ISSN 0044-4537
Том 74, Номер 7
Июль 2000



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maik.rssi.ru



“НАУКА”
МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 74 № 7 2000 Июль

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.М. Грязнов, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак,
А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов,
Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов, С.Ф. Тимашев,
В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова
тел. 916-20-67

Москва
Издательство "Наука"
Международная академическая
издательская компания "Наука/Интерпериодика"

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 2000 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 74, номер 7, 2000

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Моделирование термодинамических свойств силикатных расплавов и расчет фазовых равновесий в системе K_2O–SiO_2
А. И. Зайцев, Н. Н. Шелкова, Н. П. Лякишев, Б. М. Могутнов 1159

Термогравиметрия алкилзамещенных дипирроллилметенов, биладиена и их комплексов с цинком (II) и медью (II)
Н. Ш. Лебедева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. С. Семейкин, Г. Б. Букушина 1165

Квазиспинодаль и сверхкритическая точка на диаграмме состояний жидкость–пар
М. М. Мартынюк, П. А. Таманга 1171

Математическое моделирование распределения микропримеси в кристалле
Э. М. Кольцова, Л. В. Васильева, Н. А. Беляев, Н. И. Шилов 1176

Термическое разложение оксидов BiO, Bi_2O_3, BiO_2 и Bi_2O_5 в среде кислорода и аргона
Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин, Н. В. Белоусова 1180

Энтальпии образования оксимильных радикалов
Ю. Д. Орлов, А. А. Томилин, Ю. А. Лебедев 1184

Кооперативность переходных процессов плавления в динамических режимах
Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина 1189

Особенности поведения бинарных гетероазеотропов при варьировании внешних условий
В. М. Раева, А. К. Фролкова, В. Н. Пономарев 1194

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Реакции гидропероксида кумола в сильноосновных средах
А. С. Лявинец 1198

Распространение тепловых волн в слое катализатора при окислении диоксида серы
А. П. Герасев 1203

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Структура лецитиновых органогелей по данным метода ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием
Е. В. Шумилина, Ю. Л. Хромова, Ю. А. Щипунов 1210

Надмолекулярная организация и физико-химические свойства растворов ацетон–метанол и ацетон–этанол
В. А. Дуров, О. Г. Терешин, И. Ю. Шилов 1220

Уравнение для описания энтальпии неспецифической сольватации неэлектролитов
Б. Н. Соломонов, В. Б. Новиков, А. Б. Соломонов 1229

Моделирование диаграмм растворимости для смешанных мицеллярных растворов двух анионных поверхностно-активных веществ
Н. А. Смирнова, И. В. Смирнова, А. Ю. Власов 1236

Использование данных о системе полиакриламид–вода для анализа структуры равновесно обводненной дезоксирибонуклеиновой кислоты
В. Е. Островский, Е. А. Кадышевич 1242

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Прогнозирование колончатых мезофаз производных дипиррола и краун-эфиров
О. Б. Акопова, Д. А. Акопов, Н. В. Усольцева 1253

Температурная зависимость удельного объема кремния и германия в окрестности фазовых переходов кристалл–расплав
В. М. Глазов, О. Д. Щеликов 1258

Потенциальные кривые электронных состояний молекул Ag_2
А. Д. Смирнов 1266

Определение ван-дер-ваальсовых радиусов из структурных характеристик металлов
С. С. Бацанов 1273

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция азотсодержащих гетероциклических соединений из водных растворов на железе и оксиде α-Fe_2O_3
В. П. Куприн, М. В. Иванова, Н. В. Николенко 1277

Адсорбция углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах крекинга
Т. В. Кичапина, Е. М. Князева, Л. П. Шиляева, Л. Н. Курина 1283

Применимость теории объемного заполнения микропор к сорбции из растворов на полиэфире
М. И. Воронова, А. Н. Прусов, М. В. Радугин, А. Г. Захаров 1287

Адсорбция белков и красителей на кремнеземе с иммобилизованным фуллереном C_{60}
В. Я. Давыдов, Т. Д. Хохлова 1292

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Получение гелей альгината кальция методом электродиализа
Ю. А. Щипунов, И. В. Постнова, В. П. Гребень 1298

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Биологическое время и его параметризация в квазихимическом пространстве
Ю. А. Ершов 1303

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Анизотропные свойства нематических *п-н*-алканоилокси-*п'*-нитроазоксибензолов
И. В. Новиков, С. В. Блохина, М. В. Ольхович, А. В. Шарапова 1310

Агрегирование фуллерена C_{60} в N-метилпирролидоне и N-метилморфолине
Н. П. Евлампиева, С. Г. Полушин, П. Н. Лавренко, Е. В. Корнеева, В. Н. Згонник, Е. И. Рюмцев 1314

Определение параметров функции распределения частиц дисперсной фазы по размерам для магнитной жидкости на основе керосина методом акустической спектроскопии
А. Н. Виноградов 1320

Физико-химические свойства и состав магнитной жидкости на основе керосина
А. Н. Виноградов 1324

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Фазовые изменения при гидратации $Ca_3Al_2O_6$
М. К. Алдабергенов, Г. Т. Балакаева, Г. Т. Кокибасова 1328

Стандартная энтальпия образования моноклинного $BaBiO_3$
Л. А. Тифлова, А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Н. В. Барковский 1331

Термодинамические свойства и дефектная структура *С*-модификации нестехиометрического полуторaоксида европия
Р. Ф. Балабаева, И. А. Васильева, И. С. Сухушина, А. Н. Рыбникова 1334

Дифференциальные теплоты сорбции паров воды синтетическим Са-шабазитом
Ш. Д. Осман-заде, Т. О. Гахраманов, Дж. И. Мирзаи, Э. И. Ахмедов 1337

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Селективная двумерная обменная ЯМР-спектроскопия
Ю. Е. Черныш, Б. С. Лукьянов, Г. С. Бородкин, В. Ю. Вдовиченко, С. Е. Кривоносов, Н. В. Станкевич 1339

ХРОНИКА

Владимир Михайлович Татевский (1914–1999) 1343

Contents

Vol. 74, No. 7, 2000

Simultaneous English language translation of the journal is available from MAIK "Nauka/Interperiodica" (Russia). *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Modeling of the Thermodynamic Properties of Silicate Melts and Calculation of Phase Equilibria in the K_2O–SiO_2 System

A. I. Zaitsev, N. N. Shelkova, N. P. Lyakishev, and B. M. Mogutnov 1159

A Thermogravimetric Study of Alkyl Substituted Dipyrrolylmethenes, Biladiene, and their Complexes with Zinc(II) and Copper(II)

N. Sh. Lebedeva, E. V. Antina, M. B. Berezin, A. S. Semeikin, and G. B. Bukushina 1165

The Quasi-Spinodal and the Supercritical Point in the Liquid–Vapor Phase Diagram

M. M. Martynyuk and P. A. Tamanga 1171

Mathematical Modeling of Microimpurity Distribution in a Crystal

E. M. Kol'tsova, L. V. Vasil'eva, N. A. Belyaev, and N. I. Shilov 1176

Thermal Decomposition of BiO, Bi_2O_3, BiO_2 and Bi_2O_5 in Oxygen and Argon Media

G. K. Moiseev, N. A. Vatolin, and N. V. Belousova 1180

The Enthalpies of Formation of Oximyl Radicals

Yu. D. Orlov, A. A. Tomilin, and Yu. A. Lebedev 1184

Cooperative Character of Transition Modes of Fusion under Dynamic Conditions

L. A. Bityutskaya and E. S. Mashkina 1189

The behavior of Binary Heteroazeotropes under External Condition Variations

V. M. Raeva, A. K. Frolkova, and V. N. Ponomarev 1194

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Reactions of Cumene Hydroperoxide in Strongly Basic Media

A. S. Lyavinets 1198

Propagation of Thermal Waves in a Catalyst Bed during the Oxidation of Sulfur Dioxide

A. P. Gerasev 1203

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

A Study of the Structure of Lecithin Organic Gels by IR Spectroscopy with Fourier-transform

E. V. Shumilina, Yu. L. Khromova, and Yu. A. Shchipunov 1210

Supramolecular Structure and Physicochemical Properties of Acetone–Methanol and Acetone–Ethanol Solutions

V. A. Durov, O. G. Tereshin, and I. Yu. Shilov 1220

An Equation for Describing the Enthalpy of Nonspecific Solvation of Nonelectrolytes

B. N. Solomonov, V. B. Novikov, and A. B. Solomonov 1229

Modeling of Solubility Diagrams for Mixed Micellar Solutions of Two of Anionic Surface-Active Substances

N. A. Smirnova, I. V. Smirnova, and A. Yu. Vlasov 1236

Use of Data on the Polyacrylamide–Water System in Analyzing the Equilibrium DNA–Water Structure

V. E. Ostrovskii and E. A. Kadyshevich 1242

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Prediction of Columnar Mesophases for Dipyrrole and Crown Derivatives
O. B. Akopova, D. A. Akopov, and N. V. Usol'tseva 1253

Temperature Dependence of the Specific Volume of Silicon and Germanium in the Vicinity of the Liquid–Crystal Phase Transition
V. M. Glazov and O. D. Shcelikov 1258

The Potential Curves of the Electronic States of Ag_2 Molecules
A. D. Smirnov 1266

The Determination of Van Der Waals Radii from the Structural Characteristics of Metals
S. S. Batsanov 1273

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption of Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds from Aqueous Solutions on Iron and α-Fe_2O_3
V. P. Kuprin, M. V. Ivanova, and N. V. Nikolenko 1277

Adsorption of Hydrocarbons on Zeolite-Containing Catalysts of Cracking
T. V. Kichapina, E. M. Knyazeva, L. P. Shilyaeva, and L. N. Kurina 1283

Applicability of the Theory of Volume Filling of Pores to Adsorption on Polyester Fiber from Solutions
M. I. Voronova, A. N. Prusov, M. V. Radugin, and A. G. Zakharov 1287

Adsorption of Proteins and Dyes on Silica with Immobilized Fullerene C_{60}
V. Ya. Davydov and T. D. Khokhlova 1292

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Preparation of Calcium Alginate Gels by Electrodialysis
Yu. A. Shchipunov, I. V. Postnova, and V. P. Greben' 1298

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Biological Time and Its Parameterization in Quasi-Chemical Space
Yu. A. Ershov 1303

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Anisotropic Properties of Nematic *p*-*n*-Alkanoyloxy-*p*'-nitroazoxybenzenes
I. V. Novikov, S. V. Blokhina, M. V. Ol'khovich, and A. V. Sharapova 1310

Aggregation of Fullerene C_{60} in N-Methylpyrrolidone and N-Methylmorpholine
N. P. Evlampieva, S. G. Polushin, P. N. Lavrenko, E. V. Korneeva, V. N. Zgonnik, and E. I. Ryumtsev 1314

Parameters of Particle Size Distribution for the Disperse Phase of a Magnetic Liquid Based on Kerosene as Determined by Acoustic Spectroscopy
A. N. Vinogradov 1320

Physicochemical Properties and Composition of a Magnetic Kerosene-Based Fluid
A. N. Vinogradov 1324

SHORT COMMUNICATIONS

Phase Transformations during the Hydration of $Ca_3Al_2O_6$
M. K. Aldabergenov, G. T. Valakaeva, and G. T. Kokibasova 1328

Standard Enthalpy of Formation of Monoclinic $BaBiO_3$
L. A. Tiflova, A. S. Monaenkova, A. A. Popova, and N. V. Barkovskii 1331

Thermodynamic Properties and Defect Structure of Cubic Nonstoichiometric Europium Sesquioxide
R. F. Balabaeva, I. A. Vasil'eva, I. S. Sukhushina, and A. N. Rybnikova 1334

Differential Heats of Sorption of Water Vapors on Synthetic Ca-Chabazite
Sh. D. Osman-zadeh, T. O. Gachramanov, D. I. Mirzai, and E. I. Achmedov 1337

METHODS AND TECHNIQUES OF PHISICOCHEMICAL STUDIES

Selective Two-Dimensional Exchange NMR Spectroscopy
Yu. E. Chernysh, B. S. Luk'yanov, G. S. Borodkin, V. Yu. Vdovichenko, S. E. Krivonosov, and N. V. Stankevich 1339

CHRONICLE

Vladimir Mikhailovich Tatevskii (1914–1999) 1343

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1159–1164

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ И РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ K_2O–SiO_2

© 2000 г. А. И. Зайцев, Н. Н. Шелкова, Н. П. Лякишев, Б. М. Могутнов

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва

Поступила в редакцию 22.03.99 г.

Разработана термодинамическая модель силикатных расплавов, базирующаяся на теории ассоциированных растворов и предполагающая образование кремнекислородных группировок произвольной величины и пространственной конфигурации. Показано, что модель позволяет с точностью не хуже экспериментальной аппроксимировать концентрационные и температурные зависимости термодинамических свойств расплавов K_2O–SiO_2, а также адекватно описывать фазовые равновесия в указанной системе. Установлена независимость термодинамических характеристик процесса самополимеризации кремнезема от вида силикатного расплава.

В работах [1, 2] методом кнудсеновской масспектрометрии проведено детальное исследование термодинамических свойств всех стабильных фаз наиболее важной части системы K_2O–SiO_2 с $x(SiO_2) \geq 0.5$. Для жидкой фазы получен представительный массив достоверной информации об активностях обоих компонентов, насчитывающий более 450 значений. Принципиальной проблемой является построение термодинамической модели, учитывающей структуру расплава K_2O–SiO_2 и позволяющей адекватно описывать концентрационные и температурные зависимости термодинамических функций.

С практической точки зрения такие модели важны для расчетов фазовых равновесий в силикатных системах, для анализа реакций и прогнозирования поведения материалов, включающих силикаты калия в различных условиях. С теоретической стороны модели дают возможность разобраться в строении вещества и природе химической связи. Ключевым, наиболее сложным для моделирования процессом является полимеризация диоксида кремния. В настоящее время известны два подхода к описанию этого явления. Первый базируется на представлениях о жидких силикатах как ионных растворах. Однако, несмотря на то, что расплавленные силикаты щелочных металлов являются практически идеальным объектом, все попытки моделировать концентрационные и температурные зависимости их термодинамических свойств в рамках ионных представлений не увенчались успехом [3–5].

Второй подход [6–11], основанный на концепции ассоциированных растворов, впервые позволил количественно моделировать реакцию полимеризации SiO_2 в расплавах Na_2O–SiO_2, CaO–SiO_2, MnO–SiO_2, CaF_2–SiO_2–CaO, CaO–Al_2O_3–SiO_2, CaO–Al_2O_3–SiO_2–CaF_2. Он учитывает образование полимерных молекул произвольной величины и пространственной конфигурации и базируется на единственном предположении о независимости константы равновесия реакции присоединения кремнекислородных группировок от величины и пространственной конфигурации полимерной молекулы. Детальное исследование [6, 9, 10] показало, что физико-химические свойства простых силикатных расплавов CaO–SiO_2, MnO–SiO_2, CaF_2–SiO_2–CaO, определяются конкуренцией двух процессов: полимеризацией SiO_2 и образованием гетеромолекулярных ассоциативных комплексов ($MeO \cdot SiO_2$ и $2MeO \cdot SiO_2$). Существование последних подтверждается результатами исследований расплава MnO–SiO_2 методом малоугловой дифракции рентгеновских лучей [12, 13], которые позволили обнаружить образование ассоциатов $MnO \cdot SiO_2$ и $2MnO \cdot SiO_2$.

Величины параметров, характеризующих различные реакции в расплавах, свидетельствуют о том, что процесс самополимеризации SiO_2 сопровождается значительным изменением энтальпии. По абсолютной величине оно соизмеримо с изменением $\Delta_f H$, связанным с образованием ассоциатов $CaO \cdot SiO_2$, и превосходит энтальпию образования комплексов $MnO \cdot SiO_2$. Последнее указывает на то, что энергия связей SiO_2–SiO_2 в полимерных структурах превышает таковую для связей MnO–SiO_2. Таким образом, образование простых силикатных расплавов в значительной степени обусловлено выигрышем в энтропии, происходящим вследствие разрушения полимерных кремнекислородных структур. При добавлении в простые силикатные расплавы CaO–SiO_2 и CaF_2–CaO–SiO_2 оксида алюминия происходит [7, 8] существенное усиление гетеромолекулярного

взаимодействия и в результате наблюдается образование как тройных ассоциативных комплексов, так и их присоединение к кремнекислородным полимерных структурам.

Жидким растворам Na_2O–SiO_2 [11] свойственно еще более интенсивное межчастичное взаимодействие. Здесь тенденция к присоединению полимерных кремнекислородных группировок к гетеромолекулярным комплексам еще более ярко выражена. Кроме того, среди ассоциатов особое место занимает $Na_2O \cdot 2SiO_2$. При переходе к расплавленным силикатам калия происходит дальнейшее возрастание интенсивности межмолекулярного взаимодействия и относительной устойчивости дисиликата [1, 2]. С учетом вышеизложенного и выводов работ [6–11] можно предположить, что строение расплава K_2O–SiO_2 принципиально не отличается от строения жидкого раствора Na_2O–SiO_2, а его структурными единицами являются ассоциаты K_2S, KS, KS_2 и полимерные молекулы S_k ($2 \le k \le \infty$) и KS_j ($3 \le j \le \infty$) (здесь и далее для краткости K обозначает K_2O, S–SiO_2).

Далее, в соответствии с результатами работ [6–11], примем, что константа равновесия реакции присоединения кремнекислородной группировки не зависит от размера и конфигурации полимерного комплекса, т.е.

$$K_p = K(S_k) = K(KS_j). \quad (1)$$

Основные формулы модели подробно описаны ранее [6–10]. Здесь достаточно указать, что в модели ассоциированных растворов активность компонентов вычисляется как произведение мольной доли мономерных частиц и коэффициента активности, который находится применением стандартной процедуры к выражению для избыточной энергии Гиббса

$$\Delta_f G^E = \sum_{i,j} L_{i,j} \frac{[n(K)]^i [n(S)]^j}{n^{(i+j-1)}}. \quad (2)$$

где n(K), n(S) – количество молей исходных компонентов, $n = n(K) + n(S)$ – общее количество молей исходных компонентов; параметры $L_{i,j}$ являются функциями температуры.

Как и ранее [6–11], характеристики реакций ассоциации и полимеризации, количество членов и величины параметров в выражении для избыточной энергии Гиббса определяли путем применения оптимизационной процедуры, которая заключалась в нахождении минимума суммы квадратов невязок $[(a_{эксп} - a_{расч})/a_{эксп}]^2$ между рассчитанными и экспериментально найденными активностями компонентов. В расчетах использовали полный массив экспериментальных величин [1]. Несмотря на то, что термодинамические характеристики реакции полимеризации SiO_2 были известны из предыдущих исследований [6–11], при первоначальном применении оптимизационной процедуры к экспериментальным данным для расплава K_2O–SiO_2 они считались неизвестными. В результате было установлено, что энтальпия $\Delta H_p = -92750$ Дж/моль и энтропия $\Delta S_p = -27.4$ Дж/(моль K) самоассоциации SiO_2 значимо не отличаются от величин, найденных в [6–11]. Поэтому в дальнейшем величинам ΔH_p и ΔS_p были присвоены значения, рекомендованные в [6–11]. Это не привело к заметному изменению других параметров модели.

Вычисления показали, что адекватное описание термодинамических свойств изученных расплавов достигается только при единственном наборе свободных параметров:

$$\begin{aligned}
\Delta H_p &= -92575 \text{ Дж/моль}, \\
\Delta S_p &= -27.2 \text{ Дж/(моль K)}, \\
\Delta_f H(KS) &= -386200 \text{ Дж/моль}, \\
\Delta_f S(KS) &= -61.9 \text{ Дж/(моль K)}, \\
\Delta_f H(K_2S) &= -634000 \text{ Дж/моль}, \\
\Delta_f S(K_2S) &= -89.3 \text{ Дж/(моль K)}, \\
\Delta_f H(KS_2) &= -492000 \text{ Дж/моль}, \\
\Delta_f S(KS_2) &= -54.7 \text{ Дж/(моль K)}, \\
L_{11} &= -31300 + 20.0T, \text{ Дж}, \\
L_{22} &= -139000 + 62.0T, \text{ Дж}.
\end{aligned} \quad (3)$$

Параметры (3) дают возможность описать концентрационные и температурные зависимости активностей компонентов с точностью не хуже экспериментальной. Для иллюстрации сказанного в таблице приведено сопоставление величин активностей компонентов в расплавах K_2O–SiO_2, произвольно выбранных из массивов экспериментальных данных, со значениями, рассчитанными по предложенной модели. Как видно, различие между двумя типами величин активности компонентов во всех случаях незначительно и не превышает погрешности экспериментального определения 2–3%.

Следует подчеркнуть, что совпадение термодинамических параметров процесса полимеризации оксида кремния в K_2O–SiO_2 с характеристиками, установленными ранее при исследовании шести силикатных и алюмосиликатных систем (Na_2O–SiO_2 [11], CaO–SiO_2 [10], MnO–SiO_2 [6], SiO_2–Al_2O_3–CaO [8], CaF_2–SiO_2–CaO [9] и CaF_2–SiO_2–Al_2O_3–CaO [8]), выгодно отличает предложенную модель от моделей, основанных на ионных представлениях о строении оксидных расплавов [14–18], в которых характеристики одной и

Сравнение активностей SiO_2 и K_2O в расплавах K_2O–SiO, произвольно выбранных из массива экспериментальных данных, со значениями, рассчитанными с помощью предложенной модели (стандартное состояние для компонентов – чистые жидкие K_2O и SiO_2)

№	$x(SiO_2)$	T, K	$a(SiO_2)$		$a(K_2O)$	
			опыт	расчет	опыт	расчет
1	0.892	1573	0.890	0.882	8.15×10^{-12}	8.27×10^{-12}
2	0.892	1673	0.874	0.879	4.26×10^{-11}	4.22×10^{-11}
3	0.892	1723	0.880	0.878	8.98×10^{-11}	8.92×10^{-11}
4	0.848	1373	0.809	0.816	2.84×10^{-13}	2.81×10^{-13}
5	0.848	1473	0.822	0.812	2.33×10^{-12}	2.32×10^{-12}
6	0.848	1573	0.808	0.809	1.45×10^{-11}	1.47×10^{-11}
7	0.848	1673	0.798	0.806	7.48×10^{-11}	7.54×10^{-11}
8	0.811	1173	0.745	0.737	2.50×10^{-15}	2.47×10^{-15}
9	0.811	1273	0.729	0.734	4.17×10^{-14}	4.23×10^{-14}
10	0.811	1373	0.732	0.730	4.76×10^{-13}	4.80×10^{-13}
11	0.811	1573	0.725	0.726	2.52×10^{-11}	2.49×10^{-11}
12	0.811	1673	0.716	0.724	1.27×10^{-10}	1.28×10^{-10}
13	0.770	1073	0.597	0.601	1.87×10^{-16}	1.87×10^{-16}
14	0.770	1273	0.604	0.600	9.03×10^{-14}	8.95×10^{-14}
15	0.770	1473	0.605	0.600	8.08×10^{-12}	8.13×10^{-12}
16	0.770	1673	0.593	0.600	2.56×10^{-10}	2.58×10^{-10}
17	0.722	1323	0.381	0.384	1.15×10^{-12}	1.14×10^{-12}
18	0.722	1473	0.391	0.389	2.82×10^{-11}	2.86×10^{-11}
19	0.722	1573	0.393	0.391	1.73×10^{-10}	1.75×10^{-10}
20	0.722	1673	0.389	0.394	8.80×10^{-10}	8.71×10^{-10}
21	0.674	1323	9.82×10^{-2}	9.88×10^{-2}	2.42×10^{-11}	2.45×10^{-11}
22	0.674	1373	0.101	0.101	7.54×10^{-11}	7.41×10^{-11}
23	0.674	1573	0.113	0.111	3.03×10^{-9}	3.06×10^{-9}
24	0.630	1323	1.87×10^{-2}	1.90×10^{-2}	5.84×10^{-10}	5.77×10^{-10}
25	0.630	1473	2.45×10^{-2}	2.45×10^{-2}	8.89×10^{-9}	8.97×10^{-9}
26	0.630	1523	2.67×10^{-2}	2.64×10^{-2}	2.01×10^{-8}	1.98×10^{-8}
27	0.591	1170	–	7.70×10^{-3}	4.34×10^{-11}	4.30×10^{-11}
28	0.591	1323	1.11×10^{-2}	1.12×10^{-2}	1.35×10^{-9}	1.33×10^{-9}
29	0.591	1473	1.54×10^{-2}	1.51×10^{-2}	1.90×10^{-9}	1.93×10^{-9}
30	0.543	1201	–	4.84×10^{-3}	1.92×10^{-10}	1.90×10^{-10}
31	0.543	1323	6.76×10^{-3}	6.81×10^{-3}	2.54×10^{-9}	2.57×10^{-9}
32	0.543	1473	9.69×10^{-3}	9.61×10^{-3}	3.50×10^{-8}	3.48×10^{-8}
33	0.500	1323	4.41×10^{-3}	4.41×10^{-3}	4.07×10^{-9}	4.12×10^{-9}
34	0.500	1373	5.16×10^{-3}	5.07×10^{-3}	1.02×10^{-8}	1.03×10^{-8}
35	0.500	1473	6.44×10^{-3}	6.52×10^{-3}	5.38×10^{-8}	5.32×10^{-8}

той же реакции изменяются при переходе от системы к системе.

Как следует из соотношений (3) и результатов работ [6–11], образование гетеромолекулярных комплексов в жидких растворах K_2O–SiO_2 происходит со значительно бо́льшим выигрышем в энтальпии и энергии Гиббса по сравнению с расплавленными силикатами натрия и особенно кальция и марганца. Это хорошо согласуется с существующими представлениями об основности оксидов. Однако, несмотря на большое различие в термодинамических величинах, характер взаимодействия компонентов во всех упомянутых системах остается одинаковым, что еще раз под-

черкивает общность рассмотренной модели. Устойчивость эквимолярного комплекса по отношению к группировке ортосиликатного состава в расплаве $CaO–SiO_2$ выше, чем в $MnO–SiO_2$ [6, 10]. При переходе к жидким силикатам натрия и особенно калия это различие еще больше увеличивается. Таким образом, речь, по-видимому, идет об общей закономерности в росте стабильности ассоциатов ортосиликатного состава при увеличении основности второго оксида в силикатных расплавах. С другой стороны, в расплавленных силикатах щелочных металлов, как следует из (3) и [11], наблюдается и возрастание стабильности группировки дисиликатного состава по отношению к эквимолярной при увеличении основности щелочного металла.

Как следует из сопоставления (3) с результатами работы [11], энтропии образования ассоциативных комплексов *орто-* и дисиликатного состава в расплавленных силикатах натрия и калия практически совпадают, в то время как для группировок метасиликатного состава эта величина уменьшается практически в два раза при переходе от Na к K. Такое значительное уменьшение, очевидно, не может быть объяснено только с позиции усиления интенсивности гетеромолекулярного взаимодействия и требует детального анализа всех вкладов в энтропию, в частности, колебательного. Это заключение находит подтверждение в том факте, что такое же большое различие наблюдается и в энтропии образования твердых силикатов натрия и калия.

Из (3) и выводов [6–11] следует, что параметры, описывающие избыточную часть энергии Гиббса образования ассоциированных растворов оксидов калия, натрия, кальция и марганца с кремнеземом, существенно различаются по величине, хотя вид члена $\Delta_f G^E$ для всех растворов полностью совпадает. Это соответствует одинаковой природе взаимодействия между компонентами, которое сводится к кислотно-основному взаимодействию основных оксидов K_2O, Na_2O, CaO и MnO с кислотным SiO_2.

Модельное описание термодинамических свойств растворов $K_2O–SiO_2$ производилось авторами [19–21]. В исследовании [19] предпринята попытка интерпретации концентрационной зависимости активности оксида калия с помощью модели идеальных ассоциированных растворов. Предполагалось, что в расплаве имеют место одновременно три равновесия: $K_2O + SiO_2 = K_2O \cdot SiO_2$, $K_2O + 2SiO_2 = K_2O \cdot 2SiO_2$ и $K_2O + 4SiO_2 = K_2O \cdot 4SiO_2$, а весь оксид калия связан в образующиеся комплексы. Отмечено качественное согласие модели с экспериментом.

Авторы [20] провели согласование сведений о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе $K_{0.5}O–SiO_2$, аппроксимируя температурно-концентрационные зависимости термодинамических функций расплава "бесструктурной" модифицированной квазихимической моделью [22]. Она построена на предположении, что катионы распределены только по катионной подрешетке, а концентрационные зависимости термов энтальпии и неконфигурационной энтропии, связанные с процессом упорядочения, могут быть аппроксимированы полиномами. Им удалось сравнительно неплохо воспроизвести концентрационную и температурную зависимости активности оксида калия. Однако положение линий равновесия были воспроизведены значительно хуже, особенно в области с высоким содержанием SiO_2, несмотря на то, что при определении параметров модели значительное внимание было уделено данным по фазовым равновесиям. Согласно выводам самих авторов [20], неопределенность в воспроизведенной диаграмме состояния в общем составляет ±15 K, а для ликвидуса SiO_2 – ± 2 мол. %.

Авторы [21] с целью описания диаграммы состояния аппроксимировали термодинамические функции расплава $K_2O–SiO_2$ обычной моделью субрегулярных растворов. Параметры модели подбирали так, чтобы описать положение линий фазового равновесия. В результате им удалось удовлетворительно воспроизвести ход линий фазовых равновесий в системе $K_2O \cdot SiO_2–SiO_2$. Однако полученные термодинамические функции жидкого раствора $K_2O–SiO_2$ не имеют какого-либо физического смысла. Например, для энтальпии и избыточной энтропии образования эквимолярного расплава в [21] получены величины $\Delta_f H =$ $= -51030$ Дж/моль, $\Delta_f S^E = 70.8$ Дж/(моль K).

Представленная модель расплава $K_2O–SiO_2$ совместно с термодинамическими функциями образования твердых соединений [2] была использована для расчета фазовых равновесий в рассматриваемой системе и построения диаграммы состояния. Расчет производили в соответствии с фундаментальными законами термодинамики путем решения систем уравнений, выражающих равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах. Процедура соответствовала общепринятой. Рассматривали все возможные комбинации фаз в системе $K_2O–SiO_2$. Комбинацию фаз, отвечающую минимуму энергии Гиббса системы, считали соответствующей стабильному равновесию, а ее характеристики (природа и количества сосуществующих фаз) использовали для построения диаграммы состояния. Все другие сочетания фаз считали метастабильными и их характеристики при построении диаграммы не учитывали. Энергии Гиббса фазовых превращений K_2O и SiO_2 были заимствованы из банка термодинамических величин ИВТАНТЕРМО [23] и работы [24].

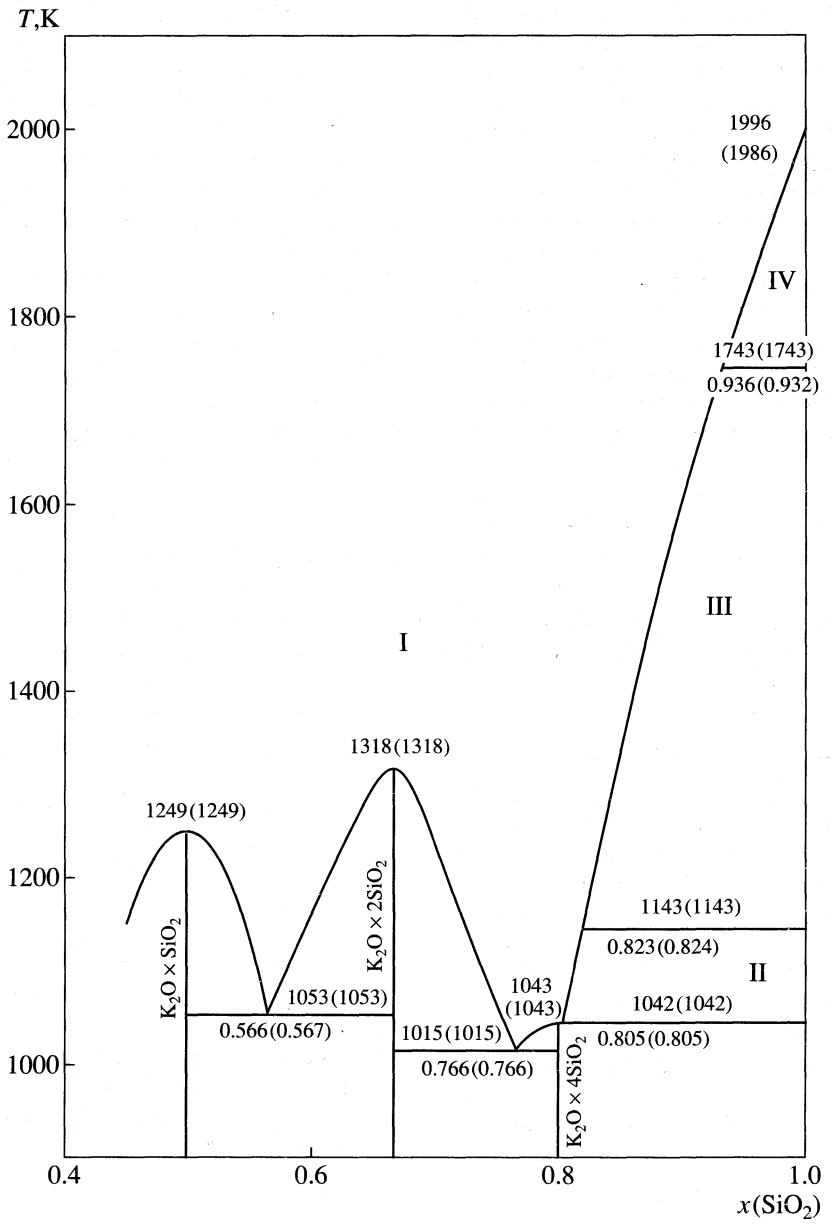


Диаграмма состояния системы K_2O–SiO_2: I – жидкость, II – кварц + жидкость, III – тридимит + жидкость, IV – кристобалит + жидкость. Координаты особых точек, представленные без скобок, – результаты настоящего расчета, в скобках – по данным [25].

Рассчитанная диаграмма состояния K_2O–SiO_2 представлена на рисунке, на который для сравнения нанесены экспериментально установленные [25] координаты особых точек. Видно, что для координат особых точек, которые наиболее точно определяются экспериментально, наблюдается практически полное совпадение результатов расчета и независимых экспериментов. Вместе с тем, рассчитанная форма линии ликвидуса дисиликата калия несколько отличается от экспериментальной [25]. Последнее обстоятельство может быть объяснено меньшей точностью определения положения линии ликвидуса в [25] по сравнению с координатами особых точек. Важно подчеркнуть, что согласно расчету метастабильная область расслоения жидкости K_2O–SiO_2 на две фазы при высоких температурах на диаграмме отсутствует. Это прекрасно согласуется с результатами работы [26]. Последнее обстоятельство также подтверждает установленную ранее [6–11] закономерность, что величина области расслоения жидкости на две фазы в силикатных расплавах закономерно уменьшается при возрастании основности оксида металла.

Как следует из рисунка и проведенного обсуждения, результаты расчета фазовых равновесий

в системе K_2O–SiO_2 согласуются с независимыми экспериментальными данными, полученными методами физико-химического анализа. Необходимо отметить и согласие с данными о координатах фазовых границ, найденных из изотерм активности при исследовании термодинамических свойств расплавов K_2O–SiO_2 [1]. Преимущество модели, представленной в настоящей работе, заключается в том, что она прекрасно согласуется с информацией о термодинамических свойствах расплавов K_2O–SiO_2, хорошо описывает фазовые равновесия без привлечения каких-либо дополнительных данных за исключением энергий Гиббса плавления компонентов, учитывает структуру расплава и ее изменения, происходящие при изменении концентрации компонентов.

Настоящее исследование было выполнено благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32616).

Авторы выражают благодарность А.Д. Литвиной и И.А. Липгарт за помощь в проведении работы и оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Лякишев Н.П., Могутнов Б.М.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6.
2. *Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Лякишев Н.П., Могутнов Б.М.* // Там же. 2000. Т. 74. № 6.
3. *Goto K.S., Yamaguchi S., Nagata K.* // Proc. of 2nd Int. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes. The Metall. Soc. AIME. Lake Tahoe. N.V., 1984. P. 467–481.
4. *Rego D.N., Sigworth G.K., Philbrook W.O.* // Met. Trans. 1985. V. 16B. P. 313.
5. *Yamaguchi S., Goto K.S.* // Scand. J. Metall. 1984. V. 13. P. 129.
6. *Zaitsev A.I., Mogutnov B.M.* // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 1063.
7. *Zaitsev A.I., Mogutnov B.M.* // High. Temp. Mater. Sci. 1995. V. 34. № 1–3. P. 155.
8. *Zaitsev A.I., Litvina A.D., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 17. P. 3089.
9. *Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М.* // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 1. С. 76.
10. *Зайцев А.И., Могутнов Б.М.* // Там же. 1997. Т. 33. № 9. С. 975.
11. *Zaitsev A.I., Shelkova N.E., Mogutnov B.M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. In press.
12. *Сокольский В.Э., Казимиров В.П., Галинич В.И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 4. С. 629.
13. *Сокольский В.Э., Галинич В.И., Казимиров В.П. и др.* // Расплавы. 1987. Т. 1. № 6. С. 34.
14. *Masson C.R.* // Proc. Roy. Soc. 1965. V. 287A. № 1409. P. 201.
15. *Masson C.R., Smith I.B., Whiteway S.G.* // Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 1456.
16. *Gaskell D.R.* // Can. Met. Quart. 1981. V. 20. № 1. P. 3.
17. *Есин О.А.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1974. Т. 16. № 5. С. 504.
18. *Новиков В.К.* // Расплавы. 1987. Т. 1. № 6. С. 21.
19. *Кожина Е.Л.* // Физика и химия стекла. 1990. Т. 46. № 5. С. 679.
20. *Wu P., Eriksson G., Pelton A.D.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. № 3. P. 2059.
21. *Kim S.S., Sanders T.H.* // Ibid. 1991. V. 74. № 8. P. 1833.
22. *Pelton A.D., Blander M.* // Met. Trans. 1986. V. 17B. P. 807.
23. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
24. *Hillert M., Sundman B., Wang X.* // Met. Trans. 1990. V. 21B. P. 303.
25. *Kracek F.C., Bowen N.L., Morey G.W.* // J. Phys. Chem. 1937. V. 41. № 9. P. 1183.
26. *Charles R.J.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. V. 50. № 12. P. 631.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1165–1170

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 537.7

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОЛЛИЛМЕТЕНОВ, БИЛАДИЕНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ЦИНКОМ(II) И МЕДЬЮ(II)

© 2000 г. Н. Ш. Лебедева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. С. Семейкин, Г. Б. Букушина

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 31.03.99 г.

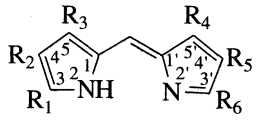
Методом термогравиметрии изучены процессы термоокислительной деструкции алкилзамещенных линейных и циклических ди- и тетрапиррольных соединений, их гидробромидов и комплексов с цинком(II) и медью(II). Показано, что термическая устойчивость исследованных соединений в значительной степени определяется структурой молекулы, природой и протяженностью периферийных заместителей. Установлено, что соле- и металлокомплексообразование существенно повышает термическую стабильность линейных ди- и тетрапиррольных соединений.

В отличие от сравнительно хорошо изученных циклических тетрапиррольных соединений порфиринового класса химия ди- и тетрапиррольных соединений с незамкнутым циклом сопряжения систематически не исследовалась. Несмотря на важную роль линейных ди- и тетрапиррольных соединений в качестве обязательных промежуточных субстратов в процессах метаболизма порфиринов в живых организмах [1], а также большинстве химических синтезов порфиринов [2], число научных публикаций, посвященных исследованию физико-химических свойств указанных соединений, неожиданно мало [1–7]. Известно, что дипирролилметены и биладиены образуют соли с неорганическими кислотами за счет протонирования атомов азота (–N=) в пиррольных фрагментах их молекул и хелатные комплексы с ионами различных металлов [4]. Получены первые сведения о хромофорных и сольватационных свойствах алкилзамещенных дипирролилметенов, их гидробромидов и металлокомплексов с цинком(II) и медью(II) в ряде органических растворителей [5, 6]. Ряд арилзамещенных дипирролилметенов и их металлокомплексов рекомендован для использования в качестве синтетических красителей шерсти [7]. Структурные особенности молекул линейных ди- и тетрапирролов обусловливают возможность синтеза разнообразных изомеров и замещенных производных, обладающих различными устойчивыми молекулярными конфигурациями и конформациями [3]. Все это предоставляет большие возможности для поиска новых эффективных хелатных лигандов путем направленной модификации структуры хромофора.

В данной работе изучены особенности процессов термоокислительной деструкции ряда алкилзамещенных дипирролилметенов, биладиена, их гидробромидов, соответствующего синтетического порфирина и комплексов данных лигандов с цинком(II) и медью(II). Данные о термической устойчивости указанных веществ представляют как теоретический, так и практический интерес, например, при проведении химического синтеза с использованием линейных полипиррольных соединений [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны дипирролилметены I–III; соли дипирролилметенов I–X в виде гидробромидов; биладиен дигидробромид – XI · 2HBr; соответствующие комплексы соединений I–IV с Zn(II) и Cu(II); а также синтетический порфирин XII и его комплекс с Cu(II).



I: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = -CH_3$;

II: $R_1 = R_3 = R_4 = R_6 = -CH_3$, $R_2 = R_5 = -C_2H_5$;

III: $R_1 = R_3 = R_4 = R_6 = -CH_3$, $R_2 = R_5 = -C_4H_9$;

IV: $R_1 = R_3 = R_4 = R_6 = -CH_3$,

$R_2 = -C_2H_5$, $R_5 = -H$;

V: $R_1 = -H$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = -CH_3$;

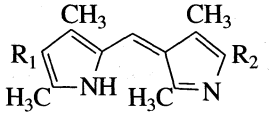
VI: $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = -CH_3$, $R_2 = -H$;

VII: $R_1 = R_2 = R_3 = -H$, $R_4 = R_5 = R_6 = -CH_3$;

Таблица 1. Процессы термоокислительной деструкции соединений I–XII и их солей с HBr

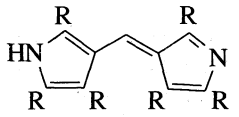
Соединение	t, °C	$\Delta^{т}$, %	$\Delta^{э}$, %	$t_{н}$, °C	t_{max}, °C	$t_{к}$, °C
I				190	500	560
II				160	535	580
III				140	520	600
I · HBr	255	26.2	26.7	310	490	565
II · HBr	210	24.0	24.0	318	541	663
III · HBr	200	20.6	20.1	300	460	570
IV · HBr	190	26.2	25.5	340	540	640
V · HBr	240	27.4	27.1	290	520	610
VI · HBr	200	27.4	27.0	320	552	651
VII · HBr	130	30.3	29.9	300	510	550
VIII · HBr	195	26.2	26.4	305	520	635
IX · HBr	180	26.2	24.8	340	560	630
X · HBr	145	26.2	26.4	300	630	727
XI · 2HBr	110	20.9	20.1	270	530	600
XII				400	530	620

Обозначения: t– начальная температура удаления HBr, $\Delta^{т}$ и $\Delta^{э}$ – теоретическое и экспериментальное значения убыли массы образца при удалении HBr из соли, $t_{н}$ – температура начала процесса, t_{max} – температура максимального экзоэффекта, $t_{к}$ – температура окончания процесса.

