не превышала 3%.

Обсуждение результатов. Исследование термодесорбции водорода из гидридов $LaNi_nH_x$ (где n=1, 3, 5) выявило существенное влияние состава ИМС на термостабильность соответствующих гидридных фаз. Для характеристики термостабильности гидридов использовалось значение температуры первого максимума на термодесорбционной кривой (T_1), составляющая для n=1, 3 и 5 соответственно 606, 488 и 431 К. Следовательно, с увеличением содержания никеля в ИМС термостабильность гидридов падает, что согласуется с данными [2].

Как и ожидалось, окислительно-восстановительная обработка гидридов приводит к уменьшению содержания водорода в них, однако форма десорбционных кривых и соотношение площадей пиков остаются неизменными (см. рис. 1). Этот факт свидетельствует о том, что при окислительно-восстановительной обработке происходит лишь уменьшение количества гидридной фазы. В объеме образца гидридная подсистема остается неизменной. Аналогичный результат был получен ранее для гидрида $ZrNiH_x$ [3].

В процессе окислительно-восстановительной обработки гидридов компоненты системы претерпевают разные превращения. Стандартная свободная энергия образования оксида лантана (в пересчете на $LaO_{1.5}$) составляет –852,5 кДж/моль, что значительно ниже, чем для NiO (–212 кДж/моль [4]). Поэтому в системе La—Ni—H будет происходить селективное окисление лантана. В результате на поверхности неокисленного гидридного ядра образуется слой, состоящий из оксида лантана и металлического никеля. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа, которые указывают на появление в окисленно-восстановленных образцах фаз металлического никеля и оксида лантана.

Изучение систем, имеющих в своем составе ферромагнитную фазу, удобно проводить с помощью магнитных методов. Поэтому более детально процесс сегрегации никеля в системе La—Ni—H в условиях окислительно-восстановительной обработки был изучен на вибрационном магнитометре. Было установлено, что все гидриды $LaNi_nH_x$ в исходном состоянии парамагнитны. Слабая намагниченность исходных образцов связана с наличием небольшого количества металлического никеля, неизбежно появляющегося при их контакте с воздухом. Это было подтверждено результатами термомагнитных исследований. Намагниченность исходных образцов исчезает при 623–633 К, что характерно для кристаллического никеля (температура Кюри 627 К).

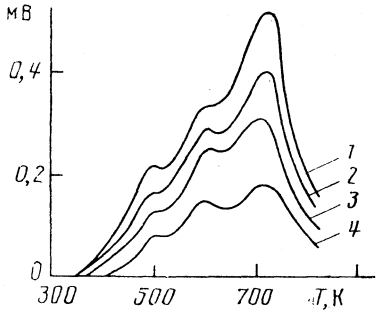


Рис. 1

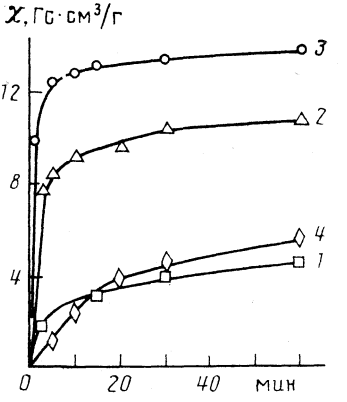


Рис. 2

Рис. 1. Термодесорбционные кривые образцов гидрида $LaNi_5H_x$: *1* – исходный, *2–4* – подвергнутые окислительно-восстановительной обработке в течение 15 (*2*), 30 (*3*) и 60 мин (*4*)

Рис. 2. Зависимости удельной намагниченности насыщения от времени окислительно-восстановительной обработки образцов: *1* – $LaNiH_x$, *2* – $LaNi_3H_x$, *3* – $LaNi_5H_x$, *4* – $LaNi_5$

В дальнейшем все гидриды и для сравнения интерметаллид $LaNi_5$ подвергались окислению (623 К в токе воздуха) и восстановлению (623 К в токе водорода). Данные по кинетике накопления ферромагнитной фазы никеля представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что процесс сегрегации никеля в образцах имеет две четко выраженные стадии. На начальном этапе (0–5 мин) наблюдается высокая скорость накопления никеля. При этом в ряду $LaNiH_x$, $LaNi_3H_x$, $LaNi_5H_x$ скорость сегрегации растет, что соответствует росту подвижности водорода в гидриде. При дальнейшем окислении процесс протекает гораздо медленнее. Сравнение скорости накопления никеля в гидриде $LaNi_5H_x$ и интерметаллиде $LaNi_5$ (рис. 2, кривые *3* и *4*) показывает, что наличие водорода в кристаллической решетке значительно ускоряет процесс сегрегации.

Исследование кривой намагниченности показало отсутствие суперпарамагнетизма в образцах изучаемой системы, подвергнутых окислительно-восстановительной обработке. Это, очевидно, объясняется слипанием частиц Ni на межфазных границах и микротрещинах. На всех образцах обнаружено явление гистерезиса (см. таблицу). Следовательно, частицы металлического никеля являются крупными, многодоменными. Сравнительно высокую коэрцитивную силу (H_c) в исследуемых системах можно связать с наличием механических напряжений в ферромагнитной фазе.

Как уже отмечалось, результаты термодесорбционных исследований указывают на радиальный характер окисления зерна гидрида. Подтверждением тому может

Магнитные характеристики гидридов системы La – Ni – H после окислительно-восстановительной обработки (623 К, 60 мин)

Образец	d, г/см³	Ni, масс.%	H_c, Э	I_r/I_s
$LaNiH_x$	2,9	14,3	236	0,361
$LaNi_3H_x$	3,2	36,8	54	0,102
$LaNi_5H_x$	3,3	48,7	63	0,089
$LaNi_5$	5,4	32,9	18,9	0,04

Обозначения: d — насыпная плотность образца, H_c — коэрцитивная сила, I_r/I_s — отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения.