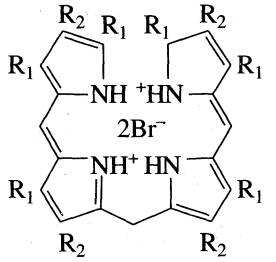


VIII: $R_1 = R_2 = -CH_3$;

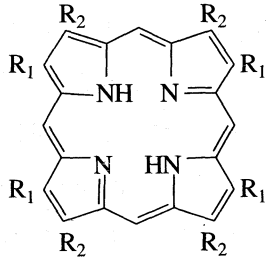
IX: $R_1 = -C_2H_5$, $R_2 = -H$;



X: $R = -CH_3$;



XI: $R_1 = -CH_3$, $R_2 = -C_4H_9$;



XII: $R_1 = -CH_3$, $R_2 = -C_4H_9$.

Соединения синтезировали в соответствии с методиками, изложенными в [2, 5, 6]. Кристаллические образцы сушили при пониженном давлении и температуре 353–363 K. Чистоту образцов соединений контролировали по электронным спектрам поглощения, показавшим хорошее соответствие с литературными данными [4–6].

Исследования проводили на дериватографе 1000D (MOM, Венгрия) в неизотермическом режиме со скоростью нагрева 5 K/мин в интервале 12–1000°C. Масса кристаллических образцов 25–40 мг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дипирролилметены, в молекулах которых ароматические системы двух пиррольных циклов через метиновый мостик объединены в общую π-систему, могут иметь достаточно большое число изомеров и различных C- и N-замещенных производных. Изомерия дипирролилметенов может быть обусловлена 2,2'-, 2,3'-, 3,3'-положением гетероатомов в пятичленных циклических фрагментах по отношению к метиновому мостику (α,α-, α,β-, β,β-изомеры), а также природой и расположением алкильных заместителей в пиррольных фрагментах их молекул. С целью анализа влияния молекулярной структуры на термическую устойчивость ди- и тетрапиррольных линейных соединений в качестве объектов исследования нами выбраны различные изомерные α,α-, α,β- и β,β-дипирролилметены (соединения I, VIII и X соответственно), причем у α,α- и α,β-изомеров варьируются также природа и расположение периферийных заместителей (соединения II–VII и IX соответственно). Выбранные нами дипирролилметен III, биладиен XI, порфирин XII имеют одинаковое строение заместителей в соответствующих положениях дипиррольных фрагментов, что позволяет проследить переход от линейных ди- и тетрапиррольных структур к порфириновому тетрапиррольному циклу. В ряде случаев сравнительный анализ экспериментальных данных, полученных для безметальных лигандов, их солей с HBr и хелатных комплексов с Zn(II) или Cu(II), позволяет изучить влияние процессов соле- и комплексообразования на термическую устойчивость исследуемых соединений.

Результаты исследования процессов термоокислительной деструкции изученных соединений представлены в табл. 1, 2. Типичные дериватограммы дипирролилметена (ДПМ), соли ДПМ · HBr, хелатного комплекса ДПМ с ионом металла, биладиена дигидробромида (БД · 2HBr), порфирина ($H_2П$) приведены на рис. 1–5. Полученные данные свидетельствуют о том, что природа и расположение заместителей оказывают существенное влияние на термическую устойчивость ДПМ. Среди алкильных производных α,α-изомерной формы пол-

Таблица 2. Термоокислительная деструкция комплексов соединений I–IV и XII с медью (II) и цинком (II)

Процесс	$t_{к.п}$, °C	$-\Delta_{к.п}H$, кДж/моль	$t_н$, °C	t_{max}, °C	$t_к$, °C	$\Delta^т$, %	$\Delta^э$, %
$Cu(I)_2 \longrightarrow CuO$	180	211 ± 8	240	510	570	15.3	15.0
$Cu(II)_2 \longrightarrow CuO$	162	55 ± 2	230	500	562	13.9	14.0
$Cu(III)_2 \longrightarrow CuO$	160	85.4 ± 3	225	490	610	12.0	12.1
$Cu(IV)_2 \longrightarrow CuO$	180	89 ± 4	220	450	532	15.4	15.7
$Cu(XII) \longrightarrow CuO$			325	475	540	13.4	13.2
$Zn(I)_2 \longrightarrow ZnO$			270	480	511	15.7	15.8
$Zn(II)_2 \longrightarrow ZnO$			275	500	535	14.1	14.6
$Zn(III)_2 \longrightarrow ZnO$			270	510	560	12.3	12.7
$Zn(IV)_2 \longrightarrow ZnO$			217	480	540	15.5	15.9

Обозначения: $t_{к.п}$ – температура конформационного перехода, $\Delta_{к.п}H$ – изменение энтальпии в процессе конформационного перехода, $t_н$ – температура начала процесса, t_{max} – температура максимального экзоэффекта, $t_к$ – температура окончания процесса, $\Delta^т$ и $\Delta^э$ – теоретическое и экспериментальное значения массы остатка.

ностью метилированный ДПМ (I) характеризуется наиболее высокой термической устойчивостью (рис. 1). Пиролиз I протекает в интервале 190–560°C, с максимальным экзотермическим пиком при 500°C (табл. 1) и сопровождается полной убылью массы образца. Увеличение длины алкильных заместителей в 4,4'-положениях молекулы α,α-ДПМ, связанное с заменой метильных на этильные и бутильные группы, приводит к заметному понижению термоустойчивости соответствующих соединений II и III. Отсутствие симметрии в расположении заместителей оказывает наиболее сильное влияние: соединение IV подвергается деструкции уже при 25°C в растворах органических растворителей, в связи с чем не представлялось возможным выделить и исследовать его чистый кристаллический образец.

Процессы термической деструкции солей всех исследованных ДПМ с HBr характеризуется двумя стадиями (рис. 2). На первой стадии происходит термическое разрушение соли, сопровождающееся удалением газообразного HBr. Процесс характеризуется эндотермическим пиком на кривых ДТА и начинается при 130–255°C в зависимости от строения молекулы ДПМ (табл. 1). Процесс термоокислительной деструкции самих ДПМ во всех случаях начинается сразу после удаления газообразного HBr и сопровождается полной убылью массы образца и экзотермическим эффектом (кривая ДТА). Термическая устойчивость бромистоводородных солей алкилпроизводных α,α-ДПМ уменьшается в следующем ряду соединений: I · HBr > II · HBr > III · HBr > IV · HBr. Таким образом, увеличение длины алкильных заместителей и нарушение симметрии в молекулах – два фактора, приводящих к аналогичным закономерностям в уменьшении термической устойчивости как самих α,α-ДПМ, так и их солей с HBr. Следует отметить, что солеобразование оказывает стабилизирующий эффект, проявляющийся в увеличении устойчивости несимметрично замещенного α,α-ДПМ: в отличие от соединения IV, его соль IV · HBr устойчива в органических растворителях, а пиролиз выделенного твердого образца начинается при 190°C.

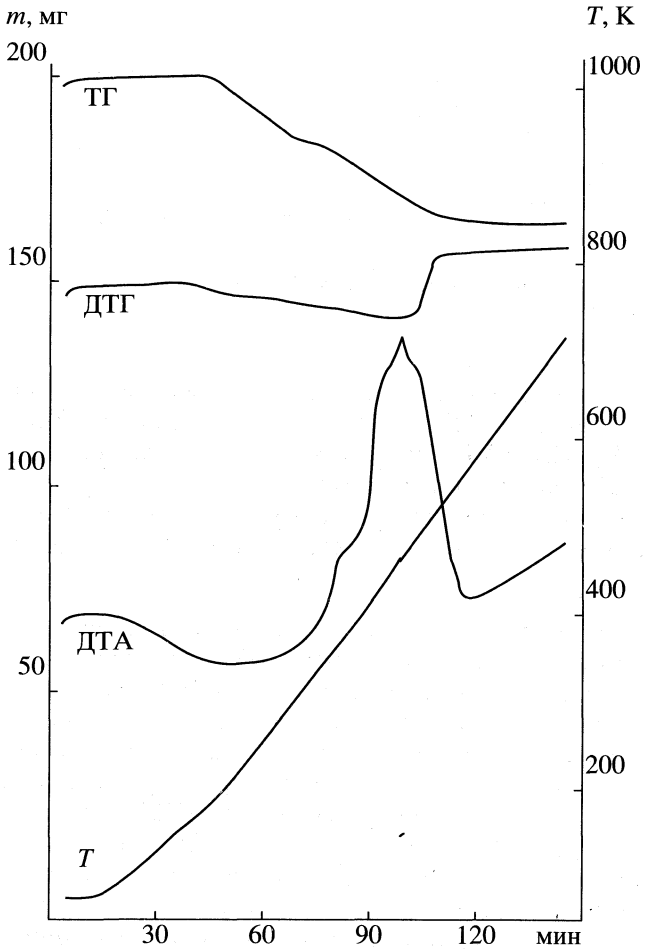


Рис. 1. Дериватограмма дипирролилметена I; ТГ – термогравиметрия, ДТГ – дифференциальная термогравиметрия, ДТА – дифференциальный термический анализ, T – температура.

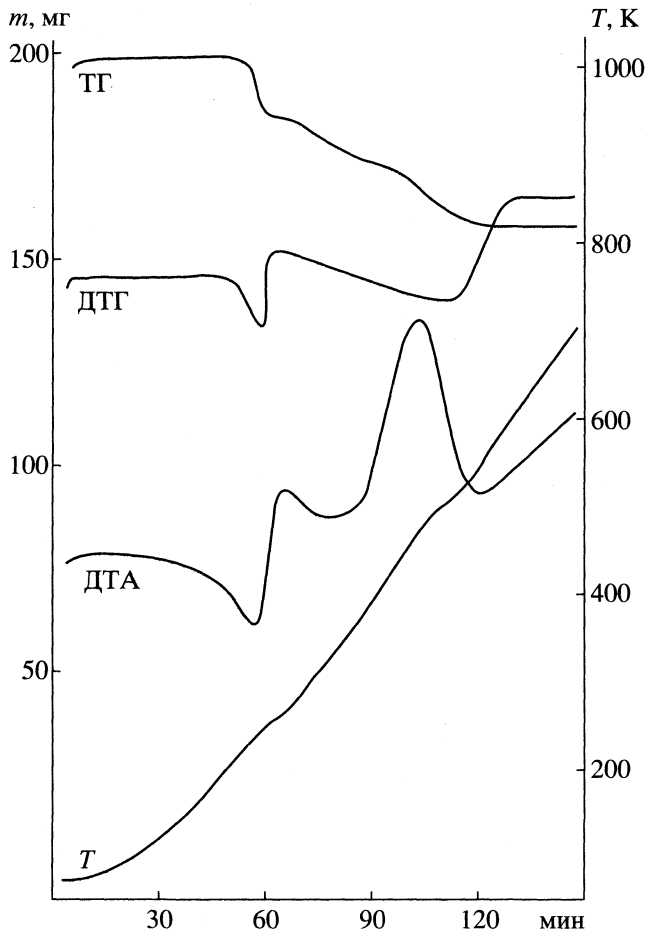


Рис. 2. Дериватограмма соли I · HBr. Обозначения см. рис. 1.

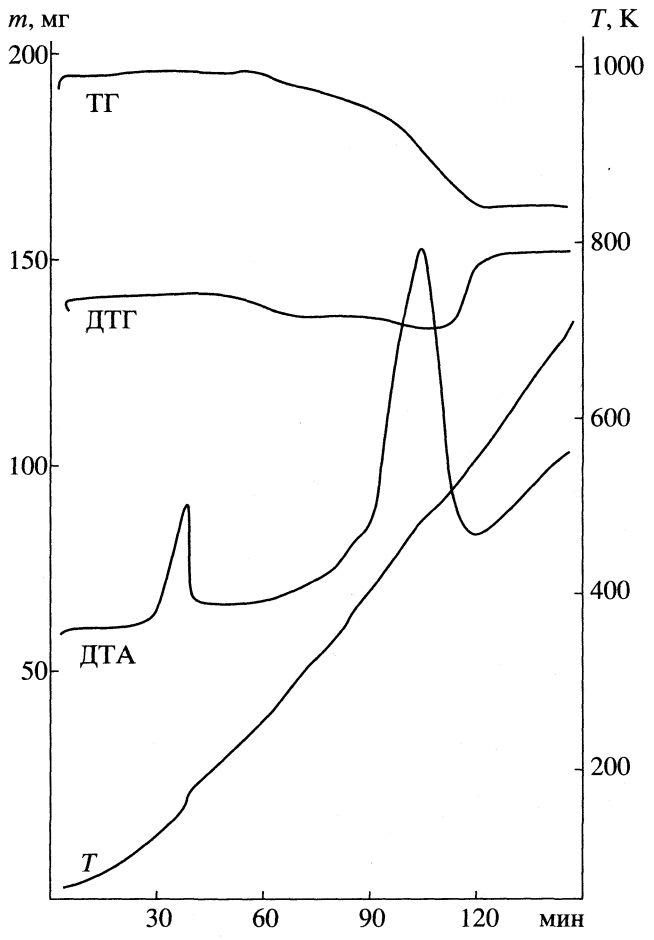


Рис. 3. Дериватограмма комплекса $Cu(I)_2$. Обозначения см. рис. 1.

Значительное понижение термической устойчивости солей ДПМ, наблюдающееся в ряду: V · HBr > > VI · HBr > VII · HBr, очевидно, также вызвано существенным нарушением симметрии в расположении алкильных заместителей, увеличивающимся при переходе от структур V и VI к соединению VII.

Другим фактором, оказывающим влияние на термическую стабильность ДПМ, как следует из табл. 1, является изомерия, обусловленная расположением гетероатомов в пиррольных фрагментах молекулы дипирролилметена. Так, близкое расположение атомов азота пиррольных фрагментов в молекулах алкилпроизводных α,α-ДПМ, в отличие от α,β- и β,β-изомеров, может создавать благоприятные стерические условия для взаимодействия иона Br^- сразу с двумя протонами групп >NH и $\geqslant NH^+$, что должно вызывать увеличение устойчивости соответствующей соли. Это предположение экспериментально подтверждается понижением начальной температуры процесса удаления HBr, которое наблюдается при переходе от солей α,α- к α,β- и β,β-алкильным аналогам ДПМ, т.е. в ряду: I · HBr > VIII · HBr > X · HBr и IV · HBr > IX · HBr.

Наиболее низкая температура начала процессов разрушения гидробромида (110°C) и термоокислительной деструкции органической молекулы (270°C) наблюдается для соли биладиена XI · 2HBr (рис. 4, табл. 1), что может быть связано с особенностями конформационной структуры тетрапиррольной молекулы, которые реализуются в кристаллических формах данного соединения [3] и обусловлены относительной подвижностью двух дипиррольных фрагментов, соединенных CH_2-мостиком. Переход от линейной к циклической тетрапиррольной молекулярной структуре сопровождается ростом термической устойчивости соединения к термоокислению: синтетический порфирин (XII) характеризуется наиболее высоким значением температуры начала деструкции (360°C). Так как природа заместителей в соответствующих пиррольных фрагментах соединений III, XI и XII практически не изменяется, можно утверждать, что полученные закономерности подтверждают выдвинутое ранее предположение [8] о том, что сравни-

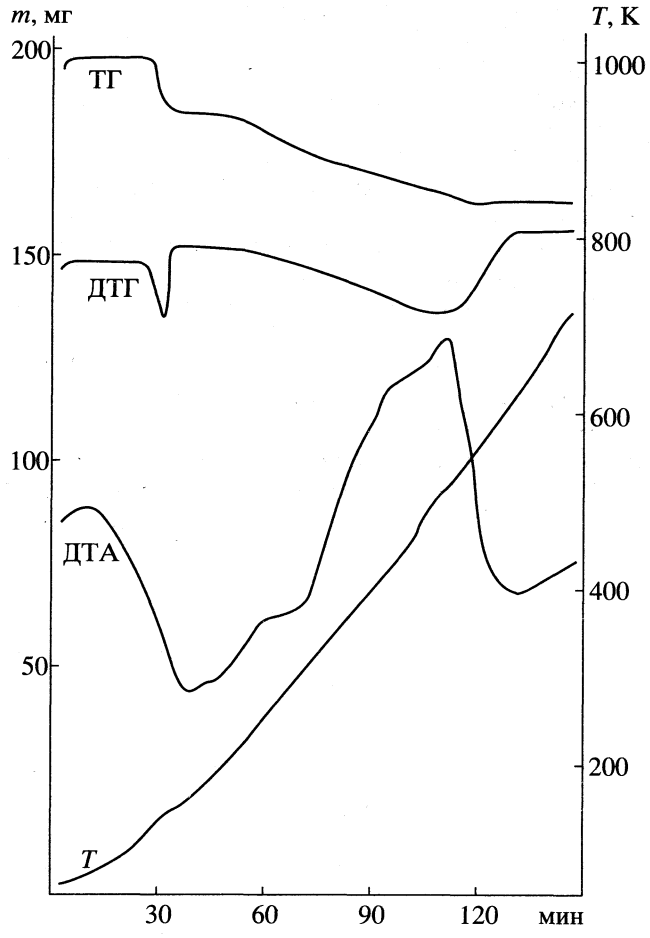


Рис. 4. Дериватограмма соли XI · 2HBr. Обозначения см. рис. 1.

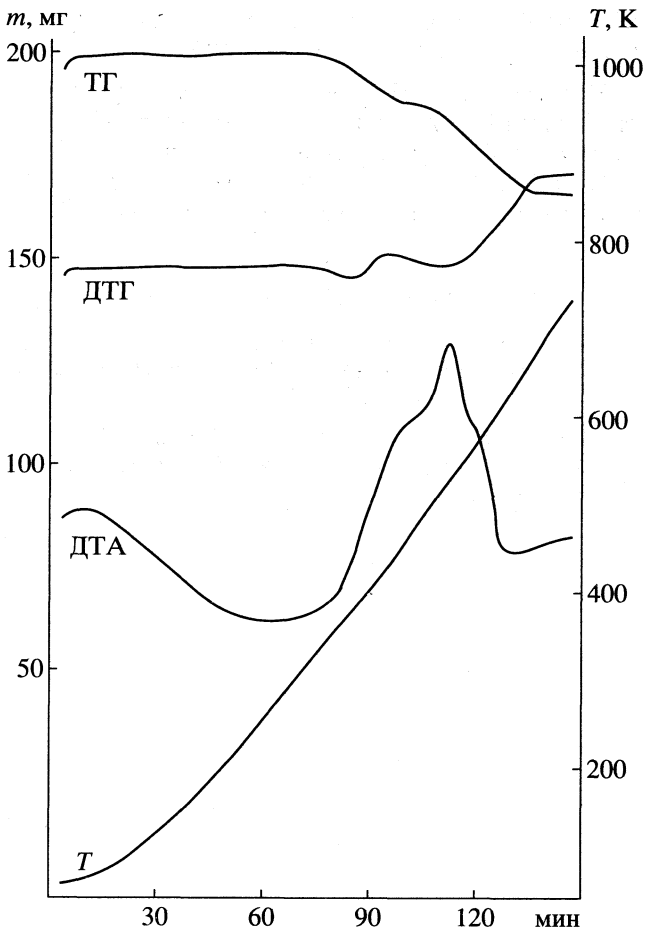


Рис. 5. Дериватограмма порфирина XII. Обозначения см. рис. 1.

тельно высокая термоустойчивость порфириновых структур вызвана наличием в их молекулах протяженного ароматического контура сопряженных π-связей.

Металлокомплексообразование повышает устойчивость соответствующих хромофорных циклов ДПМ в составе комплексов с цинком(II) и медью(II) (табл. 1, 2). Термоокислительная деструкция кристаллических металлокомплексов дипирролилметенов заканчивается образованием оксидов металлов (CuO, ZnO). Наблюдаемая в данных процессах убыль массы органического вещества и регистрируемая масса остатка оксида во всех случаях хорошо согласуются с рассчитанными теоретически для комплексов состава ML_2. Влияние природы металла проявляется в увеличении термической устойчивости комплексов ML_2 с соответствующим дипирролилметеном при замещении Cu^{2+} на Zn^{2+}. Таким образом, для изученных дипирролилметенов и металлокомплексов рост термической устойчивости наблюдается в ряду: $L < CuL_2 < ZnL_2$. Увеличение длины алкильных заместителей и нарушение симметрии молекулы хромофора сопровождаются, как и в случае ДПМ и ДПМ · HBr, понижением термической устойчивости соответствующих металлокомплексов с цинком и медью в ряду: $M[(Me)_6ДПМ]_2 > M[(Et)_2(Me)_4ДПМ]_2 > M[(Bu)_2(Me)_4ДПМ]_2 > M[(Et)(Me)_4ДПМ]_2$.

Интересно отметить, что дериватограммы комплексов различных ДПМ с одинаковыми металлами имеют схожий характер, но значительно различаются для комплексов цинка и меди с аналогичными лигандами. Так, дериватограммы всех комплексов CuL_2 (рис. 3) свидетельствуют о наличии конформационного перехода, протекающего без убыли массы (кривые ТГ и ДТГ) и сопровождающегося экзотермическим пиком (кривая ДТА) при 160–180°C (табл. 2). Изменения энтальпии ($\Delta_{к.п.}H$) в процессе конформационного перехода определены с использованием данных калибровки по трем реперным веществам (Ag_2S, RCNS, C_6H_5COOH) в соответствии с рекомендациями [9] по результатам пяти экспериментальных дериватограмм для каждого комплекса и представлены в табл. 2. Характер кривых на де-

риватограммах комплексов ZnL_2 свидетельствовал об отсутствии конформационных переходов.

В отличие от ДПМ, металлокомплексообразование приводит к понижению термической устойчивости медь(II) порфирина по сравнению с лигандом (XII) (рис. 5, табл. 2), что согласуется с наблюдавшимися ранее закономерностями [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агеева Т.А., Березин Б.Д., Березин М.Б. и др.* Успехи химии порфиринов. СПб.: Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 1997. Т. 1. С. 21–51.
2. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др.* Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
3. *Kratky Ch., Jorde C., Falk H., Thirring K.* // Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 1859.
4. *Ганжа В.А., Гуринович Г.П., Джагаров Б.М. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 47. № 1. С. 84.
5. *Пашанова Н.А., Лебедева Н.Ш., Семейкин А.С. и др.* // М., 1988. – Деп. в ВИНИТИ 23.01.98. № 183–В98.
6. *Березин М.Б., Семейкин А.С., Антина Е.В. и др.* // М., 1988. – Деп. в ВИНИТИ. 04.02.98. № 302–В98.
7. *Венкатараман К.* Химия синтетических красителей. Л.: Химия, 1952. Т. 2. С. 1371–1373.
8. *Березин Б.Д., Ениколопян Н.С.* Металлопорфирины. М.: Наука, 1976. 280 с.
9. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
10. *Лебедева Н.Ш., Антина Е.В., Вьюгин А.И. и др.* // М., 1997. – Деп. в ВИНИТИ 12.03.97. № 754–В97.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1171–1175

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.717:536.441

КВАЗИСПИНОДАЛЬ И СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА НА ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЙ ЖИДКОСТЬ–ПАР

© 2000 г. М. М. Мартынюк, П. А. Таманга

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 01.04.99 г.

На основании обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса получены формулы для квазиспинодали и параметров сверхкритической точки однокомпонентного вещества. Дан анализ особенностей квазиспинодали в закритической области и в области существовании неустойчивой фазы. Для ряда веществ рассчитаны значения параметров сверхкритической точки и параметров характерных точек квазиспинодали.

Понятия квазиспинодали и сверхкритической точки K были введены [1, 2] при рассмотрении термодинамической устойчивости состояния вещества в закритической области (выше критической точки C). На основании экспериментальных данных был сделан вывод, что на p–V-диаграмме закритические изотермы для температур выше критической температуры T_c имеют две точки перегиба. В одной из этих точек механический коэффициент устойчивости $-(\partial p/\partial V)_T$ (изотермическая упругость) принимает минимальное, а в другой – максимальное значение. Кривая точек перегиба изотерм была названа квазиспинодалью; она определяется условием

$$(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0. \qquad (1)$$

Коэффициент устойчивости обратно пропорционален флуктуациям объема

$$\Gamma_T = -(\partial p/\partial V)_T = kT/(\overline{V^2} - \bar{V}^2), \qquad (2)$$

поэтому ветвь квазиспинодали с минимальными значениями Γ_T определяет состояние с пониженной термодинамической устойчивостью и с интенсивным развитием флуктуаций, а другая ветвь – состояния с повышенной устойчивостью. При повышении давления обе ветви квазиспинодали сходятся в сверхкритической точке K, которая определяется следующими условиями:

$$-(\partial p/\partial V)_T > 0, \quad (\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0, \quad (\partial^3 p/\partial V^3)_T = 0. \qquad (3)$$

Параметрами этой точки являются $T_к$, $p_к$, $V_к$. При $T > T_к$ на изотермах не наблюдается аномалий коэффициента устойчивости и развития флуктуаций (2).

Исследование свойств закритических флюидов необходимы для их многочисленных технологических применений [3]. В данной работе проведены исследования сверхкритической точки и квазиспинодали однокомпонентных веществ на основании уравнения состояния для жидкостей и газов.

В работе [4] была рассмотрена трехпараметрическая модификация уравнения Ван-дер-Ваальса (обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса) с дополнительным параметром n, который определяет термодинамическое подобие веществ

$$p = RT/(V-b) - a/V^n. \qquad (4)$$

Параметры этого уравнения (a, b, n) можно рассчитать по параметрам критической точки T_c, p_c, V_c или другими методами [4–6]. Уравнение (4) можно выразить в приведенной форме с координатами

$$\tau = T/T_c, \quad \pi = p/p_c, \quad \varphi = V/V_c,$$
$$\pi = \frac{1}{n-1}\left[\frac{4n\tau}{(n+1)\varphi - (n-1)} - \frac{n+1}{\varphi^n}\right]. \qquad (5)$$

Введение третьего параметра n в уравнение Ван-дер-Ваальса существенно повышает его точность. Это подтверждается, например, тем, что линия равновесия жидкости и пара (бинодаль) для цезия, рассчитанная по уравнению (4), практически совпадает с экспериментальной кривой [4]; между тем, расчет по обычному уравнению Ван-дер-Ваальса дает большую погрешность. Спинодаль для воды по уравнению (4) удовлетворительно согласуется с данными по перегреву жидкой фазы, полученными методом импульсного нагрева [5]. Расчет критических параметров металлов по уравнению (4) дает значения, близкие к наиболее достоверным экспериментальным данным [6]. Эти расчеты показывают, что обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса (4) вполне пригодно для расчета термодинамических

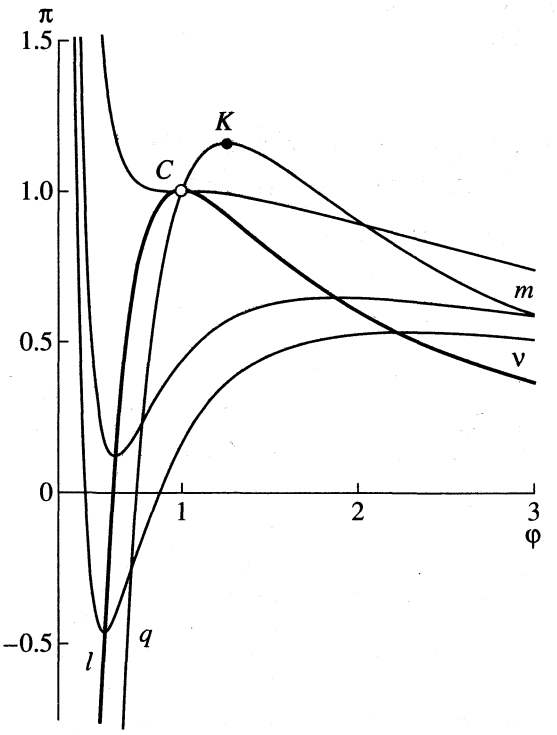


Рис. 1. *p–V*-диаграмма состояний воды в приведенных координатах.

свойств жидкостей и газов в области стабильных, метастабильных и экстремальных состояний.

Применив к (4) условие (1), получим уравнение квазиспинодали с координатами T, V

$$T = [an(n+1)(V-b)^3]/2RV^{n+2} \qquad (6)$$

и уравнение с координатами p, V

$$p = a[n(n+1)(V-b)^2 - 2V^2]/2V^{n+2}. \qquad (7)$$

Из соотношения (5) аналогичным образом получаются уравнения квазиспинодали в приведенной форме

$$\tau = [(n+1)\varphi - (n-1)]^3/8\varphi^{n+2}, \qquad (8)$$

$$\pi = \{n[(n+1)\varphi - (n-1)]^2 - 2(n+1)\varphi^2\}/2(n-1)\varphi^{n+2}. \qquad (9)$$

Применение условия (3) к обобщенному уравнению Ван-дер-Ваальса (4), (5) дает выражение для параметров в сверхкритической точке K в обычной форме

$$V_к = b(n+2)/(n-1), \qquad (10)$$

$$T_к = \frac{27an(n+1)}{2R(n+2)^{n+2}}\left(\frac{n-1}{b}\right)^{n-1}, \qquad (11)$$

$$p_к = a(7n+8)(n-1)^{n+1}/2b^n(n+2)^{n+2} \qquad (12)$$

и в приведенной форме

$$\varphi_к = V_к/V_с = (n+2)/(n+1), \qquad (13)$$

$$\tau_к = \frac{T_к}{T_с} = \frac{27}{8}\left(\frac{n+1}{n+2}\right)^{n+2}, \qquad (14)$$

$$\pi_к = p_к/p_с = (7n+8)(n+1)^{n+1}/2(n+2)^{n+2}. \qquad (15)$$

На рис. 1 в приведенных координатах π, φ представлена *p–V*-диаграмма состояний воды в области фазового перехода жидкость–пар, рассчитанная по обобщенному уравнению Ван-дер-Ваальса (5). Необходимое для расчетов значение параметра $n = 1.558$ определено по экспериментальным данным [7] для критического фактора воды $Z_с = p_с V_с/RT_с = 0.2291$ по формуле

$$n = 2Z_с + (4Z_с^2 + 1)^{1/2}, \qquad (16)$$

полученной в [5]. Тонкие линии на диаграмме – это изотермы для $\tau = 0.85$, 0.90 и 1.0; C – критическая точка. Линия $lC\nu$ – спинодаль, граница термодинамической устойчивости жидкой lC и паровой νC фаз, рассчитана по методике, описанной в [5]; она ограничивает область существования неустойчивой фазы, в которой значения коэффициента неустойчивости отрицательны. Квазиспинодаль $qCKm$ рассчитана по уравнению (9); она проходит через критическую точку C и сверхкритическую точку K, параметры которой определяются формулами (13)–(15). В закритической области она определяет состояние CK с пониженной устойчивостью и состояния Km с повышенной устойчивостью. Ниже критической точки C квазиспинодаль проникает в область неустойчивой фазы, где, проходя через точки перегиба изотерм, определяет состояние Cq с максимальной неустойчивостью.

На рис. 2 показана диаграмма состояний воды в координатах давление $\pi = p/p_с$ – температура $\tau = T/T_с$. На ней: bC – линия равновесия жидкости и пара (бинодаль) по экспериментальным данным [7], она заканчивается критической точкой C; lC – спинодаль жидкой фазы на основе уравнения (5). Квазиспинодаль $qCKm$ рассчитана путем численного решения системы уравнений (8) и (9); она проходит через критическую C и сверхкритическую K точки; обозначение отдельных участков квазиспинодали на рис. 2 аналогичны обозначениям на рис. 1. В окрестности критической точки квазиспинодаль на диаграмме $p–T$ описывает петлю (рис. 2); точка пересечения ее ветвей для воды определяется координатами: $\tau = 0.962$, $\pi = 0.751$, $\varphi = 0.892$. Аналогичную форму имеет также квазиспинодаль для аргона (рис. 3).

Ветвь квазиспинодали Cq заходит в область неустойчивых состояний (рис. 1) и пересекает ось

температур (рис. 2) в точке, для которой при $\pi = 0$, согласно (14) и (15),

$$\varphi_{q,\pi=0} = \frac{n(n+1) + [2n(n+1)]^{1/2}}{(n+1)(n+2)}, \quad (17)$$

$$\tau_{q,\pi=0} = \frac{(n+2)^{n-1}(n+1)^{n+2}\{2 + [2n(n+1)]^{1/2}\}^3}{8\{n(n+1) + [2n(n+2)]^{1/2}\}^{n+2}}. \quad (18)$$

При дальнейшем продолжении в область отрицательных давлений квазиспинодаль Cq приближается к спинодали Cl и, согласно (14) и (15), при температуре абсолютного нуля ($\tau = 0$) обе эти кривые пересекают ось давлений в одной точке, для которой

$$\varphi_{q,\tau=0} = (n-1)/(n+1), \quad (19)$$

$$\pi_{q,\tau=0} = -[(n+1)/(n-1)]^{n+1}. \quad (20)$$

Значение $\pi_{q,\tau=0}$ определяет теоретический предел прочности конденсированной фазы на разрыв при ее всестороннем растяжении.

В табл. 1 представлены значения параметров сверхкритической точки ряда соединений, рассчитанные по формулам (13)–(15). Необходимые для расчетов значения критических параметров для большинства веществ взяты из [7, 8]; для цезия – из [9], ртути – из [10]. Результаты расчетов показывают, что для веществ с бóльшим значением параметра подобия n в сверхкритической точке величины приведенной температуры $\tau_к$ и давления $\pi_к$ больше, а приведенного объема $\varphi_к$ меньше.

Для тех же веществ в табл. 2 даны значения параметров характерных точек квазиспинодали при ее пересечении в области неустойчивости с осью температур ($p = 0$) и с осью давлений ($T = 0$), рассчитанные по формулам (17)–(20). Из данных таблицы следует, что при нулевом давлении значение $\tau_{q,\pi=0}$ выше для веществ с меньшим значением n; при $p = 0$ температура на квазиспинодали ниже, а объем больше, чем на спинодали [5]. Приведенное значение предельной прочности на разрыв $\pi_{q,\tau=0}$ при $T = 0$ больше для веществ с меньшим значением n.

Рассмотрим характер изменения термодинамической устойчивости системы вдоль квазиспинодали. Коэффициент устойчивости фазы относительно механических воздействий в приведенных переменных, согласно (2), (5), равен

$$\gamma_\tau = -\left(\frac{d\pi}{d\varphi}\right)_\tau = \frac{\Gamma_T V_c}{p_c} = -\frac{n(n+1)}{n-1}\left\{\frac{1}{\varphi^{n+1}} - \frac{4\tau}{[(n+1)\varphi - (n-1)]^2}\right\}. \quad (21)$$

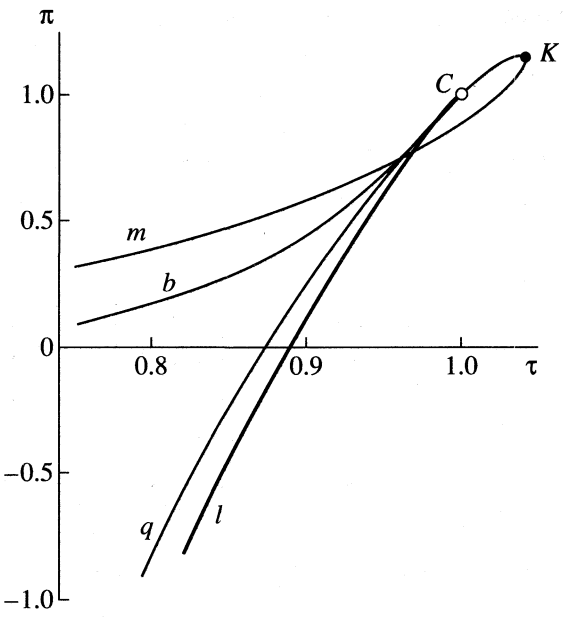


Рис. 2. p–T-диаграмма состояний воды в приведенных координатах.

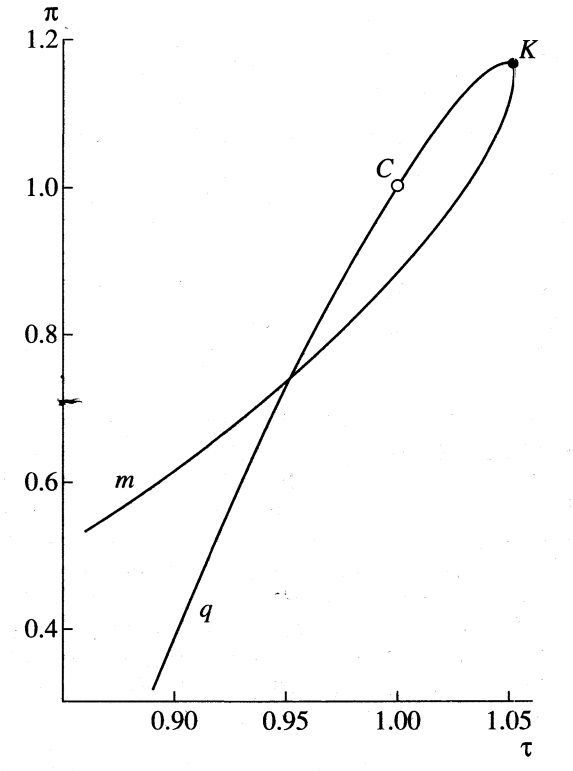


Рис. 3. Квазиспинодаль аргона в окрестности критической (C) и сверхкритической (K) точек.

Задавая значение объема φ, из уравнения квазиспинодали (8) находим значение температуры $\tau_к$, а затем по формуле (21) находим соответствующее значение коэффициента устойчивости γ_τ в

Таблица 1. Параметры сверхкритической точки (Ф – флюид Ван-дер-Ваальса)

Вещество	n	$\tau_к$	$\pi_к$	$\varphi_к$	$T_к$, K	$p_к$, Мпа	$V_к$, см^3/моль
Cs	1.483	1.038	1.139	1.403	1998	10.53	490.6
H_2O	1.558	1.043	1.142	1.391	675.0	25.28	77.46
NH_3	1.594	1.046	1.144	1.385	424.0	12.87	100.4
C_6H_6	1.678	1.051	1.148	1.373	590.5	5.577	357.1
CO_2	1.680	1.051	1.148	1.373	319.6	8.367	129.1
N_2	1.729	1.054	1.150	1.366	133.0	3.852	123.1
O_2	1.735	1.054	1.150	1.366	163.1	5.762	101.6
Ar	1.739	1.054	1.150	1.365	159.2	5.590	102.7
Hg	2.072	1.071	1.163	1.325	1876	194.5	45.85
Ф	2.000	1.068	1.160	1.333			

Таблица 2. Параметры характерных точек квазиспинодали

Вещество	$\tau_{q,\pi=0}$	$\varphi_{q,\pi=0}$	$T_{q,p=0}$, K	$V_{q,p=0}$, см^3/моль	$-\pi_{q,\tau=0}$	$\varphi_{q,\tau=0}$	$-p_{q,T=0}$, МПа	$V_{q,T=0}$, см^3/моль
	$p=0$				$T=0$			
Cs	0.886	0.740	1705	208.91	58.25	0.195	538.8	68.06
H_2O	0.875	0.748	565.8	33.92	49.13	0.218	1087	12.15
NH_3	0.869	0.752	352.6	44.54	45.74	0.229	514.6	16.60
C_6H_6	0.858	0.761	352.6	162.9	39.62	0.253	514.6	65.80
CO_2	0.858	0.761	261.0	58.95	39.49	0.254	287.9	23.85
N_2	0.852	0.766	107.5	57.08	36.68	0.267	122.9	24.07
O_2	0.851	0.766	131.8	47.20	36.38	0.269	182.3	19.99
Ar	0.851	0.767	128.4	47.75	36.15	0.270	175.7	20.30
Hg	0.817	0.794	1431	23.33	25.38	0.349	4246	12.07
Ф	0.824	0.789			27.00	0.333		

данной точке квазиспинодали. Рассчитанная таким образом зависимость γ_τ от τ вдоль квазиспинодали воды показана на рис. 4. В критической точке C при $\tau = 1$ значение $\gamma_\tau = 0$. При повышении температуры величина γ_τ возрастает вдоль ветви qCK и в сверхкритической точке K достигает максимального значения, после чего убывает вдоль ветви Km по мере понижения температуры. В области неустойчивой фазы $\gamma_\tau < 0$, причем абсолютное значение γ_τ возрастает по мере увеличения глубины захода в эту область.

Технологические применения закритических флюидов [3] во многом определяются развитием интенсивных флуктуационных процессов в закритической мезофазе [1, 2], которая представляет собой промежуточное состояние между жидкостью и паром при $p > p_c$. Область состояний такой мезофазы расположена в окрестности участка CK квазиспинодали от критической точки C до сверхкритической точки K (рис. 1, 2). В связи с этим, для практических применений предпочтительно использование закритических флюидов в интервале температур от T_c до $T_к$, давлений от p_c до $p_к$, и объемов от V_c до $V_к$ (табл. 1). Участок квазиспинодали Km относится к состояниям закритического пара с повышенной термодинамической устойчивостью, которые в гораздо меньшей степени пригодны для процессов химических технологий.

Особую роль играет участок спинодали Cq, расположенный в области неустойчивой фазы (рис. 1). Неустойчивое состояние при фазовом переходе жидкость–пар может возникнуть в процессе высокоскоростного нагрева конденсированного вещества, например, при нагреве металлов микросекундными импульсами тока или мощного лазерного излучения [11, 12]. Неустойчивая фаза быстро распадается по механизму спинодального распада [13]. Возникшие в неустойчивой фазе случайные локальные возмущения тем-

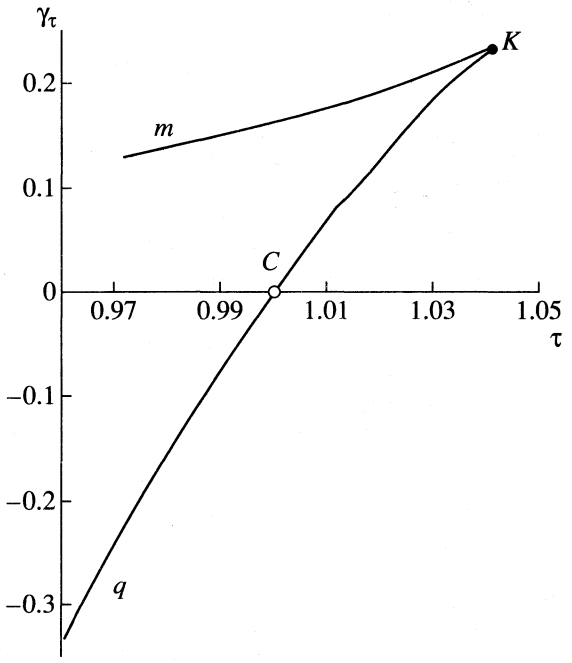


Рис. 4. Температурная зависимость приведенного значения коэффициента термодинамической устойчивости воды вдоль квазиспинодали.

пературы, давления и плотности не исчезают, а экспоненциально нарастают. Рост возмущений продолжается до тех пор, пока система не выйдет за пределы области неустойчивости (рис. 1). Процесс спинодального распада протекает наиболее интенсивно для состояний на квазиспинодали *Cq* при глубоком заходе в область неустойчивой фазы при отрицательных давлениях (рис. 1), так как для этих состояний степень неустойчивости системы возрастает по мере понижения значения коэффициента устойчивости (рис. 4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семенченко В.К., Мартынюк М.М.* // Коллоид. журн. 1962. Т. 24. № 5. С. 611.
2. *Семенченко В.К.* Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966. С. 94.
3. Supercritical Fluid Engineering Science / Ed. by E. Kiran, J.F. Brenecke. Washington: Amer. Chem. Soc., 1993. P. 410.
4. *Martynyuk M.M., Balasubramanian R.* // Int. J. Thermophysics. 1995. V. 16. № 2. P. 553.
5. *Мартынюк М.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1194.
6. *Мартынюк М.М.* // Там же. 1998. Т. 72. № 1. С. 19.
7. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, И.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 254.
8. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: 3-е изд. Л.: Химия, 1982. С. 354.
9. *Jungst S., Knuth B., Hensel F.* // Phys. Rev. Letters. 1985. V. 55. № 2. P. 2160.
10. *Hensel F., Uchtmann H.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1989. V. 40. P. 61.
11. *Мартынюк М.М.* // Физика горения и взрыва. 1997. № 2. С. 213.
12. *Martynyuk M.M.* // Int. J. Thermophysics. 1993. V. 14. № 3. P. 457.
13. *Скрипов В.П., Скрипов А.В.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 128. № 2. С. 193.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1176–1179

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСИ В КРИСТАЛЛЕ

© 2000 г. Э. М. Кольцова, Л. В. Васильева, Н. А. Беляев, Н. И. Шилов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 01.04.99 г.