служить также сопоставление результатов магнитных и термодесорбционных измерений.

Используя данные магнитных измерений, можно рассчитать какая часть образца осталась неокисленной. Так, например, образец гидрида $LaNi_3H_{1,8}$ после окислительно-восстановительной обработки в течение 60 мин содержал 36,8 масс.% металлического Ni. Зная общее содержание Ni в образце (55,9 масс.%), находим, что неокисленным осталось 34,2% исходного гидрида. Это соответствует содержанию водорода (0,62 ат.H/$LaNi_3$) хорошо согласуется с результатами, полученными термодесорбционным методом (0,60 ат.H/$LaNi_3$), что подтверждает факт сохранения фазового состава неокисленного ядра.

Список литературы

1. *Киселев В. В., Чернавский П. А., Лунин В. В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 280.
2. *Михеева В. И., Кост М. Е., Шилов А. Л.* // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 5. С. 1190.
3. *Чернавский П. А., Киселев В. В., Лунин В. В.* // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 2. С. 497.
4. *Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А.* Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987. 320 с.

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

Поступила в редакцию
5.II.1991

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

ДИСКУССИИ

УДК 541.139

© 1991 г.

Бинги В. Н.

«ТОКОВЫЕ» СОСТОЯНИЯ ПРОТОНА В ВОДЕ

Предложен механизм эффекта резонансного изменения свойств воды и льда в слабом низкочастотном магнитном поле, учитывающий влияние спина и спин-орбитального взаимодействия на процесс туннелирования протона по водородным связям. Предположено, что протон в воде может находиться в квантовом метастабильном состоянии, охватывающем несколько атомов кислорода. Получен вид зависимости частот резонансов от амплитуды переменного и величины постоянного магнитных полей. Проведено качественное сравнение с экспериментальными данными. Сделаны предсказательные выводы.

В работах [1–4] исследован ряд физических свойств воды и льда, подвергнутых длительному (часы) действию слабых низкочастотных магнитных полей. Было обнаружено, что после обработки полем со специально подобранными (резонансными) амплитудой и частотой изменяются коэффициент преломления, диэлектрические потери, скорость звука и другие параметры. Изменения варьировались от единиц до десятков процентов. Релаксация занимала несколько часов.

В [2] обработка образцов проводилась во вращающемся магнитном поле, обнаружено смещение и изменение знака частоты вращения (для максимального изменения свойств) при растворении в воде хлоридов щелочных и некоторых других металлов. В [3] наблюдалось изменение частот эффективной обработки при переходе к D_2O: в 2 раза для одних резонансов и в γ_H/γ_D (γ – гиромагнитное отношение) раз для других. Кроме того, наблюдались изменения и в отсутствие переменного поля при частичной компенсации геомагнитного поля [4].

В настоящее время не существует устоявшихся взглядов на природу этих эффектов. Основные черты их одинаковы как в воде, так и в поликристаллах льда Ih. Это свидетельствует, на наш взгляд, о существенности только тех процессов, которые имеют масштаб ближнего порядка в воде, т. е. протекают в областях пространства размером около десятка ангстрем или менее. Принимается двойное адиабатическое приближение, ядра атомов кислорода считаются неподвижными в узлах кристаллической решетки льда Ih, электроны учитываются введением постоянного скалярного потенциала, формирующего водородные связи с принятыми в литературе параметрами. Использование такой идеализации продиктовано желанием ограничиться динамикой одних только протонов, с которой, вероятно, связаны наблюдаемые магнитные эффекты [3].

Общеприняты правила Бернала – Фаулера (БФ) для расположения протонов в сетке водородных связей воды: по одному протону между двумя атомами кислорода и по два протона около атома кислорода. Отметим, что ни один эксперимент прямо не подтверждает этих правил, к настоящему времени они являются частью самосогласованной схемы, неплохо объясняющей большинство эмпирических данных. В БФ-схему входит эстафетный механизм передвижения протонов, который

подразумевает локальное нарушение правил БФ и описывается в терминах миграции участков с такими нарушениями, называемыми дефектами структуры воды. Здесь и далее речь идет о V-структуре воды с колебательно-усредненными положениями атомов. В рамках БФ-схемы протоны – это точечные заряженные массы, способные «классически» преодолевать барьеры, разделяющие устойчивые положения – «ямки». Протоны, связанные с «ямками» в данной работе называются локализованными; этот термин не относится к протонам, связанным с выделенной молекулой воды, но относится к способу описания протонов в классической БФ-схеме.

Поскольку энергия межмолекулярной связи (0,5 эВ/молек) ненамного меньше энергии внутримолекулярных ковалентных связей (9,5 эВ), разумно считать, что в некоторых своих проявлениях (предполагается, что магнитные эффекты в воде относятся к их числу) вода больше похожа не на совокупность молекул, а на совокупность атомов водорода и кислорода. Это представление используется еще и по следующим причинам. Во-первых, эстафетный механизм, где молекулы теряют свою индивидуальность за счет протонных перескоков, успешно описывает ряд эффектов переноса. Во-вторых, узость линии ЯМР в воде интерпретируется в связи с интенсивным протонным обменом: протоны и здесь не связаны с молекулами. В-третьих, согласно [3], по крайней мере, в части магнитных эффектов протоны в воде ведут себя как самостоятельные динамические единицы, а не как входящие в состав молекул.