На основе методов неравновесной термодинамики получены структуры термодинамических движущих сил кристаллизации основного вещества и сокристаллизации микропримеси. С учетом полученных термодинамических движущих сил разработана математическая модель, прогнозирующая колебательный характер распределения микропримеси в кристалле. Адекватность математической модели проверена на процессах кристаллизации иодата лития и сокристаллизации иодата железа. Выращивание монокристалла иодата лития проведено методом упаривания из водных растворов.

Монокристаллы иодата лития применяются в электронике и лазерной технике, где особенно важна чистота используемых монокристаллов. Концентрация микропримеси иодата железа в монокристалле не должна превышать 1×10^{-3} г/г, а примесь должна распределяться наиболее равномерно по длине монокристалла. Математическая модель процесса кристаллизации иодата лития и сокристаллизации иодата железа разрабатывалась на основе экспериментальных исследований по выращиванию монокристаллов иодата лития с примесью иодата железа из растворов методом упаривания.

Монокристалл выращивался в термостатированном кристаллизаторе при 40°С. Пересыщение поддерживалось путем дозированного отбора конденсата. Монокристалл имеет шесть верхних граней роста, площадь которых в течение времени не меняется. На боковых гранях кристаллизации не происходит. Таким образом, площадь кристаллизации в процессе роста кристаллов не меняется. Данные экспериментальных исследований приведены в табл. 1, 2.

Распределение микропримеси плохо описывается законом Дернера–Госкинса [1], поэтому встал вопрос о разработке новой математической модели, прогнозирующей колебательный характер распределения микропримеси. На основе методов термодинамики неравновесных процессов [2–4] получены структуры движущих сил процессов:

процесса кристаллизации основного вещества (иодата лития):

$$X_{121} = \left(\frac{\mu_{11}}{T_1} - \frac{\mu_{21}}{T_1}\right) + \frac{c_{12}}{T_1}(\mu_{11} - \mu_{12}) + \frac{c_{13}}{T_1}(\mu_{11} - \mu_{13}) - \frac{c_{22}}{T_2}(\mu_{21} - \mu_{22}), \quad (1)$$

Таблица 1. Начальные (I) и конечные (II) условия эксперимента по выращиванию иодата лития с примесью иодата железа

Условия	t, °С	V, мл	c_{11}	m_{11}	$c_{12} \times 10^3$	m_2	c_{21}	m_{21}	$c_{22} \times 10^3$	m_{22}
I	40	106	0.45	78.31	0.45	0.5	0.9985	0.499	1.5	0.00075
II	40	72	0.45	53.18	0.36	25.125	0.999	25.09	1.33	0.0335

Обозначения: c_{11} и c_{12} – концентрация $LiIO_3$ и примеси ($FeIO_3$) в растворе, г/г; c_{21} и c_{22} – в кристалле, г/г; m_2 – масса кристалла, г; m_{11} и m_{21} – масса $LiIO_3$ в растворах и кристалле, г; m_{22} – масса примеси $FeIO_3$ в кристалле, г.

Таблица 2. Распределение примеси по массе монокристалла (m_2' – масса навески)

m_2'	$c_{22} \times 10^4$	m_2'	$c_{22} \times 10^4$	m_2'	$c_{22} \times 10^4$	m_2'	$c_{22} \times 10^4$
0.8964	7.93	0.8939	7.70	0.5462	8.03	0.4854	8.51
1.9066	5.52	0.5800	9.50	0.3545	9.10	1.0706	8.84
1.1595	9.03	0.8194	10.50	0.5699	9.73	0.5882	0.896
0.6151	12.0	0.8025	9.78	0.4738	7.30	2.7751	0.783

процесса сокристаллизации микрокомпонента (иодата железа):

$$X_{122} = \left(\frac{\mu_{12}}{T_1} - \frac{\mu_{22}}{T_1}\right) + \frac{c_{11}}{T_1}(\mu_{12} - \mu_{11}) + \\ + \frac{c_{13}}{T_1}(\mu_{12} - \mu_{13}) - \frac{c_{21}}{T_2}(\mu_{22} - \mu_{21}), \quad (2)$$

где c_{ij} – концентрация j-го компонента в i-й фазе, μ_{ij} – химический потенциал j-го компонента в i-й фазе, T_i – температура i-й фазы; индексы означают: 1 – сплошная фаза, основной компонент; 2 – твердая фаза – кристалл, микрокомпонент; 3 – растворитель – вода; 12j – фазовый переход j-го компонента.

Принимая, что тепловые эффекты при кристаллизации иодата лития малы, (т.е. $T_1 = T_2$), что концентрация макрокомпонента в растворе c_{11} много больше концентрации примеси в растворе c_{12}, соотношения для структур движущих сил (1)–(2) запишем в следующем виде:

движущая сила кристаллизации основного компонента

$$X_{121} = \ln(c_{11}/c_{1s}), \quad (3)$$

где c_{1s} – равновесная концентрация макрокомпонента в растворе;

движущая сила кристаллизации микрокомпонента

$$X_{122} = \ln\left[\frac{(c_{12}/c_{22})^2}{c_{11}/c_{1s}}\right] \approx \ln\left(\frac{c_{12}}{c_{22}}\right)\frac{1}{(c_{11}/c_{1s})^{1/2}}. \quad (4)$$

Рассмотрим случай, когда в системе установилось равновесие по примеси (микрокомпоненту) при отсутствии равновесия по основному веществу – макрокомпоненту (случай частичного равновесия)

$$X_{121} \neq 0, \quad X_{122} = 0. \quad (5)$$

Тогда из соотношений (5) с учетом закономерностей (1) и (2) можно записать закон распределения микро- и макрокомпонентов между твердой и жидкой фазами в виде:

$$c_{22}/c_{12} = \lambda(c_{21}/c_{11})^{1/2}, \quad (6)$$

где λ – коэффициент распределения компонентов.

$$\lambda = \\ = \exp\left[-\frac{(2\mu^\circ_{22} - \mu^\circ_{21}) - (2\mu^\circ_{12} - \mu^\circ_{11} + c_{1p}(\mu^\circ_{11} - \mu^\circ_{1p}))}{2RT}\right], \quad (7)$$

μ°_{ij} – стандартный химический потенциал j-го компонента в i-й фазе.

Мы назовем закон, определяемый соотношением (6), законом "1/2". Видно, что соотношение (6) заметно отличается от закона Дернера–Госкинса. Однако для практических расчетов мы не можем считать установившимся равновесие между примесью в кристалле и примесью во всем объеме раствора. Поэтому перейдем от концентрации примеси в растворе c_{12} к концентрации примеси в диффузном пограничном слое раствора, прилегающем к монокристаллу c_{12s}, перейдем также от средней концентрации примеси в кристалле c_{22} к концентрации примеси в диффузном пограничном слое в самом монокристалле c_{22s}, считая что именно между этими пограничными слоями устанавливается квазиравновесие по примеси. Тогда соотношение (6) примет следующий вид:

$$c_{22s}/c_{12s} = \lambda(c_{21}/c_{11})^{1/2}. \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует

$$c_{12s} = \frac{c_{22s}}{\lambda(c_{21}/c_{11})^{1/2}}. \quad (9)$$

Используя выражение (9), представим соотношения для движущих сил (3), (4), разложив их в ряд Тейлора:

$$X_{121} = (c_{11}/c_{1s})/c_{1s}, \quad (10)$$

$$X_{122} = \left[\frac{(c_{12} - c_{12s})}{c_{12s}}\right]^n \frac{1}{(c_{11}/c_{1s})^{1/2}}. \quad (11)$$

Используя соотношение Онсагера, перейдем от движущих сил к потокам переноса массы из сплошной фазы в кристалл:

$$J_{12} = J_{121} + J_{122},$$

$$J_{121} = sL_1X_{121} = \tilde{L}_1X_{121}, \quad (12)$$

$$J_{122} = sL_2X_{122} = \tilde{L}_2X_{122}.$$

Здесь J_{12} – суммарный перенос масс микро- и макрокомпонентов из раствора в кристалл, J_{121} – перенос массы макрокомпонента, J_{122} – микрокомпонента, s – площадь растущих граней кристалла (s = const), L_1 – коэффициент кристаллизации макрокомпонента, L_2 – микрокомпонента, $\tilde{L}_1 = L_1s$, $\tilde{L}_2 = L_2s$.

Тогда с учетом соотношения (11) зависимости для потоков переноса массы преобразуются к виду

$$J_{121} = \tilde{L}_1(c_{11} - c_{1s})/c_{1s},$$

$$J_{122} = \tilde{L}_2\left[\frac{c_{12} - c_{12s}}{c_{12s}}\right]^n \frac{1}{(c_{11}/c_{1s})^{1/2}}, \quad (13)$$

$$c_{12s} = c_{22s}/\lambda(c_{21}/c_{11})^{1/2}.$$

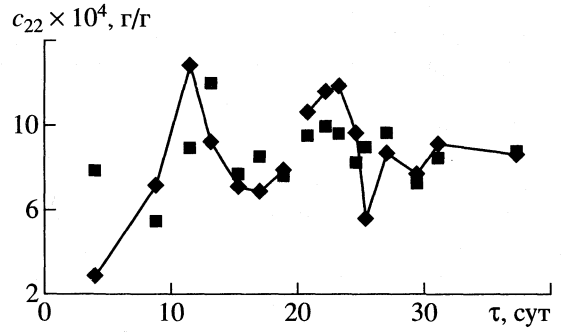


Рис. 1. Изменение концентрации микропримеси во времени, точки – эксперимент, линия – расчет.

Рассмотрим материальный баланс процессов кристаллизации иодата лития и сокристаллизации иодата железа, протекающих в термостате

СПЛОШНАЯ ФАЗА

Уравнения изменения концентрации макро- и микрокомпонентов в растворе:

$$\rho_1 \frac{dc_{11}}{dt} = -J_{121} - c_{11}\left(J_{12} + \frac{A}{V}\right),$$
$$\rho_1 \frac{dc_{12}}{dt} = -J_{122} - c_{12}\left(J_{12} + \frac{A}{V}\right); \quad (14)$$

уравнение изменения объема раствора:

$$\rho_3 \frac{dV_3}{dt} = -A, \quad (15)$$

где A = const;

уравнение изменения масс макро- и микрокомпонентов в объеме раствора

$$dm_{11}/dt = -J_{121}V, \qquad dm_{12}/dt = -J_{122}V. \quad (16)$$

КРИСТАЛЛ

Уравнения изменения масс макро- и микрокомпонентов в твердой фазе:

$$(m_{21} + m_{22})dc_{21}/dt = (J_{121} - c_{21}J_{12})V,$$
$$(m_{21} + m_{22})dc_{22}/dt = (J_{122} - c_{22}J_{12})V. \quad (17)$$

Уравнения изменения масс макро- и микрокомпонентов в кристалле, массы кристалла:

$$dm_{21}/dt = -J_{121}V, \quad dm_{12}/dt = -J_{122}V,$$
$$dm_2/dt = J_{12}V; \quad (18)$$

соотношение для концентрации примеси в диффузном слое кристалла прилегающем к раствору:

$$c_{22s} = \int_{t-\tau}^{t} J_{122}dt \Big/ \int_{t-\tau}^{t} (J_{122} + J_{121})dt, \quad (19)$$

где m_{ij} – масса j-го компонента в i-й фазе, V – объем раствора, A – скорость испарения растворителя, $m_в$ – масса воды, m_2 – масса кристалла, ρ_1 – плотность раствора, ρ_3 – плотность воды, τ – время диффузии в кристалле.

Уравнения системы (14)–(19) совместно с соотношениями (13) представляют математическую модель процесса кристаллизации макрокомпонента и сокристаллизации микропримеси. Методом случайного поиска при минимизации функции рассогласования расчетных и экспериментальных данных были найдены параметры модели: константа кристаллизации $\tilde{L}_1 = 5.94 \times 10^{-6}$ г/(см^{3}с), константа сокристаллизации $\tilde{L}_2 = 1 \times 10^{-19}$ г/(см^3 с), константа распределения примеси $\lambda = 1 \times 10^3$, $n = 3$. Как видно из рис. 1, результаты моделирования неплохо согласуются с экспериментальными данными. На рис. 1 приведено распределение концентрации микрокомпонента по времени, где концентрация определялась по осреднению масс навесок компонентов, соответствующих экспериментальным навескам. Рассчитано, что движущая сила сокристаллизации иодата железа достаточно велика, носит колебательный характер, причем значительно превышает движущую силу кристаллизации макрокомпонента, величина которой находится в пределах 6.7×10^{-4}–1×10^{-2}.

Колебания распределения примеси–иодата железа – вызваны удаленностью системы от равновесия по концентрации микрокомпонента. Причем наблюдается квазиравновесное состояние микропримеси между распределением ее в пограничном слое кристалла и пограничном к кристаллу диффузном слое, подчиняющееся закону "1/2" (8).

Далее исследовалось влияние следующих факторов на распределение иодата железа в кристалле: времени кристаллизации, концентрации примеси в растворе, концентрации примеси в затравке кристалла иодата лития.

Время кристаллизации варьировали за счет времени испарения одного и того же количества растворителя – воды. Из рис. 2а видно, что при малом времени кристаллизации примесь распределена неравномерно по времени кристаллизации, следовательно, и по слоям кристалла иодата лития. При большом времени кристаллизации (рис. 2б), хотя и наблюдаются колебания концентрации микропримеси, но их амплитуда экспоненциально затухает, и примесь распределяется бо-

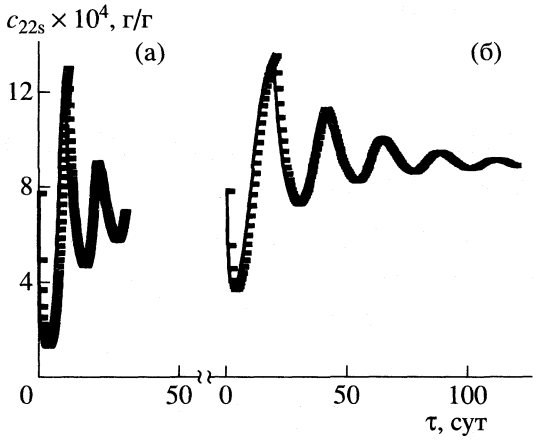


Рис. 2. Изменение концентрации микропримеси (иодата железа) во времени; начальные концентрации (г/г): $c_{22}^\circ = 1.5 \times 10^{-3}$, $c_{12}^\circ = 0.45 \times 10^{-3}$, $c_{11}^\circ = 0.45$, $c_{21}^\circ = 0.9985$; время кристаллизации 30 (а) и 120 сут (б).

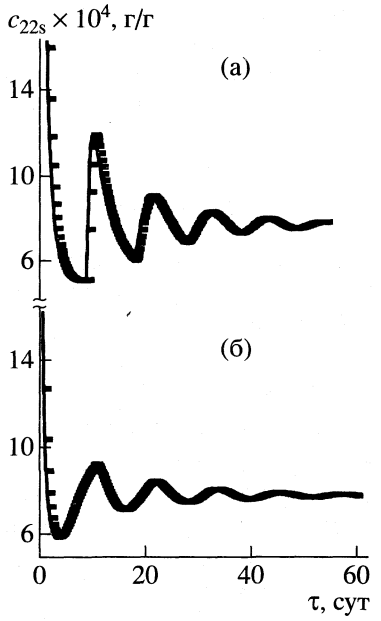


Рис. 3. Изменение концентрации микропримеси (иодата железа) во времени при концентрации примеси в затравке кристалла $c_{22}^\circ = 1.0 \times 10^{-3}$ (а) и 1.5×10^{-3} г/г (б). Начальные концентрации (г/г): $c_{12}^\circ = 0.45 \times 10^{-3}$, $c_{11}^\circ = 0.45$, $c_{21}^\circ = 0.9985$.

лее равномерно. Увеличение или уменьшение концентрации примеси в растворе приводит соответственно к увеличению или уменьшению микропримеси в кристалле. Колебательный характер распределения примеси сохраняется и в этих случаях, но при уменьшении концентрации микропримеси в растворе амплитуда колебания микропримеси в кристалле значительно меньше, чем в случае увеличения концентрации микропримеси в растворе.

При нахождении микропримеси в затравке кристалла в количестве $c_{22}^\circ = 0.9 \times 10^{-3}$–$1.1 \times 10^{-3}$ г/г распределение микропримеси в кристалле, хотя и носит колебательный характер, но по амплитуде колебания малы, при большем уменьшении концентрации примеси в затравке до $c_{22}^\circ = 0.5 \times 10^{-4}$ г/г амплитуда колебаний сильно возрастает (рис. 3). С уменьшением концентрации примеси в затравке кристалла по закону "1/2" (8) понижается концентрация примеси в диффузном слое, что приводит к увеличению движущей силы сокристаллизации (соотношение (11)), а следовательно, и к увеличению потока переноса массы примеси, входящей в кристалл (соотношение (13)).

Таким образом, получено представление о механизме роста кристалла иодата лития. Разработана математическая модель процесса роста монокристалла иодата лития, рассмотрено поведение основного вещества и примеси. Определена концентрация микропримеси вблизи кристалла, находящейся в равновесии с микропримесью в кристалле. По экспериментальным данным рассчитаны константы скорости кристаллизации и сокристаллизации. Модель описывает неоднородность распределения микропримеси в кристалле, наблюдаемую практически во всех экспериментах, в силу удаленности движущей силы сокристаллизации от равновесия. В результате расчетов предложен оптимальный режим роста монокристаллов, при котором содержание примеси в растворе не превышает допустимых значений (время 2 мес, концентрация микропримеси в растворе 0.45×10^{-3}–0.4×10^{-3} г/г, концентрация микропримеси в затравке 0.9×10^{-3}–1×10^{-3} г/г).

Авторы выражают благодарность за обсуждение данной работы L. Puiganer. Работа сделана при поддержке гранта INTAS 971-30770.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Старик И.Е.* Основы радиохимии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
2. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации. М.: Мир, 1973.
3. *Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М.* Системный анализ процессов химической технологии. Энтропийный и вариационный методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии. М.: Наука, 1988.
4. *Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Наука, 1964.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1180–1183

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСИДОВ BiO, Bi_2O_3, BiO_2 И Bi_2O_5 В СРЕДЕ КИСЛОРОДА И АРГОНА

© 2000 г. Г. К. Моисеев*, Н. А. Ватолин*, Н. В. Белоусова**

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург*

***Красноярская государственная академия цветных металлов и золота*

Поступила в редакцию 12.04.99 г.

Термическое разложение BiO, Bi_2O_3, BiO_2 и Bi_2O_5 в исходной среде O_2 и Ar при 300–1500 K и общем давлении 10^5 Па изучено методами термодинамического моделирования. Установлено, что все конденсированные оксиды имеют области температурной стабильности.

Обзор результатов экспериментальных исследований о давлении паров над оксидом Bi_2O_3 при его нагревании приведен в [1]. Сведений об изучении термической устойчивости других оксидов висмута нами не обнаружено. Данное исследование является продолжением работы [2], в которой оценены термохимические свойства и термодинамические функции оксидов Bi_2O_5 и BiO_2. Поскольку в базе данных АСТРА.BAS [3] имеется необходимая информация для конденсированных оксидов BiO, Bi_2O_3 и газообразных компонентов систем Bi–O_2(Ar), то представляется возможность изучить термическое разложение всех четырех оксидов при постоянном давлении в зависимости от температуры и состава исходной газовой среды, что и является целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали методологию термодинамического моделирования термического разложения веществ, подробно описанную в [3–5]. В системе оксид висмута–O_2(Ar) учитывали термодинамические функции конденсированных (cd) Bi, BiO, Bi_2O_3, газообразных Bi, Bi_2, Bi_3, Bi_4, BiO, Bi_4O_6, O_2, O и Ar по данным ИВТАНТЕРМО из банка данных (БД) АСТРА.BAS; конденсированных Bi_2O_5 и BiO_2 по данным [2]. Каждое конденсированное вещество считали индивидуальной фазой. Исследования выполняли при общем давлении 10^5Па (1 атм) в исходной среде O_2 и Ar при 300–1500 K с шагом по температуре от 10 до 100 K с использованием программного комплекса АСТРА.4 [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Некоторые результаты изучения термического разложения конденсированных оксидов в системах Bi_xO_y + O_2(Ar) для наиболее характерных температурных областей, в которых, в частности, наблюдаются фазовые превращения, представлены на рис. 1–4 и в табл. 1, 2.

В температурной области превращения веществ полная энтальпия системы (I) скачкообразно изменяется (ΔI) (см. рис. 1–4). Поскольку моделирование позволяет определить не только $I = f(T)$, но и мольное содержание любого вещества в системе при каждой температуре, то изменение энтальпии превращения можно оценить по уравнению

$$\Delta H \approx \Delta I/m_T,$$

где m_T – число молей j-го вещества при температуре, предшествующей превращению, или число молей продукта превращения при температуре его завершения.

Равновесное нагревание Bi_xO_y в исходной среде O_2 (рис. 1). В избытке кислорода[1] (во всех системах начальное содержание O_2 равно 14 мас. %) BiO, Bi_2O_3 и BiO_2 уже при 300 K окисляются до Bi_2O_5 и при последующем повышении температуры до 480 K в системах наблюдается только Bi_2O_5(cd). В интервале 480–930 K существует BiO_2(cd) и при T > 930 K – Bi_2O_3(cd). Последовательность изменения фазового состава оксидов можно связать с превращениями

$$Bi_2O_5(cd) \longrightarrow 2BiO_2(cd) + 0.5O_2\ (480\ K), \quad (1)$$

$$2BiO_2(cd) \longrightarrow Bi_2O_3(cd) + 0.5O_2\ (930\ K). \quad (2)$$

Значения ΔH для реакции (1) равны 65.8 кДж/моль B_2O_5 и 32.9 кДж/моль BiO_2, для реакции (2) – соответственно 45.9 кДж/моль BiO_2 и 91.8 кДж/моль Bi_2O_3.

Равновесное нагревание Bi_xO_y в исходной среде Ar (рис. 2–4). В отличие от одинакового поведения

[1] В систему вводится заведомо значительная масса O_2, чтобы обеспечить потенциальную возможность образования "высших" оксидов висмута.

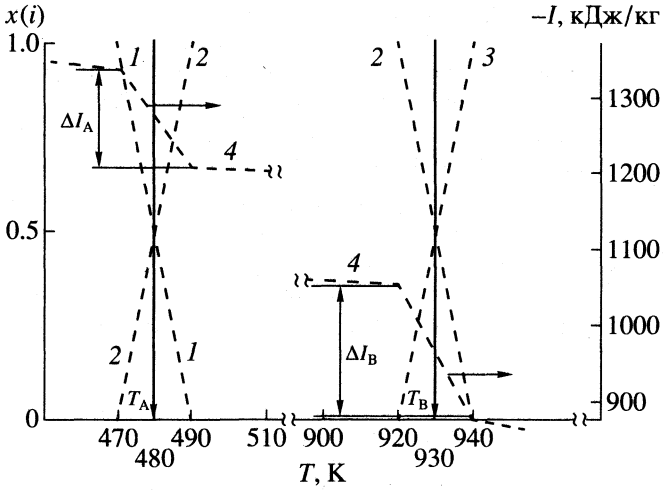


Рис. 1. Изменение состава и энергетических характеристик систем $Bi_xO_y + O_2$ при 450–1500 K; *1*, *2* и *3* – $x(Bi_2O_5)$, $x(BiO_2)$ и $x(Bi_2O_3)$; *4* – изменение энтальпии системы ($I = f(T)$); T_A и T_B – температуры превращений (1) и (2), ΔI_A и ΔI_B – изменение энтальпии системы в области T_A и T_B.

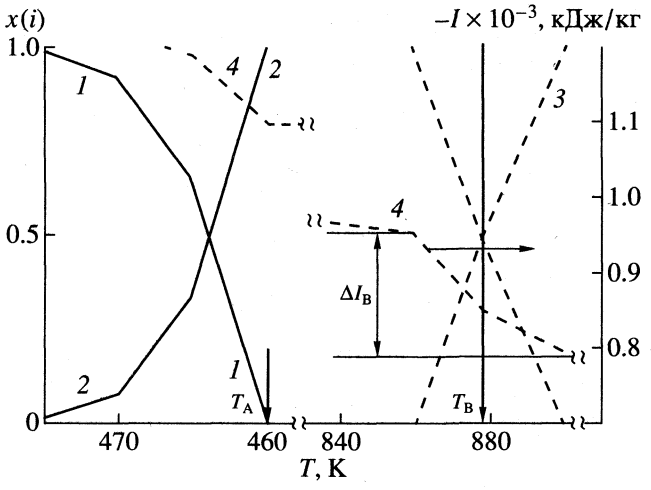


Рис. 2. Изменение состава и энергетических характеристик системы $Bi_2O_5 + Ar$ при 400–1500 K, *1–4* – см. рис. 1; $T_A \cong 460$ K – температура завершения образования фазы BiO_2, $T_B \cong 880$ K – фазы Bi_2O_3.

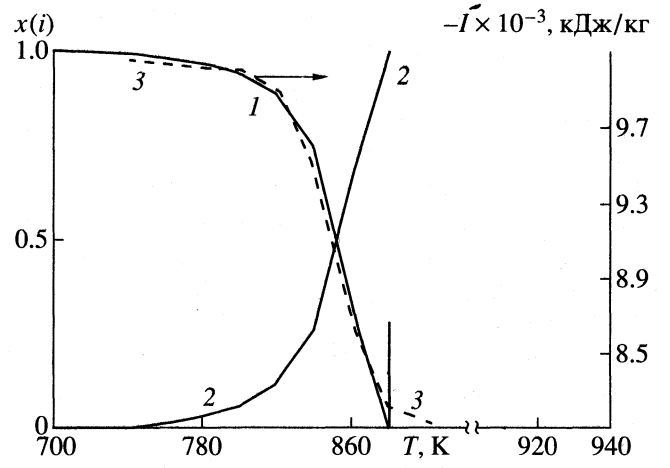


Рис. 3. Изменение состава и энергетических характеристик системы $BiO_2 + Ar$ при 700–1500 K; *1* и *2* – $x(BiO_2)$ и $x(Bi_2O_3)$; *3* – $I = f(T)$; $T_A \cong 880$ K – температура завершения образования фазы Bi_2O_3.

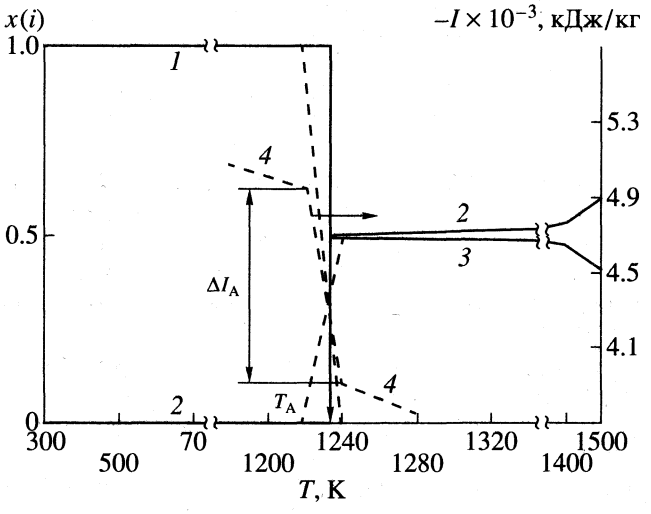


Рис. 4. Изменение состава и энергетических характеристик системы $BiO + Ar$ при 300–1500 K; *1*, *2* и *3* – $x(BiO)$, $x(Bi_2O_3)$ и $x(Bi)$; *4* – $I = f(T)$; $T_A \cong 1230$ K и ΔI_A – температура и изменение энтальпии системы в области T_A.

оксидов в избытке кислорода каждый из оксидов висмута в исходной среде Ar (начальное содержание во всех системах равно 14 мас. %) при равновесном нагревании проявляет себя индивидуально.

Система $Bi_2O_5 + Ar$ (рис. 2). В интервале 300–460 K сосуществуют фазы Bi_2O_5 и BiO_2. Мольная доля BiO_2 в смеси с температурой увеличивается:

T, K	300	400	420	440	460
$x(BiO_2)$	9.984×10^{-7}	1.392×10^{-2}	7.757×10^{-2}	3.427×10^{-1}	1.0

При 460–880 K единственной конденсированной фазой в системе является BiO_2 и при $T > 880$ K – Bi_2O_3. Следовательно, в среде Ar исходный Bi_2O_5 существует только в смеси с BiO_2; область индивидуального существования фазы BiO_2 сдвигается в область более низких температур. Эти различия закономерны и связаны с уменьшением парциального давления кислорода в системе по сравнению с системой $Bi_2O_5 + O_2$. Значения ΔH для реакции (2) равны 48.0 кДж/моль BiO_2 и 96.0 кДж/моль Bi_2O_3.

Таблица 1. Содержание Bi_2O_3 (мол. доли) в смесях с $BiO_2(x)$, $BiO(x')$ и $Bi(x'')$, исходные системы – смеси Ar с BiO_2, BiO и Bi соответственно

T, K	x	T, K	x'	T, K	x''
400	1.284×10^{-12}	600	1.962×10^{-15}	1240	0.5035
500	6.536×10^{-8}	700	2.815×10^{-12}	1260	0.5047
600	8.143×10^{-5}	800	7.58×10^{-10}	1280	0.506
700	1.247×10^{-2}	900	6.198×10^{-8}	1300	0.508
800	5.806×10^{-2}	1000	2.256×10^{-6}	1320	0.5105
820	1.196×10^{-1}	1100	7.64×10^{-5}	1340	0.514
840	2.60×10^{-1}	1200	1.995×10^{-3}	1400	0.5287
860	6.74×10^{-1}	1220	3.35×10^{-3}	1500	0.597
880	1.0				

Таблица 2. Сравнение расчетных парциальных давлений (МПа) компонентов над Bi_2O_3 с экспериментальными данными [1]

T, K	$p(O_2) \times 10^9$		$p(Bi) \times 10^{10}$		$p(Bi_4O_6) \times 10^{10}$	
	расчет	[1]	расчет	[1]	расчет	[1]
900	4.27	0.459	0.147	6.10	0.810	0.897
1000	8.71	15.5	57.1	204	52.0	52.6

Система BiO_2 + Ar (рис. 3 и табл. 1). При 300–880 K сосуществуют фазы BiO_2 и Bi_2O_3, причем увеличение температуры сопровождается увеличением $x(Bi_2O_3)$ (см. табл. 1). При $T > 880$ K единственной конденсированной фазой в системе является Bi_2O_3.

В системах Bi_2O_5 + Ar и $Bi_xO_y + O_2$ образование Bi_2O_3(cd) из BiO_2(cd) реализуется как фазовый переход (2) при постоянных температурах ~880 и 930 K соответственно. Таким образом, как и следовало ожидать, увеличение $p(O_2)$ в ряду систем $(BiO_2 + Ar) \longrightarrow (Bi_2O_5 + Ar) \longrightarrow (Bi_xO_y + O_2)$ оказывает существенное и закономерное влияние на механизм и параметры образования Bi_2O_3(cd): постепенный распад "материнской" фазы BiO_2(cd) при 300–880 K $\longrightarrow$ фазовый переход (2) при ~880 K $\longrightarrow$ фазовый переход (2) при 930 K.

Система BiO + Ar (рис. 4 и табл. 1). При 300–1230 K с ростом температуры наблюдается образование и увеличение в составе исходной фазы содержания $x(Bi_2O_3(cd))$ от $\sim 1 \times 10^{-18}$ (300 K) до 3.35×10^{-3} (см. табл. 1) по возможной схеме диспропорционирования части "материнской" фазы:

$$3BiO(cd) \longrightarrow Bi_2O_3(cd) + Bi(g). \quad (3)$$

При 1240–1500 K в системе сосуществуют фазы Bi_2O_3 (cd) и Bi (cd), по-видимому, в результате превращения

$$3BiO(cd) \longrightarrow Bi_2O_3(cd) + Bi(cd) \quad (4)$$

при ~ 1230 K. Уменьшение содержания металлического висмута в смеси фаз с ростом температуры можно объяснить его испарением и переходом в газопаровую фазу (см. табл. 1). Значения ΔH для реакции (4) равны 25.7 кДж/моль BiO и 38.4 кДж/моль эквимолярной смеси Bi + Bi_2O_3.

Система Bi_2O_3 + Ar. Оксид Bi_2O_3 в изученном интервале температур практически является единственной конденсированной фазой. Только при 300–500 K в составе "материнской" фазы, согласно расчетам, содержатся "следы" BiO_2 ($x(BiO_2) \approx 3.3 \times \times 10^{-6}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Перед интерпретацией полученных результатов необходимо отметить некоторые важные начальные условия и допущения, использованные нами в предыдущей [2] и настоящей работах.

В [2] мы приняли как достоверные термохимические свойства и температурные зависимости приведенной энергии Гиббса оксидов BiO и Bi_2O_3, взятые из базы данных ACTPA.BAS [3]. С использованием величин ΔH°_{298} для BiO и Bi_2O_3 и при допущении, что в системе Bi–O могут существовать термодинамически стабильные фазы Bi_2O_5 и BiO_2, были рассчитаны их стандартные энтальпии образования. Однако, даже если величины ΔH°_{298} для BiO и Bi_2O_3 окажутся недостаточно корректными, то используются взаимно согласованные стандартные энтальпии образования всех оксидов висмута. Выполненный в [2] независимый анализ величин ΔH°_{298} для Bi_2O_5 и BiO_2 дает определенную уверенность в их корректности. Принятые в [2] за достоверные величины ΔH°_{298} и других термохимических свойств этих оксидов полезны для сравнения с экспериментальными данными, которые могут быть получены в будущем.

При изучении термического разложения оксидов Bi_xO_y мы использовали допущение, что каждое конденсированное вещество является отдельной фазой. Это сделано для выявления принципиального поведения висмутовых оксидов при равновесном нагревании, и, конечно, является идеализированной точкой зрения на объекты изучения. Последующие рассуждения могут быть понятными, если принимать во внимание сделанные примечания.

При выбранных условиях компьютерных экспериментов получена информация, что в системах Bi–O(Ar) при 300–1500 K могут существовать как индивидуальные оксиды Bi_2O_5, BiO_2, Bi_2O_3, BiO, так и смеси Bi_2O_5 + BiO_2, Bi_2O_3+ BiO_2, BiO + + Bi_2O_3 и Bi_2O_3+ Bi.

В избытке кислорода все оксиды окисляются уже при 300 K до "высшего" оксида Bi_2O_5, и с ростом температуры степень окисления висмута в оксидах изменяется в ряду +5 → +4 → +3. С инертной атмосфере общая тенденция снижения степени окисления висмута с ростом температуры сохраняется, но сопровождается образованием оксидных и оксидно-металлических смесей в определенных температурных интервалах.

При взятых условиях наиболее устойчив оксид Bi_2O_3, а не оксид BiO, как этого можно было бы ожидать, если принять во внимание результаты исследования термического разложения оксидов многих переходных металлов [1, 3, 4]. Но данный результат прекрасно согласуется с известными экспериментальными фактами (см., например [1, 6–8]), что именно Bi_2O_3 является самым стабильным оксидом в системе Bi–O.

Парциальные давления O_2, Bi и Bi_4O_6, рассчитанные при моделировании в системе Bi_2O_3 + Ar, удовлетворительно согласуются с данными опытов [1] (табл. 2).

Настоящая работа, по-видимому, является одним из первых количественных исследований термического разложения оксидов висмута в широком интервале температур и при различном составе исходной газовой среды. Ее результаты могут быть уточнены при введении в изучаемые системы летучих оксидов $(BiO)_n$, где n = 2–4, Bi_2O_3, Bi_4O_5, Bi_3O_2 и Bi_3O [1]. Для этих веществ в настоящее время термодинамические функции не определены.

Большинство полученных данных, как уже упоминали, представляются новыми. По нашему мнению, наиболее интересным их них является возможность образования и существования оксидов висмута с различными степенями окисления металла при одной и той же температуре. Это наблюдение в рамках принятых допущений интерпретировано как существование смеси отдельных оксидов, но при более общем подходе может быть интерпретировано как образование и существование фаз переменного состава, т.е. твердых (или жидких) растворов, областей сосуществования расплавов и кристаллических фаз.

Эти вопросы могут быть решены при выполнении дополнительных исследований, в которых должны быть найдены (или определены) все температурные границы "солидус–ликвидус" и использованы определенные модели фаз переменного состава.

Таким образом, с использованием методологии термодинамического моделирования, по-видимому, впервые изучено термическое разложение оксидов Bi_2O_5, BiO_2, Bi_2O_3 и BiO в исходной среде O_2 и Ar при 300–1500 K и общем давлении 10^5 Па (1 атм). Определены составы конденсированных фаз, последовательность и характеристики фазовых превращений при допущении, что каждое конденсированное вещество является индивидуальной фазой.

Установлено, что при взятых условиях в системах Bi–O_2(Ar) могут существовать не только перечисленные выше индивидуальные оксиды, но и смеси оксидов, в которых при одинаковой температуре висмут имеет разные степени окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32707).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
2. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Журн. физ. химии. В печати.
3. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 353 с.
4. *Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 263 с.
5. *Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Методические указания. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та. Ч. 1 и 2. 1989. 67 с.
6. *Торопов И.А., Барзаковский В.П., Бондарь Н.А., Удалов Ю.П.* Диаграммы состояния силикатных систем. Т. 2. Л.: Наука, 1970. 372 с.
7. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир, 1972. 560 с.
8. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1184–1188

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11.541.515

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИМИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

© 2000 г. Ю. Д. Орлов*, А. А. Томилин*, Ю. А. Лебедев**

**Тверской государственный университет*

***Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново*

Поступила в редакцию 17.04.99 г.

Величины энтальпий образования 17 оксимильных радикалов вида $R_1R_2C{=}NO^{\cdot}$ и двух вида $HON{=}C^{\cdot}R$ определены на основании литературных данных об энергиях диссоциации связей в молекулах оксимов с использованием значений их энтальпий образования в газовой фазе (рассчитанных в рамках количественной корреляции "строение–энтальпия образования" в аддитивно-групповом варианте, развитой в данной работе). На основании шести опорных величин энтальпий образования оксимов и глиоксимов в твердой (пять величин) и газовой (одна величина) фазах определены параметры корреляции (групповые вклады) для расчета энтальпий образования молекул соответствующих классов в газовой и твердой фазах. Проведено развитие аддитивно-группового метода расчета энтальпий образования радикалов применительно к оксимильным радикалам. Отмечено, что вследствие сопряжения оксимильные радикалы могут иметь одинаковое строение с изомерными им нитрозоильными радикалами.

В настоящее время проявляется значительный интерес к данным по энергиям диссоциации химических связей (D) в молекулах и энтальпиям образования ($\Delta_fH°$) свободных радикалов ($R^{\cdot}$). По имеющимся сведениям [1, 2] величинам $\Delta_fH°$ охарактеризовано немногим менее 500 органических радикалов. Указанное количество может быть увеличено при использовании количественных корреляций "строение–свойство" для $\Delta_fH°(R^{\cdot})$, в том числе в рамках аддитивно-групповой модели [2–8]. Однако это касается в основном органических радикалов, относящихся к наиболее простым классам веществ. Таким образом, сравнительно небольшое число величин и узость химической модификации объектов являются серьезными недостатками современного фонда величин $\Delta_fH°(R^{\cdot})$. Вследствие широчайшего распространения процессов с участием радикалов и огромного интереса к их изучению и использованию такой фонд не удовлетворяет практических потребностей науки и технологии. В этой ситуации большое значение приобретают оценки $\Delta_fH°$ радикалов новых классов.

Данная работа посвящена определению $\Delta_fH°$ оксимильных радикалов в основном вида $R_1R_2C{=}NO^{\cdot}$. Оценок $\Delta_fH°(R^{\cdot})$ для этого класса по нашим сведениям ранее не проводилось. В то же время изучение указанных радикалов представляет особый интерес, поскольку вследствие сопряжения свободной валентности с π-системой они имеют, по-видимому идентичное строение с изомерными им нитрозорадикалами

$$R_1R_2C{=}NO^{\cdot} \longrightarrow R_1R_2\overline{C{-}N{-}O} \longleftarrow R_1R_2C^{\cdot}NO, \quad (1)$$

для которых также отсутствуют оценки их значений $\Delta_fH°$.

Величины $\Delta_fH°(R^{\cdot})$ обычно определяют через энергии диссоциации связей D(R–X) в молекулах RX согласно соотношению

$$D(R{-}X) = \Delta_fH°(R^{\cdot}) + \Delta_fH°(X) - \Delta_fH°(R{-}X). \quad (2)$$

Значения D определяют на основании кинетических, масс-спектрометрических или электрохимических экспериментов, $\Delta_fH°(RX)$ – из калориметрических измерений или оценивают при помощи расчетных методик. Фрагменты X подбирают, как правило, так, чтобы его энтальпия образования была известной. Следовательно, необходима информация как минимум о двух независимых важнейших характеристиках, при наличии которой определение $\Delta_fH°(R^{\cdot})$ тривиально. Современная ситуация характеризуется дефицитом этой информации, так как экспериментальное определение указанных величин для новых классов веществ сопряжено с серьезными затруднениями. Чаще всего имеются отрывочные данные о значениях D или $\Delta_fH°(RX)$, не позволяющие получать $\Delta_fH°(R^{\cdot})$.

Аналогичная ситуация имеет место и для рассматриваемых молекул класса оксимов. В работах [9–11] для 31 молекулы указанного класса ме-

тодом вольт-амперометрии в растворе диметилсульфоксида определены величины D связей O–H и C–H. Они могут быть отнесены и к газовой фазе в соответствии с выводами исследования [12], где на основании большого числа сопоставлений показано, что величины D в растворе диметилсульфоксида и в газовой фазе совпадают в пределах их реальной погрешности. Следовательно, для расчета $\Delta_f H°$ оксимильных радикалов согласно (2) необходимо знание $\Delta_f H°$ соответствующих молекул в газовой фазе. Однако из ряда молекул, рассмотренных в [9–11], лишь три охарактеризованы значениями $\Delta_f H^\circ_{тв}$ в твердой фазе [13].

Базой для определения величин $\Delta_f H^\circ_г$, молекул оксимов может служить известная количественная корреляция "строение–энтальпия образования" (ККСЭО) в ее аддитивно-групповом варианте [14]. Если предположить, что данная корреляция верна и для молекул класса оксимов, то поставленная задача сводится к расширению набора эффективных дескрипторов при рассмотрении фрагментов –CH=NOH(X) и >C=NOH(Y), не изучавшихся ранее в рамках ККСЭО. С точки зрения групповой модели, каждый из фрагментов X и Y состоит из трех групп (в соответствии с их определением [14]). Однако найти значения соответствующих параметров не представляется возможным из-за дефицита реперных величин $\Delta_f H°$ молекул. Вследствие этого в данной работе при моделировании молекул оксимов использовалась комбинация группового и фрагментарного способов.

Отсутствие необходимых значений $\Delta_f H°$ делает поставленную задачу трудноразрешимой. Действительно, единственным мостиком, ведущим к ее решению, оказалась величина $\Delta_f H^\circ_г = 80.8 \pm 3.3$ кДж/моль [13] для молекулы диметилглиоксима $HON=C(CH_3)C(CH_3)=NOH$ (для нее введем обозначение Y_2). Исходя из этой величины с использованием $\Delta_f H^\circ_{тв}$ оксимов и родственных им глиоксимов удалось рассчитать необходимые значения $\Delta_f H^\circ_г$ для некоторых представителей интересующего нас ряда молекул. Указанный расчет можно разбить на четыре основных этапа. Соблюдая их последовательность, рассмотрим далее логику, приемы, шаги и детали данного расчета.