В рамках всех сделанных идеализаций квантовое описание динамики протонов в воде начинается с постановки задачи о движении $2N$ протонов в потенциале, создаваемом N неподвижными кислородными остовами. Потенциал выбирается в виде суперпозиции потенциалов одиночных атомов кислорода, т. е. учитываются только парные взаимодействия атомов кислорода с протонами. Динамика системы протонов дается $2N$-частичной волновой функцией. Протоны, описываемые квантовым способом, по очевидным причинам будем называть делокализованными. Имеется аналогия в постановке задачи описания делокализованных протонов в воде и электронов в полупроводниках. Существен вопрос о применимости приближения независимых частиц.

Электрон-электронные взаимодействия в полупроводниках и металлах достаточно изучены, определены границы применимости приближения независимых электронов, оно оказывается очень точным в большинстве случаев. По-видимому, приближение независимых протонов в воде имеет гораздо более ограниченный характер. Вследствие относительно большой массы протона его волновая функция быстро спадает в глубь классически недоступной области, энергетические зоны оказываются чрезвычайно узкими, что приводит к сильной корреляции во взаимном расположении частиц. Это, однако, не означает, что квантовое описание, как и приближение независимых протонов, не может иметь своей области применимости, хотя бы и небольшой.

Вследствие кулоновских корреляций формальное использование приближения независимых протонов (запись уравнения Шредингера для одночастичной волновой функции протона, находящегося в поле N атомов кислорода) не вполне обосновано. Тем не менее можно попытаться учесть корреляции таким образом, чтобы сохранить главное достоинство приближения независимых частиц – одночастичность модели. Корреляции приводят к тому, что каждый протон оказывается заключенным в небольшой области пространства, и эти области, относящиеся к разным протонам, фактически не перекрываются. Поэтому рассматривают квантовую динамику протона в пределах такой области. Как выбирается небольшая область пространства?

Волновые функции протонов представляются заключенными в областях пространства, соответствующих «ямкам», как раз тем, где находятся протоны в рамках БФ-схемы. По-видимому, такое описание «квазиклассично» – слишком близко к классической схеме. В рамках этого описания уточняются феноменологические коэффициенты переноса за счет туннелирования протона по связям.

Представим другое пространственное распределение одночастичных функций с малым перекрытием. На рис. 1 изображен фрагмент структуры льда Ih, кружками обозначены атомы кислорода. Кратчайший путь по водородным связям от какого-либо атома кислорода к нему же, не содержащий участков двойного прохождения, включает в себя шесть атомов кислорода в вершинах несколько деформированного шестиугольника с ребром 2,76 Å. Такой шестиугольник при рассмотрении структур воды и льда называется в литературе кольцом [5]. Видно, что каждая водородная связь (ребро кольца) принадлежит одновременно шести кольцам, а каждый атом кислорода – двенадцати кольцам. В каждом узле на одно кольцо приходится $^1/_{12}$ часть атома О, а «содержание» кислорода в одном кольце – $^1/_2$ атома. Так как протонов в воде в 2 раза больше, чем атомов О, то следует, что на одно кольцо приходится один протон.

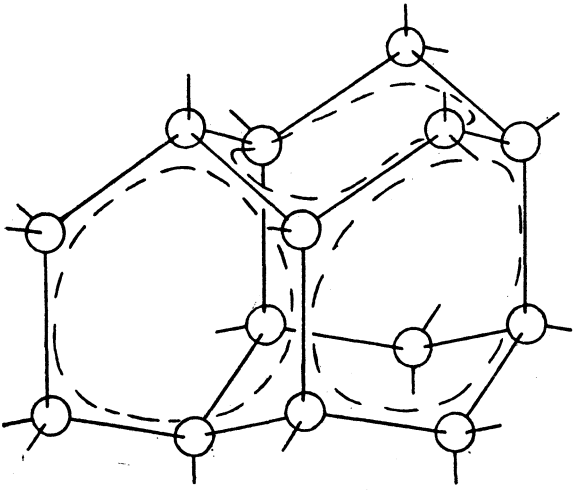


Рис. 1. Структура льда I h. Упаковка орбитальных волновых функций протонов

Разместим $2N$ протонов в $2N$ кольцах. Принятый в литературе потенциал, формирующий двуямный одномерный потенциал между атомами кислорода, формирует также при рассмотрении в трехмерном пространстве некий кольцевой коридор во внутренней области кольца, заметный на рис. 2. Предполагается, что каждый протон может «сидеть» на своем кольце – находиться в квантовом частично-делокализованном состоянии, пребывая в пределах внутренней области кольца. Его волновая функция распределена в этой же области, сгущаясь вблизи атомов кислорода. Волновые функции разных протонов условно изображены пунктиром на рис. 1, их пространственное разделение обеспечивается кулоновскими корреляциями.

По-видимому, описание состояния системы протонов в терминах волновых функций частично-делокализованных протонов (далее, для удобства говорится об орбитальных функциях) более общо, нежели «квазиклассическое» описание. Если система орбитальных функций взята достаточно полной, то, выбирая подходящую их линейную комбинацию (строя волновые пакеты), можно было бы получить волновые функции, сосредоточенные в $2N$ «ямках», т. е. получить «квазиклассическую» картину, соответствующую БФ-схеме. В то же время в рамках квантовой схемы можно построить состояние протонов в воде, не имеющее аналога в «квазиклассической» схеме. Речь идет о токовых состояниях протонов, описываемых в терминах орбитальных волновых функций.

Специфическая поворотная симметрия потенциала шести атомов кислорода. расположенных в вершинах деформированного центросимметричного шестиугольника, приводит к квантованию орбитального момента протона и к классификации орбитальных функций по соответствующему квантовому числу. Физический смысл орбитального момента протона состоит в возникновении кольцевого тока. Если атомные потенциалы глубоки, что, по-видимому, имеет место, то орбитальный ток является туннельным.

Модель. Объект модели – квантовые переходы в токовых состояниях протона. Оценки показывают одинаковый порядок величин энергии токового состояния (той ее части, которая связана с наличием магнитного поля Земли), зеемановской энергии и энергии спин-орбитального взаимодействия. Учет релятивистского спин-орбитального взаимодействия обоснован еще и фактором накопления его действия. Кроме того именно спин-орбитальная связь ответственна за перекачку энергии из спинового резервуара в орбитальные степени свободы. Поскольку спиновые и орбитальные степени свободы по-разному взаимодействуют со степенями свободы термостата (в модели последние не учитываются, это могут быть, например, акустические фононы), то перекачка энергии из спиновой подсистемы в орбитальную должна сопровождаться изменениями средних значений величин, характеризующих степени свободы термостата, иначе – изменениями макроскопических свойств образца.

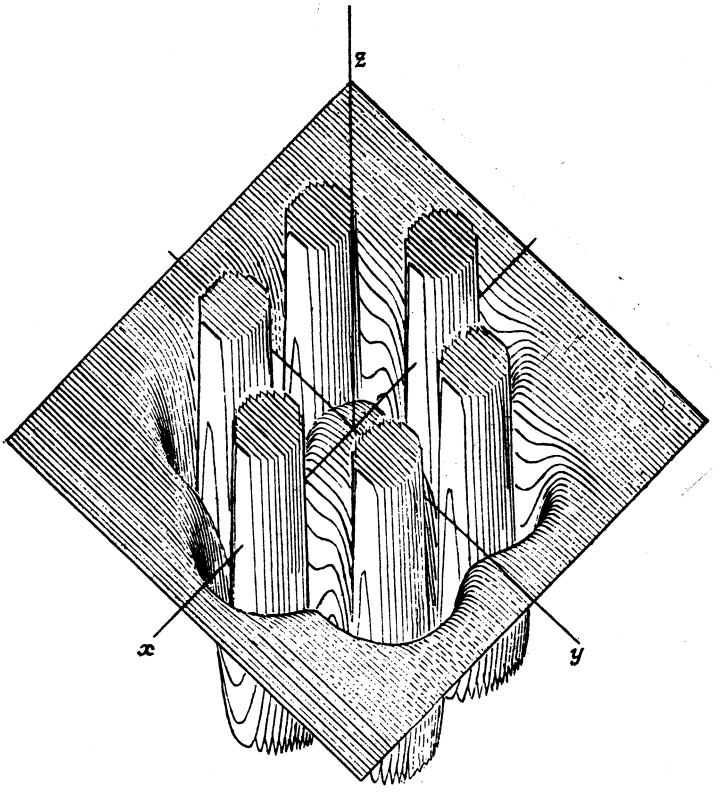


Рис. 2. Двумерный потенциал группы атомов кислорода. Верхняя часть потенциальной поверхности обрезана

Динамика протона описывается уравнением Шредингера с гамильтонианом, следующим из нерелятивистского предела уравнения Дирака для электрона во внешнем поле [6]:

$$H=H_o+H_c+H_s+H_{so}, \quad H_o=\alpha\mathbf{p}^2+e\Phi, \tag{1}$$

$$H_c=\alpha(\mathbf{pa}+\mathbf{ap}), \quad H_s=-\alpha\frac{e\hbar}{c}\sigma\mathbf{H}, \quad H_{so}=\alpha\beta e\hbar\sigma[\nabla\Phi,\mathbf{p}],$$

$$\mathbf{a}=-\frac{e}{c}\mathbf{A}, \quad \alpha={}^1/_2m, \quad \beta={}^1/_2mc^2,$$

здесь σ – матрицы Паули, $\mathbf{A}$ – векторный потенциал внешнего переменного магнитного поля. Скалярный потенциал Φ создается N шестью атомными потенциалами F (выбирается плоский шестиугольник, что не влияет на результаты):

$$\Phi(\mathbf{r})=\sum_{n=0}^{N-1}F(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)=\sum_{n=0}^{N-1}F\left(r,\theta,\varphi-\frac{2\pi}{N}n\right). \tag{2}$$

Сначала находятся собственные функции H_o, затем – решение уравнения Шредингера с учетом членов H_c и H_s – суперпозиционные состояния, которые служат базисом для определения условий резонанса при действии возмущения H_{so}.

Собственные нормированные функции D оператора H_o (орбитальные функции) и уровни энергии $E_k=\hbar\omega_k$ отыскиваются в приближении сильной связи (ЛКАО) таким образом, чтобы они оказались собственными также и для оператора сим-

метрии гамильтониана H_o, индуцируемого поворотами вокруг оси z на углы $2\pi m/N$, $m=0, 1, \ldots, N-1$:

$$D_k(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{n=0}^{N-1} \exp\left(i \frac{2\pi}{N} kn \right) K\left(r, \theta, \varphi - \frac{2\pi}{N} n \right);$$

$$k=0, 1, \ldots, N-1, \tag{3}$$

где K – нормированные собственные функции оператора $\alpha \mathbf{p}^2 + eF$, нумеруемые, вообще говоря, несколькими индексами. Здесь ограничимся функцией основного состояния, достаточно глубокого для справедливости метода ЛКАО.