1. На первом этапе исследовано согласование между опорными величинами, приведенными в табл. 1, и проведена оценка параметров расчета $\Delta_f H^\circ_{тв}$ соединений данного класса. Рассмотрение произведено в рамках ККСЭО с параметрами из [15]. На основании совместной математической обработки этих параметров и опорных величин $\Delta_f H^\circ_{тв}$, выполненной по методу наименьших квадратов (МНК) рассчитаны вклады в $\Delta_f H^\circ_{тв}$ фрагментов X и Y и энергии сопряжения (E_s) двойных связей в алкилглиоксимах. Данные величины наряду с параметрами из [15] являются эффективными дескрипторами ККСЭО и приведены в табл. 2. Рассчитанные по данной корреляции значения $\Delta_f H^\circ_{тв}$ пяти молекул оксимов и глиоксимов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Таблица 1. Значения $\Delta_f H^\circ_{тв}$ оксимов и глиоксимов (кДж/моль)

Соединение	Опыт	Расчет
$CH_3CH=NOH$	–76.1 [17]	–78.6
$(CH_3)_2C=NOH$	–128.9 [17]	–125.0
$HON=CHCH=NOH$	–90.5 ± 1 [13]	–86.2
$HON=CHC(CH)_3=NOH$	–126.7 ± 1 [13]	–133.4
$HON=C(CH)_3C(CH)_3=NOH$	–177.9 ± 2 [13]	–180.6

Таблица 2. Параметры для расчета $\Delta_f H°$ оксимов и оксимильных радикалов (кДж/моль)

Фрагмент	Параметр
Для молекул	
–CH=NOH (тв.)	–25.1
>C=NOH (тв.)	–18.8
E_s(N=C–C=N)	–36.0
(C)–CH=NOH	10.0
$(C)_2$–C=NOH	19.7
(C_d)–CH=NOH	10.9
(C_b)–CH=NOH	11.3
$(C_d)(C)$–C=NOH	57.3
$(C_b)(C)$=NOH	55.2
$(C_b)_2$–C=NOH	49.3
Для радикалов	
–CH=NO$^\bullet$	202.5
>C=NO$^\bullet$	194.7
$E_s((C_6H_5)$–C=NO$^\bullet$)	–29.7

Примечание. Пояснения см. в тексте.

2. Величина $\Delta_f H^\circ_г$ определена по методу инкрементов замещения [16]. В данном случае расчет произведен с использованием вспомогательных величин $\Delta_f H^\circ_г$ диенов из [13] (индекс "г" опускаем) по уравнению

$$\Delta_f H°(CH_2=C(CH_3)C(CH_3)=CH_2) - \quad (45.1)$$

$$-\Delta_f H^\circ(CH_2{=}CHCH{=}CH_2) = \underset{(110.0)}{} = \Delta_f H^\circ(HON{=}C(CH_3)C(CH_3){=}NOH) - \underset{(-80.8)}{} - \Delta_f H^\circ(HON{=}CHCH{=}NOH). \underset{(?)}{} \quad (3)$$

Цифры в скобках – значения $\Delta_f H^\circ$ соответствующих соединений. Из (3) получаем $\Delta_f H^\circ(HON{=}CHCH{=}NOH) = -15.9$ кДж/моль.

3. Далее на основании значений $\Delta_f H^\circ_r$ для Y_2 и X_2, а также величины E_s алкилглиоксимов определены параметры фрагментов X и Y (г) для ККСЭО (см. табл. 2). При этом относительно величины E_s приняты следующие предположения. Во-первых, в различных алкилзамещенных глиоксимах она считается приблизительно одинаковой. Во-вторых, в молекулах алкилглиоксимов она также считается приблизительно одинаковой при различных фазовых состояниях вещества. Первое из данных предположений подтверждается слабым влиянием неполярных алкильных заместителей на π-систему, второе – "внутримолекулярным характером" величины E_s. Дополнительным подтверждением обоснованности принятых предположений служат конкретные оценки, проделанные нами для следующих соединений: 1,3-бутадиен (Б), 2-метил-1,3-бутадиен (МБ), 2,3-диметил-1, 3-бутадиен (ДМБ) и дифенил (ДФ). Эти оценки иллюстрируют следующие соотношения:

$$\underset{(-13.8)}{E_s(Б)} \approx \underset{(-13.8)}{E_s(МБ)} \approx \underset{(-12.1)}{E_s(ДМБ)}, \quad (4)$$

$$\underset{(-14.2)}{E_s(Б(ж))} \approx \underset{(-13.8)}{E_s(Б(г))} \approx \underset{(-12.1)}{E_s(ДМБ(г))} \approx \underset{(-13.2)}{E_s(ДМБ(ж))}, \quad (5)$$

$$\underset{(-2.5)}{E_s(ДФ(тв.))} \approx \underset{(-3.7)}{E_s(ДФ(г))}. \quad (6)$$

Цифры в скобках – величины E_s, рассчитанные нами по параметрам ККСЭО [14] и экспериментальным значениями $\Delta_f H^\circ$ указанных молекул [13]. Параметры фрагментов X и Y (г), рассчитанные по описанной ранее процедуре на основании принятых предположений, приведены в табл. 2.

4. Найденные параметры и набор вкладов групп [14] использованы для расчетов $\Delta_f H^\circ$ оксимов в газовой фазе. Однако такой выбор применим только для алкилоксимов. Из ряда молекул, исследованных в [9–11], к данному классу относятся только четыре. Величины их $\Delta_f H^\circ$, рассчитанные нами по ККСЭО, приведены в табл. 3. Расширение возможности используемого расчетного метода проведено через корректировку параметров фрагментов X и Y в зависимости от вида заместителей и в соответствии с методологией [14]. Указанная корректировка проведена на основе аналогии в изменениях параметров для фрагментов сходного строения, согласно схемам

$$\underset{(35.77)}{(C)–HC=} \longrightarrow \underset{(28.37)}{(C_d)–HC=} \longrightarrow \underset{(28.45)}{(C_b)–HC=}, \quad (7)$$

$$\underset{(10.0)}{(C)–X} \longrightarrow \underset{(2.6)}{(C_d)–X} \longrightarrow \underset{(2.7)}{(C_b)–X}.$$

Символы в скобках указывают атомы, непосредственно связанные с рассматриваемой группой. Для них использованы общепринятые обозначения атомов углерода; С–"алкильный", C_d – образующий двойную связь, C_b – принадлежит бензольному кольцу. Цифры под символами – вклады в $\Delta_f H^\circ_r$ соответствующих групп: опорные (без скобок) заимствованы из [14], в скобках – оцененные на основании корректировки по схеме

$$\begin{array}{l} (C)–C= \longrightarrow (C_d)–C= \longrightarrow (C_b)–C \longrightarrow (C_b)_2–C=, \\ \quad\;| \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \quad(C) \qquad (C) \qquad (C) \\ 42.63 \qquad 36.65 \qquad 36.15 \qquad 33.47 \end{array} \quad (8)$$

$$\begin{array}{l} (C)–Y= \longrightarrow (C_d)–Y= \longrightarrow (C_b)–Y= \longrightarrow (C_b)_2–Y \\ \quad\;| \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \quad(C) \qquad (C) \qquad (C) \\ 19.7 \qquad (13.7) \qquad (13.7) \qquad (10.5) \end{array}$$

(они также приведены в табл. 2). Аналогичным способом, т.е. посредством корректировки по схеме

$$\begin{array}{l} \underset{-20.1}{(C_b)–CH_2–(C)} \longrightarrow \underset{-20.5}{(C_d)–CH_2–(C)}, \\ \underset{-32.2}{(C_b)–CH_2–(N)} \longrightarrow \underset{(-32.6)}{(C_d)–CH_2–(N)} \end{array} \quad (9)$$

нами оценена величина вклада в $\Delta_f H^\circ_r$ группы $(C_d)–CH_2–(N)$.

Здесь в качестве опорного взято значение вклада $(C_b)–CH_2–(N)$, полученное в [13]. В табл. 3 представлены значения $\Delta_f H^\circ_r$ ряда молекул оксимов, рассчитанные по вкладам групп, заимствованным из [15] и найденным по (7)–(9) (табл. 2). С целью эффективного учета энергий стерического напряжения $\Delta_f H^\circ$ молекул (*изо*-$C_3H_7)_2C{=}NOH$ и (*трет*-$C_4H_9)_2C{=}NOH$ были рассчитаны по макроинкрементным схемам

$$R_1R_2C{=}NOH = R_1R_2C{=}O + (CH_3)_2C{=}NOH–(CH_3)_2C{=}O. \quad (10)$$

Использованные при этом значения $\Delta_f H^\circ_r$ молекул $(CH_3)_2C{=}O$, (*изо*-$C_3H_7)_2C{=}NOH$ и (*трет*-$C_4H_9)_2C{=}NOH$ взяты из [13]. При тестировании схемы (10), проведенном путем сопоставления

Таблица 3. Энтальпии образования (кДж/моль) молекул оксимов $\Delta_f H°(RH(г))$ и оксимильных радикалов $\Delta_f H°(R^•(г))$

R$^•$	D(R–H)	$\Delta_f H°$(RH(г))	$\Delta_f H°(R^•(г))$		$-E_s$(R)
			опыт	расчет	
$CH_3CH{=}NO^•$	410.9[9]	–32.2	160.7	161.5	–
$(CH_3)_2C{=}NO^•$	400.8[9]	–64.8	118.0	112.5	–
$C_2H_5CH{=}NO^•$	410.4[9]	–51.9	140.5	139.7	–
$(C_2H_5)_2C{=}NO^•$	386.2[9]	–104.6	63.6	69.0	–
$(CH_3)_3C(CH_3){=}NO^•$	381.2[11]	–136.8	26.4	28.9	–
$((CH_3)_2CH)_2C{=}NO^•$	366.9[11]	–158.8	–9.9	3.8	–
$((CH_3)_3C)_2C{=}NO^•$	352.3[11]	–193.3	–59.0	–54.8	
$(C_6H_5CH_2)_2C{=}NO^•$	372.8[9]	167.9	322.7	322.2	–
$(C_6H_5)_2C{=}NO^•$	372.4[9]	196.6	351.0	–	14.6
$C_6H_5CH{=}NO^•$	377.4[9]	95.3	254.7	258.1	29.7
n-$CH_3C_6H_4CH{=}NO^•$	372.4[9]	63.0	217.4	220.1	29.7
$C_6H_5C(CH_3){=}NO^•$	381.2[9]	57.1	220.3	209.3	29.7
$C_6H_5CH{=}CHCH{=}NO^•$	370.7[9]	167.1	319.8	–	40.3
$(CH_3)_2NCH_2C(CH_3){=}NO^•$	384.9[9]	–34.0	132.9	116.7	–
$(C_2H_5)_2NCH_2C(CH_3){=}NO^•$	382.4[9]	–85.1	79.3	73.0	–
$(CH_3)_2NCH_2C(C_6H_5){=}NO^•$	370.3[9]	94.5	246.8	213.5	29.7
$(CH_3)_2N(CH_2)_2C(C_6H_5){=}NO^•$	371.1[9]	73.9	227.0	191.7	29.7
$HON{=}C^•(CH_3)$	410[10]	–32.2	160	–	–
$HON{=}C^•(C_6H_5)$	377[10]	95.3	254	–	–

значения $\Delta_f H°$ молекулы (*трет*-$C_4H_9)_2C{=}NOH$, рассчитанного по (10), с рассчитанным по вкладам групп получены практически совпадающие величины (–138.0 и –136.8 кДж/моль соответственно).

Энтальпии образования 19 оксимильных радикалов, пересчитанные согласно соотношению (2), также приведены в табл. 3. Здесь они обозначены как экспериментальные величины, каковыми являются относительно рассчитанных на основании ККСЭО для радикалов [2–8], разработанной нами ранее в рамках групповой модели. Для развития данной методики применительно к оксимильным радикалам были определены вклады "радикальных" фрагментов $>C{=}NO^•$ и $-CH{=}NO^•$. Расчет этих параметров произведен по МНК с использованием экспериментальных величин $\Delta_f H°$ оксимильных радикалов и параметров групп из [2–8]. В итоге получено 194.7 и 202.5 кДж/моль для фрагментов $>C{=}NO^•$ и $-CH{=}NO^•$ соответственно (табл. 2).

Рассчитанные по этим значениям и параметрам из [2–8] величины $\Delta_f H°(R^•)$ приведены в табл. 3. Рассмотреть более детальное разбиение указанных "радикальных" фрагментов на группы в соответствии со структурой оксимильных и нитрозоильных радикалов (1) не удается вследствие невозможности разделения вкладов групп и эффекта сопряжения. В пяти из рассмотренных радикалов имеет место сопряжение π-электронов фрагмента $>CH{=}NO^•$ с π-системой фрагментов замещения. Физический смысл такого сопряжения в радикалах и его энергии E_s детально рассмотрен в [8].

Обращает на себя внимание расхождение экспериментальных и расчетных величин $\Delta_f H°$, полученное для радикалов $(CH_3)_2NCH_2(C_6H_5)C{=}NO^•$ и $(CH_3)_2N(CH_2)_2(C_6H_5)C{=}NO^•$ (табл. 3). Возможно, это связано с тем, что в указанных радикалах сопряжение π-систем фрагментов C_6H_5 и C=N может отсутствовать вследствие стерического отталкивания групп $(CH_3)_2NCH_2$ (или $(CH_3)_2N(CH_2)_2$) и C_6H_5, которое не позволяет бензольному кольцу расположиться в плоскости узла $>C{=}$, что необходимо для осуществления сопряжения. Если принять это положение и не учитывать E_s при расчетах $\Delta_f H°$ указанных радикалов, то для них получим значения, близкие к экспериментальным,

также приведенные в табл. 3. Аналогичной причиной можно, по-видимому, объяснить сравнительно небольшую величину E_s радикала $(C_6H_5)_2C{=}NO^{\bullet}$. Значение $E_s((C_6H_5){-}C{=}NO^{\bullet})$ примерно одинаково для других $R^{\bullet}$, включающих соответствующий фрагмент (табл. 3), и может считаться параметром методики, что объясняет его присутствие в табл. 2.

Однако, как было отмечено выше, некоторые заместители, а именно, громоздкие, π-электронные, электроотрицательные в 1,1-положении в узле >C относительно бензольного кольца могут существенно влиять на сопряжение, а значит, и на E_s. Более того, в соответствии с общими свойствами рассмотренной модели ККСЭО [2–8], отклонение расчетных значений $\Delta_f H°$ от экспериментальных для $R^{\bullet}$ с указанными заместителями может указывать на наличие такого влияния и характеризовать его с количественной стороны. В целом величины E_s в оксимильных (нитрозоильных) радикалах несколько меньше, чем в углеводородных радикалах с π-системой сходного строения [8] и существенно больше чем в аналогичных молекулах.

Следует также обратить внимание на сравнительно большую величину E_s в молекулах глиоксимов. Погрешность найденных значений $\Delta_f H°(R^{\bullet})$, по нашему мнению, не меньше, чем (±12 кДж/моль и не поддается даже приблизительному расчету. Тем не менее, полученные величины $\Delta_f H°(R^{\bullet})$, несомненно, представляют значительную ценность, так как пополняют фонд данных для радикалов двух новых классов. Для дальнейшего развития фонда термохимических характеристик радикалов представляет также интерес методология предложенной работы как пример получения важной информации при минимальном количестве опорных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krestov Al.G., Lebedev Yu.A., Ocheretovyj A.S., Orlov Yu.D.* // 13 th IUPAC conference on chemical thermodynamics. Clermont-Ferrand, France. July 17–22. 1994. P. 330.
2. *Орлов Ю.Д.* Закономерности связи строение–свойство и база количественных данных в термохимии органических свободных радикалов: Дис. ... докт. хим. наук. Тверь: ТвГУ, 1996. 325 с.
3. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 5. С. 1074.
4. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.* // Там же. 1984. № 6. С. 1335.
5. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Корсунский Б.Л.* // Там же. 1984. № 7. С. 1550.
6. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.* // Там же. 1986. № 5. С. 1121.
7. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 289.
8. *Bordwell F.G., Ji Guo-Zhen* // J. Org. Chem. 1992. V. 57. № 11. P. 3019.
9. *Bordwell F.G., Ji Guo-Zhen, Zhang X.* // Ibid. 1991. V. 56. № 18. P. 5254.
10. *Bordwell F.G., Zhang X.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 17. P. 4858.
11. *Bordwell F.G., Cheng Jiu-Pei, Ji Guo-Zhen et al.* // Ibid. 1991. V. 113. № 26. P. 9790.
12. *Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical data of organic compounds. L.; N.Y.: Chapman and Hall, 1986.
13. *Cohen N., Benson S.W.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 7. P. 2419.
14. *Кизин А.Н., Лебедев Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 914.
15. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А., Кнобель Ю.К.* Термохимия нитросоединений. М.: Наука, 1970.
16. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
17. *Орлов Ю.Д., Мирошниченко Е.А., Корчатова Л.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1749.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1189–1193

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536:543.2

КООПЕРАТИВНОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ В ДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ

© 2000 г. Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 26.04.99 г.

Неравновесные фазовые переходы при плавлении, представляющие собой кооперативные пред- и постэффекты, идентифицированы методом цифрового дифференциально-термического анализа (ДТА) в динамических режимах. Показано, что наблюдаемые переходные эффекты имеют отличительные признаки: экзотермичность, скачкообразность, флуктуационность, необратимость и характеризуются системой параметров J, которая зависит от массы вещества и скорости нагревания; область возбуждения переходных состояний характеризуется образованием мезофаз пред- и постплавления.

Внезапные изменения на макроскопических масштабах в явлениях перехода и стохастичность переходных процессов в нелинейных динамических системах различной природы широко изучаются в настоящее время. Возник новый класс универсальности, характеризующийся возникновением неравновесных фазовых переходов, проявление которых не зависит от микроскопических механизмов, но зависит от формы и размеров системы [1].

Переходные процессы при плавлении изучаются более 50 лет. Уже в первых теоретических работах Я.И. Френкеля [2] указывалось на определяющую роль самосогласованных кооперативных процессов в области предплавления. Однако в последующем утвердился императив термостатического подхода, требующий длительных выдержек и усреднения. В результате возникло противоречие в теории и эксперименте между реальными процессами и их представлениями. С одной стороны: динамическая структура фаз предплавления [3]; изменение симметрии с появлением икосаэдрических структур, не свойственных кристаллическому состоянию [4]; изменение координационного числа; иерархия структур в расплаве [5]; осцилляции температуры в области предплавления [6]; изменение фотоакустического отклика [7] и т.д. С другой стороны: монотонное возрастание теплоемкости и других термодинамических параметров. Это противоречие снимается, если разделить экспериментальные данные, полученные в термостатических, квазистатических и динамических режимах. Неустойчивости наблюдаются в динамических и квазистатических режимах при непрерывном нагревании, монотонные изменения – в термостатических. В теории плавления также сосуществуют два подхода к переходным областям: монотонное нелинейное изменение свойств [8] и возникновение коррелированных состояний [9]. Таким образом, уже давно существуют теоретические и экспериментальные предпосылки для выявления термодинамических условий возникновения переходных процессов при плавлении как неравновесных фазовых переходов.

В данной работе рассмотрены эффекты пред- и постплавления кристаллических веществ в различных динамических режимах на примере модельного вещества хлорида калия и система параметров, характеризующая эти процессы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование переходных процессов при плавлении проводилось специальным методом цифрового дифференциально-термического анализа (ДТА) [10]. Контролируемая длина записи и полоса пропускания усилителя постоянного тока позволили определить условия, при которых на кривых плавления ДТА идентифицируются переходные процессы в динамических и квазистатических режимах.

Переходные процессы и собственно эффект плавления имеют различные масштабы фиксируемых сигналов. В общем случае взаимодействие событий на мелких масштабах, перерастающее в крупномасштабные явления, представляет специальную методическую проблему – визуализацию динамики изменения сигнала вдоль оси масштаба. Классические варианты методик ДТА (ДСК) ориентированы на регистрацию резких скачков с использованием малых масс вещества (0.1–10 мг) и высоких скоростей нагревания (до 30 К/мин) [11]. Наша методика позволяет выявлять локальные особенности изменения разности температур (ΔT) между эталоном и образцом при фиксиро-

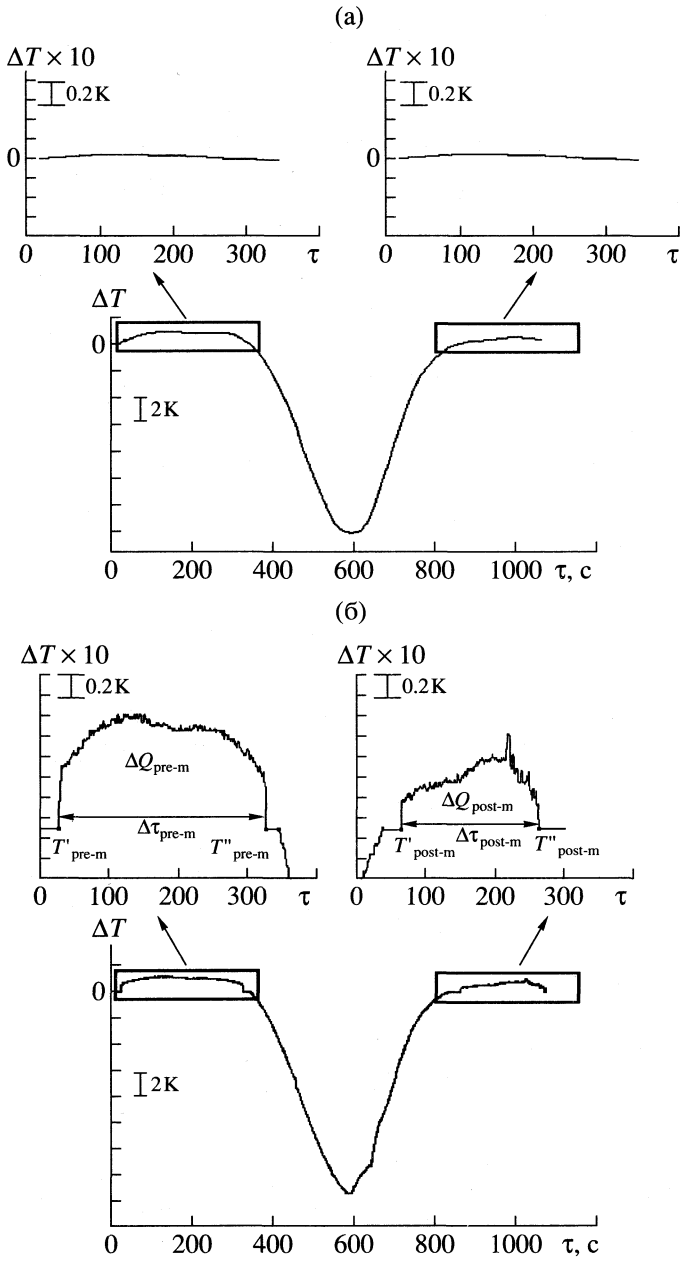


Рис. 1. Влияние постоянной времени регистрации сигнала ДТА на разрешение мелкомасштабных экзотермических эффектов пред- и постплавления KCl (v = 5 K/мин, m = 2 г): а – t = 60 с, б – t = 1 с.

ванной массе вещества при различных масштабах температурно-временно́й шкалы. При этом существенно рассмотрение массы как параметра системы. Хорошее разрешение и оптимальное представление переходных процессов в наших экспериментах достигалось при массе 1–4 г.

Кривые ДТА плавления KCl с различной постоянной (t) времени регистрации T и ΔT приведены на рис. 1. При t = 60–20 с наблюдается только эндотермика плавления (рис. 1а). При t = 10 с до и после основного эндотермического пика плавления обнаруживаются скачкообразные экзотермические эффекты в виде "прямоугольных" импульсов. При t = 1 с начинает ярко проявляться флуктуационный характер этих экзотермических процессов (рис. 1б). Если при регистрации фазовых переходов I рода методом ДТА, таких как плавление – кристаллизация, треугольная форма экзотермик и эндотермик в основном определяется особенностями теплопередачи печь – объект исследования, то скачкообразность регистрируемых экзотермик переходных процессов свидетельствует о качественном отличии изучаемых эффектов от собственного эффекта плавления.

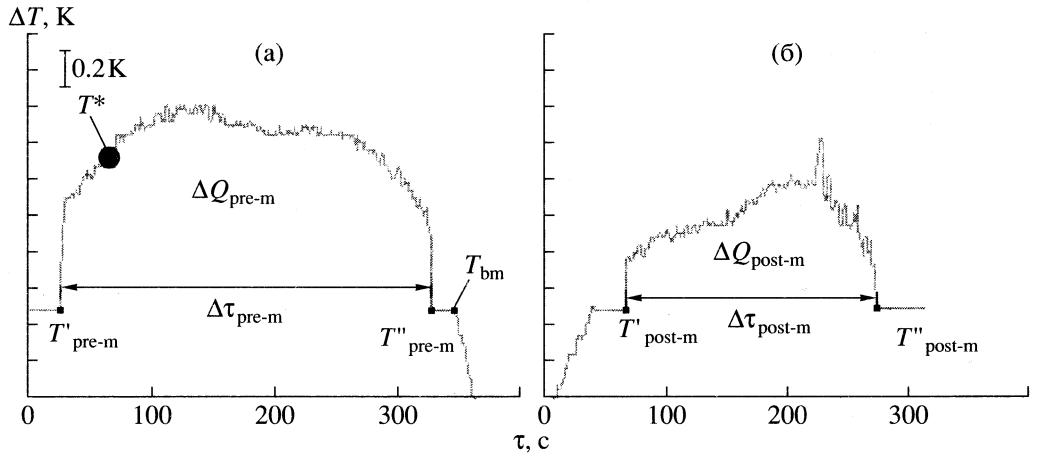


Рис. 2. Кривые ДТА переходных процессов при плавлении KCl (v = 5 K/мин): а – предплавление (T^* – температура изотермической выдержки), б – постплавление.

Эффекты плавления и кристаллизации определяются кинетикой подвода тепла к веществу, которое происходит постепенно от стенки сосуда к центру. Скачкообразность и экзотермичность переходных процессов при плавлении свидетельствует о том, что наблюдаемые эффекты имеют другую физическую природу. Эти эффекты не могут быть описаны в рамках классической теории ДТА фазовых переходов I рода [11].

Различие классической методики ДТА и используемой нами имеет фундаментальное обоснование, которое вытекает из теории катастроф [12]. Классический метод ДТА, ориентированный на каноническую модель плавления, реализуется в рамках соответствия условий эксперимента принципу Максвелла. Этот случай является примером определенности для бимодальной системы. В этом случае переход из одного стабильного минимума к другому стабильному минимуму сопровождается плавным, но недифференцируемым изменением значения потенциала и происходит в сверхбыстрой временно́й шкале. В реальных условиях, справедливых для градиентных динамических систем, процесс плавления интерпретируется в рамках принципа максимального промедления. Потенциальная функция в этом случае меняется медленно и имеет серию локальных минимумов как на этапе предплавления, так и на этапе постплавления.

Эксперименты проводились в стандартных графитизированных кварцевых сосудах Степанова, откачанных до вакуума 10^{-4} мм рт. ст., в качестве датчика использовались Pt–Pt/Rh (10%) термопары. Для обеспечения надежности и достоверности получаемых данных исследования переходных процессов при плавлении KCl проводились на 10 образцах в идентичных условиях эксперимента в динамических режимах при скоростях нагревания v, равных 5 и 10 K/мин. Каждый образец сначала сплавлялся, затем проводилось многократное циклирование нагревание–охлаждение.

Типичные кривые ДТА пред- и постплавления KCl при скорости нагревания 5 K/мин представлены на рис. 2. При критическом значении управляющего параметра – скорости нагревания и при фиксированной массе вещества происходит генерация теплового импульса с конечной временной разверткой.

Количество теплоты, выделяемое при пред- и постплавлении, оценивалось относительно основного эффекта и определялось как модуль отношения площадей пред- и постэффекта P_1 и P_3 к площади основного эффекта P_2. Расчет площади пика ДТА пред- и постэффекта проводился методом трапеции. Затем площади приводились на единицу массы.

На импульсах пред- и постплавления характерно наличие тепловых макроскопических низкочастотных флуктуаций. Для изучения устойчивости возбужденного состояния наблюдаемых эффектов в динамических режимах были проведены изотермические остановки при протекании эффекта предплавления. Кривая ДТА изотермической выдержки предплавления KCl при температуре T^* = 1010 K показана на рис. 3, время выдержки составляло 35 мин. По сравнению с политермической кривой ДТА происходит увеличение амплитуды флуктуаций, причем величина размаха тепловых колебаний становится соизмеримой с величиной самого эффекта предплавления. Возникает слабая дополнительная периодичность. Обращает внимание длительное сохранение возбужденного состояния. Как показал в нашей работе [13] фурье-анализ изотерм предплавления, тепловые флуктуации являются фликкер-шумом.

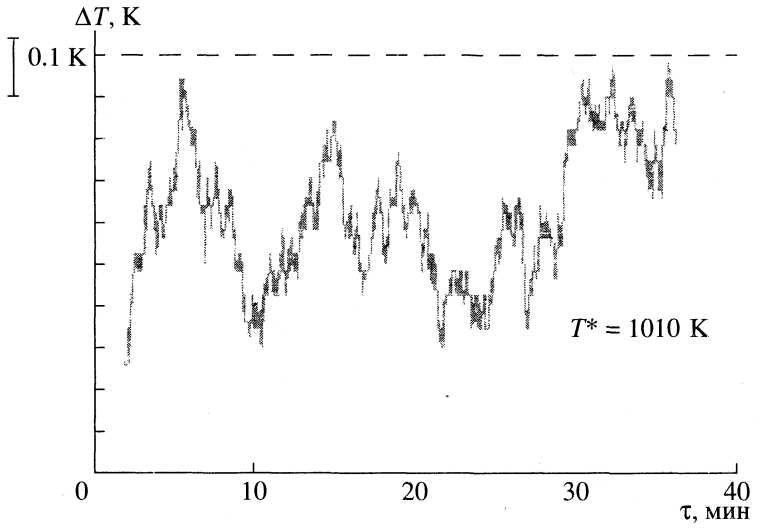


Рис. 3. Кривая ДТА изотермической выдержки предплавления KCl (T^* – температура изотермической выдержки).

Таким образом, обнаруженные эффекты пред- и постплавления обладают признаками термодинамически неравновесных явлений. Особенностями обнаруженных эффектов является то, что регистрируемые тепловые импульсы пред- и постплавления являются интегральными характеристиками процесса и отражают изменения, происходящие в системе в целом во всем объеме вещества. Возникающие на этапах пред- и постплавления стационарные возбужденные состояния в объеме вещества имеют четкие температурные границы на поли- и изотермических кривых ДТА в динамических режимах. Эти состояния характеризуются системой экспериментально обнаруживаемых неравновесных термодинамических параметров – J: $T'_{\text{pre-m}}$, $T''_{\text{pre-m}}$ – температуры начала и конца эффекта предплавления; $T'_{\text{post-m}}$, $T''_{\text{post-m}}$ – температуры начала и конца эффекта постплавления; $\Delta\tau_{\text{pre-m}}$, $\Delta\tau_{\text{post-m}}$ – длительности тепловых импульсов пред- и постплавления; $\Delta Q_{\text{pre-m}}$, $\Delta Q_{\text{post-m}}$ – теплота диссипации предплавления и постплавления соответственно.

При увеличении скорости нагревания до 10 K/мин основные признаки переходных процессов, такие как экзотермичность, скачкообразность, флуктуационность сохраняются. Но при этом происходит увеличение температурных интервалов пред- и постплавления и возрастание выделяемой тепловой энергии. Типичные значения параметров пред- и постпереходных процессов KCl при скоростях нагревания 5 и 10 K/мин приведены в таблице. Значение теплот пред- и постплавления представлено в относительных единицах, являющихся модулем отношения площади переходного эффекта к площади основного эффекта плавления. С увеличением массы теплота диссипации переходных процессов нелинейно возрастает. Влияние массы и формы на возникновение переходных состояний представляет специальную задачу и будет рассмотрено в отдельной работе.

Таким образом, в динамическом режиме при непрерывном нагревании процесс плавления кристаллического вещества является трехстадийным и включает в себя следующие стадии: предплавление, плавление, постплавление и протекает в достаточно протяженном интервале температур (~100–120 K). Плавление в динамическом режиме характеризуется наряду с термостатическими параметрами T_m и ΔH_m кинетическими параметрами переходных процессов J. Предлагаемая система параметров J является универсальной и применима для характеристики переходных процессов в

Параметры переходных процессов при плавлении KCl в динамических режимах

v, K/мин	$T'_{\text{pre-m}}$, K	$T''_{\text{pre-m}}$, K	$\Delta\tau_{\text{pre-m}}$, c	$\Delta Q_{\text{pre-m}}$, отн. ед.	$T'_{\text{post-m}}$, K	$T''_{\text{post-m}}$, K	$\Delta\tau_{\text{post-m}}$, c	$\Delta Q_{\text{post-m}}$, отн. ед.
	предплавление				постплавление			
5	1003.9	1038.6	299	0.78	1080.6	1101.1	208	0.48
10	992.1	1043.3	217	0.2	1079.4	1110.2	147	0.12

динамическом режиме при плавлении кристаллических веществ с любым типом химической связи. Объективность полученных результатов подтверждена при изучении нами процесса плавления веществ с другим типом химической связи – Ge, Cu, Sb. Независимо от типа химической связи пред- и постплавление имеют признаки кооперативных эффектов: пороговость, экзотермичность, флуктуационность, стационарность, неравновесность [14–17].

Вводимая нами система параметров J не противоречит феноменологическому описанию плавления как фазового перехода I рода с параметрами T_m и ΔH_m и является ее развитием. Каноническое рассмотрение плавления отвечает нулевому приближению или идеальному плавлению, при котором переходные состояния при значении массы меньше критического (m_c) вырождаются и скорость нагревания перестает быть управляющим параметром. Именно поэтому "равновесная" температура плавления T_m в классических методиках ДТА определяется в режимах, соответствующих принципу Максвелла, что обеспечивает высокое разрешение пика плавления. При значении $m > m_c$ в режиме непрерывного нагревания, в соответствии с принципом максимального промедления, система характеризуется кинетическими параметрами J. Эти параметры можно рассматривать как бифуркационное множество.

Скачкообразное изменение теплосодержания системы в точках бифуркации приводит к возникновению возбужденных состояний, что свидетельствует о качественном фазовом преобразовании вещества на этапе пред- и постплавления. Об этом свидетельствуют многочисленные литературные данные.

Прямыми структурными исследованиями ГЦК-металлов в области предплавления методом высокотемпературной электронографии установлена динамическая структура переходных областей и изменение симметрии [6]. Анализ кривых радиального распределения показывает, что геометрия взаимного расположения атомов существенно меняется около T_m, исчезают достаточные признаки ГЦК-решетки и происходит образование икосаэдров. Радикальное изменение свойств кристаллических веществ в области пред- и постплавления в динамических режимах показано при изучении электропроводности в системе металл–полимер–металл [18]. Выявлена решающая роль образования фазы предплавления металла в динамических режимах на фазовый переход диэлектрик–металл в недопированных полимерах. Это позволяет нам считать, что возбужденным термодинамическим областям пред- и постплавления в динамических режимах соответствует образование особого структурного состояния вещества – мезофазы пред- и постплавления.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32406).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
2. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975. 592 с.
3. *Панова Н.Н., Жукова Л.А., Попель С.И.* // Расплавы. 1991. № 6. С. 15.
4. *Жукова Л.А., Манов В.П., Попель С.И., Разикова Н.И.* // Там же. 1992. № 5. С. 15.
5. *Полтавцев Ю.Г.* Структура полупроводниковых расплавов. М.: Металлургия, 1984. 176 с.
6. *Hiroaki K.* // J. Phys. Sos. Jap. 1983. V. 8. P. 2784.
7. *Kojima S.* // Jap. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. Pt. 1. P. 228.
8. *Карасевский А.И., Крис Р.Е., Панов Э.В.* // Расплавы. 1992. № 5. С. 51.
9. *Khait Yu.L.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 131. P. K19.
10. *Битюцкая Л.А., Китин Д.В., Хухрянский М.Ю., Быкадорова Г.В.* // Завод. лаб. 1990. № 4. С. 53.
11. *Уэндланд У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
12. *Постон Е., Стюарт И.* Теория катастроф. М.: Мир, 1980. 608 с.
13. *Битюцкая Л.А., Селезнев Г.Д.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 14. С. 24.
14. *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // Там же. 1995. Т. 21. В. 18. С. 8.
15. *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // Там же. 1995. Т. 21. В. 18. С. 85.
16. *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // Там же. 1995. Т. 21. В. 20. С. 30.
17. *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // Там же. 1995. Т. 21. В. 24. С. 90.
18. *Корнилов В.М., Лачинов А.Н.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 4. С. 1513.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1194–1197

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 66.048:548

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ БИНАРНЫХ ГЕТЕРОАЗЕОТРОПОВ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ

© 2000 г. В. М. Раева, А. К. Фролкова, В. Н. Пономарев

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 28.04.99 г.

Исследовано поведение бинарных гетероазеотропов при варьировании внешних условий. Сформулировано условие реализации возврата азеотропа в системах, образованных как практически несмешивающимися компонентами, так и с ограниченной взаимной растворимостью. Расчетами подтверждено наличие возврата азеотропа в системах нонан – вода, кумол – вода и изобутиловый спирт – вода. Показана возможность моделирования этого явления уравнением NRTL.

Информация о характере зависимостей составов азеотропов от температуры (давления) в совокупности с другими физико-химическими данными о поведении систем необходима для получения полных математических моделей фазового равновесия многокомпонентных смесей и разработки эффективных схем их разделения с использованием комплексов ректификационных колонн, работающих при разном давлении. Наиболее подробно в настоящее время изучено поведение бинарных гомогенных азеотропов [1–4], в гораздо меньшей степени – гетероазеотропов [5].

Распространенность в химической технологии расслаивающихся смесей определяет актуальность исследования поведения гетероазеотропов при варьировании внешних условий, что и явилось задачей данной работы. В качестве объектов выбраны бинарные модельные системы, образованные практически несмешивающимися компонентами (первая группа), и реальные системы, характеризующиеся ограниченной взаимной растворимостью веществ (вторая группа). Фазовое поведение растворов моделировали в вычислительном эксперименте с использованием современных математических моделей и ЭВМ. В основу анализа зависимости состава гетероазеотропов от температуры (давления) положены фундаментальные термодинамические соотношения [1, 5]. Методически такой подход представляется нам целесообразным, поскольку экспериментальные данные о составах азеотропов в широких диапазонах температур (давлений), как правило, немногочисленны. Поведение бинарных гетероазеотропов при изменении температуры (давления) можно рассматривать с двух позиций, учитывая составы обеих жидких фаз [6] либо лишь брутто-состав жидкого гетерогенного комплекса [7]. Во втором случае система рассматривается формально как двухфазная и на расслаивающиеся растворы можно распространить выводы, ранее полученные для гомогенных азеотропов [1–4].

Если же записать изменение состава пара расслаивающегося раствора с температурой, рассматривая трехфазную бинарную систему жидкость–жидкость–пар:

$$\frac{dy_1^{Az}}{dT} = \frac{y_1 y_2}{RT^2}\left[L_1^\circ - L_2^\circ + \frac{\Delta H^{(2)} - \Delta H^{(1)}}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}\right], \qquad (1)$$

то можно сделать вывод: при повышении температуры в паре бинарного гетероазеотропа увеличивается содержание компонента, имеющего бóльшую концентрацию в том из жидких слоев, дифференциальная молярная теплота испарения которого больше [5]. Иными словами, характер влияния температуры на состав пара бинарного расслаивающегося раствора определяется величинами теплот испарения чистых компонентов и теплот образования жидких фаз, а также распределением рассматриваемого компонента между жидкими фазами.

Выражение (1) может быть приведено к виду:

$$\frac{dy_1^{Az}}{dT} = \frac{y_1 y_2}{RT^2}[(L_1^\circ - \bar{H}_1^E) - (L_2^\circ - \bar{H}_2^E)] = \frac{y_1 y_2}{RT^2}(\bar{L}_1 - \bar{L}_2), \qquad (2)$$

т.е. характер изменения состава гетероазеотропа в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов определяется соотношением парциальных молярных теплот испарения.

Приведенные выводы справедливы при допущениях: паровая фаза идеальна, условия далеки от критических. В случае практически несмешивающихся жидкостей вопрос о соотношении пар-

циальных молярных энтальпий смешения не стоит, поэтому уравнение (1) преобразуется к виду

$$\frac{dy_1^{Az}}{dT} = y_1 y_2 \frac{L_1^\circ - L_2^\circ}{RT^2}. \quad (3)$$

И, следовательно, направление движения бинарного гетероазеотропа в системах с практически несмешивающимися компонентами определяется соотношением молярных теплот испарения чистых веществ при температуре кипения раствора.

Термодинамические свойства растворов, определяющие эволюцию азеотропа (концентрационные зависимости энтальпий смешения, теплот испарения), сложным образом зависят от температуры, что приводит к нелинейности зависимостей $y^{Az}(T)$. Яркое проявление нелинейности – наличие экстремумов, в которых "скорости" движения азеотропов равны нулю. В работе [4] выявлены все виды зависимостей состава бинарного гомогенного азеотропа от температуры, в том числе и экстремальные, не описанные ранее в литературе. Точка экстремума, названная точкой возврата азеотропа, реализуется при пересечении единичного α-многообразия с линией экстремумов концентрационных зависимостей теплот испарения смесей. Для нее справедливо выполнение условий:

$$p_1^\circ \gamma_1 / p_2^\circ \gamma_2 = 1,$$
$$\Delta \bar{L}_i = (L_1^\circ - L_2^\circ) - (\bar{H}_1^E - \bar{H}_2^E) = 0. \quad (4)$$

В расслаивающихся смесях изменение состава гетероазеотропа и возможность реализации точки возврата в определенной степени зависят и от влияния температуры на взаимную растворимость веществ [5]. Этот фактор следует учитывать в редких случаях, когда концентрация компонента в жидких фазах меняется симбатно. В большинстве же случаев поведение гомо- и гетероазеотропов формируется одними факторами.

Для изучения особенностей поведения азеотропов в системах первой группы (табл. 1) выбраны смеси практически несмешивающихся жидкостей в температурных диапазонах существования азеотропов [8]. Содержание воды в органическом слое (мол. %) составляет: в смеси с *n*-дихлорбензолом (0.85–1.14) × 10^{-5} при 293–303 K, в смеси с кумолом (1.2–2.4) × 10^{-3} при 298–353 K; в смеси с бензолом 1.9 × 10^{-3}–15.7 × 10^{-2} при 273–353 K. Несколько выше растворимость воды в тетрахлорметане – 2.4% при 303–323 K, в 1,2-дихлорэтане – 2.77% при 293–323 K. Растворимость в воде при тех же условиях составляет для *n* – дихлорбензола – (0.85–1.14) × 10^{-5}, кумола – (1.2–2.4) × × 10^{-3}, бензола – (0.35–1.17) × 10^{-3}, 1,2-дихлорэтана – 2.6 × 10^{-3}, тетрахлорметана – 9.5 × 10^{-5} мол.% [9]. Составы гетероазеотропов рассчитаны по методике С.В. Львова [10].

Таблица 1. Расчетные составы азеотропов и теплоты испарения компонентов в системах, образованных практически несмешивающимися жидкостями

T, K	y_2^{Az}, мол. доли	p, мм рт. ст.	L_1°	L_2°
			Дж/моль	
Бензол (1) – вода (2)				
303.15	0.2096	150.95	33802	44047
333.15	0.2763	540.85	32566	42657
455.15	0.4988	15811.8	29540	39207
Тетрахлорметан (1) – вода (2)				
303.15	0.1825	174.45	32375	44047
339.15	0.2292	738.15	31180	42416
373.15	0.3413	2226.4	30308	41225
n-Дихлорбензол (1) – вода (2)				
293.15	0.9318	18.65	49520	44592
313.15	0.9235	59.8	47777	43547
393.15	0.9031	1648.7	43095	40627
Нонан (1) – вода (2)				
333.15	0.8336	179.2	44212	42657
373.15	0.8280	917.9	41739	41225
399.15	0.8272	2190.0	40469	40469
423.15	0.8277	4316.0	39502	39884
473.15	0.8307	14069.0	37862	38872
Кумол (1) – вода (2)				
293.15	0.8203	21.15	45419	44592
323.15	0.8180	113.1	43180	43085
327.15	0.8179	141.95	42882	42882
333.15	0.8180	182.7	42554	42657
373.15	0.8204	876.4	40490	41225
1.2-Дихлорэтан (1) – вода (2)				
292.15	0.2165	75.3	35413	44649
313.15	0.2636	210.2	34447	43547
323.15	0.2841	325.6	34043	43085
345.15	0.3294	773.6	33259	42185

Во всех системах (табл. 1) направление движения гетероазеотропа определяется соотношением молярных теплот испарения веществ при температуре кипения раствора (величины L_i° рассчитаны по уравнению Клаузиуса–Клапейрона). При температуре инверсии молярных теплот испарения T° наблюдается экстремум на зависимости $x^{Az}(T)$ в системах нонан–вода ($T^\circ \approx 399$ K), кумол–вода ($T^\circ \approx 328$ K).

Вторая более многочисленная группа систем характеризуется ограниченной взаимной растворимостью веществ. В работе [5] такие системы разделены на четыре класса, отличающиеся ха-

Таблица 2. Рассчитанные составы фаз (мол. доли) при различных давлениях (мм рт.ст.) в системе вода (1) – изобутиловый спирт (2)

x_1'	x_1''	y_1^{Az}	p	T, K
0.9835	0.5569	0.7171	50	305.54
0.9528	0.5440	0.6962	100	317.8
0.9822	0.5398	0.6838	170.4	328.15
0.9807	0.5488	0.6712	425	348.15
0.9792	0.5661	0.6697	760	362.67
0.9786	0.5729	0.6703	900	367.21
0.9782	0.5775	0.6709	1000	370.11
0.9779	0.5819	0.6716	1100	372.79
0.9765	0.5980	0.6753	1500	381.15

рактером влияния температуры на взаимную растворимость. К этой группе относится смесь вода–изобутиловый спирт (ИБС) с тривиальной формой бинодальной кривой. При повышении температуры взаимная растворимость увеличивается, содержание воды заметно возрастает в органическом слое: x_1'' = 42 при 273 K и 72 мол.% при 393 K. Состав водного слоя меняется незначительно (x_1' = 98–94 мол.%) [9]. При увеличении давления (температуры) азеотроп вода–ИБС переходит из гетерогенной области в гомогенную [8, 11]. Верхняя критическая точка растворимости наблюдается при $T \approx 403$ K. На основании данных [12] Свентославский отметил наличие в этой системе экстремальной точки на зависимости составов азеотропа от температуры (давления) [13]. Наш анализ работы [12] показал, что в изобарических условиях с некоторой достоверностью можно делать вывод лишь о диапазоне условий, в котором наблюдается возврат азеотропа в области расслаивания.

При исследовании поведения гетероазеотропа вода–ИБС при изменении внешних условий необходимо учитывать в соответствии с уравнением (2) и энтальпийную составляющую, т.е. характер изменения азеотропного состава (обогащение конкретным компонентом) определяется здесь соотношением величин ΔL_i° и $\Delta \overline{H}_i^E$.

При математическом моделировании явления возврата азеотропа в реальной системе, и в частности, в системе вода–ИБС возникают, на наш взгляд, две проблемы. Первая – связана с возможностью модели одновременно описывать фазовые равновесия и энтальпии смешения одним набором параметров, удовлетворяющих (при закрепленных температуре и составе) условию реализации точки возврата азеотропа (4). Вторая – с доступностью и качеством экспериментальных данных в широком диапазоне температур (давлений), которые необходимы для оценки параметров модельных уравнений. В качестве исходной информации могут выступать различные массивы или их сочетания: данные о фазовом равновесии пар–жидкость (ПЖР) или жидкость–жидкость (ЖЖР), взаимной растворимости компонентов, концентрационных зависимостях энтальпии смешения растворов $\Delta H^E(x)$. При моделировании явления возврата азеотропа в системе вода–изобутиловый спирт нами учтен опыт и рекомендации исследователей, занимающихся оценкой параметров модельных уравнений [14–17].

Для расчетного эксперимента выбрано уравнение NRTL. Оценка параметров базируется на использовании данных о взаимной растворимости и азеотропных характеристик (y, T, p) системы вода–ИБС в диапазонах условий, охватывающих критическую точку растворимости и точку возврата азеотропа [8, 9, 12, 18]. Поскольку диапазон экспериментальных значений температуры кипения гетероазеотропа в системе вода–ИБС составляет ~100 K (в интервале давлений 50–2000 мм рт.ст.), то для описания фазовых равновесий необходимо введение температурной зависимости параметров уравнения NRTL в виде

$$\tau_{12} = 344.5/T + 2.5292,$$
$$\tau_{12} = 1912.8/T - 4.2628, \quad \alpha = 0.4524. \qquad (5)$$

Программа оценки параметров уравнения NRTL реализует поисковый метод Хука–Дживса с использованием критерия, учитывающего рассогласованность экспериментальных и расчетных составов равновесных фаз, давлений и температур [19, 20]. В табл. 2 представлены рассчитанные составы равновесных жидких фаз и азеотропа вода–ИБС. Средние абсолютные ошибки описания составляют по температуре – 0.36 K, по составам – 2.125×10^{-3}, 0.0382 и 0.0069 мол. доли для водного (x'), органического (x'') слоев и паровой фазы соответственно.

Как видно из данных табл. 2, состав азеотропа в изученном диапазоне давлений меняется незначительно, однако при 362.67 K наблюдается минимум содержания воды в азеотропе (0.6697 мол. доли) на зависимости $y^{Az}(T)$. Термодинамическим доказательством наличия точки экстремума является смена знака разности парциальных молярных теплот испарения компонентов, для чего нами при нескольких температурах определены парциальные избыточные молярные энтальпии смешения по экспериментальным политермическим данным [21, 22] и расчетным путем с использованием уравнения NRTL (табл. 3). Для расчета парциальных молярных избыточных энтальпий смешения компонентов $\overline{H}_i^E$ получены выражения, учитывающие температурную зависимость

Таблица 3. Результаты расчета разностей парциальных молярных теплот испарения компонентов (Дж/моль) в системе вода (1) – изобутиловый спирт (2)

T, K	$-\Delta L_i^\circ$	$-\Delta\bar{H}_i^E$	$-\Delta\bar{L}_i$	$-\Delta\bar{H}_i^E$	$-\Delta\bar{L}_i$
		эксперимент		расчет по NRTL	
328.15	6601	1802	4799	2594	4007
348.15	4986	2137	2849	2994	1992
362.67	4006	2619	1387	3261	745
370.11	3557	2828	729	3425	132
372.79	3403	3000	403	3484	–81
381.15	3059	3616	–557	–	–

параметров уравнения NRTL. Теплоты испарения рассчитывали по уравнению Клаузиуса–Клапейрона.

Данные табл. 3 свидетельствуют о смене знака разности $\Delta\bar{L}_i$ при изменении температуры (давления), что, безусловно, доказывает экстремальный характер зависимости $y^{Az}(T)$ в системе вода–ИБС. Однако, как видно, экспериментальные (372–381 K) и расчетные (370–372.8 K) диапазоны температур, в которых реализуется условие точки возврата $\Delta\bar{L}_i = 0$, не совпадают, что связано с неучетом политермических данных по энтальпии смешения при оценке параметров модели. По этой же причине наблюдается расхождение расчетных температур, соответствующих экстремуму зависимости $y^{Az}(T)$ ($T^\circ \approx 362.67$ K) и выполнению условия $\Delta\bar{L}_i = 0$ ($T^\circ \approx 371.65$ K), хотя концентрационная координата этих точек практически неизменна ($x_1 = 0.670$–0.671 мол. доли).

Таким образом, исследование явления возврата гетероазеотропа в системе вода–изобутиловый спирт показало, что, с одной стороны, учет энтальпийной составляющей в уравнениях (1), (2), описывающих эволюцию азеотропа, обязателен, а, с другой, – политермические данные по энтальпии смешения раствора необходимо дополнительно использовать при оценке параметров уравнения NRTL, что повысит качество описания зависимости состава азеотропа от температуры (давления). Данные выводы согласуются с результатами работы [17], в которой отмечается, что одновременная корреляция данных (ПЖР + + ΔH^E или ПЖР + ЖЖР) уравнениями локальных составов оказывается удачной только в отдельных случаях. Более эффективна, по мнению авторов, совместная корреляция данных (ΔH^E + + ЖЖР) в интервале температур, включающем критическую температуру растворимости. Однако опубликованные к настоящему времени экспериментальные данные об избыточных энтальпиях смешения в бинарных расслаивающихся смесях не являются точными: рассогласованность измерений составляет 15–20%. Данные, из которых могут быть с хорошей точностью определены парциальные величины, необходимые для термодинамической проверки, немногочисленны [23].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. С. 488.
2. *Вревский М.С.* Работы по теории растворов. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С.280.
3. *Сторонкин А.В., Морачевский А.Г.* // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 1. С. 42.
4. *Раева В.М., Фролкова А.К., Серафимов Л.А.*// Теор. основы. хим. технологии. 1996. Т. 30. № 1. С. 27.
5. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, С.192.
6. *Сторонкин А.В., Морачевский А.В., Белоусов В.П.* // Вестн. ЛГУ. № 10. 1958. С. 94.
7. *Сторонкин А.В., Морачевский А.В., Смирнова Н.А.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. С. 1213.
8. *Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б.* Азеотропные смеси. Справочник. Л.: Химия, 1971. С. 848.
9. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* Справочник по растворимости. М.-Л.: Изд-во. АН СССР, 1961.
10. *Львов С.В.* Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 166.
11. *Хазанова Н.Е.* Системы с азеотропизмом при высоких давлениях. М.: Химия, 1978. С.216.
12. *Bylewski T.*// Roczniki Chim. 1932. Т. 12. С. 311.
13. *Свентославский В.* Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968. С. 244.
14. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии (в 2-х частях). М.: Мир, 1989. С. 664.
15. *Skjold-Jorgensen S., Rasmussen P., Fredenslund Aa.* // Chem. Eng. Sci. 1980. V. 35. P. 2389.
16. *Malanowski S., Skjold-Jorgensen S., Rasmussen P. et al.* // Ibid. 1981. V. 36. P. 1727.
17. *Battler J.R., Rowley R.L.* // J. Chem. Eng. Data. 1990. V. 35. P. 334.
18. *Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М.* Равновесие жидкость–пар. Справочник. Л.: Химия, 1987. С. 336.
19. *Праузниц Д.М., Эккерт К.А., Орай Р.В., О`Коннел Д.П.* Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей / Под ред. В.М. Платонова. М.: Химия, 1971. С. 216.
20. *Уайлд Д.Дж.* Методы поиска экстремума. М.: Наука, 1967. С. 268.
21. *Westmeir S.*// Chem. Techn. 1978. Т. 30. № 7. С. 354.
22. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г.* Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. С. 256.
23. *Белоусов В.П., Кутепов А.М., Новоселов Н.П., Шутин С.П.* // Хим. пром-сть. 1994. № 8. С. 24.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1198–1202

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:547.54

РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА В СИЛЬНООСНОВНЫХ СРЕДАХ

© 2000 г. А. С. Лявинец

Черновицкий государственный университет им. Ю. Федьковича

Поступила в редакцию 13.04.99 г.

Обобщены данные по кинетике и особенностям механизма некоторых реакций гидропероксида кумола в сильноосновных средах состава диполярный негидроксильный растворитель – сильное основание (промежуточным продуктом таких процессов является пероксианион). Рассмотрена роль сольватации анионов в указанных средах. На примере реакции алкилирования гидропероксида кумола галогеналканами показаны преимущества использования сильноосновных сред с целью получения пероксидов.

Свойства гидропероксидов (ГП) в значительной степени определяются условиями проведения реакции. Влияние среды на характер превращения ГП довольно подробно представлено многочисленными публикациями разных авторов, обобщенными в монографиях [1–6] и обзорах [7–9]. Однако сведения о реакциях гидропероксидов в сильноосновных средах практически отсутствуют, поскольку данные исследования начаты сравнительно недавно.

Сильноосновные среды – это комплексные основания, состоящие из сильного ионного основания и льюисовского основания, способного комплексно связывать катион щелочного металла или ониевый катион в среде, слабо сольватирующей анионы [10]. Как результат, основания в таких условиях трансформируются в очень сильные основания, а нуклеофилы – в очень сильные нуклеофилы. Это дает возможность оптимизировать уже известные химические реакции и осуществить ряд принципиально новых превращений [10, 11]. Поскольку ГП проявляют нуклеофильные свойства, то представляло интерес расширить сферу использования указанных сред на данный класс органических соединений. Тем более, что в химии ГП уже используются среды, в которых лигандами катионов щелочных металлов являются краун-эфиры [12, 13], а также межфазный катализ [14, 15]. В предлагаемой работе дополнены и обобщены результаты исследования некоторых реакций ГП на примере гидропероксида кумола (ГПК) в сильноосновных средах, состоящих из сильного основания и диполярного негидроксильного растворителя. Разумеется, характер влияния сильных оснований на реакции гидропероксидов будет зависеть от их строения.

Наиболее распространенным и доступным сильным основанием является композиция диметилсульфоксида (ДМСО) с гидроксидом (МОН) или алкоголятом (ROM) щелочного металла (M = = K, Na). Такая система реагирует при 293 K с гидропероксидом кумола с образованием диметилсульфона и соответствующего спирта [16]. Промежуточными продуктами процесса являются соль и пероксианион:

$$ROOH + MOH \rightleftharpoons ROOM + H_2O, \quad (1)$$

$$ROOM + S + HA \rightleftharpoons ROO^-\ldots HA + M^+\ldots S, \quad (2)$$

где S – растворитель, HA – протонодонорные соединения (например, ROOH, H_2O)

$$ROOH + OH^- \rightleftharpoons ROO^- + H_2O. \quad (3)$$

Образование соли ROOM в исследуемой системе доказано экспериментально путем сопоставления кинетических кривых убыли активного кислорода и изменения электропроводности, а также введением в ДМСО предварительно полученного водного раствора ROOM [16].

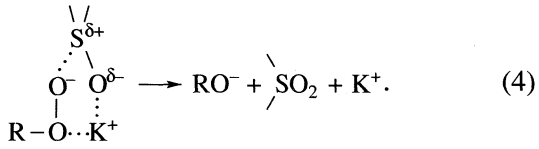
В системе ДМСО–КОН окисление растворителя гидропероксидом протекает по реакции первого порядка по ГПК и щелочи (в конечном итоге по ROOK) и второго – по ДМСО и описывается уравнением

$$W = k[ROOK][ДМСО]^2.$$

При замене KOH на NaOH порядок по активному кислороду изменяется с первого на второй, а скорость окисления возрастает. Использование вместо гидроксида *трет*-бутилата натрия приводит к дальнейшему увеличению скорости, однако, кинетические закономерности сохраняются.

Ключевым агентом данного процесса является ион ROO^-. Как показывают квантово-механические расчеты, многие реакции в сильноосновных средах протекают в лигандном окружении катионов щелочных металлов [17–19]. Исходя из этого, в работе [16] предположено образование переходного состояния (A), которое предполага-

ет окисление ДМСО гидропероксидом кумола в координационной сфере иона щелочного металла:



$$\rightarrow RO^- + SO_2 + K^+. \qquad (4)$$

Сопоставление количеств израсходованного ГПК, внесенного основания и образовавшегося диметилсульфона указывает на последующую регенерацию пероксианионов путем взаимодействия алкоксианионов с гидропероксидом:

$$RO^- + ROOH \rightleftharpoons ROO^- + ROH. \qquad (5)$$

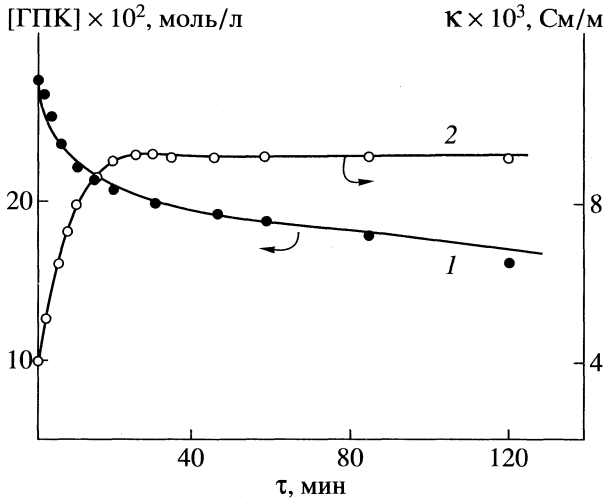
Различные порядки по активному кислороду объясняются тем, что в присутствии NaOH лимитирующей является наиболее медленная стадия растворения–сольватации образующейся на поверхности кристалла щелочи соли ГПК (реакция (2)). Видимо, это связано с незначительной долей гомогенного маршрута образования пероксианиона (реакция (3)) в присутствии NaOH по сравнению с KOH, растворимость которого в ДМСО выше [20].

Предложенная схема подтверждается данными по влиянию на исследуемый процесс других диполярных негидроксильных растворителей (гексаметилфосфортриамида (ГМФА) и диметилформамида (ДМФА) [21]. В присутствии ГМФА или ДМФА кинетические закономерности не меняются. Однако скорость окисления ДМСО уменьшается, что связано с конкурентной сольватацией катиона растворителями, влияющей как на стадию образования соли ГПК, так и на окисление через переходное состояние (А).

Скорость окисления ДМСО уменьшается и в присутствии таких протонодонорных добавок как вода и фенилацетилен (ФА) [21]. Их влияние связано с изменением реакционной способности пероксианионов вследствие сольватации молекулами добавок.

Таким образом, окисление ДМСО гидропероксидом кумола в сильноосновных средах – ионно-цепной процесс, протекающий через образование пероксианионов. Полученные результаты легли в основу разработки метода количественного определения ДМСО в различных реакционных смесях. Кроме того, данный процесс можно рассматривать как более удобный способ получения диметилсульфона.

В отличие от системы ДМСО – сильное основание сильноосновные среды с применением ГМФА и ДМФА с гидропероксидами не реагируют. Поэтому их можно рассматривать как потенциальные системы для проведения нуклеофильных реакций ГП, протекающих с сохранением пероксидной группы. Однако при повышенных температурах (313–343 K) в таких средах имеет



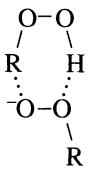
Кинетика изменения концентрации активного кислорода (*1*) и электропроводности системы ГП–ГМФА–KOH (*2*); T = 343 K, ν(KOH) = 2.7 ммоль, V(ГМФА) = = 15 мл.

место разложение ГПК с образованием диметилфенилкарбинола и молекулярного кислорода [22, 23]. Первой стадией этого процесса также является образование и частичная диссоциация соли ГПК (реакции (1)–(3)), о чем свидетельствует стремительный рост электропроводности после введения в систему ГП (рисунок, кривая *2*). Порядок реакции по активному кислороду меняется по ходу процесса. Более того, через 15–20 мин после начала реакции наступает замедление (рисунок, кривая *1*). Поэтому мы условно разделили кинетическую кривую на два периода: начальный период, характеризующийся начальной скоростью (W_0), и период замедления. Следует отметить, что без щелочи при 343–388 K гидропероксид кумола служит инициатором радикально-цепного окисления ГМФА молекулярным кислородом [24].

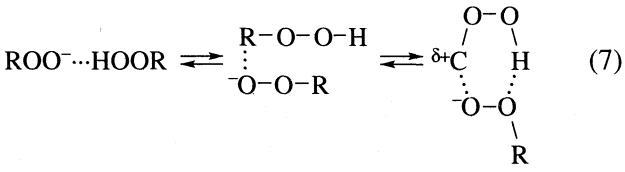
На основе концентрационных зависимостей начальной скорости разложения ГПК в системе ГМФА – основание (KOH, NaOH, *t*-BuONa) рассчитаны кинетические порядки по реагентам. Порядок реакции по основанию всегда первый, независимо от его природы. В то же время порядок по активному кислороду уже зависит от применяемого основания: в присутствии KOH и *t*-BuONa – второй, а в присутствии NaOH – первый. В жидкой фазе в качестве основного продукта обнаружен диметилфенилкарбинол. По количеству определенного в газовой фазе кислорода установлено, что на каждые два моля распавшегося ГПК приходится один моль выделившегося O_2. Поэтому распад ГПК в сильноосновной среде ГМФА–MOH представлен следующей реакцией [22]:

$$ROO^- + ROOH \rightarrow RO^- + ROH + O_2. \qquad (6)$$

На основании полученных кинетических закономерностей предположено образование промежуточного комплекса $ROO^-...HOOR$ (B) [22, 25, 26]. Вместе с тем, для распада ГП в присутствии их щелочных солей в работе [7] предположено предварительное образование шестичленного комплекса (C):



Особенностью комплекса C является то, что водородная связь здесь не около первого кислорода, где плотность заряда наибольшая, а около второго атома, тогда как в комплексе B водородное связывание идет по нуклеофильному центру. Поэтому комплекс B должен быть перестроен примерно таким образом:



(7)

Такая перестройка требует определенной затраты энергии. Именно этим в работе [26] объяснен тот факт, что при невысоких температурах (293–298 K) щелочной распад ГПК в ГМФА не зафиксирован.

Согласно приведенной схеме, скорость процесса в целом определяется концентрацией промежуточного комплекса $ROO^-...HOOR$ (т.е. $W_0 = k[ROO^-...HOOR]$). При некотором оптимальном соотношении ν(основание)/ν(ROOH) его концентрация будет максимальной, а скорость щелочного разложения ГПК – наивысшей. На это указывают максимумы концентрационных зависимостей начальной скорости убыли активного кислорода [22, 23]. Изменение кинетического порядка по активному кислороду в зависимости от природы основания связано с изменением лимитирующей стадии процесса. В присутствии NaOH разложение протекает в диффузионной области и лимитируется гетерогенным взаимодействием ГПК со щелочью. В случае с KOH и *t*-BuONa вследствие их лучшей растворимости лимитирующей становится химическая стадия (реакции (6), (7)). Процесс протекает в кинетической области [22, 26].

При замене ГМФА на ДМФА скорость процесса уменьшается, несмотря на то, что диэлектрическая проницаемость и полярность диметилформамида выше [23]. Основные кинетические закономерности при этом сохраняются. Состав продуктов разложения тот же. Все это указывает, что разложение ГПК в обеих системах протекает по одинаковому механизму. Из полученных результатов следует, что возможность и вероятность ионных реакций при щелочном разложении ГПК определяются не полярностью среды, а основностью растворителя, которую можно характеризовать донорным числом [27, 28]. Этот вывод справедлив и для реакций разложения пероксида водорода в условиях сильноосновных сред [29].

Образующийся по реакции (6) алкоксианион вступает в реакцию (5), в результате чего регенерируются пероксианионы. Таким образом, разложение ГПК в сильноосновной среде ГМФА(ДМФА)–МОН также является ионно-цепным процессом. Вместе с тем передача цепи осуществляется очень трудно, о чем свидетельствует замедление разложения. Резкое снижение скорости убыли активного кислорода наблюдалось и в углеводородных средах при разложении комплекса $PhC(CH_3)_2OOK...PhC(CH_3)_2OOH$ [25]. В указанной работе причина торможения связывается с протеканием реакции

$$ROK + ROOK...ROOH \longrightarrow ROH + 2ROOK, \quad (8)$$

в результате которой идет накопление более стабильной, чем ее комплекс с ГП, соли ROOK. Здесь следует указать, что в [25] исследован предварительно синтезированный комплекс ГПК с его солью, тогда как в среде ГМФА(ДМФА)–МОН он образуется на одной из промежуточных стадий, которым предшествует процесс солеобразования. Поэтому мы попытались разобраться в причинах замедления, а также особенностях экстремального характера концентрационных зависимостей скорости разложения ГПК, рассматривая пути накопления пероксианионов. Первоначально при введении ROOH в сильноосновную систему их накопление идет по реакциям (1)–(3). В ходе разложения ГПК состав анионов изменяется в пользу алкоксианионов. Пополнение пероксианионов в реакционной среде возможно либо за счет взаимодействия ГПК с непрореагировавшим основанием (но это привело бы к увеличению электропроводности), либо за счет реакции (5). Поэтому можно предположить, что после достижения равновесия реакций (1)–(3) основным путем образования пероксианионов будет взаимодействие ГПК с алкоксианионами (реакция (5)). В связи с этим нами более детально проанализировано данное взаимодействие, которое можно описать следующей системой равновесных реакций:

$$RO^- + ROOH \overset{K_1}{\rightleftharpoons} RO^-...HOOR \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \rightleftharpoons ROH + ROO^-. \quad (9)$$

В рассматриваемых случаях [ROOH] > [RO$^-$]. При этом равновесная концентрация пероксианиона составляет

$$[ROO^-] = \frac{K_1K_2[ROOH][RO^-]}{(K_2 + [ROH])(1 + K_1[ROOH])}. \quad (10)$$

При больших концентрациях ГПК выражение (10) упрощается:

$$[ROO^-] = K_2[RO^-]/(K_2 + [ROH]). \quad (11)$$

Из (10) и (11) следует, что при малых количествах загруженного ГПК концентрация ROO$^-$ пропорциональна концентрации ROOH. С увеличением концентрации ROOH его влияние уменьшается и может прекратиться полностью. При больших загрузках ГПК равновесная концентрация пероксианиона определяется уже количеством спирта (он ее понижает). В развившемся процессе образующийся спирт, сольватируя алкоксианионы, понижает тем самым их реакционную способность, и как следствие уменьшается скорость реакции (5). Это подтверждается предварительным введением спиртов в качестве добавок, что приводит к дальнейшему снижению степени превращения гидропероксида [30].

Таким образом, одно из наиболее важных звеньев цепного процесса – взаимодействие алкоксианиона с ГПК – способно замедлять и даже обрывать цепь.

Анализ данных [22, 30, 31] указывает на зависимость реакционной способности пероксианионов от наличия веществ с электроноакцепторными свойствами. Поэтому в среде ГМФА–КОН изучена возможность влияния на активность пероксианионов с помощью таких добавок. Установлено, что по-разному влияют на начальную скорость распада ГПК насыщенные и ненасыщенные спирты [30]. Так, в случае использования пропаргилового спирта наблюдается ускорение процесса, тогда как добавка *трет*-бутанола вызывает замедление. Такое различие во влиянии указанных добавок может быть связано с образованием различного типа водородных связей: одни образуют устойчивые сольваты (через водород ОН-группы), а другие – разрыхляют О–О-связь (через водород HC≡C-группы). Установлено, что и другие С–Н-кислоты, в частности фенилацетилен, ускоряют разложение ГПК в системе ГМФА–КОН [30]. В присутствии ФА распад идет практически до конца и с более высокими скоростями. Состав продуктов тот же, ФА в ходе процесса не расходуется. Установлено [30], что ни на одну из стадий, предшествующих разложению ГПК (растворение щелочи, образование, растворение и диссоциация ROOK), фенилацетилен существенно не влияет. Его влияние связано с самим процессом убыли активного кислорода. В присутствии ФА лимитирующей является наиболее медленная стадия растворения–сольватации образующейся на твердой поверхности соли с образованием комплекса:

$$ROOK + HA' + S \rightleftharpoons ROO^-\ldots HA' + K^+\ldots S, \quad (12)$$

где HA' – слабый акцептор электронных пар (ФА). Об этом свидетельствуют первые порядки по КОН, ГПК (в конечном итоге по ROOK) и ФА, наличие диффузионного торможения. Скорость процесса описывается уравнением $W = k[ROOK][ФА]^n$, где $n \simeq 1$.

В работе [30] сделан вывод, что в данных условиях возможны два механизма распада ГПК. Первый механизм имеет место при разложении ГПК без ФА и протекает через образование комплекса ROO$^-$…HOOR (реакция (7)), второй доминирует в присутствии ФА и состоит в разложении ГП через комплекс состава ROO$^-$…HA':

$$2(ROO^-\ldots HC{\equiv}CPh) \longrightarrow 2(RO^-\ldots HC{\equiv}CPh) + O_2. \quad (13)$$

Соотношение обоих механизмов зависит от равновесных концентраций комплексов ROO$^-$…HOOR и ROO$^-$…HA', которое определяется составом среды и соотношением количеств щелочи, ГПК и ФА (ν(КОН)/ν(ROOH)/ν(ФА)). Вероятность протекания реакции (13) подтверждается результатами исследования разложения ГПК в щелочном растворе ГМФА в присутствии стирола [31].

Таким образом, применение электроноакцепторных добавок в реакциях разложения ГПК в средах состава диполярный негидроксильный растворитель – сильное основание позволяет изменить реакционную способность анионов за счет образования более или менее устойчивых сольватационных комплексов, изменяя тем самым скорость и глубину процесса.

Анализ результатов [22, 23, 29, 30] позволил сделать вывод, что сильные акцепторы электронных пар понижают, а слабые – повышают реакционную способность пероксианионов в реакции разложения ГП. При одновременном присутствии в реакционной смеси сильных и слабых акцепторов равновесие сдвигается в сторону образования более реакционно-способных комплексов. В этих условиях основным путем реакций гидропероксидов с другими реагентами станет маршрут через анион, сольватированный слабым акцептором.

На основе полученных результатов начато исследование реакции алкилирования гидропероксидов галогеналканами в сверхосновных средах с целью получения диалкилпероксидов [32]:

$$ROOH + MOH + R'X \longrightarrow ROOR' + MX + H_2O. \quad (14)$$

Это известная реакция [6, 33], которая протекает в щелочной среде, но с низкими выходами [33]. Кроме того, в "традиционных условиях" процесс недостаточно эффективен: разделен на две

стадии, каждая из которых требует соответствующих условий. Общая длительность процесса составляет 40–60 ч. Использование сильноосновных сред ГМФА–МОН позволило увеличить выход диалкилпероксида до 80%, совместить обе стадии алкилирования в одном реакторе, сократить длительность процесса при 293–298 K до 1–2 ч. В реакцию вовлечены менее реакционно-способные, но более доступные хлоралканы. Установлено, что скорость реакции алкилирования коррелирует с донорным числом растворителя, которое служит полуколичественной характеристикой основности среды.

Этот вывод подтвержден и для других реакций нуклеофильного замещения, в частности алкилирования щелочных солей карбоновых кислот галогеналканами [34], в которых сильноосновные среды также показали свою высокую эффективность.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что в сильноосновных средах реакционная способность анионов и скорость нуклеофильных реакций определяются, в первую очередь, основностью растворителя. Следует ожидать, что эффективность других нуклеофильных реакций ГПК в таких средах будет выше, чем в традиционных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хавкинс Э.Дж.Э.* Органические перекиси. М.; Л.: Химия, 1964. 445 с.
2. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
3. *Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И.* Совместное получение фенола и ацетона. М.: ГНТИХЛ, 1969. 200 с.
4. *Антоновский В.Л.* Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. 445 с.
5. *Hiatt R.* // Organic Peroxides. / Ed. by D. Swern. N.Y.; L.: Wiley Intersci., 1972. V. 3. P. 1–65.
6. *Рахимов А.И.* Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979. С. 9–63.
7. *Соколов Н.А., Александров Ю.А.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 307.
8. *Яблоков В.А.* // Там же. 1980. Т. 49. № 9. С. 1711.
9. *Скибида И.П.* // Там же. 1975. Т. 44. № 10. С. 1729.
10. *Трофимов Б.А.* // Там же. 1981. Т. 50. № 2. С. 248.
11. *Трофимов Б.А.* // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. № 9. С. 1991.
12. *Шашин С.С., Эмануэль О.Н., Скибида И.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2223.
13. *Базыляк Л.И., Братычак М.М., Медведевских Ю.Г.* // Тез. докл. X Межд. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. М., 1998. С. D14.
14. *Moulines J., Bougeois M., Campagnole M.* // Synth. Commun. 1990. V. 20. № 3. P. 349.
15. *Накамуро Хуэдо, Судзуки Йосико, Кагаку Когэю* // Пат. 56-47903, Япония. № 50-34908. МКИ C07C179/02. B01J31/02.
16. *Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Червинский К.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1364.
17. *Московская Т.Э., Витковская Н.М., Трофимов Б.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 891.
18. *Московская Т.Э., Витковская Н.М., Бернштейн В.Г., Трофимов Б.А.* // Там же. 1982. № 7. С. 1474.
19. *Витковская Н.М., Московская Т.Э., Трофимов Б.А.* // Там же. 1982. № 7. С. 1477.
20. *Трофимов Б.А., Васильцов А.М., Амосова С.В.* // Там же. 1986. № 4. С. 751.
21. *Чобан А.Ф., Лявинець О.С.* // Укр. хім. журн. 1997. Т. 63. № 2. С. 117.
22. *Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Слипченко Е.К., Червинский К.А.* // Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 5. С. 445.
23. *Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Червинский К.А.* // Там же. 1995. Т. 35. № 5. С. 448.
24. *Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Червинский К.А.* // Там же. 1997. Т. 37. № 3. С. 254.
25. *Соколов Н.А., Усова Л.Г., Шушунов В.А.* // Журн. орг. химии. 1972. Т. 8. № 4. С. 751.
26. *Чобан А.Ф.* Кінетика та особливості механізму реакцій гідропероксидів у надосновних середовищах: Дис. ... канд. хім. наук. Чернівці: ЧДУ, 1995. 148 с.
27. *Райхард Х.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1971. 763 с.
28. *Гутман В.* Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. С. 202.
29. *Лявинец А.С., Юрчук И.Р., Червинский К.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1997.
30. *Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Червинский К.А.* // Журн. общ. химии. 1988. Т. 68. № 7. С. 1169.
31. *Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Червинский К.А.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 802.
32. *Лявинець О.С., Абрам'юк І.С., Червінський К.О.* // Укр. хім. журн. 1994. Т. 60. № 8. С. 587.
33. *Иванов К.И., Благова Т.А.* // Журн. общ. химии. 1952. Т. 22. № 3. С. 784.
34. *Лявинець О.С.* // Укр. хім. журн. 1998. Т. 64. № 3. С. 49.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1203–1209

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 66.011:536.46:536.75

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ВОЛН В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДИОКСИДА СЕРЫ

© 2000 г. А. П. Герасев

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

Поступила в редакцию 05.04.99 г.

Рассмотрено термодинамическое описание неподвижного слоя катализатора при окислении диоксида серы в приближении квазигомогенной модели. Показано существование однопараметрического семейства автоволновых (ограниченных) решений математической модели тепловых вон. Проведен анализ функций распределения локального производства энтропии по пространственно-временной координате. Показано, что полное производство энтропии в распределенной открытой системе является функционалом автоволнового решения. Из континуума автоволновых решений отобрано единственное решение, удовлетворяющее принципу минимума полного производства энтропии (наименьшего рассеяния энергии). Предложена вариационная формулировка задачи для расчета тепловых волн, которая с практической точки зрения предпочтительнее процедуры "обрезания" (обращения в нуль) скорости химической реакции.

Распространение тепловых волн в неподвижном слое катализатора является одним из примеров образования пространственно-временных диссипативных структур в активных неравновесных средах. Впервые это явление наблюдалось в [1] при подаче холодной реакционной смеси в предварительно разогретый слой катализатора. Природа возникновения упорядоченных структур в различных открытых сильно неравновесных системах [2], вариационные принципы термодинамики необратимых процессов, начиная с классической работы Онсагера [3], обсуждались во многих работах [см. например, [4–11]). В [12] впервые была построена неравновесная энтропия в условиях распространения медленных тепловых волн (МТВ) в неподвижном слое катализатора при протекании простой обратимой реакции и показано, что минимум полного производства энтропии в системе соответствует единственному физически обоснованному решению задачи.

Цель настоящей работы – установление принципа минимума полного производства энтропии (наименьшего рассеяния энергии) в системе в условиях стационарного распространения МТВ в неподвижном слое катализатора при окислении диоксида серы (с нелинейной кинетикой). Исследование сложного нелинейного явления распространения МТВ методами неравновесной термодинамики позволит глубже изучить его природу, обосновать процедуру "обрезания" (обращения в нуль) скорости химического превращения при низких температурах и в то же время дать вариационную формулировку задачи без использования этой процедуры.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Квазигомогенная модель неподвижного слоя катализатора учитывает конвективный поток реакционной смеси через слой катализатора, эффективную теплопроводность продуваемого слоя, химическое превращение веществ и реакционное тепловыделение. Процессы тепломассопереноса в зерне катализатора и на его поверхности предполагаются настолько интенсивными, что различием концентраций и температур между газом и катализатором пренебрегают. Рассматривается течение газа с пренебрежимо малым градиентом давления и предполагается, что реакционная смесь подчиняется закону идеальных газов. Запись уравнений баланса массы и энергии относительно массовых плотностей компонентов [10, 13], а не их молярных концентраций позволяет легко учесть возможное изменение скорости потока газа вследствие изменения числа молей в ходе реакции. Тогда при окислении диоксида серы

$$SO_2 + 0.5O_2 = SO_3$$

в присутствии инертного газа математическое описание имеет вид

$$(\varepsilon_g \rho_g c_g + \varepsilon_c \rho_c c_c)\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} - \rho_g u c_p \frac{\partial T}{\partial l} + \frac{q}{M_S} v(T, p_i), \quad (1)$$

$$\varepsilon_g \rho_g \frac{\partial y_i}{\partial t} = -\rho_g u \frac{\partial y_i}{\partial l} - \chi_i v(T, p_i), \quad i = 1, \ldots, 4, \quad (2)$$

$$p = \rho_g RT \sum_{i=1}^{4} \frac{y_i}{M_i}, \quad (3)$$

с условиями на границах

$$l = -L/2: \lambda \partial T/\partial l = \rho_g u c_p (T - T_0),$$
$$y_i = y_{i,0}, \quad i = 1, \ldots, 4, \quad (4)$$

$$l = +L/2: \lambda \partial T/\partial l = 0, \quad (5)$$

и начальными условиями

$$t = 0: T(0, l) = T_n, \quad y_i(0, l) = y_{i,n}, \quad i = 1, \ldots, 4.$$

Здесь c_p и c_c – теплоемкости газа и катализатора; T – температура; T_0 – температура на входе в слой катализатора; t – время; $u = \sum_i (\rho_i u_i)/\rho_g$ – среднемассовая скорость потока реагентов на полное сечение слоя катализатора; $\rho_g = \sum_i \rho_i$, ρ_i и ρ_c – плотности газа, i-того компонента и катализатора; y_S и $y_i = \rho_i/\rho_g$ – массовые доли диоксида серы и i-того компонента; l и L – продольная координата и длина слоя катализатора; q – тепловой эффект реакции в расчете на моль SO_2; M_S и M_i – молекулярные массы диоксида серы и i-того компонента; ε и ε_p – пористости слоя и зерна катализатора; p и p_i – общее и парциальное давление i-того компонента смеси; $\varepsilon_g = \varepsilon + (1 - \varepsilon_g)\varepsilon_p$ и $\varepsilon_c = 1 - \varepsilon_g$ – объемные доли газовой и твердой фазы; λ – эффективный коэффициент продольной теплопроводности слоя катализатора; v – скорость химической реакции, выраженная в единицах массы; χ_i – стехиометрический коэффициент i-того компонента ($\sum_i \chi_i = 0$).

Скорость окисления диоксида серы при условии, что он является недостающим компонентом, будем описывать уравнением Борескова–Иванова [14]:

$$v(T, x) = k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{1 - x}{1 - 0.2x} \times$$
$$\times \left[p \frac{b - 0.5ax}{1 - 0.5ax} - \left(\frac{x}{K_p(T)(1 - x)} \right)^2 \right], \quad (6)$$

где $x = (pa - p_S)/(pa - 0.5ap_S)$ – степень превращения диоксида серы; a и b – мольные доли диоксида серы и кислорода в исходной реакционной смеси; p_S – парциальное давление диоксида серы; $K_p(T) = k_e \exp(q/(RT))$; k и k_e – предэкспоненциальные множители константы скорости реакции и константы равновесия; E – энергия активации реакции; R – универсальная газовая постоянная. Следует отметить, что эмпирическое уравнение (6) является приближенным, не соответствующим современным представлениям о механизме реакции, который учитывает процесс медленной кристаллизации ванадия из расплава активного компонента [15]. Возможность применения этого уравнения для расчета стационарных режимов реакторов при атмосферном давлении подтверждается многолетней практикой его использования. Сравнение опытных данных работы реактора с периодическим реверсом подачи газа и расчетов как на основе уравнения (6), так и с кинетическим уравнением, учитывающим кристаллизацию активного компонента [15], показало, что уравнение (6) может использоваться для оценок характеристик реверс-процесса.

Сложение уравнений (2) по i от 1 до 4 приводит к уравнению неразрывности.

$$\varepsilon_g (\partial \rho_g/\partial t) = -\partial(\rho_g u)/\partial l. \quad (7)$$

Стационарное распространение МТВ является асимптотической характеристикой динамического процесса, которая имеет смысл лишь для слоя катализатора бесконечной длины при достаточно больших временах контакта. Если решение в виде бегущей волны существует, то в системе координат, движущейся со скоростью фронта ($\xi = l - V_f t$, $t = t'$), оно удовлетворяет стационарной задаче [16–19]. С учетом того, что степень превращения диоксида серы легко определяется через массовые доли $x = (y_{S,0} - y_S)/y_{S,0}$, задача принимает вид

$$d\theta/dr = (1 - \omega)\theta - (1 - \alpha\omega)Qx, \quad (8)$$

$$\frac{dx}{dr} = \frac{K(\theta)(1 - x)}{(1 - \alpha\omega)(1 - 0.2x)} \times$$
$$\times \left[p \frac{b - 0.5ax}{1 - 0.5ax} - \left(\frac{x}{K_p(\theta)(1 - x)} \right)^2 \right], \quad (9)$$

$$r \longrightarrow -\infty: \theta \longrightarrow 0, \; x \longrightarrow 0, \quad (10)$$

$$r \longrightarrow +\infty: \theta \longrightarrow \theta_i, \quad x \longrightarrow x_e(\theta_i). \quad (11)$$

Здесь $r = \xi \rho_g u c_p/\lambda$, $\theta = (T - T_0)/\beta T_0$, $\beta = RT_0/E$, $\eta = (E + q)/E$, $\gamma = \varepsilon_g + \varepsilon_c \rho_c c_c/(\rho_g c_p)$, $Q = q y_{S,0}/(M_S c_p \beta T_0)$, $\alpha = \varepsilon_g/\gamma$, $K(\theta) = k\lambda/(c_p y_{S,0}(\rho_g u)^2) \exp(-1/\beta) \exp[\theta/(1 + \beta\theta)]$, $K_p(\theta) = k_e \exp[(\eta - 1)/\beta] \exp[-(\eta - 1)\theta/(1 + \beta\theta)]$; V_f и $\omega = \gamma V_f/u$ – размерная и безразмерная скорость фронта; $x_e(\theta)$ – равновесная степень превращения, соответствующая безразмерной температуре θ; $\theta > -1/\beta$. Уравнение неразрывности (7) в подвижной системе координат имеет вид

$$d(\rho_g(u - \varepsilon_g V_f))/dr = 0,$$

откуда следует

$$\rho_g(u - \varepsilon_g V_f) = \text{const}.$$

Поэтому целесообразно считать, что ρ_g и u определены при входных условиях.