Для вращающегося однородного магнитного поля **H** со сферическими компонентами h, τ, ωt в приближении $\sin\tau \ll 1$ в представлении собственных функций оператора S_z выражение (1) переписывается в следующем виде:

$$H = \begin{pmatrix} H_o & 0 \\ 0 & H_o \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1 & V\exp(-i\omega t) \\ V\exp(i\omega t) & V_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A & B \\ B^+ & -A \end{pmatrix}, \tag{4}$$

где вторая матрица соответствует сумме $H_c + H_s$ и

$$V_{1,2} = \hbar \frac{\omega_s}{2} \cos\tau \left(i \frac{\partial}{\partial\varphi} \mp \mu \right), \quad V = -\hbar \frac{\omega_c}{2} \mu \sin\tau,$$

$$A = A^+ \sim [\nabla \Phi, \mathbf{p}]_z$$

$\omega_c = e\hbar/mc$, μ – аномальный магнитный момент протона в μ_N.

Собственные частоты суперпозиционных состояний (решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (4) при $B=0$) имеют вид

$$\Omega_{nl} = \frac{\varepsilon_n^- + \varepsilon_n^+}{2} + \theta_l {}^1/_2 [(\varepsilon_n^- - \varepsilon_n^+)^2 + 4V^2]^{1/2};$$

$$\theta_l = \pm 1, \quad l = 1, 2.$$

Индекс n обозначает номер орбитального состояния, к которому относится спиновое состояние с номером l. Кроме того

$$\varepsilon_n^\pm = \varepsilon_n \pm \varepsilon, \quad \varepsilon_n = \hbar(\omega_n + {}^1/_2\, \omega_c \cos\tau\lambda_n),$$

$$\varepsilon = \hbar\left(\frac{\omega}{2} + \omega_a + \mu \frac{\omega_c}{2} \cos\tau \right), \quad \omega_a \simeq \langle K | \frac{1}{r} \frac{\partial F}{\partial r} \frac{\partial}{\partial\varphi} | K \rangle.$$

Учет спин-орбитального взаимодействия ($B \neq 0$) в (4) приводит к возникновению переходов между суперпозиционными состояниями, в том числе и относящимися к разным орбитальным состояниям. Максимальная интенсивность переходов достигается в резонансных условиях:

$$\pm\hbar\omega = \Omega_{ki} - \Omega_{lj}. \tag{5}$$

Решение уравнения (5) дает зависимость частот резонансов от постоянной z-компоненты магнитного поля **H** и от амплитуды переменного магнитного поля $\sim \omega_v$:

$$\omega = \pm \frac{\omega_{kl}}{2} - \omega_a \pm \eta \left(\frac{\lambda_{kl}}{2} \mp \mu \right) - \frac{2\omega_v^2}{\omega_{kl} \pm 2\omega_a + \eta(\lambda_{kl} \pm 2\mu)},$$

$$\eta = \frac{\omega_c}{2} \cos\tau = \frac{e}{2mc} H_z, \quad \omega_v = \frac{\omega_c}{2} \sin\tau. \tag{6}$$

Параметр $\lambda_{kl} = \lambda_k - \lambda_l$ определяется уравнением

$$\langle D_l | i \frac{\partial}{\partial\varphi} | D_n \rangle = \lambda_n \delta_{ln}.$$

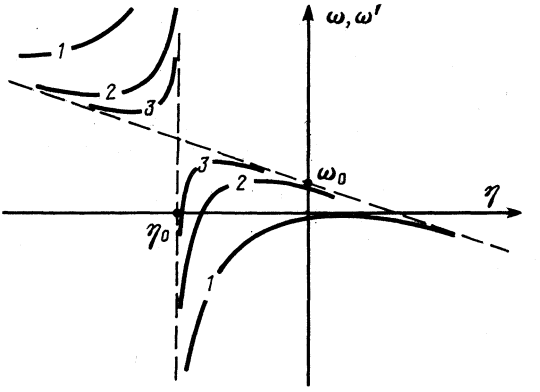


Рис. 3. Зависимости частот спин-орбитальных резонансов от постоянного и амплитуды переменного магнитных полей. Кривые *1, 2, 3* соответствуют убыванию амплитуды переменного поля

Наиболее интересный случай изображен на рис. 3, параметры η_0 и ω_0 равны:

$$\eta_o=-(\omega_{kl}\pm 2\omega_a)/(\lambda_{kl}\pm 2\mu), \quad \omega_o=\pm\omega_{kl}/2-\omega_a.$$

Обсуждение. Имеет место общая для данной модели квадратичная зависимость частот резонансов от амплитуды переменного поля. Наличие зависимости частот резонансов от амплитуды согласуется с экспериментом [1], однако вид зависимости в эксперименте не установлен.

Ситуация, когда частота резонанса меняет знак, как видно из (6), является довольно общей. Близкие к нулю частоты резонансов реализуются при выполнении условия

$$\left(\omega_{kl}+\frac{\omega_c}{2}\lambda_{kl}\cos\tau\right)^2\simeq 4(\omega_p{}^2+\omega_v{}^2).$$

Оно может нарушаться вариацией параметров, входящих в ω_{kl}, $\lambda_{kl}, \ldots$, приводя к изменению знака частоты. Например, ω_{kl} определяется перекрытием волновых функций протона на разных атомных узлах и приблизительно экспоненциально зависит от межатомных расстояний. Это коррелирует с данными [2] по смещению резонансов при растворении в воде некоторых солей.