В задаче (8)–(11) скорость движения фронта и температура на плюс бесконечности неизвестны. Чтобы, согласно условию (11), при $r \longrightarrow +\infty$ тра-

ектория приходила в стационарную точку, параметры ω и θ_i должны быть связаны интегральным энергетическим балансом

$$\omega = [\theta_i - Qx_e(\theta_i)]/[\theta_i - \alpha Qx_e(\theta_i)]. \quad (12)$$

Следовательно, задача (8)–(11) содержит только один параметр ω или θ_i, т.е. может иметь однопараметрическое семейство автоволновых решений, удовлетворяющих граничным условиям.

ЛОКАЛЬНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ В МТВ

Уравнение теплового баланса (1) с учетом (7) можно представить в виде уравнения баланса энтальпии [10, 13]:

$$\frac{\partial(\varepsilon_g\rho_g h_g + \varepsilon_c\rho_c h_c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u h_g)}{\partial l} = \frac{\partial}{\partial l}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial l}\right), \quad (13)$$

где $h_g = \sum_i \rho_i h_i/\rho_g$, $h_i = h_{i,0} + c_p(T - T_0)$ – энтальпии газа и i-того компонента, отнесенные к единице массы; h_c – энтальпия катализатора; $dh_c = c_c dT$. Используя термодинамические соотношения и уравнение Гиббса [4, 5, 10, 20]

$$Tds_g = dh_g - \frac{1}{\rho_g}dp - \sum_{i=1}^{4}\mu_i dy_i$$

для удельных по массе локальных величин, принимая условие локальной квазиравновесности, можно перейти от баланса энтальпии (13) к балансу для плотности энтропии

$$\frac{\partial(\varepsilon_g\rho_g s_g + \varepsilon_c\rho_c s_c)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial l}\left(\rho_g u s_g + \lambda T\frac{\partial(1/T)}{\partial l}\right) = \frac{A v(T,x)}{TM_S} + \lambda T^2\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial l}\right)^2, \quad (14)$$

где

$$A = RT\ln\left(\frac{K_p(T)(1-x)(p(b-0.5ax))^{0.5}}{x(1-0.5ax)^{0.5}}\right),$$

A – химическое сродство реакции, s_g, s_c – энтропии газа и катализатора, отнесенные к единице массы; μ_i – химический потенциал i-того компонента. В подвижной системе координат уравнение (14) принимает вид

$$\frac{\rho_g c_p u^2}{\lambda}\frac{d}{dr}\left((1-\alpha\omega)\rho_g s_g - \frac{\omega}{\gamma}\varepsilon_c\rho_c s_c + \rho_g c_p T\frac{d(1/T)}{dr}\right) = \frac{A v(T,x)}{TM_S} + \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda}T^2\left(\frac{d(1/T)}{dr}\right)^2. \quad (15)$$

Правая часть уравнения (15) представляет собой локальное производство энтропии в системе, которое слагается из двух членов:

$$\sigma = \frac{A v(T,x)}{TM_S} + \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda}T^2\left(\frac{d(1/T)}{dr}\right)^2 = \sigma_x + \sigma_q. \quad (16)$$

Первый из них (σ_x) учитывает локальное производство энтропии, обусловленное химической реакцией, а второй (σ_q) – теплопроводностью. Согласно второму закону термодинамики и одновременно в соответствии с принципом Кюри [4, 5, 10], σ_x и σ_q должны быть положительно определенными величинами. Выражение (16) с учетом (8) в безразмерных переменных принимает вид

$$\sigma = \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda}\times \left\{\frac{R}{M_S c_p}\ln\left(\frac{K_p(\theta)(1-x)(p(b-0.5ax))^{0.5}}{x(1-0.5ax)^{0.5}}\right)\times K(\theta)\frac{1-x}{1-0.2x}\left[p\frac{b-0.5ax}{1-0.5ax} - \left(\frac{x}{K_p(\theta)(1-x)}\right)^2\right] + \left(\beta\frac{(1-\omega)\theta - (1-\alpha\omega)Qx}{(1+\beta\theta)}\right)^2\right\}. \quad (17)$$

Проведем анализ локального производства энтропии на решениях задачи (8)–(11).

Решение краевой задачи (8)–(11) для системы двух обыкновенных дифференциальных уравнений с параметром ω или θ_i соответствует на фазовой плоскости (θ, x) траектории, соединяющей две особые (стационарные) точки [16, 17]. Одна из них определяется условиями: при $r \longrightarrow -\infty$ значения $T_0 = 0$, $x = 0$, является сложной особой точкой типа узел с вырождением, матрица линеаризованной в ее окрестности системы имеет нулевое и положительное собственные числа. Вторая точка является седловой – это точка пересечения двух изоклин, одна из которых кривая термодинамического равновесия $x = x_e(\theta_i)$, другая – изоклина теплового баланса $x = (1-\omega)\theta/(1-\alpha\omega)Q$. Решением задачи в данном случае может быть только сепаратриса седла. Вообще говоря, изоклина теплового баланса отвечает условиям теплового равновесия системы, когда градиент температуры равен нулю ($d\theta/dr = 0$), следовательно, $\sigma_q = 0$. В условиях термодинамического равновесия системы ($v(T, x) = 0$, $A = 0$) $\sigma_x = 0$. Поэтому при $r \longrightarrow +\infty$ значение $\sigma \longrightarrow 0$. При $r \longrightarrow -\infty$ из условия (10) следует, что $\sigma_q \longrightarrow 0$, а $\sigma_x \longrightarrow 0$ только при $T \longrightarrow$

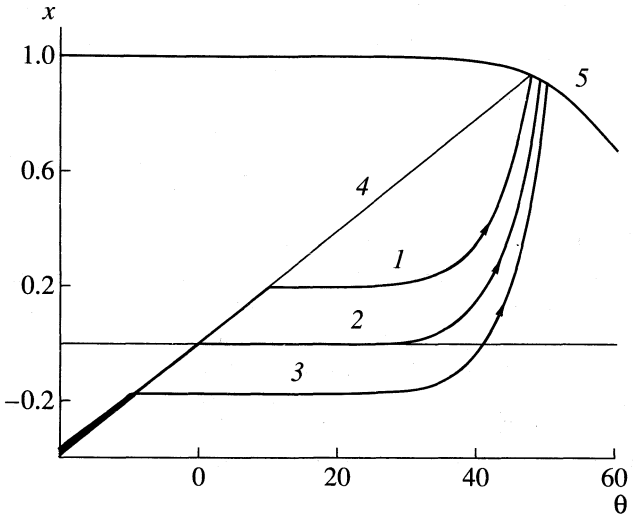


Рис. 1. Траектории системы уравнений (7), (8) на фазовой плоскости при безразмерных температурах на плюс бесконечности 47.38 (*1*), 48.84 (*2*), 49.88 (*3*): *4* – изоклина теплового баланса для траектории, представленной кривой *1*; *5* – кривая термодинамического равновесия.

$\longrightarrow$ 0 K, в чем нетрудно убедиться, найдя соответствующий предел:

$$\lim_{T\to 0}\frac{A\nu(T,x)}{TM_S} =$$

$$= \lim_{T\to 0}\frac{R}{M_S}\ln\left(k_e\exp\left(\frac{q}{RT}\right)\frac{(1-x)(p(b-0.5ax))^{0.5}}{x(1-0.5ax)^{0.5}}\right)\times$$

$$\times k\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{1-x}{1-0.2x}\times \qquad (18)$$

$$\times\left[p\frac{b-0.5ax}{1-0.5ax}-\left(\frac{x}{k_e\exp(q/RT)(1-x)}\right)^2\right] = 0.$$

Поскольку автоволновые (ограниченные) решения задачи (8)–(11) ищутся в классе гладких ограниченных функций, то σ является положительно определенной ограниченной функцией, которая при $r \longrightarrow \pm\infty$ стремится к нулю.

МИНИМУМ ПОЛНОГО ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ В МТВ

Полное производство энтропии в системе есть интеграл $P = \int_V \sigma\, dV$. Для одномерной задачи (8)–(11) P – есть интеграл от (17) по пространственно-временной координате:

$$P = \rho_g u c_p \times$$

$$\times\int_{-\infty}^{+\infty}\left\{\frac{R}{M_S c_p}\ln\left(\frac{K_p(\theta)(1-x)(p(b-0.5ax))^{0.5}}{x(1-0.5ax)^{0.5}}\right)\times\right. \qquad (19)$$

$$\times K(\theta)\frac{1-x}{1-0.2x}\left[p\frac{b-0.5ax}{1-0.5ax}-\left(\frac{x}{K_p(\theta)(1-x)}\right)^2\right]+$$

$$\left.+\left(\beta\frac{(1-\omega)\theta-(1-\alpha\omega)Qx}{(1+\beta\theta)}\right)^2\right\}dr.$$

Из положительной определенности и ограниченности σ следует, что P для ограниченных решений задачи является положительно определенной ограниченной функцией. Известно [10], что в пределах линейной теории для стационарного состояния принцип минимального производства энтропии (наименьшего рассеяния энергии) можно выразить с помощью экстремума как в локальной (σ = min), так и в интегральной форме (P = = min) или экстремального условия ($\delta P \le 0$). Задача о стационарном распространении МТВ (8)–(11) не имеет аналитических решений. Поэтому исследуем выполнение локальной и интегральной форм принципа минимального производства энтропии численно.

Для произвольно выбранного значения θ_i, определив $x_e(\theta_i)$ и ω по соотношению (12), можно численно построить входящую в равновесную точку $(\theta_i x_e(\theta_i))$ сепаратрисную траекторию, интегрируя систему уравнений (8), (9) в направлении, противоположном направлению векторного поля (в "обратном времени") [16, 17]. Расчеты выполнялись при следующих характерных значениях параметров [15]:

T_0 = 333.15 K, p = 0.1 МПа, a = 0.2, b = 0.3, c_c = = 1255.2 Дж/(кг K), c_p = 911 Дж/(кг K), u = 0.1 м/с, q = 97.3 кДж/моль, k = 9.2 × 10^6 кг/(м^3 с МПа), k_e = = 1.476 × 10^{-4} МПа$^{-0.5}$, ε = 0.41, ε_p = 0.3, λ = = 14.64 Вт/(м K), ρ_g = 1.62 кг/м^3, ρ_c = 1570 кг/м^3. Энергия активации в уравнении (6) зависит от температуры [14, 15], для простоты принято значение E = 92.05 кДж/моль.

На рис. 1 представлены траектории системы (8), (9) на фазовой плоскости (θ, x), а на рис. 2 и 3 – соответствующие профили температуры по r. Вычислительный эксперимент показал, что те траектории, которые начинаются при достаточно высоких температурах θ_i, покидают физическую область фазового пространства вдали от соответствующих изоклин теплового баланса, а затем приближаются каждая к своей изоклине в области отрицательных значений степени превращения (кривая *3* рис. 1). Такие траектории следует отбросить, поскольку концентрации веществ не могут принимать отрицательных значений. Другие траектории, которые начинаются при достаточно низких температурах θ_i, выходят на соот-

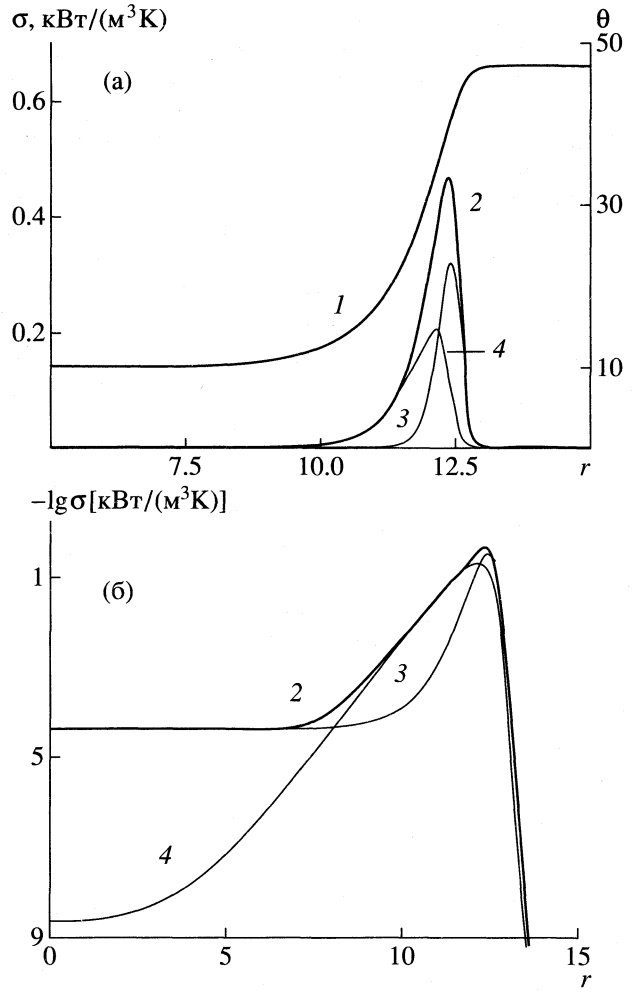


Рис. 2. Профили безразмерной температуры (*1*) и функции распределения локального производства энтропии (*2*) по *r* (а) при безразмерной температуре на плюс бесконечности 47.38 (соответствует кривой *1* на рис. 1): *3* – вклад химической реакции; 4 – вклад теплопроводности; б – то же, но в логарифмическом масштабе.

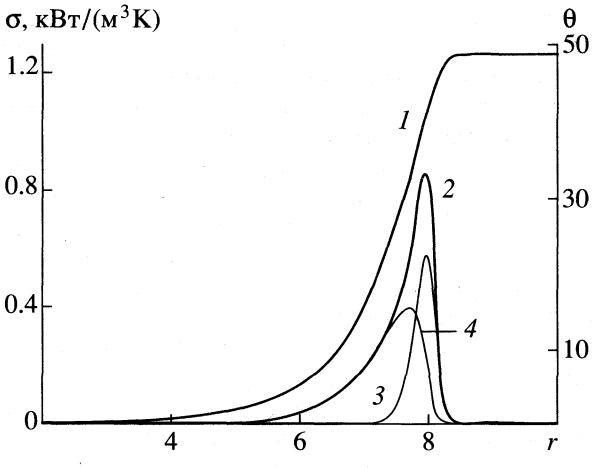


Рис. 3. Профили безразмерной температуры (*1*) и функции распределения локального производства энтропии (*2*) по *r* при безразмерной температуре на плюс бесконечности 48.84 (соответствует кривой *2* на рис. 1): *3* – вклад химической реакции; *4* – вклад теплопроводности.

ветствующие изоклины при $\theta > 0$ и $x > 0$, далее расположены в их окрестности и за конечное (хотя достаточно большое) "время" r_0 достигают окрестности точки (0, 0). Для кривой *1* с изоклиной теплового баланса *4* (рис. 1) "время" $r_0 \approx 1.3 \times 10^6$. Если $T_0 \neq 0$ K ($v(T, x) \neq 0$), то точка при $r \longrightarrow -\infty$ не является стационарной, траектории выходят вблизи точки (0, 0) в область $x < 0$, достигают вырожденной стационарной точки при $\theta = -1/\beta(0\ \text{K})$, и, строго говоря, поставленная задача не имеет решения.

С другой стороны, при низких температурах скорость химической реакции пренебрежимо мала, поэтому траектории приближаются к изоклинам горизонтально и плотно прижимаются к ним. Отклонение безразмерной температуры от нуля для этих траекторий при $x = 0$ составляет малую величину ($\varepsilon_\theta \approx 10^{-6}$). Следует отметить, что сепаратрисные траектории не могут пересекать изоклины. Существует единственная траектория, которая приближается к изоклине теплового баланса при $x = 0$ (кривая *2*, рис. 1). Поэтому допустимо искусственно обратить в нуль скорость реакции при $\theta < \varepsilon_\theta$. Тогда условия на входе при $r \longrightarrow -\infty$ будут соответствовать состоянию равновесия (особой точке) системы (8), (9), и задача (8)–(11) будет иметь решения. Но этого еще недостаточно для выбора единственного физического обоснованного решения задачи. Чтобы отыскать траекторию, которая приближается к изоклине теплового баланса при $x = 0$, следует обращать в нуль ("обрезать") скорость реакции при более высоких температурах, чем входная, и показать, что искомое решение задачи не зависит от этой температуры в широкой области ее значений. Данная процедура является общепринятой в теории горения [21].

Для всех траекторий по уравнениям (17) и (18) рассчитывались функции распределения σ по *r* и полное производство энтропии в системе *P*. Как видно из рис. 2 и 3, функции распределения σ, σ_q и σ_x по *r* имеют ярко выраженные максимумы. При уменьшении θ_i значения всех этих функций уменьшается в каждой точке *r* вместе со своими максимальными значениями. Анализ функции распределения σ_x по *r* также показывает, что основное превращение диоксида серы протекает при высоких температурах вблизи равновесия. В этой области параметров уравнение (6) применимо.

Вычислительный эксперимент показал, что величина *P*, вычисленная на интервале (r_0, $r \longrightarrow +\infty$),

или на интервале ($r \longrightarrow -\infty$, $r \longrightarrow +\infty$) с условием $v(\theta, x) = 0$ при $\theta < \varepsilon_\theta$, $x = 0$, является функционалом автоволнового решения. Минимум функционала соответствует единственной траектории, которая приближается к изоклине теплового баланса при $x = 0$ (кривая 2, рис. 1), т.е. достигает границы физической области фазового пространства. Если в исходной реакционной смеси присутствуют продукты реакции, то минимум функционала соответствует траектории, которая приближается к изоклине теплового баланса при входных концентрациях реагентов и не достигает границы физической области фазового пространства [12]. Результаты расчетов показывают примерно линейную зависимость P от θ_i вблизи точки минимума (рис. 4). Отметим, что при численном поиске минимума P температура варьировалась с точностью 10^{-4} K. В то же время анализ функций распределения σ по r показывает (рис. 2, 3), что локальная форма принципа (σ = min) не выполняется. Из этого следует, что в открытой системе на ограниченном интервале происходит точная компенсация термодинамических потоков при их локальной неустойчивости, и малейшие флуктуации параметров не изменяют качественного поведения системы – автоволновые решения является структурно устойчивыми. Это принципиально отличает автоволновые процессы от обычных стационарных процессов [10]. Экспериментальный характер зависимости функционала P от θ_i обусловлен различием интегральных вкладов от σ_q и σ_x. При понижении температуры резко уменьшается тепловыделение за счет химической реакции, уменьшается градиент температуры по r, причем настолько, что максимальное и текущее значение σ_q могут различаться в 10^7 раз (рис. 2б). Существенно отметить, что значение σ_x вблизи изоклины теплового баланса в ~10^4 раз выше, чем σ_q (рис. 2б). Поэтому для траекторий, выходящих на соответствующие изоклины при $\theta > 0$ и $x > 0$ интегральный вклад от σ_x возрастает, причем тем больше, чем больше участок движения вдоль изоклины, что приводит к увеличению функционала P.

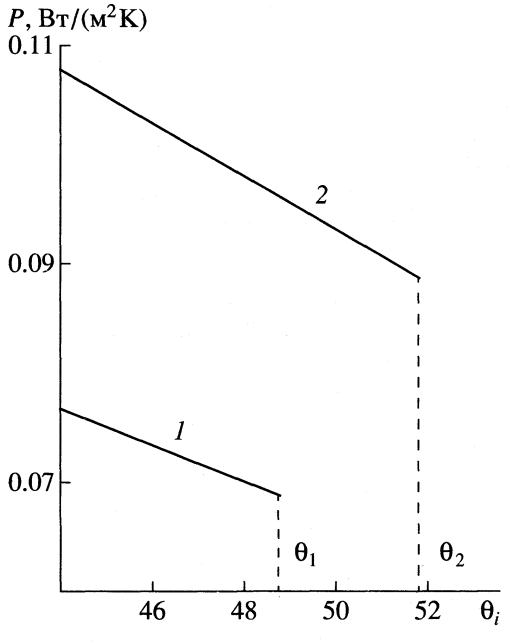


Рис. 4. Зависимость полного производства энтропии P в системе от температуры на плюс бесконечности при скорости газа u = 0.1 (*1*) и 0.14 м/с (2): θ_1 = 48.84, θ_2 = 51.76.

Таким образом, полученные результаты позволяют сформулировать следующую вариационную задачу для расчета МТВ:

$$d\theta/dr = (1-\omega)\theta - (1-\alpha\omega)Qx,$$

$$\frac{dx}{dr} = \frac{K(\theta)(1-x)}{(1-\alpha\omega)(1-0.2x)} \times$$

$$\times\left[p\frac{b-0.5ax}{1-0.5ax} - \left(\frac{x}{K_p(\theta)(1-x)}\right)^2\right],$$

$$P = \rho_g u c_p \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty}\left\{\frac{R}{M_S c_p}\ln\left(\frac{K_p(\theta)(1-x)(p(b-0.5ax))^{0.5}}{x(1-0.5ax)^{0.5}}\right)\times\right.$$

$$\times K(\theta)\frac{1-x}{1-0.2x}\left[p\frac{b-0.5ax}{1-0.5ax} - \left(\frac{x}{K_p(\theta)(1-x)}\right)^2\right] +$$

$$\left. + \left(\beta\frac{(1-\omega)\theta - (1-\alpha\omega)Qx}{(1+\beta\theta)}\right)^2\right\} dr \longrightarrow \min,$$

$$r \longrightarrow -\infty: \theta \longrightarrow 0, x \longrightarrow 0; r \longrightarrow +\infty: \theta \longrightarrow \theta_i,$$
$$x \longrightarrow x_e(\theta_i),$$

решение которой существует с дополнительными легко программируемыми условиями: обращение в нуль константы скорости реакции в малой окрестности значений входной температуры $K(\theta) = 0$ при $\theta < \varepsilon_\theta$ и отбрасывание решений, покидающих физическую область фазового пространства ($x < 0$ при $\theta \geqslant \varepsilon_\theta$).

Скорость распространения МТВ является одной из важнейших ее характеристик. Интересно отметить, что при увеличении скорости фильтрации газа может происходить изменение направления распространения МТВ [16, 17]. На рис. 3 представлена МТВ, которая очень медленно движется навстречу потоку газа ($\omega = -0.0964$, $V_f = -1.75 \times 10^{-5}$ м/с). Степень превращения диоксида серы за фронтом МТВ равна $x = 0.914$. При линейной скорости газа $u = 0.14$ м/с (рис. 4) МТВ распространяется в направлении фильтрации газа ($\omega = 0.0177$, $V_f = 0.45 \times 10^{-5}$ м/с), максимальная температура и полное производство энтропии в системе увеличиваются, а степень превращения падает

$x = 0.868$, причем существует единственное решение задачи с $\omega = 0$ – "стоячая" МТВ.

Таким образом, в приближении квазигомогенной модели неподвижного слоя катализатора при окислении диоксида серы рассмотрено термодинамическое описание и построена неравновесная энтропия распределенной открытой системы. Математическая модель тепловых волн имеет континуум автоволновых решений, удовлетворяющих граничным условиям задачи. Локальное производство энтропии в системе являются положительно определенной ограниченной функцией, а полное производство энтропии – функционалом автоволнового решения математической модели. Минимум функционала соответствует единственному физически обоснованному решению задачи. Тепловая и кинетическая нелинейность реакции окисления диоксида серы не накладывают ограничений на принцип минимума полного производства энтропии (наименьшего рассеяния энергии). Распространение интегральных вариационных принципов на автоволновые решения можно рассматривать как обоснование процедуры "обрезания" скорости реакции. Экстремальные свойства функционала позволяют дать вариационную формулировку задачи без использования этой процедуры, что предпочтительнее с практической точки зрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. С. 502.
2. *Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г.* Автоволновые процессы / Под. ред. Д.С. Чернавского. М.: Наука, 1987. С. 240.
3. *Onsager L.* // Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 405; V. 38. P. 2265.
4. *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. С. 456.
5. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. С. 280.
6. *Выродов И.П.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 225.
7. *Выродов И.П.* // Там же. 1988. Т. 62. № 4. С. 865.
8. *Бахарева И.Ф.* // Там же. 1968. Т. 42. № 10. С. 2394.
9. *Бахарева И.Ф.* // Инж.-физ. журн. 1971. Т. 20. № 6. С. 1105.
10. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974. С. 304.
11. *Окунев А.Г., Пармон В.Н.* // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 4. С. 544.
12. *Герасев А.П.* // Докл. РАН. 1998. Т. 359. № 4. С. 495.
13. *Нигматулин Р.И.* Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
14. Справочник сернокислотчика. М.: Химия, 1971. С. 744.
15. *Малоземов Ю.В., Бунимович Г.А., Матрос Ю.Ш. и др.* // Теорет. основы хим. технологии. 1994. Т. 28. № 1. С. 34.
16. *Герасев А.П., Чумакова Н.А.* // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 5. С. 52.
17. *Gerasev A.P., Chumakova N.A.* // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 1997. V. 33. № 5. P. 556.
18. *Герасев А.П., Чумакова Н.А., Матрос Ю.Ш., Киселев О.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 1993. Т. 27. № 2. С. 165.
19. *Gerasev A.P., Chumakova N.A., Matros Yu.Sh.* // Chem. Eng. Science. 1997. V. 52. № 5. P. 693.
20. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. С. 509.
21. *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. С. 478.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1210–1219

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.182:532.783

СТРУКТУРА ЛЕЦИТИНОВЫХ ОРГАНОГЕЛЕЙ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С ФУРЬЕ-ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ

© 2000 г. Е. В. Шумилина, Ю. Л. Хромова, Ю. А. Щипунов

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

Поступила в редакцию 01.04.99 г.

С помощью ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием изучены взаимодействия воды с полярной областью лецитина, сопровождающие трансформацию сферических обратных мицелл в полимероподобные и формирование органогеля при последовательном добавлении полярного растворителя в неводный раствор. Установлено, что вся добавленная вода, концентрация которой (n) варьировалась от 0 до 5 молекул на молекулу лецитина, находится в связанном состоянии; основным местом ее локализации является область фосфатных групп, присоединение к которым происходит за счет водородных связей. Показано, что на начальной стадии, отвечающей росту линейных мицелл, спектральные параметры изменяются практически линейно с n (при $n > 2$ наблюдается насыщение фосфатной группы по водородным связям). Предположено, что появление избыточных количеств воды обусловливает создание дополнительных точек роста мицелл, вызывая разветвление мицеллярных агрегатов и изменение механизма их роста; кроме того, часть избыточного количества воды (при $n > 3$) начинает переходить к карбонильным группам жирнокислотных остатков, связываясь с ними водородными связями. Получены предварительные данные, указывающие на изменение конформации фосфорилхолинового остатка лецитина в ходе трансформации полимероподобных мицелл. По результатам проведенного исследования предложена уточненная молекулярная модель полимероподобных мицеллярных агрегатов и их изменений на всех стадиях формирования органогеля.

Для лецитина – природного фосфолипида – характерны лиотропный мезоморфизм и различные полиморфные превращения при варьировании содержания воды в системах [1–3]. Недавно было установлено, что вода определяет также структурную перестройку обратных мицелл и способствует формированию надмолекулярных структур в разбавленных неводных растворах [4, 5]. Исследование феноменологии явления с привлечением различных физико-химических методов, показало, что следовые количества воды вызывают резкий одномерный рост исходных сферических мицелл, приводящий к их трансформации в гибкие цилиндрические, длина которых может достигать нескольких микрон, тогда как диаметр составляет 2.0–2.5 нм [6–9]. К аналогичной трансформации мицеллярных агрегатов приводят также добавки глицерина, этиленгликоля и формамида в неводный раствор лецитина [10, 11]. Переплетение длинных цилиндрических мицелл в объеме создает трехмерную сетку (надмолекулярную структуру), которая обусловливает наличие вязкоупругих свойств, обычно присущих полуразбавленным или концентрированным растворам полимеров [12–14]. Отдельная мицелла выступает в роли полимерной молекулы, что послужило основанием назвать ее "полимероподобной".

Лецитин в органических растворителях формирует сферические обратные мицеллы. Например, в алканах они состоят из 5 молекул [3], которые ориентированы углеводородными цепями (структурная формула на рис. 1) в сторону органической фазы, полярные группы располагаются в центральной части, образуя ядро мицеллярных агрегатов. При добавлении воды происходит их одномерный рост. Вместо сферических агрегатов в растворе обнаруживаются цилиндрические, радиус сечения которых (20–25 Å) остается без изменений, а длина может достигать нескольких микрон [6–9]. Верхний предел их существования в алканах ограничен 3.0–3.5 молекулами воды, приходящимися на молекулу лецитина [10, 11]. В формировании полимероподобных мицелл имеются, как минимум, две стадии [14]. Одномерный рост, приводящий к образованию линейных агрегатов, наблюдается при $n \leq 2.5$. В диапазоне $2.5 < n < 3.5$ существуют разветвленные мицеллы. При больших n наблюдается разделение гомогенного органогеля на невязкий раствор и компактную гелевую фазу. Недавние исследования показали [14], что фазовое разделение может быть вызвано локальной ориентацией цилиндрических мицелл.

С применением ИК- и ЯМР-спектроскопии показано, что трансформация сферических мицелл

лецитина в цилиндрические под действием воды и упомянутых выше полярных веществ сопряжена с образованием водородных связей [10, 11, 15]. Они формируются между фосфатными группами лецитина и молекулами гелеобразующих добавок. В предложенной молекулярной модели последние выступают в роли связующих мостиков между соседними молекулами лецитина, стабилизируя надмолекулярную мицеллярную структуру [10, 16, 17]. Тем не менее, детальная картина взаимодействий и структурные особенности полимероподобных мицелл на молекулярном уровне еще далеки от полного понимания и требуют дальнейшего подробного изучения.

В настоящей работе для выявления детальной картины изменений, происходящих в мицеллах в ходе формирования органогеля при постепенном увеличении содержания воды, применяется ИК-спектроскопия с фурье-преобразованием (FTIR). Спектроскопия FTIR в последнее время неоднократно с успехом привлекалась для изучения водородных связей [18–24], гидратации–дегидратации фосфолипидов [18, 19, 24–29] и конформационных перестроек их молекул при фазовых переходах [22, 23, 27, 28, 30–34]. Спектральные исследования были проведены также с лецитиновыми органогелями [35–37]. Отмечены изменения в ИК-спектрах, сопутствующие формированию полимероподобных мицелл, но их подробный анализ не был сделан.

В наших предыдущих исследованиях было показано, что имеется достаточно хорошая корреляция между изменением реологических параметров органогелей и их спектральных характеристик [10, 11]. На основании полученных данных была предложена молекулярная модель самоорганизации лецитина в полимероподобные мицеллы в неполярных средах [10, 16, 17]. Настоящая работа продолжает эти исследования. Мы уточнили места связывания воды с лецитином и получили предварительные данные, указывающие на возможные конформационные изменения в полярной области молекул в ходе трансформации обратных мицелл. Результатом проведенного исследования явилась дополненная молекулярная модель полимероподобных мицелл и их изменений на различных стадиях формирования органогеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лецитин Epikuron 200 получен от "Lukas Meyer", AG (Гамбург, Германия), *н*-декан имел квалификацию "ч". Дистиллированная вода приготовлена в дистилляторе Д-4.

Органогели готовили растворением навесок лецитина (концентрация 50 мг/мл) и воды (0.5–5.0 молекул на молекулу лецитина) в *н*-декане, перемешивая магнитной мешалкой в течение 3–5 ч. Растворы оставляли без перемешивания на 2 сут при комнатной температуре для установления равновесия. Содержание воды в смесях характеризовали параметром n, который равен числу молекул или молей H_2O, приходящихся соответственно на молекулу или моль лецитина.

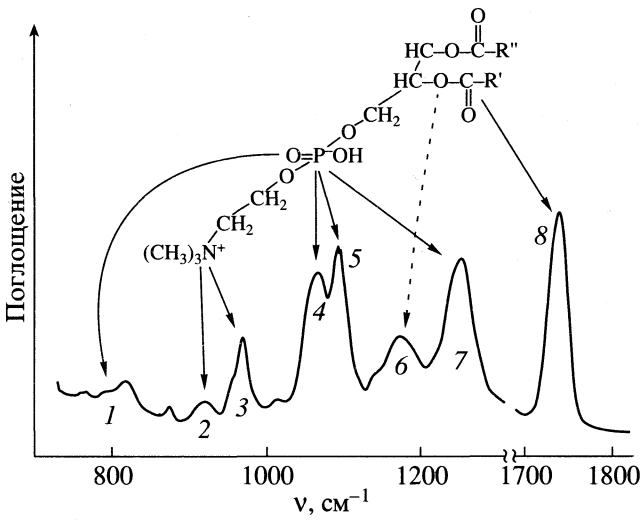


Рис. 1. Две области ИК-спектра неводного раствора лецитина (50 мг/мл), приготовленного без добавления воды. Сверху показана структурная формула лецитина. Стрелки указывают на полосы поглощения колебаний соответствующих функциональных групп фосфолипида: *1* – ν(P–O), *2* – $\nu_s(N(CH_3)_3)$, *3* – ν_s(C–H) и ν_{as}(C–H), *4* – ν(R'OPOR"), *5* – $\nu_s(PO_2)$, *6* – ν(C–O), *7* – $\nu_{as}(PO_2)$, *8* – ν(C=O).

ИК-спектры лецитиновых органогелей регистрировали ИК-спектрометром с фурье-преобразованием Nicolet Protégé 460 (США). Измерения проводили в диапазоне 650–4000 $см^{-1}$ с разрешением 1 $см^{-1}$ в кювете толщиной 0.25 мм с окнами из NaCl при комнатной температуре. Каждый спектр получали по результатам съемки 100 интерферограмм, которые объединяли и пересчитывали с помощью фурье-преобразования в результирующий спектр с разрешением 1 $см^{-1}$ и интервалом измерения частоты 0.25 $см^{-1}$. Фактор вычитания определяли по полосе поглощения *н*-декана с частотой 894 $см^{-1}$. Для обработки спектров использовали программное обеспечение OMNIC к ИК-спектрометру и программу Micro-Cal Origin (версия 5.0).

Анализ спектров проводили по отдельным полосам поглощения характеристических колебаний фрагментов молекулы лецитина. Отнесение полос, сделанное по данным [38, 39], указано на рис. 1 на примере ИК-спектра раствора лецитина, не содержащего добавок воды. На рис. 1 показаны только спектральные регионы, которые анализируются в данной работе. Фрагменты молекулы видны на приведенной структурной формуле.

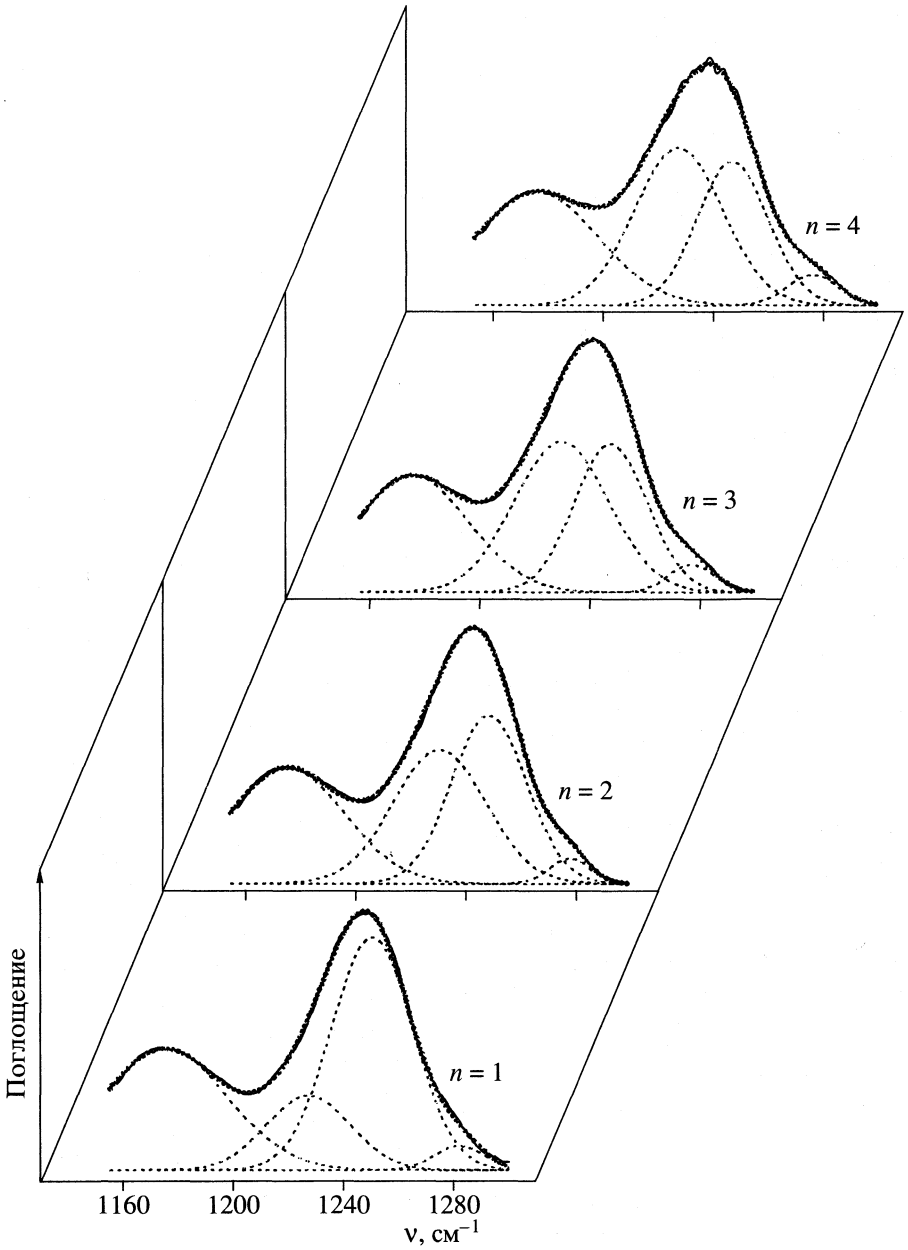


Рис. 2. Полоса поглощения асимметричных колебаний фосфатной группы лецитина $\nu_{as}(PO_2)$ в ИК-спектрах органогелей с различным содержанием воды (n). Измеренные кривые представлены сплошными линиями. Субкомпоненты, полученные при разложении, даны в виде штрихпунктирных кривых, а интегральная полоса, обычно совпадающая на большей части с экспериментальной кривой, – в виде пунктира.

Полосы поглощения колебаний С–Н-связей углеводородных цепей жирнокислотных остатков лецитина не рассматривались.

Последующее разложение полос поглощения характеристических колебаний на субкомпоненты проводили по функциям Гаусса подгонкой контура рассчитанной интегральной полосы под полученный из эксперимента, который предварительно подвергали сглаживанию с помощью 11-точечного алгоритма Савицки–Галея, входящего в программное обеспечение OMNIC. Примеры разложения полосы поглощения асимметричных колебаний фосфатной группы $\nu_{as}(PO_2)$ в спектрах органогеля с различным содержанием воды представлены на рис. 2. Результатом являлись значения частот максимумов субкомпонент, их интенсивности, площади и ширина.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Анализ колебаний фрагментов молекул лецитина удобно рассмотреть по спектральным регионам, указанным на рис. 1, в которых проявля-

ются характеристические колебания отдельных функциональных групп: гидроксильных, ацильных, фосфатной и холиновой.

Область поглощения колебаний ОН-групп. ИК-спектр раствора природного соевого лецитина в *н*-декане, приготовленного без добавления воды, содержит широкую полосу поглощения в области 3000–3700 $см^{-1}$ с максимумом при 3372 $см^{-1}$, отвечающую колебаниям ν(ОН) фосфатной группы и воды. Это находится в согласии с данными работы [40], в которой полоса колебаний ν(ОН) в спектре моногидрата синтетического лецитина (дипальмитоилфосфатидилхолина) найдена при 3373 $см^{-1}$. Совпадение объясняется присутствием в образце исходного соевого лецитина ~1 молекулы воды в расчете на молекулу фосфолипида [41]. Отметим, что полоса ν(ОН) в ИК-спектре воды располагается при ~3420–3430 $см^{-1}$ [42–44], однако, ее положение зависит от силы водородных связей между молекулами [42]. Если добавленные вещества формируют с H_2O более сильные Н-связи, чем молекулы воды между собой, то полоса колебаний ν(ОН) сдвигается в низкочастотную область. Например, сходный с наблюдаемым нами сдвиг ν(ОН) для H_2O в обратных сферических мицеллах приводится в [45].

Сдвиг полосы ν(ОН) в низкочастотную область по отношению к 3420–3430 $см^{-1}$ указывает на отсутствие свободной воды (тождественной жидкой воде) в органогелях лецитина. Это находится в согласии с общепринятыми взглядами на его гидратацию. Достаточно многочисленные исследования абсорбции паров показали отсутствие свободной H_2O в образцах лецитина, как минимум, до $n = 12$ [1, 3, 46, 47]. Эффект вызван связыванием воды полярной областью фосфолипида. На начальных стадиях абсорбции вода локализуется в области фосфатных групп, с которыми образует сильные водородные связи [48–50]. Аналогичная картина имеет место, как будет показано ниже, в органогелях. Это объясняет причину нахождения полосы колебаний ν(ОН) в нашем случае при 3372 $см^{-1}$.

Последовательное добавление воды в неводный раствор лецитина, переходящего в гелеобразное состояние, приводит к смещению рассматриваемой полосы ν(ОН) в высокочастотную область спектра. Результаты представлены на рис. 3 в виде зависимости частоты полосы колебаний ν(ОН) от *n*. Видно, что ν(ОН) смещается от 3372 до 3400 $см^{-1}$. Сходное поведение наблюдали также в работе [51], в которой исследовались мицеллярные растворы лецитина в дейтерированном хлороформе. При последовательных добавках воды (до $n = 4$) происходил сдвиг ν(ОН) от 3420 до 3440 $см^{-1}$, т.е. $\Delta\nu = 20$ $см^{-1}$. В нашем случае $\Delta\nu = 23$ $см^{-1}$ (рис. 3). Необходимо обратить внимание

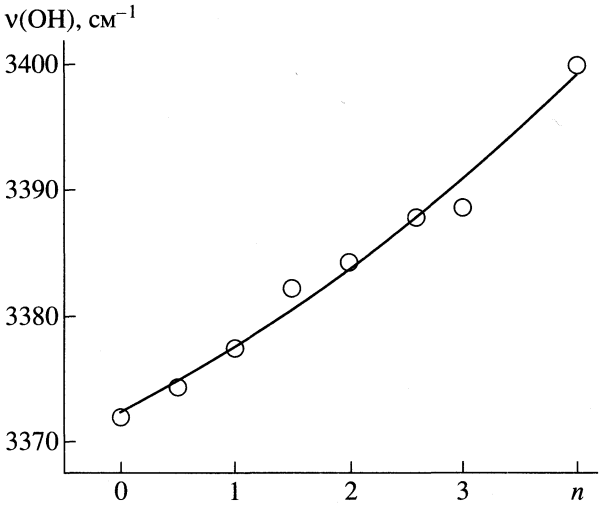


Рис. 3. Зависимость частоты максимума полосы колебаний ν(ОН) от *n* в органогеле, содержащем 50 мг/мл лецитина.

на то, что в наших экспериментах даже при наибольшей концентрации воды ($n = 4$) полоса смещается только до 3400 $см^{-1}$, т.е. только приближается к значению частоты ν(ОН) для чистой воды. Отсюда следует, что заметные количества свободной воды в органогеле отсутствуют.

Область колебаний ацильных групп лецитина. Колебания С=О-групп двух жирнокислотных остатков в молекуле лецитина проявляются в ИК-спектрах в виде одной несимметричной полосы в интервале 1700–1760 $см^{-1}$ (рис. 1). При увеличении *n* от 0 до 5 максимум ν(С=О), как видно на рис. 4а (кривая *2*), смещается в низкочастотную область от 1740 до 1736 $см^{-1}$ ($\Delta\nu = 4$ $см^{-1}$). В то же время полуширина полосы колебаний (ширина на полувысоте) $\nu_{1/2}$(С=О) увеличивается (кривая *1*, рис. 4а), а ее интенсивность (данные не приводятся) уменьшается. Полученные данные удовлетворительно согласуются с литературными. Так, сдвиг полосы ν(С=О) в работе [35] при варьировании количества воды в органогелях лецитина в *н*-октане и *н*-додекане составил ~2 $см^{-1}$, а в циклогексане – 7 $см^{-1}$. В последнем случае изменения наблюдались только при $n \geq 8$, когда произошел переход в гелеобразное состояние. В работе [37] смещение полосы в низкочастотную область, а также увеличение ее полуширины и уменьшение интенсивности, как и в наших системах, происходили во всем изученном диапазоне значений *n* ($0 \leq n \leq 25$), а не только при гелеобразовании. Кроме того, изменения по величине сравнимы с показанными на рис. 4а.

Анализ, проведенный в [52], показал, что полоса поглощения ν(С=О) лецитина является суммой близко расположенных нескольких субкомпонент. Их число может достигать трех. Полоса с

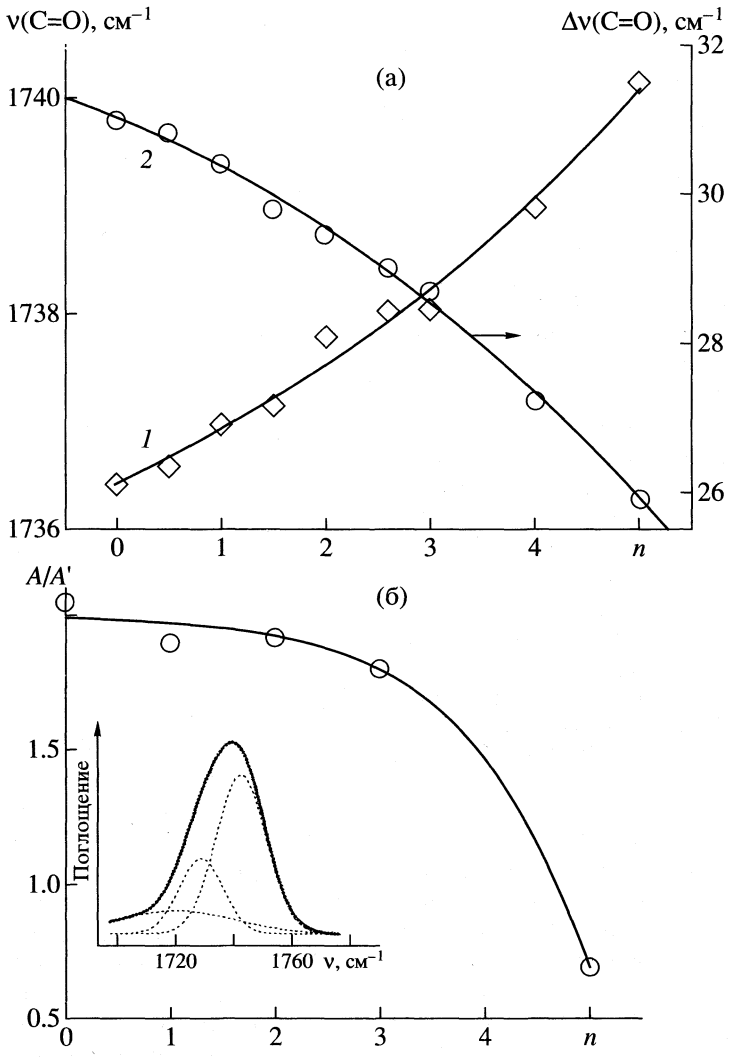


Рис. 4. Зависимости от n частоты максимума (*1*) и полуширина (*2*) полосы поглощения колебаний CO-групп лецитина (а) и отношения площадей субкомпонент ν(C=O), отвечающих свободными (*A*) и H-связанным (*A'*) CO-группам (б). На вставке показана полоса CO-группы в ИК-спектре органогеля, содержащего 50 мг/мл лецитина и 2.6 молекул воды в расчете на молекулу фосфолипида (обозначения см. рис. 2).

максимумом при 1740–1742 $см^{-1}$ характеризует колебания свободной C=O-группы, т.е. не участвующей в образовании водородных связей. Две полосы при 1725–1728 и 1704–1714 $см^{-1}$ относятся к C=O-группам соответственно с одной и двумя H-связями [19, 52]. Их число и характеристики (частота, интенсивность, ширина) позволяют составить представление о взаимодействиях C=O-групп с водой.

Разложение полосы ν(C=O) в ИК-спектрах лецитиновых органогелей выявило наличие трех субкомпонент, которые находятся вблизи 1742, 1728 и 1723 $см^{-1}$ (вставка на рис. 4б). Относительные вклады каждой из них в интегральную полосу немного изменяются в результате возрастания интенсивности полос при 1728 и 1723 $см^{-1}$, вызываемого увеличением содержания воды в системе. Результаты представлены на рис. 4б в виде зависимости от n отношения площадей субкомпонент полосы ν(C=O), отвечающих свободной и связанной одной H-связью C=O-группам. Как можно видеть, это отношение остается практически на одном уровне до $n = 3$ (рис. 4б). Данный факт позволяет сделать вывод о том, что добавление H_2O не сопровождается взаимодействиями с C=O-группами. Заметное уменьшение отношения площадей субкомпонент наблюдается при $n > 3$ (рис. 4б). Оно вызвано ростом площади составляющей полосы ν(C=O), характеризующей связывание C=O-групп с H_2O через водородные связи. Интересно также отметить, что при $n > 3$ происходят существенные перестройки полимероподобных мицелл лецитина и изменения реологических характеристик органогеля [10, 12, 14]. Природа отмеченной взаимосвязи на данном эта-

пе исследований не совсем ясна и требует дальнейшего изучения.

Область колебаний фосфатной группы. Асимметричные колебания безводной фосфатной группы фосфолипидов, растворенных в органических растворителях, проявляются в ИК-спектрах при 1240–1260 $см^{-1}$, гидратированной группы – при 1127–1235 $см^{-1}$ [35], тогда как в случае дисперсий фосфолипидов в воде – при 1220–1222 $см^{-1}$ [51, 53]. Наши спектры показали, что полоса $\nu_{as}(PO_2)$ лецитина в *н*-декане находится, как видно из рис. 1, при 1252 $см^{-1}$. При добавлении воды она смещается в низкочастотную область (кривая *1*, рис. 5а), и при $n = 5$ располагается при 1233 $см^{-1}$. Смещение $\Delta\nu$ составляет 19 $см^{-1}$. Отметим удовлетворительное совпадение крайних значений частот полос для органогеля с указанными выше литературными значениями для безводных (1240–1260 $см^{-1}$) и гидратированных (1127–1235 $см^{-1}$) фосфолипидов в органических растворителях. Смещению полосы $\nu_{as}(PO_2)$ при добавлении воды сопутствует ее уширение. Кривая *2* на рис. 5а показывает, как изменяется ее полуширина при варьировании *n*.

Аналогичный батохромный сдвиг полосы $\nu_{as}(PO_2)$ с увеличением количества добавленной воды ранее наблюдали в спектрах органогелей и неводных растворов лецитина [10, 11, 25, 35, 37, 51]. Величина сдвига $\nu_{as}(PO_2)$ по данным разных авторов варьирует от 10 $см^{-1}$ в [37] до 30 $см^{-1}$ в [35]. Он объясняется всеми исследователями формированием водородных связей между молекулами воды и фосфатными группами лецитина. Из рис. 5а видно, что смещение полосы $\nu_{as}(PO_2)$ и увеличение ее полуширины происходят практически линейно на начальном участке до $n \approx 2$, а затем с ростом *n* наклон кривых постепенно уменьшается. Такой характер зависимости свидетельствует о насыщении мест связывания H_2O с фосфатной группой. Однако при $n > 4$ наблюдается значительный сдвиг полосы $\nu_{as}(PO_2)$. В настоящее время его причина не ясна. Возможно, эффект каким-то образом связан с расслоением органогеля на две фазы (см. выше).

Полоса поглощения $\nu_{as}(PO_2)$ для лецитина в органогелях раскладывается на две субкомпоненты (рис. 2). Одна из них при 1248–1249 $см^{-1}$ относится к колебаниям безводной фосфатной группы, другая – при 1228–1229 $см^{-1}$ – к колебаниям фосфатной группы, связанной водородными связями с водой [54]. Максимумы обеих субкомпонент, как видно из рис. 2, остаются практически на одном месте при добавлении воды, но изменяются их интенсивности. При этом интенсивность первой уменьшается, а второй – возрастает. Отношение площадей субкомпонент дано на рис. 5б в зависимости от числа *n* молекул воды, приходящихся на молекулу лецитина в органогеле. Представленный график однозначно свидетельствует

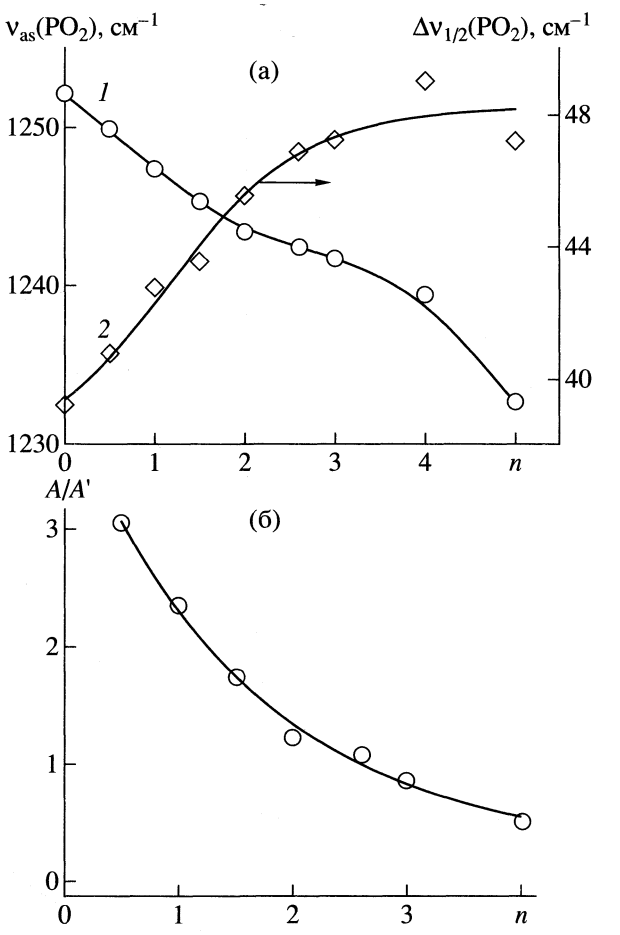


Рис. 5. Зависимости от *n* частоты максимума (*1*) и полуширины (*2*) полосы поглощения асимметричных колебаний фосфатной группы лецитина $\nu_{as}(PO_2)$ (а) и отношения площадей субкомпонент $\nu_{as}(PO_2)$, отвечающих свободным (*A*) и Н-связанным (*A'*) фосфатным группам (б).

о связывании H_2O с фосфатной группой посредством водородных связей. Как и в случае суммарной полосы $\nu_{as}(PO_2)$ (кривая *1* рис. 5а) наклон кривой постепенно уменьшается с ростом количества воды, что свидетельствует о заполнении мест связывания.

В ИК-спектре также находится полоса симметричных колебаний фосфатной группы $\nu_s(PO_2)$ (рис. 1). Она в меньшей степени чувствительна к молярному соотношению воды и лецитина в органогеле, чем $\nu_{as}(PO_2)$. Ее положение при увеличении *n* от 0 до 5 смещается от 1093 до 1089 $см^{-1}$ ($\Delta\nu = 4$ $см^{-1}$). Сдвиг прямо пропорционален количеству добавленной воды (данные не приводятся). Еще меньше зависит от *n* полоса поглощения колебаний фрагмента R'–O–P–O–R" (рис. 1). Ее смещение составляет 2 $см^{-1}$. Сдвиг происходит в высокочастотную область от 1067 до 1069 $см^{-1}$. При этом интенсивности как $\nu_s(PO_2)$, так и ν(R'OPOR") практически не меняются.

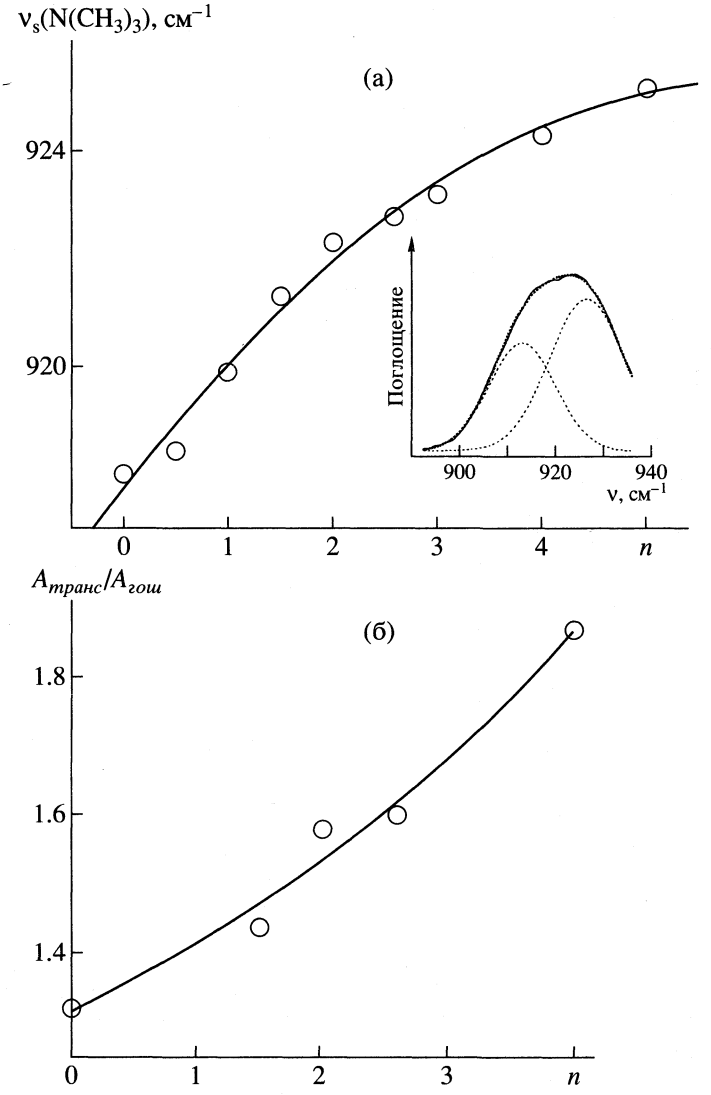


Рис. 6. Зависимости от *n* частоты максимума полосы поглощения $\nu_s(N(CH_3)_3)$ (а) и отношения площадей субкомпонент $\nu_s(N(CH_3)_3)$, отвечающих колебаниям *транс-* и *гош*-конформеров фосфорилхолиновой группы (б). На вставке показана полоса $\nu_s(N(CH_3)_3)$ в ИК-спектре органогеля, содержащего 50 мг/мл лецитина и 2.6 молекул воды в расчете на молекулу фосфолипида (обозначения см. рис. 2).

Область колебаний холиновой группы. Полосы поглощения колебаний холинового остатка в молекуле лецитина проявляются в диапазоне 860–980 см$^{-1}$ [39]. Согласно расчетам *гош*-конформации цепочки связей O–C–C–N в холиновом остатке соответствуют две полосы при ~870 и 900 см$^{-1}$, а *транс*-конформации – полоса при ~920 см$^{-1}$. Поскольку в ИК-спектре безводных пленок лецитина имелись две полосы $\nu_s(N(CH_3)_3)$ при 866 и 895 см$^{-1}$, а при добавлении воды появлялась полоса при 924 см$^{-1}$, в [39] предположили, что при гидратации лецитина происходит переход от преимущественной *гош*-конформации холинового остатка к *транс*-конформации. Аналогичных взглядов придерживаются авторы [25].

Наибольший интерес в ИК-спектрах органогелей, по нашему мнению, представляет полоса $\nu_s(N(CH_3)_3)$ при 920 см$^{-1}$ (рис. 1). Она смещается в высокочастотную область от 918 до 926 см$^{-1}$ при увеличении *n* от 0 до 5 (рис. 6а). Оптимальный вариант разложения полосы $\nu_s(N(CH_3)_3)$ включает две субкомпоненты с частотами при 912–913 и 926–927 см$^{-1}$ (вставка на рис. 6а). Их положение с ростом количества воды в органогеле остается без изменений, но меняются интенсивности, что обусловливает смещение интегральной полосы. Результаты представлены на рис. 6б в виде зависимости от *n* отношения площадей субкомпонент с частотами максимумов, соответственно при 912–913 и 926–927 см$^{-1}$. Как можно видеть, происходит почти

1.5-кратное изменение отношения площадей в пользу второй субкомпоненты. Согласно [39], низкочастотная субкомпонента в ИК-спектре лецитинового органогеля отвечает *гош*-конформеру холиновой группы, а высокочастотная – *транс*-конформеру. В таком случае рост отношения площадей этих субкомпонент с n (рис. 6б) указывает на увеличение доли *транс*-конформера в органогеле, как и при гидратации лецитиновых пленок, установленное в работе [39].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты проведенного исследования органогелей с помощью ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием однозначно свидетельствуют о взаимодействии воды с полярной областью лецитина и перестройках последней в ходе трансформации сферических мицелл в цилиндрические и формирования надмолекулярных сеточных структур в объеме неводного раствора. Это согласуется с наблюдениями, сделанными ранее [10, 11, 35–37]. Важно отметить, что свободная вода в рассматриваемых мицеллярных агрегатах не была обнаружена. Вся она находится, как следует из положения в спектре полосы поглощения, относящейся к ОН-группам (рис. 3), в связанном состоянии.

Вывод об отсутствии свободной воды находится в согласии с общепринятыми взглядами на гидратацию лецитина, в том числе и в неводных растворах. Полная гидратная оболочка полярной области фосфолипида включает от 33 до 39 молекул H_2O [1, 3, 46, 47]. В ней выделяются три типа воды, которые различаются по физико-химическим свойствам, в частности, подвижности. Наименее подвижная, которая присоединяется на начальных стадиях гидратации, получила название "связанной" воды. Ее количество, по данным разных авторов, варьирует от 5 до 11 молекул в расчете на молекулу фосфолипида. Вода, которая по свойствам приближается к свободной H_2O, обнаруживается при $n > 12$. Такие молярные соотношения n в исследованных лецитиновых органогелях не достигаются.

Анализ ИК-спектров, проведенный по отдельным полосам поглощения функциональных групп фосфолипида, показал, что основным местом локализации H_2O является остаток фосфорной кислоты. Аналогичный вывод ранее сделан при исследовании структуры кристаллов, лиотропного мезоморфизма, гидратации сухого лецитина в ходе сорбции паров и солюбилизации H_2O неводными растворами [1, 3, 46–50]. Процессы связывания воды неоднократно моделировались. В частности, в [25] приведены значения энергий взаимодействия H_2O с различными функциональными группами ккал/моль: 15.67 – с фосфатной группой, 9.82 – с $-N^+(CH_3)_3$, 4.48 – с карбонильной группой. По-видимому, это определяет порядок формирования гидратной оболочки полярной области молекулы лецитина, включая исследованные нами лецитиновые органогели.

Из наших данных следует, что вода связывается с фосфатной группой водородными связями. Об этом свидетельствует батохромный сдвиг суммарной полосы поглощения колебаний $\nu_{as}(PO_2)$ (кривая *1* рис. 5а). В целом ряде работ (см., например, [21, 55, 56]) доказывается, что такое поведение имеет место при формировании Н-связей. Подтверждением этому могут служить наличие и рост интенсивности субкомпоненты, характеризующей Н-связанное состояние фосфатной группы (рис. 5б). Из рис. 5 видно, что сдвиг и уширение суммарной полосы и изменение отношения интенсивностей субкомпонент с увеличением молярного соотношения n в органогеле происходят нелинейно. Перегибы на кривых, хотя и нечетко выраженные, имеются вблизи $n = 2$. С ростом содержания воды наклон кривых либо заметно уменьшается (кривая *1* на рис. 5а, 5б), либо они выходят на плато (кривая *2* рис. 5а). Характер зависимостей указывает на приближение к насыщению фосфатной группы по водородным связям.

Представленные данные позволяют утверждать, что взаимодействия H_2O с фосфатной группой имеют первостепенное значение в трансформации сферических мицелл в цилиндрические. Согласно молекулярной модели, предложенной в [10, 11, 16], вода выполняет роль связующего мостика между соседними молекулами лецитина. Ее связывание с фосфатными группами через Н-связи стабилизирует в необходимой степени чрезвычайно вытянутые полимероподобные мицеллы, длина которых может достигать нескольких микрон.

Взаимодействие воды с карбонильными группами жирнокислотных остатков лецитина имеет существенно меньшее значение в трансформации мицелл лецитина. Такой вывод следует из анализа поведения полосы $\nu(C{=}O)$. Из рис. 4а видно, что с возрастанием n от 0 до 3 наблюдается меньший сдвиг и уширение $\nu(C{=}O)$ по сравнению с полосой $\nu_{as}(PO_2)$ (рис. 5а). Заметное увеличение наклона кривых происходит только при $n > 3$. Ему сопутствует значительное изменение отношения площадей, отвечающих Н-связанным и безводным С=О-группам (рис. 4б). Примечательно, что это имеет место в области молярных соотношений n, в которой появляются признаки насыщения фосфатной группы по водородным связям. Разумно предположить, что вода начинает переходить к карбонильным группам только после заполнения гидратной оболочки вокруг PO_4-групп.

Представляет несомненный интерес гипсохромный сдвиг полосы $\nu_s(N(CH_3)_3)$, наблюдаемый в ИК-спектрах органогелей (рис. 6а). В случае

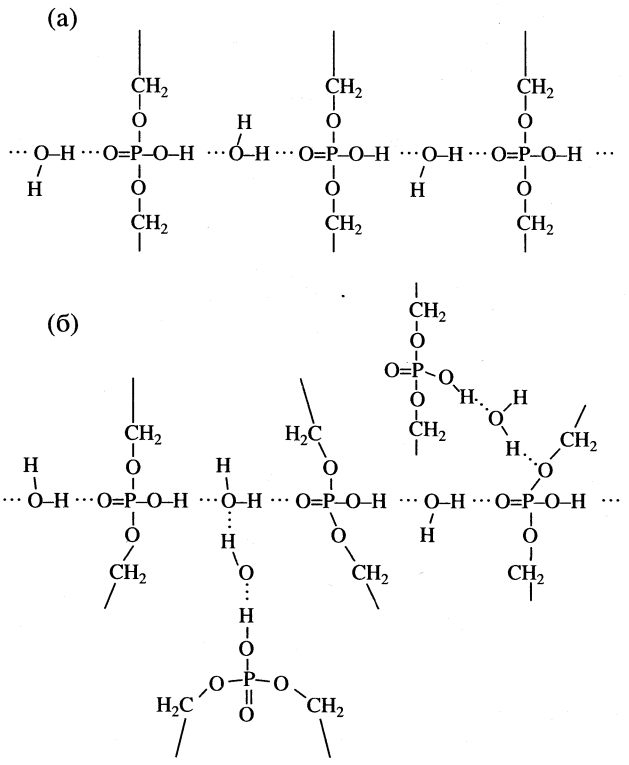


Рис. 7. Схема формирования цепочки линейных водородных связей фосфатными группами лецитина и молекулами воды в полимероподобной мицелле, иллюстрирующая молекулярную модель, предложенную в работах [10, 11, 16] (а) и образование ответвлений, показанных жирными символами, от линейной цепочки водородных связей (б). Пояснения в тексте.

жидкокристаллических пленок лецитина он связывается с конформационными *гош–транс*-перестройками фосфорилхолина [39]. Изменение отношения площадей субкомпонент на рис. 6б с увеличением содержания воды в изучаемой системе указывает на возможный рост доли *транс*-конформера, в котором $-N(CH_3)_3$ и фосфатная группы направлены в разные стороны. Предложенная интерпретация, однако, требует дальнейшего подтверждения. Основные сомнения вызваны следующим фактом. В мицеллах молекулы упакованы менее плотно, чем в жидких кристаллах, а поэтому не должно быть существенных стерических ограничений для вращения аммониевой группы вокруг оси O–C–C–N, что снижает вероятность существования предпочтительных конформаций для фосфорилхолина по пространственным соображениям. Тем не менее, наблюдаемый гипсохромный сдвиг полосы $\nu_s(N(CH_3)_3)$ в настоящее время удается объяснить, если предположить наличие определенных конформаций и их изменений для цепи O–C–C–N в ходе перестроек мицелл лецитина. Возможная причина может заключаться в электростатических взаимодействиях между аммонийной и фосфатной группами.

Интересно также провести сопоставление наблюдаемых изменений в спектральных зависимостях с перестройкой обратных мицелл лецитина. Из реологических исследований следует [14], что линейный рост агрегатов происходит только на начальных стадиях добавок воды. Это наблюдается до $n \simeq 2.5$. В том же диапазоне молярных соотношений воды и лецитина отмечаются максимальный рост смещения и уширения суммарной полосы $\nu_{as}(PO_2)$ (рис. 5а). Дальнейшее добавление H_2O приводит к разветвлению цилиндрических мицелл, что устанавливается из соответствующей смены скейлинговых зависимостей реологических параметров. Разветвление цилиндрических мицелл указывает на появление боковых точек роста. Если исходить из молекулярной модели, предложенной в [10, 11, 16], суть которой поясняется схемой рис. 7а, они могут возникнуть при избыточных количествах воды, создающих основу ответвлений от линейной цепочки водородных связей из чередующихся фосфатных групп и молекул H_2O. Избыточные молекулы H_2O могут присоединяться, как показано на рис. 7б, к фосфатным группам или молекулам воды, включенным в линейную цепочку из H-связей, создавая ответвления.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволили развить молекулярную модель формирования полимероподобных мицелл лецитина. Ранее в наших работах [10, 11, 15, 16] предложена структура, в основе которой находятся только линейные цепочки из водородных связей, образованных чередующимися молекулами воды и фосфатными группами. В настоящей работе модель дополнена образованием ответвлений, появляющихся при добавлении избыточных количеств воды. При этом часть H_2O переходит к карбонильным группам, с которыми она также образует H-связи. Взаимодействие с C=O-группами, однако, не играет значительной роли в формировании и трансформации полимероподобных мицелл лецитина, поскольку оно ощутимо проявляется при более высоких концентрациях H_2O. Гелеобразование сопряжено, главным образом, с изменениями в области фосфорилхолина. Возможно, что формирование сетки водородных связей сопровождается конформационными перестройками цепочки O–C–C–N-связей вследствие изменения положения остатка холина по отношению к фосфатной группе.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда НАТО (грант PST/CLG 975306).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ивков В.Г., Берестовский Г.Н.* Липидный бислой биологических мембран. М.: Наука, 1982.

2. *Small D.M.* Handbook of lipid research. Physical chemistry of lipids: from alkanes to phospholipids. N.Y.: Plenum Press, 1986. V. 4.
3. *Щипунов Ю.А.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 328.
4. *Scartazzini R., Luisi P.L.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 829.
5. *Luisi P.L., Scartazzini R., Haering G., Schurtenberger P.* // Colloid Polym. Sci. 1990. V. 268. P. 356.
6. *Schurtenberger P., Scartazzini R., Magid L.J. et al.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 3695.
7. *Schurtenberger P., Magid L.J., Penfold P., Heenan R.* // Langmuir. 1990. V. 6. P. 1800.
8. *Schurtenberger P.* // Chimia. 1994. V. 48. P. 72.
9. *Jerke G., Pedersen J.S., Egelhaaf S.U., Schurtenberger P.* // Physica. B. 1997. V. 234. P. 273.
10. *Shchipunov Yu.A., Shumilina E.V.* // Mater. Sci. Eng. C. 1995. V. 3. P. 43.
11. *Щипунов Ю.А., Шумилина Е.В.* // Коллоидн. журн. 1996. Т. 58. С. 117.
12. *Schurtenberger P., Scartazzini R., Luisi P.L.* // Rheol. Acta. 1989. V. 28. P. 372.
13. *Щипунов Ю.А.* // Коллоидн. журн. 1995. Т. 57. С. 556.
14. *Shchipunov Yu.A., Hoffmann H.* // Langmuir. 1998. V. 14. P. 6350.
15. *Щипунов Ю.А., Шумилина Е.В., Коньшин В.В., Чернышов Б.Н.* // Журн. физ. хим. 1997. Т. 71. С. 564.
16. *Shchipunov Yu.A., Shumilina E.V.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 1997. V. 106. P. 228.
17. *Щипунов Ю.А., Хромова Ю.Л., Шумилина Е.В.* // Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. С. 636.
18. *Chapman D., Goni F.M.* // The lipid handbook. / Ed by F.D. Gunstone, J.L. Harwood, F.E. Padley. L.: Chapman & Hall, 1994. P. 487.
19. *Lewis R.N.A.N., McElhaney R.N., Pohle W., Mantsch H.H.* // Biophys. J. 1994. V. 67. P. 2367.
20. *Dluhy R.A., Stephens S.M., Widayati S., Williams A.D.* // Spectrochim. Acta Mol. Biol. 1995. V. 51. P. 1413.
21. *Blume A.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 1996. V. 1. P. 64.
22. *Iwai H., Fukasawa J., Suzuki T.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 183. P. 13.
23. *Boyar H., Severcan F.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 408. P. 269.
24. *Pohle W., Selle C., Fritzsche H., Bohl M.* // Ibid. 1997. V. 408. P. 273.
25. *Grdadolnik J., Kidric J., Hadzi D.* // Chem. Phys. Lipids. 1991. V. 59. P. 57.
26. *Castresana J., Nieva J.-L., Rivas E., Alonso A.* // Biochem. J. 1992. V. 282. P. 467.
27. *Kwon O.K., Kim M.J., Abe M. et al.* // Langmuir. 1994. V. 10. P. 1415.
28. *Binder H., Anikin A., Kohlstrunk B., Klose G.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 6618.
29. *Selle C., Pohle W., Fritzsche H.* // Mikrochim. Acta. 1997. V. 449.
30. *Hubner W., Mantsch H.H., Paltauf F., Hauser H.* // Biochem. 1994. V. 33. P. 320.
31. *Ge Z.F., Brown C.W., Turcotte J.G., Wang Z.D., Notter R.H.* //J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 173. P. 471.
32. *Moore D.J., Rerek M.E., Mendelsohn R.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 8933.
33. *Razumas V., Talaikyte Z., Barauskas J., Miezis Y., Nylander T.* // Vib. Spectrosc. 1997. V. 15. P. 91.
34. *Walker R.A., Conboy J.C., Richmond G.L.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 3070.
35. *Shervani Z., Jain T.K., Maitra M.* // Colloid Polym. Sci. 1991. V. 269. P. 720.
36. *Cavallaro G., La Manna G., Liveri V.T., Aliotta F., Fontanella M.E.* // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 176. P. 281.
37. *Arcoleo V., Goffredi M., La Manna G., Turcoliveri V., Aliotta F.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 1997. V. 105. P. 220.
38. *Arrondo J.L.P., Goni F.M., Macarulla J.M.* // Biochim. Biophys. Acta. 1984. V. 794. P. 165.
39. *Fringeli U.P., Gunthard H.H.* // Membrane spectroscopy / Ed. by P. Grell. Berlin.: Springer-Verlag, 1981. P. 270.
40. *Wallach D.F.H., Verma S.P., Fookson J.* // Biochim. Biophys. Acta. 1979. V. 559. P. 153.
41. *Bergenstahl B., Fontell K.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 1983. V. 68. P. 48.
42. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. М.: Мир, 1972.
43. *Onori G., Santucci A.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 5430.
44. *Temsamani M.B., Maeck M., Hassani I.E., Hurwitz H.D.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3335.
45. *Maitra A., Jain T.K., Shervani Z.* // Colloid Surf. 1990. V. 47. P. 225.
46. *Hauser H.* // Water. A comprehensive treatise. / Ed. by F. Frands. N. Y.: Plenum Press, 1975. P. 209.
47. *Shchipunov Yu.A., Kolpakov A.F.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1991. V. 35. P. 31.
48. *Boggs J.M.* // Biochim. Biophys. Acta. 1987. V. 906. P. 353.
49. *Seddon J.M.* // Ibid. 1990. V. 1031. P. 1.
50. *Pascher I., Lundmark M., Nyholm P.-G., Sundell S.* // Ibid. 1992. V. 1113. P. 339.
51. *Bertoluzza A., Bonora S., Fini G., Morelli M.A.* // Can. J. Spectrosc. 1984. V. 29. P. 93.
52. *Blume A., Hubner W., Messner G.* // Biochem. 1988. V. 27. P. 8239.
53. *Goni F.M., Arrondo J.L.P.* // Faraday Disc. 1986. V. 86. P. 117.
54. *Wong P.T.T., Mantsch H.H.* // Chem. Phys. Lipids. 1988. V. 46. P. 213.
55. *Asher I.M., Levin I.W.* // Biochim. Biophys. Acta. 1977. V. 468. P. 63.
56. *Rothschild K.J., De Grip W.J., Sanches R.* // Ibid. 1980. V. 596. P. 338.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1220–1228

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8,541.67,532.77,537.226,532.74

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ АЦЕТОН–МЕТАНОЛ И АЦЕТОН–ЭТАНОЛ

© 2000 г. В. А. Дуров, О. Г. Терешин, И. Ю. Шилов

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

Поступила в редакцию 07.04.99 г.

Проведен анализ избыточных термодинамических функций (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) и диэлектрической проницаемости растворов ацетон–метанол и ацетон–этанол во всем интервале составов и в широком интервале температур. Показано, что модель надмолекулярной организации, учитывающая цепочечную ассоциацию спирта и комплексообразование с молекулами ацетона, дает описание комплекса физико-химических свойств растворов. Определены константы равновесия, энтальпии, энтропии ассоциации и сольватации, а также структурные параметры надмолекулярных агрегатов. Установлено, что специфические взаимодействия вносят основной вклад в термодинамические функции смешения растворов, причем положительные отклонения от идеальности обусловлены главным образом процессами цепочечной ассоциации спирта. Положительные отклонения дипольного фактора корреляции от единицы обусловлены преимущественно параллельной ориентацией дипольных моментов молекул как в ассоциатах, так и в комплексах кетона со спиртом. Показано, что количественные различия в структуре и свойствах систем ацетон–метанол и ацетон–этанол связаны с различной степенью ассоциации растворов.

В последние годы на основе квазихимических моделей [1–4], позволяющих в рамках единого подхода описывать и анализировать комплекс макроскопических свойств жидких систем, были исследованы проявления надмолекулярной структуры в физико-химических свойствах ряда растворов неэлектролитов [5–11]. Данная работа продолжает исследования в этом направлении и посвящена изучению растворов ацетон–метанол и ацетон–этанол, компоненты которых являются важными в практическом и теоретическом отношении растворителями [12, 13].

В формировании структуры указанных растворов участвуют водородные связи, образующиеся как между молекулами спирта (HO…H–O), так и между молекулами спирта и кетона (C=O…H–O). Конкуренция между процессами образования H-связей разных типов приводит к возникновению широкого спектра надмолекулярных образований. Роль водородных связей спирт–спирт, определяющих цепочечную ассоциацию молекул спирта, подробно обсуждалась, например, в работах [1, 3, 5, 7]. По данным разных методов, энтальпия образования водородной связи HO…H–O составляет от –15 до –25 кДж/моль [1, 5, 7].

Водородная связь типа C=O…H–O между молекулами ацетона и спирта ранее изучалась главным образом спектральными методами. Образование этой H-связи приводит к появлению дополнительной полосы поглощения валентного колебания OH-групп спиртов, смещенной в область низких частот по отношению к колебаниям "свободных" OH-групп [14–17]. Энтальпия образования связи C=O…H–O, определенная по спектральным характеристикам разбавленных растворов ацетона и спирта в тетрахлорметане и гексане, составляет от –11 до –16 кДж/моль (ацетон–метанол) и –15 кДж/моль (ацетон–этанол) [14, 15]. При этом предполагалось, что образуется лишь простейший комплекс AB. Об образовании таких комплексов свидетельствуют также изменения спектров ацетона в УФ- и видимой областях при добавлении спирта [17, 18]. Возможность образования комплекса ацетон–метанол подтверждается также квантово-химическими расчетами [19].

Описание свойств систем кетон–спирт было проведено нами ранее на примере растворов циклогексанона в циклогексаноле и метилциклогексаноле [9, 10]. В указанных работах рассматривались преимущественно диэлектрические свойства, что обусловлено отсутствием надежных данных по равновесию жидкость–пар в изотермических условиях, и проявления надмолекулярной структуры в термодинамических свойствах этих растворов, характеризующихся положительными отклонениями от идеальности, не были исследованы подробно.

Термодинамические свойства растворов ацетон–метанол и ацетон–этанол исследовались экспериментально весьма детально. Равновесие жидкость–пар в системе ацетон–метанол изучено в интервале температур ΔT = 293–423 K [20–29], а в системе ацетон–этанол при ΔT = 323–423 K [30–35]. Энтальпии смешения растворов ацетон–метанол [24, 36–41] и ацетон–этанол [39, 42–44]

были измерены в интервале ΔT = 298–363 K. При всех температурах и составах исследуемые растворы проявляют положительные отклонения от идеальности, причем при повышении температуры избыточная энергия Гиббса G^E убывает, а энтальпия смешения H^E проходит через максимум. Статическая диэлектрическая проницаемость ε_s растворов ацетон–метанол измерена при ΔT = 288–323 K [37, 45–48], а растворов ацетон–этанол – при T = 293 и 298 K [45, 46].

Описание термодинамических функций растворов ацетон–метанол и ацетон–этанол проводилось в работах [16, 40, 49–51]. Модели раствора предусматривали как цепочечную ассоциацию спирта, так и комплексообразование молекул и ассоциатов спирта с молекулами ацетона. В работе [16] коэффициенты активности компонентов раствора ацетон–этанол при 298 K были описаны в рамках модели атермического ассоциированного раствора [1], причем были использованы константы равновесия, определенные по данным ИК-спектроскопии. В [40, 49–51] описывались одновременно избыточная энергия Гиббса и энтальпия смешения растворов, а модель учитывала также образование циклических ассоциатов спирта. Вклад неспецифических взаимодействий описывался с помощью эмпирических уравнений Вильсона [49], UNIQUAC [50] и NRTL [40, 51]. Процесс комплексообразования характеризовался в работах [40, 51] величиной энтальпии ΔH_s = = −23 кДж/моль, которая заметно превышает значения, найденные спектральными методами [14, 15] с использованием более простых схем ассоциации. Моделированию свойств растворов ацетон–этанол также посвящена работа [52], в которой описание избыточных термодинамических функций проведено в рамках решеточной модели Баркера с учетом специфических взаимодействий двух типов.

Необходимо отметить (подробнее см. [1]), что при описании термодинамических функций в [40, 49–51] вводилось значительное количество эмпирических параметров, адекватность которых при описании других свойств, например, спектральных и диэлектрических, не проверялась. Выбор модели ассоциации в работах [40, 49–51] был в значительной степени произвольным, а сочетание методов описания процессов ассоциации и комплексообразования, с одной стороны, и учета неспецифических взаимодействий, с другой стороны, носило формальный характер и не соответствовало критериям термодинамической согласованности [1].

Целью настоящей работы является описание комплекса термодинамических и диэлектрических свойств растворов ацетон–метанол и ацетон–этанол в рамках единой модели.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Структурно-стехиометрическая модель, использованная для описания избыточных термодинамических функций и диэлектрической проницаемости растворов, подробно описана в [9, 10]. В ней учитывается образование цепочечных ассоциатов спирта, содержащих произвольное число молекул, и их сольватация полярными молекулами кетона:

$$A_1 + B_1 + B_2 + B_3 + \ldots + B_n + \ldots + AB_1 + \\ + AB_2 + AB_3 + \ldots + AB_m + \ldots,$$

где A – молекула кетона, B – молекула спирта.

Последовательная ассоциация спиртов описывалась константой равновесия K для процессов димеризации и константой K' для процессов образования остальных ассоциатов, начиная с тримеров. Процессы сольватации рассматривались как присоединение молекулы ацетона к мономеру спирта или к его ассоциату и описывались константой K_s.

Принималось, что состояние связей HO…H–O, различающиеся пространственным расположением молекул в ассоциатах и комплексах спирта, одинаковы, т.е. относятся к одному из двух описанных в [53] типов и соответствуют модели ассоциатов и комплексов с коррелированными состояниями H-связей [53]. Ориентация молекул спирта в ассоциатах и комплексах описывается матрицами перехода между системами координат соседних молекул $\langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)} \rangle$, $\langle \mathbf{T}_{bb}^{(2)} \rangle$, верхние индексы (1) и (2) в которых соответствуют двум разным способам образования водородных связей, а угловые скобки указывают на усреднение по углу φ вращения молекул в ассоциатах. Элементы матриц $\langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)} \rangle$, $\langle \mathbf{T}_{bb}^{(2)} \rangle$ определяются геометрическим строением молекул и ассоциатов и зависят от ориентационных параметров $\eta = \langle \cos\varphi \rangle$ и $\beta = \langle \sin\varphi \rangle$, характеризующих соответственно ширину и асимметричность потенциала вращения $U(\varphi)$ молекул вокруг H-связей в ассоциатах [53]. Аналогично ориентация молекул кетона и спирта (рис. 1) описывается матрицами $\langle \mathbf{T}_{ab}^{(1)} \rangle$, $\langle \mathbf{T}_{ab}^{(2)} \rangle$, верхние индексы (1) и (2) в которых соответствуют двум способам образования водородных связей типа C=O…H–O [9, 10, 54].

Анализ свойств растворов кетон–спирт проводился на основе модели неидеального ассоциированного раствора (НАР) [1, 4, 54–56]. Коэффициенты активности компонентов (γ_A, γ_B) и избы-

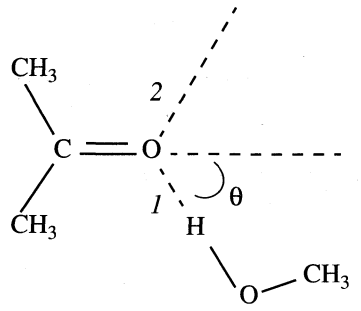


Рис. 1. Фрагмент комплекса ацетон–метанол, цифры *1*, *2* соответствуют двум способам образования водородной связи [53].

точные термодинамические функции раствора (энергия Гиббса G^E, энтальпия H^E, энтропия S^E) выражаются соотношениями вида

$$\gamma_{A(B)} = \gamma^{ass}_{A(B)}\gamma^{dip}_{A(B)}\gamma^{dis}_{A(B)},$$
$$H^E = H^{E,ass} + H^{E,dip} + H^{E,dis}, \quad (1)$$

где отдельные члены отражают вклады в неидеальность раствора, обусловленные отталкивательными и специфическими притягивательными взаимодействиями (индекс ass), дисперсионными (dis) и дипольными (dip) взаимодействиями.

Ассоциативные вклады в коэффициенты активности компонентов, учитывающие водородные связи и отталкивательные взаимодействия, имеют следующий вид [1, 55]:

$$\gamma^{ass}_A = \frac{c_a V_{m,A}}{x^\circ_A}\exp\left(1 - \frac{V_{m,A}}{n_{AB}V_m}\right),$$
$$\gamma^{ass}_B = \frac{c_b}{x^\circ_B \bar{c}_b}\exp\left(\frac{1}{\bar{n}_B} - \frac{V_{m,B}}{n_{AB}V_m}\right). \quad (2)$$

В уравнениях (2): $c_{a,b}$ – молярные концентрации мономерных молекул компонента A(B); $\bar{c}_b$ обозначает концентрацию мономеров B_1 в чистом компоненте B; V_m и $V_{m,A}$, $V_{m,B}$ – молярные объемы раствора и компонентов A, B соответственно; $x^\circ_{A,B}$ – мольные доли компонентов A(B), n_{AB} – средняя степень ассоциации в растворе, $\bar{n}_B$ – средняя степень ассоциации в чистой жидкости B. Явные выражения для остальных вкладов в термодинамические функции приведены в [1, 54, 55].