Заслуживает внимания интерпретация хода кривых на рис. 3, когда $\eta\simeq\eta_o$. В самом деле, взяв магнитное поле произвольной малой амплитуды ($\sin\tau\ll 1$) и произвольной частоты, замечаем, что оно является резонансным при двух значениях H_z, причем одно из них оказывается приблизительно равным для всех указанных переменных полей: $H_z\simeq\dfrac{2mc}{e}\eta_o$. Интересно в этой связи отметить наблюдавшееся в [4] изменение некоторых физических свойств воды при длительном выдерживании в частично скомпенсированном магнитном поле Земли.

Известна работа [7], в которой теоретически обоснованы периодические диспирационно-модульные надмолекулярные структуры, образуемые молекулами воды вблизи биополимеров. В [8] предпринята попытка обосновать механизм памяти воды с примесями с привлечением диспирационно-модульных структур воды. В развитие работы [8] заметим, что токовые состояния протонов в воде могут быть микроскопическим фактором, приводящим к стабилизации молекулярных конгломератов биополимер – вода и влияющим на проявления специфической биоактивности макромолекул.

Автор благодарит В. Ф. Киселева и С. Ф. Тимашева за полезные обсуждения и А. М. Салецкого – за предоставление новейших экспериментальных данных.

Список литературы

1. *Киселев В. Ф., Салецкий А. М., Семихина Л. П.* // Вестн. МГУ. Физика и астрон. 1990. Т. 31. № 2. С. 53.
2. *Семихина Л. П.* // Коллоид. журн. 1981. Т. 4. № 2. С. 401.
3. *Киселев В. Ф., Салецкий А. М., Семихина Л. П.* Препринт № 28. М.: МГУ, 1989.
4. *Семихина Л. П., Любимов Ю. А.* // Вестн. МГУ. Физика и астрон. 1988. Т. 29. № 3. С. 59.
5. *Belch A. C., Rice S. A.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86(10). P. 5676.
6. *Ахиезер А. И., Берестецкий В. Б.* // Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1969.
7. *Бульенков Н. А.* // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 2. С. 424.
8. *Тимашев С. Ф.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 1142.

Поступила в редакцию
29.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу Ю. В. Плескова «ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ». М.: Химия, 1990.

Книга является введением в область разработки, изготовления и применения фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии. Автор убедительно показывает практическую целесообразность развития данного направления, особенно привлекательного с учетом необходимости разработки экологически чистых источников энергии и технологий.

В монографии изложены общехимические принципы процесса преобразования энергии, анализ приэлектродных процессов, процессов в твердой фазе системы. Приведены примеры основных химических процессов, дающих возможность практического применения метода. Проанализирован значительный ряд конкретных систем. Обширен обзор литературы.

Рецензируемая книга может быть использована исследователями, специализирующимися в данной области.

А. Г. Розно

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 7

ХРОНИКА

ПАВЕЛ ЮРЬЕВИЧ БУТЯГИН

(к 70-летию со дня рождения)

30 июня 1991 г. исполнилось 70 лет нашему коллеге, учителю и другу – видному ученому, доктору химических наук, профессору, Президенту Советской механохимической ассоциации – Павлу Юрьевичу Бутягину.

Яркий аналитический ум, творческие способности, широкая научная эрудиция, блестящее экспериментаторское мастерство, исключительная работоспособность – вот основные качества П. Ю. Бутягина как ученого.

Научное становление П. Ю. Бутягина проходило под руководством С. Ю. Еловича в насыщенном талантами и преданном науке творческом сообществе, созданном группой выдающихся ученых (А. Н. Фрумкин, С. З. Рогинский, П. А. Ребиндер, Б. В. Дерягин и др.) в Коллоидно-электрохимическом институте (ныне ИФХ АН СССР), куда он поступил работать в 1944 г., будучи студентом химфака МГУ.

Однако в 1949 г. П. Ю. Бутягин был вынужден уйти из этого института (как сын «врага народа») и до 1958 г. работал в НИИ при карандашной фабрике им. Сакко и Ванцетти. В связи с этим в кругу друзей он до сих пор носит почетный титул «Фабер-Бутягин». Его разработки позволили сократить технологический процесс в 10 раз и используются на фабрике до сегодняшнего дня.

В 1958 г. П. Ю. Бутягин смог вернуться в большую науку, поступив работать в Институт химической физики АН СССР, где он основал и возглавил лабораторию кинетики механохимических процессов, в которой плодотворно трудится по сей день.

С именем П. Ю. Бутягина связано, в первую очередь, становление механохимии – науки, изучающей инициирование и ускорение химических превращений при механических воздействиях. Со своими учениками он количественно охарактеризовал элементарные акты механохимических процессов, ввел в механохимию понятие об энергетических выходах и систематизировал их, создал новое направление в механохимии – химическая физика механохимических превращений.

Сфера научных интересов П. Ю. Бутягина очень широка. Реакционная способность активных состояний твердых тел, кинетика твердофазных реакций, механоактивированная хемосорбция и катализ, релаксация упругой энергии и образование «горячих» (колебательно- и электронно-возбужденных) состояний, процессы механической активации спекания, механохимический синтез, научные основы конструирования механохимических реакторов – вот неполный список проблем, над разрешением которых плодотворно работает Павел Юрьевич. Последним его увлечением является компьютерное моделирование механохимических процессов, и все свободное от других занятий время он проводит наедине с компьютером. П. Ю. Бутягин – автор более 260 публикаций и обзоров, которые широко цитируются советскими и зарубежными учеными.

П. Ю. Бутягин ведет активную научно-организационную работу. Благодаря его энергии и авторитету образована Советская механохимическая ассоциация при АН СССР, объединяющая ученых, педагогов, инженеров, производственников. Одна из целей Ассоциации – внедрение достижений фундаментальной механохимической науки в промышленность: металлургию, производство строительных материалов, пищевых продуктов и т. д. Павел Юрьевич – вдохновитель и организатор регулярных Всесоюзных симпозиумов и семинаров по механоэмиссии и механохимии твердых тел, член Научного совета по коллоидной химии и физико-химической

механике АН СССР, межведомственного Научного совета по трибологии, нескольких Ученых советов, редколлегии «Коллоидного журнала».

Много внимания П. Ю. Бутягин уделяет подготовке высококвалифицированных кадров. Среди его учеников 6 докторов и более 15 кандидатов наук. Свыше 30 лет он преподает в Московском физико-техническом институте, где пользуется авторитетом и любовью у студентов, которые, как известно, остро и быстро чувствуют достоинства и недостатки преподавателей. Многие ученики Павла Юрьевича, «прошедшие через его руки» и работающие в десятках институтов страны, с благодарностью вспоминают об уроках честного отношения к науке и жизни.

Широкая научная эрудиция, доброжелательность, высокая культура и порядочность, скромность и бескорыстие, оптимизм и чувство юмора постоянно привлекают к Павлу Юрьевичу все новых людей, которые высоко ценят научное и человеческое общение с ним. Он всегда готов поделиться опытом и знаниями, помочь словом и делом как при разрешении научных проблем, так и в разнообразных жизненных коллизиях.

Воспользуемся юбилеем, чтобы выразить Павлу Юрьевичу свою любовь и признательность и пожелаем ему дальнейших успехов на всех поприщах – научном, научно-организационном и педагогическом.

Г. В. Абагян, Л. А. Блюменфельд, А. Л. Бучаченко,
В. И. Гольданский, А. М. Дубинская, О. В. Крылов,
В. А. Радциг, А. Н. Стрелецкий

СОДЕРЖАНИЕ

Чижков В. П., Стерхов Н. В., Забокрицкий М. П., Горячко Ю. В., Варивончик Э. А. Общая теория разделения и хроматография 1729
Победимский Д. Г., Кирпичников П. А. Регуляция химических процессов антиоксидантами. Методологические подходы и их реализация 1745

Химическая термодинамика и термохимия

Бурмистров В. А., Александрийский В. В. Термодинамика растворения ацетонитрила и нитрометана в нематических жидких кристаллах 1754
Киселев В. Ф., Нигметова Р. Ш., Болотова О. Н. Исследование расслаивающихся сплавов систем ртуть — галлий — олово и ртуть — галлий — цинк γ-методом 1759
Дуров В. А. Термодинамика неидеальных смесей ассоциатов и избыточные функции растворов неэлектролитов 1766
Баланкин С. А., Соколов В. С. Влияние взаимодействия дефектов на устойчивость конгруэнтного испарения соединений 1778
Ярым-Агаев Н. Л., Матвиенко В. Г. Расчет состава пара в двухкомпонентных системах при повышенных давлениях по p–x-данным 1783

Химическая кинетика и катализ

Щеголева Л. Н., Счастнев П. В. Распад анион-радикалов фторированных бензонитрилов. Квантово-химический анализ 1789
Малеваный М. С., Вайда М. С., Чернов В. П., Глазунова Г. И., Колесникова С. А., Семенишин Е. М., Ефремов Е. М. Механизм процесса образования полисульфидов натрия 1798
Давыдов А. А. ИК-спектроскопическое установление спилловера углерод-кислородных частиц при взаимодействии пропилена с V_2O_5/Al_2O_3 1803

Строение вещества и квантовая химия

Устинов А. Ю., Акопян М. Е. Фотоэлектронные спектры и электронная структура *трис*-β-дикетонатов алюминия, хрома и железа 1811
Климов В. Д., Мамченко А. В., Набиев Ш. Ш., Суханов Л. П. Получение и стабилизация амино- и иминорадикалов в матрице аммиака: эксперимент и квантово-химический расчет 1819
Петров А. Н., Альпер Г. А. Процессы ассоциации в системе диметилформамид – хлороформ 1826
Сербиновская Л. В., Ким С. М., Мулдагалиев Х. Х., Агашкин О. В. Интерпретация колебательного спектра триметиламина с учетом конформационных особенностей 1831
Сухоруков А. А., Пономарев О. А., Брусильцев Ю. Н., Митина В. Г. Структурно-орбитальный анализ электронных переходов в спектре поглощения 2,5-дифенилоксазола и его аналогов 1838
Пономарёв О. А., Педаш Ю. Ф., Прежло О. В. Сравнительный квантово-химический анализ спектрально-люминесцентных свойств производных кумарина и карбостирила 1846

Физическая химия поверхностных явлений

Гоменюк В. А., Гунько В. М., Богомаз В. И., Бакай Э. А., Чуйко А. А. Адсорбция натриевой соли бензилпенициллина на поверхности пирогенного кремнезема 1851
Кащеев А. Е., Степанов В. Д. Динамика адсорбции в условиях резко выходящих на насыщение изотерм 1857
Гребенюк В. Д., Чеботарева Р. Д., Вейсов Б. К., Маляренко В. В., Масько А. Н. Состояние железа(III) в ионитовых мембранах, обработанных растворами хлорида железа при различных значениях pH 1863
Бельков В. М. К теории динамики капиллярной пропитки пористых сред индивидуальными жидкостями с учетом инерционного сопротивления 1870

Правова И. В., Мамлеева Н. А., Борисенкова С. А. Адсорбционные слои карбоксипроизводного фталоцианина кобальта на поверхностях различного типа 1878
Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А., Гейнрих И. А. Закономерности сорбции хрома(VI) анионитами с различной структурой функциональных групп 1886

Физическая химия процесоов разделения. Хроматография

Полищук С. В., Рахманько Е. М. Применение анионообменных экстракционных систем для оценки параметров гидратации анионов 1891

Коллоидная химия и электрохимия

Серянов Ю. В., Аравина Л. В. Приближенная теория кинетики реакций лазерного электроосаждения металлов 1897

Биофизическая химия

Мышкин А. Е., Богданова Л. Д. Агрегативная устойчивость оксигемоглобина человека в присутствии ионов ртути 1905

Прочие вопросы физической химии

Сперкач В. С., Руденко А. П. Акустические спектры толуола. I. Поворотно-изомерная релаксация 1912
Сперкач В. С., Руденко А. П. Акустические спектры толуола. II. Структурная релаксация. Коллективные процессы в толуоле 1917
Салов В. В., Петрухин О. М. Ограничения уравнения Колландера 1921
Гудилов С. М., Гаголина С. Ю., Сонин А. С. Вязкоупругие свойства лиотропных нематиков в системе перфтороктаноат цезия – вода 1927

Краткие сообщения

Козлов С. В., Залесов В. А. Ионная проводимость химически сенсибилизированных плоских микрокристаллов AgBr(I) 1935
Шеломенцев А. М. Методика расчета поверхностного натяжения углеводородов 1938
Аристархов В. М. Фотоокрашивание многослойных липосом по радикальному механизму 1940
Васильев В. П., Бородин В. А., Копнышев С. Б. Стандартные энтальпии образования некоторых аминокислот 1943
Левит П. Б., Беляков А. В., Целинский И. В., Голубинский А. В., Вилков Л. В., Шляпочников В. А. Молекулярная структура газообразного 2-нитродифенила по данным электронографии 1946
Батраченко Л. А., Лисецкий Л. Н. Комплексообразование и термостабильность мезофазы в смесях цианобифенилов с аминозамещенными немезогенами 1948
Горбов С. И. Метод мультидиаграмм изотермических сечений пространственной диаграммы состав – температура при компьютерном анализе равновесий в системе Ti – Si – Cl – H 1951
Пивоваров М. М. Реакционный сосуд для калориметров растворения 1957
Макаревич Н. А. Изотерма и дифференциальная теплота адсорбции на пористых адсорбентах 1959
Иванов В. А., Горшков В. И., Стаина И. В., Вакуленко В. А., Тарасов В. Н. Ионный обмен на фенольных ионитах. II. Сорбционная емкость макропористых фенолформальдегидных ионитов 1962
Тифлова Л. А., Монаенкова А. С., Горюшкин В. Ф. Энтальпия образования иона лютеция в бесконечно разбавленном водном растворе 1965
Аникин Н. А., Багатурьянц А. А., Казанский В. Б. Моделирование аниона хлора точечным зарядом на примере комплексов Cu(I) 1968
Телия В. М., Гутман Э. Е., Мясников И. А. Влияние колебательно-возбужденных молекул водорода и его изотопов на электропроводность полупроводниковых пленок ZnO 1971
Уткин А. Ю., Богельфер Л. Я., Чимишкян А. Л. Равновесные превращения при ацидолизе метоксиуксусной кислоты уксусным ангидридом 1974

Ежов Ю. С. Силовые постоянные гексафторидов типа $XF_6(O_h)$ и модель эффективных ядерных зарядов 1976
Нечитайло В. С. Теория свободного объема в полимерах 1979
Кориков П. П., Соколова О. В., Панеш А. М. Изучение островков атомов меди на поликристаллической поверхности серебра методами фотоэлектронной спектроскопии 1984
Хентов В. Я., Великанова Л. Н., Лаврентьев И. П. Растворение переходных металлов в системе салицилальанилин – диметилформамид. Роль оксидной пленки 1986
Левкин А. В., Басманов В. В., Демин С. В., Михайлов В. Н. Разделение изотопов калия методом химического изотопного обмена с применением краун-эфиров 1987
Карбаинов Ю. А., Чернова Е. Е., Хаханина Т. И., Клюева Т. Б. Влияние поверхностных химических реакций в инверсионной вольтамперометрии на кинетику электродного процесса 1990
Лозовский А. Д., Панеш А. М., Симонов А. П. Обнаружение примесного водорода в монокристалле кремния с помощью ионного облучения 1993
Перелыгин И. С., Иткулов И. Г., Краузе А. С. Ассоциация молекул жидкого диметилформамида по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света 1996
Лунин В. В., Сычев Н. Н., Богдан В. И., Киселев В. В. Изменение фазового состава в системе La – Ni – H в процессе окислительно-восстановительной обработки 1999

Дискуссии

Бинги В. Н. «Токовые» состояния протона в воде 2002

Рецензии

Розно А. Г. Рецензия на книгу Ю. В. Плескова «Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии» 2009

Хроника

Павел Юрьевич Бутягин (к 70-летию со дня рождения) 2010

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 24.04.91 Подписано к печати 19.06.91 Формат бумаги 70×100¹/₁₆
Высокая печать Усл. печ. л. 23,4 Усл. кр.-отт. 33,8 тыс. Уч.-изд. л. 26,0 Бум. л. 9,0
Тираж 1428 экз. Зак. 1369 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