Средняя степень ассоциации раствора n_{AB} и средняя степень ассоциации спирта n_B, являющиеся интегральными характеристиками ассоциации молекул в растворах, рассчитываются по формулам

$$n_{AB} = (c^\circ_A + c^\circ_B)/\left(c_a + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{A_1B_i}\right),$$
$$n_B = c^\circ_B/\left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{A_1B_i}\right), \quad (3)$$

где $c^\circ_{A,B}$ – молярные концентрации компонентов A(B), а суммирование включает все ассоциаты и мономеры.

Связь структуры раствора с диэлектрической проницаемостью ε_s описывается уравнениями для дипольных факторов корреляции раствора g_s и компонентов g_A, g_B [1, 57]

$$g_s = \frac{9kT}{4\pi N_0 \varepsilon_s}\frac{\sum_{i=1}^{k} x^\circ_i V_{m,i}[(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty,i})/(2\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty,i})]}{\sum_{i=1}^{k} g_i x^\circ_i \mu_i^2[(\varepsilon_{\infty,i} + 2)/(2\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty,i})]^2} =$$
$$= \frac{\sum_{i=1}^{k} x^\circ_i \mu_i^2[(\varepsilon_{\infty,i} + 2)/(2\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty,i})]^2}{\sum_{i=1}^{k} x^\circ_i \mu_i^2[(\varepsilon_{\infty,i} + 2)/(2\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty,i})]^2}, \quad (4)$$

где $\varepsilon_{\infty,i}$ – деформационная диэлектрическая проницаемость чистого i-го компонента, N_0 – число Авогадро, k – константа Больцмана. Фактор корреляции раствора g_s может быть рассчитан как из экспериментальных данных, так и на основе модели надмолекулярной организации. Для рассматриваемой модели раствора факторы корреляции g_A, g_B даются соотношениями, вытекающими из более общих выражений [54, 57]

$$g_A = 1 + \frac{2K_s c_a c_b}{c^\circ_A \mu_a^2 (1 - K' c_b)} \times$$
$$\times \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a \langle \mathbf{T}^{(1)}_{ab} \rangle (\mathbf{E}_3 - K' c_b \langle \mathbf{T}^{(1)}_{bb} \rangle)^{-1} \boldsymbol{\mu}_b, \quad (5)$$

$$g_B = 1 + \frac{2K_s c_a c_b}{c^\circ_B \mu_b^2 (1 - K' c_b)} \times$$
$$\times \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a \langle \mathbf{T}^{(1)}_{ab} \rangle (\mathbf{E}_3 - K' c_b \langle \mathbf{T}^{(1)}_{bb} \rangle)^{-1} \boldsymbol{\mu}_b +$$
$$+ \frac{4(1 + K_s c_a) K c_b^2}{c^\circ_B \mu_b^2 (1 - K' c_b)} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_b \langle \mathbf{T}^{(1)}_{bb} \rangle (\mathbf{E}_3 - K' c_b \langle \mathbf{T}^{(1)}_{bb} \rangle)^{-1} \boldsymbol{\mu}_b, \quad (6)$$

где $\boldsymbol{\mu}_{a,b}$ – вектор-столбец дипольного момента, знак ~ обозначает транспонирование, $\mathbf{E}_3$ – единичная матрица третьего порядка. Частная фор-

ма этих соотношений, когда $K = K'$, использовалась в работах [9, 10].

СХЕМА АНАЛИЗА СВОЙСТВ РАСТВОРОВ

Первый этап моделирования свойств растворов ацетон–метанол и ацетон–этанол заключался в описании диэлектрических свойств чистых спиртов. При этом были воспроизведены результаты работы [58], в которой на основе анализа диэлектрических свойств чистых спиртов в интервале температур ΔT = 298–423 K была обоснована используемая в настоящей работе модель ассоциации спиртов с коррелированными одинаковыми состояниями водородных связей, найдены константы ассоциации спиртов K и K', структурные ориентационные параметры (η_{bb} = 0.27, β_{bb} = 0.0 для метанола и η_{bb} = 0.34, β_{bb} = 0.0 для этанола) и энтальпии ассоциации спиртов (ΔH = = –19 ± 1 кДж/моль, $\Delta H'$ = –22 ± 1 кДж/моль).

Дипольные моменты молекул ацетона и спиртов принимались равными: μ_a = 2.80 D [59], μ_b = = 1.67 D [59, 60]. Мольные деформационные поляризации компонентов раствора P_∞, необходимые для расчета деформационных проницаемостей чистых жидкостей ε_∞, находились по аддитивной связевой схеме [1, 61] и составили $P_{\infty,A}$ = = 20.11 см^3/моль (ацетон), $P_{\infty,B}$ = 9.86 см^3/моль (метанол) и $P_{\infty,B}$ = 14.48 см^3/моль (этанол). Значения ориентационных параметров для комплекса кетон–спирт брались равными η_{ab} = 0.27, β_{ab} = 0.0 (ацетон–метанол) и η_{ab} = 0.34, β_{ab} = 0.0 (ацетон–этанол).

Расчет избыточной энергии Гиббса G^E с учетом только ассоциации спирта привел к значениям, более чем в 2 раза превышающим опытные. Значения дипольного фактора корреляции, рассчитанные без учета сольватации также существенно превышают экспериментальные. Это свидетельствует о необходимости учета комплексообразования между молекулами и ассоциатами спирта и молекулами кетона. Константа сольватации K_s была найдена в результате минимизации отклонений расчетных и экспериментальных значений избыточной энергии Гиббса G^E (рис. 2). Избыточная энтальпия H^E (рис. 3) и энтропия S^E (рис. 4) были рассчитаны численным дифференцированием на основе термодинамических соотношений [62]. Диэлектрическая проницаемость и дипольный фактор корреляции были рассчитаны далее без дополнительной оптимизации параметров (рис. 5, 6). Значения "концентрационных" констант равновесия как функций состава и температуры даны в табл. 1, 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных следует, что основной вклад в коэффициенты активности компонентов

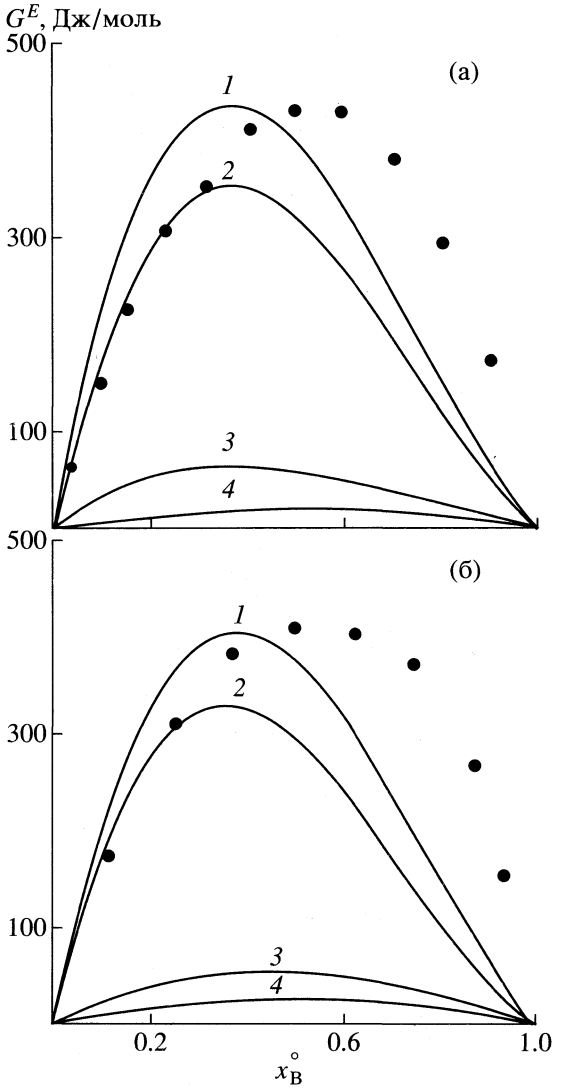


Рис. 2. Избыточная энергия Гиббса G^E растворов ацетон–метанол (а) и ацетон–этанол (б) при T = 323 K. Точки – опытные значения [21, 31], *1* – расчет, *2* – ассоциативный вклад, *3* – вклад дипольных взаимодействий, *4* – вклад дисперсионных взаимодействий; x_B° – мольная доля спирта.

(γ_A, γ_B) и избыточные функции (G^E, H^E, S^E) вносят специфические взаимодействия. Так, в растворе ацетон–этанол их доля в G^E составляет 94% при 305 K и 82% при 372 K. Относительный вклад неспецифических дисперсионных и дипольных взаимодействий значительно меньше и возрастает при увеличении температуры. Дисперсионный вклад в G^E составляет 4–6% в изученном температурном интервале, дипольный – соответственно 3–13%. Вклад неспецифических взаимодействий в функции H^E, S^E больше чем в G^E и может достигать 50%. В целом учет неспецифических взаимодействий необходим для термодинамически кор-

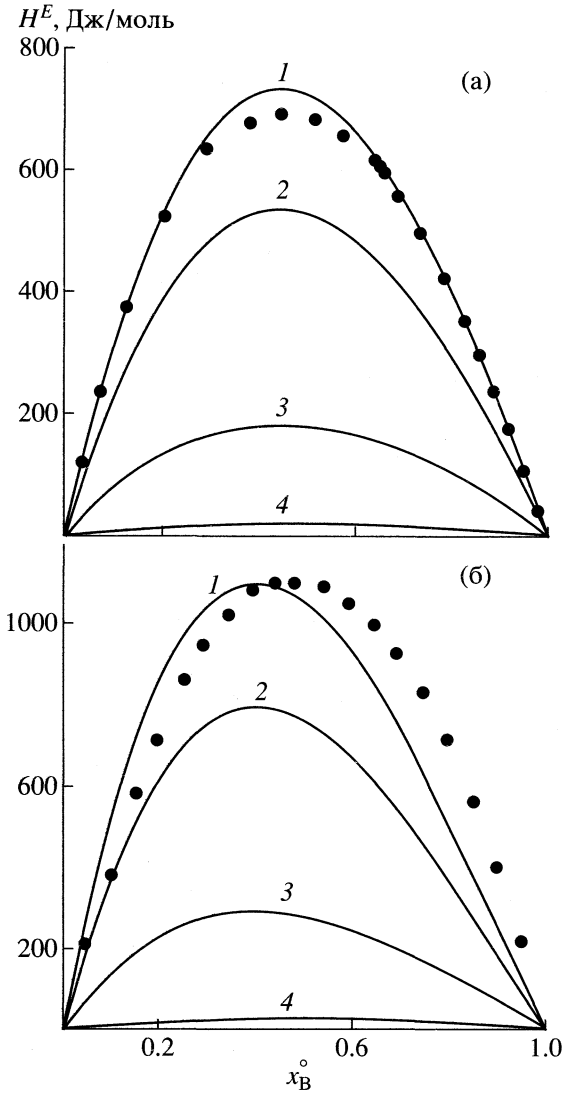


Рис. 3. Избыточная энтальпия H^E растворов ацетон–метанол (а) и ацетон–этанол (б) при T = 298 K. Точки – опытные значения [40, 44]; *1–4* – см. рис. 2.

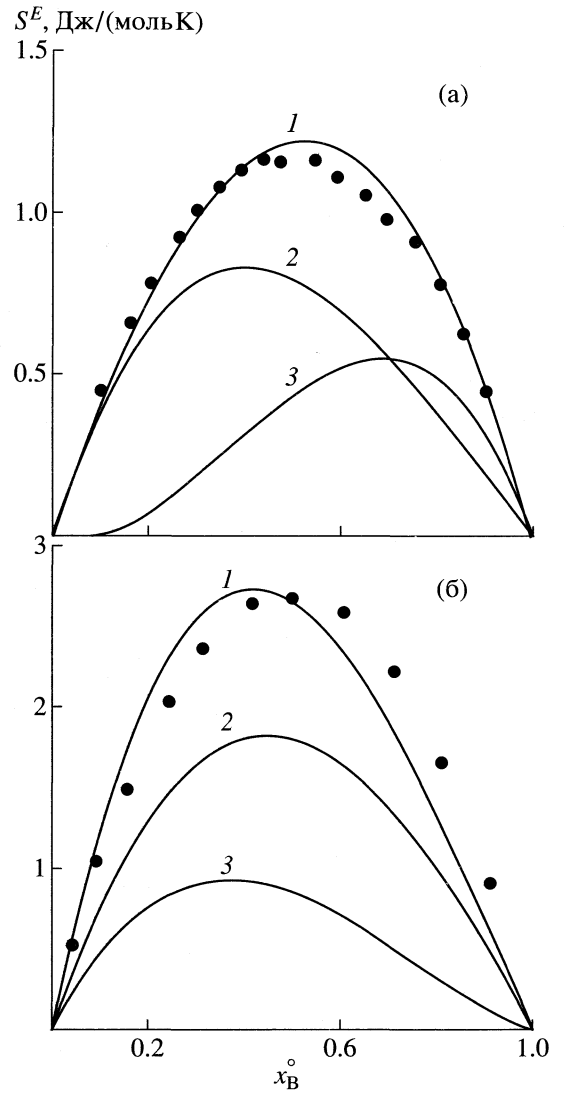


Рис. 4. Избыточная энтропия S^E растворов ацетон–метанол (а) и ацетон–этанол (б) при T = 323 K. Точки – опытные значения [21, 31, 40, 44]; *1–3* – см. рис. 2.

ректного описания неидеальности раствора в широком интервале температур.

Зависимость констант сольватации K_s от температуры отвечает энтальпии комплексообразования ΔH_s = –17 ± 2 (ацетон–метанол) и –10 ± ± 2 кДж/моль (ацетон–этанол). Таким образом, энтальпии образования водородных связей типа C=O…H–O между молекулами спирта и ацетона близки к энтальпиям образования связей HO…H–O между молекулами спирта и в целом согласуются с приведенными в [14, 15, 49–51].

Энтропия комплексообразования составила ΔS_s = –18 ± 5 Дж/(моль K) в растворах ацетон–метанол и ΔS_s = –11 ± 6 Дж/(моль K) в системе ацетон–этанол. Изменение энтропии рассчитано для стандартных состояний, в качестве которых выбраны чистые гипотетические вещества, состоящие соответственно из мономеров и комплексов. В литературе существует довольно большой разброс значений этой величины – от 0 [15] до –43 Дж/(моль K) [40] (комплекс ацетон–метанол) и от –1 [15] до –42 Дж/(моль K) [50] (комплекс ацетон–этанол), обусловленный разнообразием экспериментальных методов и моделей для их анализа.

Расчеты показывают удовлетворительное согласие термодинамических функций (γ_A, γ_B, G^E, H^E, S^E) с экспериментом. Так, для системы ацетон–метанол отклонение расчетных коэффициентов активности компонентов γ_A и γ_B от опытных составляет менее 7% в области концентраций спирта 0–0.8 мол. доли, для системы ацетон–этанол – соответственно менее 10%. Отклонение опытной и расчетной кривых G^E связано с раз-

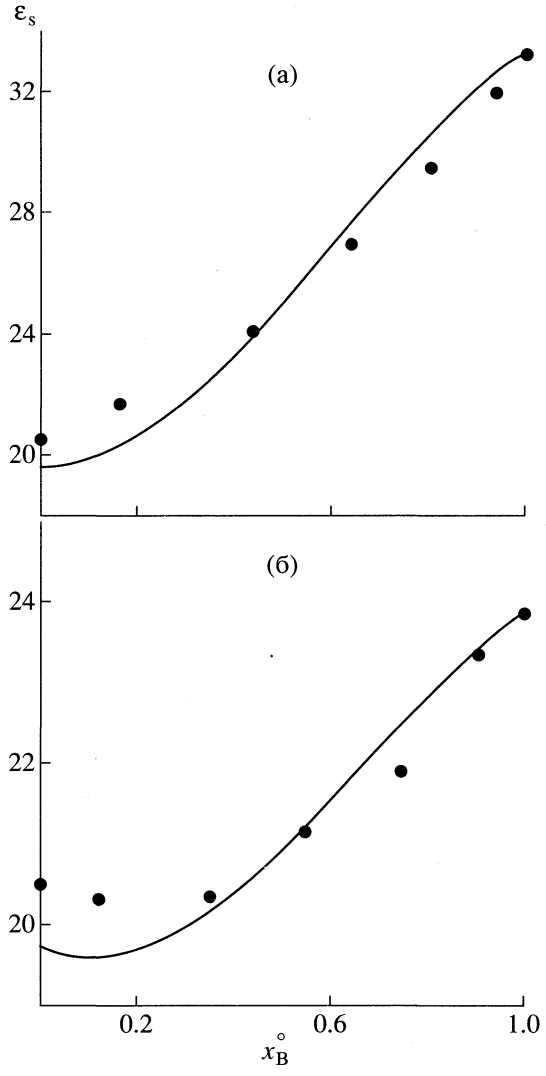


Рис. 5. Статическая диэлектрическая проницаемость ε_s растворов ацетон–метанол (а) и ацетон–этанол (б) при $T = 298$ K. Точки – опытные значения [45], сплошная линия – расчет.

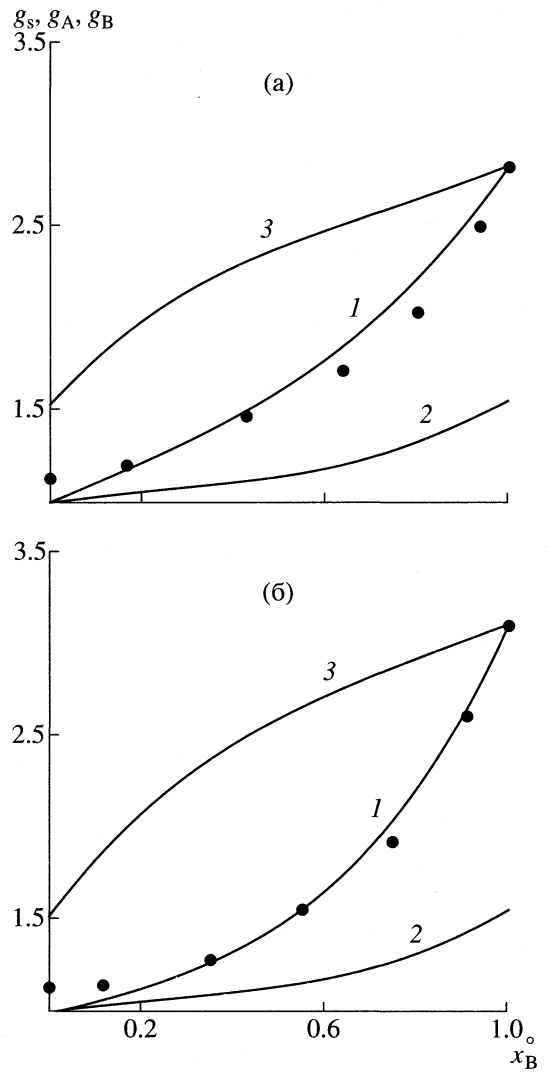


Рис. 6. Дипольные факторы корреляции g_S, g_A, g_B растворов ацетон–метанол (а) и ацетон–этанол (б) при $T = 298$ K; *1* – дипольный фактор раствора g_S (точки – экспериментальные данные [45]), *2* и *3* – дипольные факторы корреляции ацетона (g_A) и спирта (g_B).

личным положением максимумов этих функций (рис. 2). Причина, вероятно, заключается в несовершенстве модели раствора, в частности, в неучете образования большего количества водородных связей молекулы спирта или ацетона. Положительные значения G^E, H^E, S^E во всем интервале температур свидетельствуют о преобладающем влиянии на избыточные термодинамические свойства процессов разрушения ассоциатов спирта при разбавлении растворов ацетоном над процессами сольватации.

Диэлектрическая проницаемость и дипольный фактор корреляции также неплохо описываются моделью. Положительные отклонения дипольного фактора корреляции от единицы обусловлены преимущественно параллельной ориентацией дипольных моментов молекул как в ассоциатах спирт–спирт, так и в комплексах кетон–спирт. Поэтому процессы сольватации частично нивелируют уменьшение дипольного фактора корреляции раствора при уменьшении концентрации спирта.

Обе системы характеризуются качественно близким поведением термодинамических и диэлектрических функций и описываются одной и той же моделью. Количественные различия в свойствах и структуре растворов связаны главным образом с сильно различающимися степенями ассоциации (рис. 7). Степень ассоциации чистого метанола в ~2 раза больше, чем этанола и при $T = 298$ K приближается к 40 (рис. 7). Это свидетельствует о существовании в растворах, бо-

Таблица 1. Концентрационные константы ассоциативных равновесий K, K', K_s (M^{-1}) в системе ацетон–метанол в зависимости от температуры и состава раствора (x_B° = 0.2–1.0)

T, K	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
			K		
289	7.75	7.58	7.41	7.28	7.22
308	6.06	5.98	5.88	5.76	5.61
328	3.86	3.80	3.73	3.65	3.55
373	1.52	1.50	1.48	1.45	1.40
398	1.37	1.34	1.32	1.29	1.21
423	0.82	0.81	0.79	0.77	0.73
			K'		
289	32.4	31.8	31.1	30.6	30.4
308	24.2	23.9	23.6	23.1	22.6
328	14.2	14.0	13.8	13.5	13.1
373	4.73	4.66	4.59	4.50	4.36
398	3.32	3.28	3.24	3.18	3.03
423	2.26	2.24	2.20	2.13	2.02
			K_s		
289	7.09	6.90	6.71	6.60	6.50
308	5.93	5.83	5.71	5.56	5.39
328	4.13	4.06	3.97	3.86	3.72
373	1.68	1.65	1.62	1.57	1.51
398	1.37	1.34	1.32	1.28	1.21
423	1.15	1.13	1.10	1.06	0.99

Таблица 2. Концентрационные константы ассоциативных равновесий K, K', K_s (M^{-1}) в системе ацетон–этанол в зависимости от температуры и состава раствора (x_B° = 0.2–1.0)

T, K	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
			K		
305	3.47	3.46	3.45	3.43	3.41
318	2.72	2.72	2.71	2.69	2.67
326	2.31	2.30	2.29	2.28	2.26
328	2.22	2.21	2.20	2.19	2.17
373	0.74	0.73	0.73	0.72	0.70
398	0.57	0.57	0.56	0.56	0.55
423	0.47	0.47	0.46	0.45	0.44
			K'		
305	10.9	10.8	10.8	10.7	10.7
318	8.01	8.00	7.92	7.93	7.89
326	6.83	6.82	6.79	6.75	6.70
328	6.55	6.56	6.53	6.49	6.44
373	1.85	1.85	1.84	1.82	0.78
398	1.35	1.34	1.32	1.31	1.29
423	0.05	1.04	1.02	1.00	0.98
			K_s		
305	1.27	1.26	1.25	1.24	1.22
318	1.09	1.09	1.08	1.07	1.06
326	1.07	1.07	1.06	1.05	1.03
328	1.10	1.09	1.08	1.07	1.05
373	0.58	0.58	0.57	0.53	0.54
398	0.52	0.51	0.50	0.49	0.48
423	0.52	0.51	0.50	0.48	0.46

гатых спиртом, весьма протяженных надмолекулярных образований [1–4, 63]. Близкие значения избыточной энергии Гиббса G^E растворов (рис. 2), несмотря на примерно двукратное различие в степени ассоциации чистых спиртов, объясняются более интенсивными процессами комплексообразования в растворах с метанолом, приводящим к уменьшению функций H^E и S^E. Так,

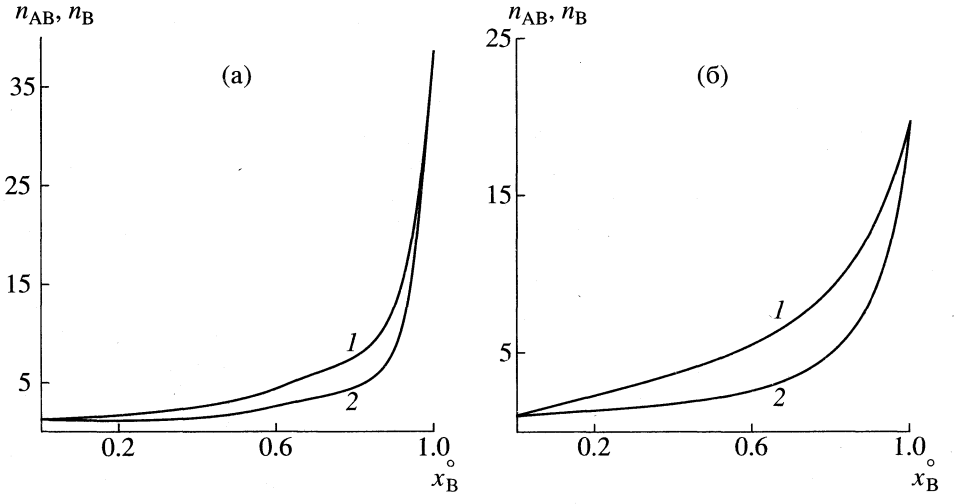


Рис. 7. Средняя степень ассоциации спирта n_B (*1*) и средняя степень ассоциации n_{AB} (*2*) в растворах ацетон–метанол (а) и ацетон–этанол (б) при T = 298 K.

при $T = 328$ K и $x_B^\circ = 0.5$ степень сольватации, т.е. доля сольватированных ассоциатов спирта составляет 96% в системе ацетон–метанол и 86% в системе ацетон–этанол.

Проведенный анализ комплекса физико-химических свойств показал, что использованная модель позволяет отразить существенные черты надмолекулярной организации растворов ацетон–метанол и ацетон–этанол и выявить степень влияния процессов ассоциации и комплексообразования на их термодинамические и диэлектрические свойства.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32364).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дуров В.А.* // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36–102.
2. *Дуров В.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 211.
3. *Дуров В.А.* // Там же. 1993. Т. 67. № 2. С. 290.
4. *Durov V.A.* // J. Mol. Liquids. 1988. V. 78. P. 51.
5. *Дуров В.А., Шилов И.Ю.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 10. С. 1745.
6. *Дуров В.А., Шилов И.Ю.* // Там же. 1996. Т. 70. № 5. С. 818.
7. *Дуров В.А., Шилов И.Ю.* // Там же. 1996. Т. 70. № 7. С. 1224.
8. *Durov V.A., Shilov I.Yu.* // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1996. V. 92. № 19. P. 3559.
9. *Дуров В.А., Шилов И.Ю.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 1280.
10. *Дуров В.А., Шилов И.Ю.* // Там же. 1997. Т. 71. № 3. С. 450.
11. *Дуров В.А., Шилов И.Ю.* // Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1245.
12. *Фиалков Ю.Я.* Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
13. *Райхардт Х.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
14. *Becker E.D.* // Spectrochim. Acta. 1961. V. 17. № 4. P. 436.
15. *Гаджиев А.З., Мартовицкий В.И.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 2. С. 494.
16. *Sassa Y., Katayama T.* // J. Chem. Eng. Jpn. 1974. V. 7. № 1. P. 1.
17. *Jakob C., Chandra A.K.* // Spectrochim. Acta. 1981. V. 37A. № 12. P. 1071.
18. *Balasubramanian A., Rao C.N.R.* // Ibid. 1962. V. 18. № 10. P. 1337.
19. *Sathyan N., Santhanam V., Madhurima V., Sobhanadri J.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1995. V. 342. P. 187.
20. *Severns W.H., Sesonske A., Perry R.H., Pigford R.L.* // AIChE J. 1955. V. 1. № 3. P. 401.
21. *Мариничев А.Н., Сусарев М.П.* // Журн. прикл. химии. 1965. Т. 38. № 2. С. 378.
22. *Freshwater D.C., Pike K.A.* // J. Chem. Eng. Data. 1967. V. 12. № 2. P. 179.
23. *Bekarek V.* // Coll. Czech. Chem. Comm. 1968. V. 33. № 8. P. 2608.
24. *Campbell A.N., Anand S.C.* // Can. J. Chem. 1972. V. 50. № 4. P. 479.
25. *Abbott M.M., Floess J.K., Walsh G.E., Van Ness H.C.* // AIChE J. 1975. V. 21. № 1. P. 72.
26. *Tamir A., Appelblat A., Wagner M.* // Fluid Phase Equil. 1981. V. 6. № 1–2. P. 113.
27. *Goral M., Kolasinska G., Oracz P., Warycha S.* // Ibid. 1985. V. 23. № 1. P. 89.
28. *Wilsak R.A., Campbell S.W., Thodos S.* // Ibid. 1986. V. 28. № 1. P. 13.
29. *Oracz P., Goral M., Wilczek-Vera G., Warycha S.* // Ibid. 1996. V. 126. № 1. P. 71.
30. *Gordon A.R., Hines W.G.* // Can. J. Res. Ser. B. 1946. V. 24. № 5. P. 254.
31. *Виниченко И.Г., Сусарев М.П.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 39. № 7. P. 1583.
32. *Chaudhry M.M., Van Ness H.C., Abbott M.M.* // J. Chem. Eng. Data. 1980. V. 25. № 3. P. 254.
33. *Kato M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. V. 55. № 1. P. 23.
34. *Shaw D.A., Anderson T.F.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1983. V. 22. № 1. P. 79.
35. *Campbell S.W., Wilsak R.A., Thodos G.* // J. Chem. Eng. Data. 1987. V. 32. № 3. P. 357.
36. *Kister A.T., Waldman D.C.* // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 2. P. 245.
37. *Campbell A.N., Kartzmark E.M.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. № 2. P. 163.
38. *Morris J.W., Mulvey J.P., Abbott M.M., Van Ness H.C.* // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. № 4. P. 403.
39. *Coomber B.A., Wormald C.J.* // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. № 8. P. 793.
40. *Nagata I., Tamura K.* // Fluid Phase Equilibria. 1983. V. 15. № 1. P. 67.
41. *Lowen B., Schulz S.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 262. P. 69.
42. *Nicolaides G.L., Eckert C.A.* // J. Chem. Eng. Data. 1978. V. 23. № 2. P. 152.
43. *Nagata I., Ksiazczak A.* // J. Chem. Thermodyn. 1994. V. 26. № 2. P. 165.
44. *Lietzmann A., Lowen B., Schulz S.* // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 4. P. 785.
45. *Celiano A.V., Gentile P.S., Cefola M.* // Ibid. 1962. V. 7. № 3. P. 391.
46. *Рапштынская Е.А.* // Комплексообразование, межмолекулярные взаимодействия и соосаждение в некоторых системах. Днепропетровск, 1970. С. 47–49.
47. *Хименко М.Т., Литинская В.В.* // Вестн. Харьк. ун-та. 1980. № 202. Вып. 11. С. 3.
48. *Пименова Н.И., Афанасьев В.Н., Давыдова О.И., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия. и хим. технология. 1984. Т. 27. № 9. С. 1043.
49. *Nagata I.* // Z. Phys. Chem. N.F. 1977. B. 107. Teil I. S. 39.

50. *Nagata I., Kawamura Y.* // Thermochim. Acta. 1979. V. 34. № 1. P. 43.
51. *Nagata I., Tamura K.* // Ibid. 1982. V. 57. № 3. P. 331.
52. *Barker J.A., Smith F.* // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 3. P. 375.
53. *Дуров В.А.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 384.
54. *Дуров В.А.* Квазихимические модели в физикохимии жидких неэлектролитов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 396 с.
55. *Дуров В.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1766.
56. *Дуров В.А.* // Там же. 1994. Т. 68. № 1. С. 184.
57. *Дуров В.А.* // Там же. 1982. Т. 56. № 8. С. 1950.
58. *Дуров В.А., Усачева Т.М.* // Там же. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
59. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 414 с.
60. *Sastry K.V.L.N., Lees R.M., Van der Linde J.* // J. Mol. Spectr. 1981. V. 88. № 1. P. 228.
61. *Левин В.В.* // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176–190.
62. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987. 246 с.
63. *Shilov I.Yu., Rode B.M., Durov V.A.* // Chem. Phys. 1999. V. 241. № 1. P. 75.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1229–1235

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.653

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭНТАЛЬПИИ НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2000 г. Б. Н. Соломонов, В. Б. Новиков, А. Б. Соломонов

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 09.04.99 г.

На основе анализа литературных и собственных экспериментальных данных предложено уравнение для описания энтальпии неспецифической сольватации неэлектролитов в различных растворителях. В отличие от линейных соотношений энергий сольватации (LSER), новое уравнение содержит вдвое меньше подбираемых параметров и базируется на экспериментально определяемых энтальпиях сольватации в циклогексане и тетрахлорметане. Уравнение применимо и для описания энтальпий растворения. Результаты расчетов по новому уравнению сопоставлены с экспериментальными данными для трех растворителей: бензола, этилацетата и диметилформамида. На основе уравнения для ряда соединений рассчитаны значения энтальпии специфического взаимодействия с растворителем, которые сопоставлены с литературными значениями энтальпий комплексообразования.

Первое количественное соотношение, связывающее термодинамические параметры сольватации широкого круга органических неэлектролитов (A_i) в циклогексане (Ц) со структурными характеристиками молекул, в частности с молекулярной рефракцией (MR^{A_i}), было впервые получено в работах [1, 2]:

$$-\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/\text{Ц}}, \text{ ккал/моль} = 1.05 + 0.251 MR^{A_i}. \quad (1)$$

Фукс с сотр. [3] усовершенствовал уравнение (1), полагая, что MR^{A_i} отражает лишь дисперсионные взаимодействия растворенного вещества с растворителем и уравнение (1) не содержит параметра, связанного с образованием полости в растворителе. Поэтому он ввел в уравнение (1) мольный объем (V^{A_i}), предположив, что энтальпия образования полости в растворителе S пропорциональна мольному объему растворенного вещества:

$$-\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S} = aMR^{A_i} + bV^{A_i}. \quad (2)$$

Значительно лучшие результаты, чем в работе [3] были достигнуты авторами [4], которые использовали подход LSER (линейные соотношения энергий сольватации) [5]. Для термодинамических параметров сольватации и переноса указанный метод был развит в [6]. Согласно этому подходу, энтальпия сольватации соединения A_i в растворителе S описывается с помощью шестипараметрового уравнения:

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S} = c + l\lg L^{16} + s\pi_2^* + d\delta_2 + a\alpha_2 + b\beta_2. \quad (3)$$

Здесь $\lg L^{16}$, π_2^*, δ, α_2, β_2 – параметры растворяемых соединений; l, s, d, a, b, c – варьируемые параметры, которые должны подбираться для каждого растворителя методом множественной линейной регрессии. По мнению авторов работы [4], $l\lg L^{16}$ – это терм, связанный с образованием полости в растворителе S и общим дисперсионным взаимодействием; $s\pi_2^*$ – представляет вклад диполь-дипольнолго и диполь-индукционного взаимодействий; $d\delta$ – терм коррекции, учитывающий, что $s\pi_2^*$ неполностью отражает диполь-индукционные взаимодействия; $a\alpha_2$ и $b\beta_2$ – термы, связанные с образованием водородной связи между молекулами растворителя и растворенного вещества.

Наличие в уравнении (3) шести варьируемых параметров существенно улучшает описание экспериментальных значений энтальпий сольватации, однако, в ряде случаев приводит к запутанной и противоречивой интерпретации термов, связанных с этими параметрами [4]. По нашему мнению, для более определенной интерпретации получаемых результатов необходимо минимизировать число варьируемых параметров. Кроме того, параметры как растворителей, так и растворяемых соединений должны иметь более четкий физический смысл. Как видно из уравнения (3), энтальпия неспецифической сольватации описывается четырьмя параметрами из шести. В настоящей работе мы предлагаем уравнение, которое описывает энтальпию неспецифической сольватации неэлектролитов лишь двумя варьируемыми параметрами

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители и растворяемые вещества для термохимических измерений очищали и обезво-

Таблица 1. Данные по энтальпиям растворения при 298 K (ккал/моль)

Соединение	I	II	III	IV	V	$\Delta H_{пар}$	V_X
Неспецифически взаимодействующие соединения							
α, α, α-Трифтортолуол	1.66 [21]	0.77 [21]	0.56 [21]	–0.03 [21]	–0.01 [21]	8.98 [21]	0.9104
1,2-Дихлорбензол	1.25 [11]	0.23 [9]	0.23 [9]	–0.18 [9]	–0.13 [23]	11.40 [9]	0.9612
1,4-Дихлорбензол	5.31 [2]	4.28 [9]	4.28 [9]	3.95 [9]	3.85 [9]	15.51 [9]	0.9612
1,4-Диоксан	2.01 [2]	–0.16 [22]	–	0.12 [11]	–	9.42 [24]	0.6810
1-Октен	0.39 [25]	0.24 [26]	0.97 [26]	–	1.91 [27]	9.70 [25]	1.1928
1-Хлороктан	0.71 [28]	0.20 [28]	0.48 [28]	0.81 [28]	1.57 [28]	13.01 [29]	1.3582
2,2-Диметилбутан	0.13 [11]	0.43 [26]	1.15 [26]	–	2.02 [27]	6.62 [25]	0.9540
2-Метилбутан	0.15 [25]	0.31 [26]	1.13 [26]	–	–	6.03 [25]	0.8131
3-Этилпентан	0.23 [30]	0.32 [30]	1.25 [30]	1.47 [30]	2.13 [30]	8.42 [30]	1.0949
N-Бутилметиловый эфир	0.68 [25]	–0.24 [21]	0.27 [26]	0.41 [21]	0.84 [21]	7.77 [25]	0.8718
N-Гексадекан	0.97 [31]	1.12 [26]	2.70 [26]	3.47 [31]	5.05 [31]	19.45 [26]	2.3630
N-Гексан	0.27 [25]	0.39 [32]	1.17 [26]	1.30 [11]	2.03 [31]	7.54 [25]	0.9540
N-Гептан	0.39 [33]	0.50 [33]	1.33 [33]	1.60 [33]	2.22 [33]	8.74 [25]	1.0949
N-Декан	0.55 [25]	0.72 [26]	1.80 [26]	2.28 [31]	3.23 [31]	12.28 [25]	1.5176
N-Додекан	0.69 [25]	0.87 [26]	2.15 [26]	2.38 [11]	3.79 [31]	14.65 [25]	1.7990
N-Метилпиррол	1.85 [34]	0.38 [35]	0.16 [34]	0.06 [34]	–0.19 [34]	9.70 [29]	1.7183
N-Нонан	0.47 [33]	0.63 [33]	1.62 [33]	2.11 [33]	2.83 [33]	11.10 [25]	1.3767
N-Октан	0.44 [28]	0.57 [26]	1.44 [28]	1.64 [11]	2.52 [28]	9.92 [25]	1.2358
N-Пентан	0.26 [25]	0.35 [26]	1.07 [26]	1.27 [31]	1.75 [31]	6.39 [25]	0.8131
Трет-Бутилметиловый эфир	1.54 [36]	0.39 [26]	0.62 [26]	0.25 [36]	0.63 [36]	7.27 [25]	0.8718
Анизол	1.72 [2]	0.37 [37]	0.05 [26]	–0.07 [21]	0.04 [21]	11.19 [26]	0.9160
Антрацен	7.10 [2]	5.86 [9]	5.90 [9]	6.00 [9]	5.34 [9]	24.31 [9]	1.4540
Ацетон	2.33 [38]	0.65 [32]	0.29 [33]	0.22 [9]	–0.02 [33]	7.37 [39]	0.5470
Ацетонитрил	3.70 [2]	1.81 [37]	–	–	–	7.87 [4]	0.4042
Ацетофенон	2.56	0.79 [37]	0.36 [40]	–	–0.10 [23]	13.36 [9]	1.0139
Бензальдегид	2.46 [2]	0.80 [41]	0.22 [20]	–0.16 [9]	–0.32 [9]	12.00 [29]	0.8730
Бензол	0.91 [30]	0.13 [30]	0	0.09 [30]	0.04 [30]	8.09 [25]	0.7164
Бромбензол	1.07 [40]	0.20 [9]	0.05 [40]	–0.34 [9]	–0.19 [40]	10.47 [9]	0.8914
Бутанон-2	1.96 [38]	0.42 [32]	0.10 [33]	0.10 [33]	0.16 [42]	8.34 [39]	0.6879
Гексанон-2	1.61 [38]	0.25 [26]	0.19 [39]	0.31 [9]	0.40 [39]	10.25 [39]	0.9676
Гептанон-4	1.69 [33]	0.25 [26]	0.15 [33]	0.49 [33]	0.65 [33]	11.16 [39]	1.1106
Гептанон-2	1.62 [38]	0.25 [26]	0.24 [33]	0.36 [33]	0.53 [33]	11.34 [25]	1.1106
Дибутиловый эфир	0.37 [28]	–0.23 [28]	0.60 [28]	0.93 [28]	1.70 [28]	10.68 [26]	1.2945
Дифенил	5.69 [2]	4.43 [9]	4.35 [9]	4.11 [9]	3.70 [23]	19.50 [9]	1.3242
Диэтиловый эфир	0.49	–0.42 [36]	0.20 [36]	0.28 [36]	0.53 [36]	6.49 [26]	0.7309
ДМСО	4.18 [43]	1.89 [44]	1.15 [44]	–	–	10.30 [11]	0.6130
ДМФА	3.25 [45]	0.76 [43]	0.09 [43]	0.32 [45]	0	11.40 [29]	0.6468
Иодбензол	1.31 [40]	0.38 [9]	0.20 [40]	0.01 [9]	–0.40 [40]	11.85 [9]	0.9746
Мезитилен	0.99 [21]	0.18 [21]	0.62 [26]	0.52 [21]	0.83 [21]	11.35 [26]	1.1391
Нафталин	5.50 [2]	4.48 [9]	4.23 [9]	4.24 [9]	3.90 [23]	17.42 [9]	1.0854
Нитробензол	2.85 [21]	1.15 [41]	0.56 [26]	–0.17 [9]	–0.19 [21]	13.15 [26]	0.8906
Нонанон-2	1.58 [2]	0.34 [33]	0.39 [33]	0.62 [33]	0.97 [33]	13.53 [25]	1.3924
Нонанон-5	1.43 [2]	0.11 [33]	0.37 [33]	0.76 [33]	1.09 [33]	13.12 [25]	1.3924
Октанон-2	1.63 [2]	0.27 [32]	0.28 [39]	0.59 [9]	0.70 [39]	12.38 [39]	1.2515

Таблица 1. (Окончание)

Соединение	I	II	III	IV	V	$\Delta H_{пар}$	V_X
Неспецифически взаимодействующие соединения							
Пентанон-2	1.70 [38]	0.32 [22]	0.17 [39]	0.19 [9]	0.22 [39]	9.18 [39]	0.8288
Пиридин	1.96 [30]	0.31 [30]	0.01 [30]	0.08 [30]	–	9.61 [30]	0.6753
ТГФ	0.81 [2]	–0.60 [37]	–0.18 [46]	–	–	7.65 [4]	0.6223
Тетрахлорметан	0.15 [2]	0	–	–	–	7.75 [4]	0.7391
Толуол	0.77 [25]	–0.03 [26]	0.12 [26]	0.12 [21]	0.16 [21]	9.08 [25]	0.8573
Фторбензол	1.10 [40]	0.26 [37]	0.02 [40]	–0.34 [9]	–0.35 [40]	8.49 [9]	0.7341
Хлорбензол	0.90 [40]	0.15 [37]	0.03 [40]	–0.24 [9]	–0.25 [23]	9.79 [4]	0.8388
Циклогексан	0	0.17 [11]	0.87 [33]	1.22 [11]	1.84 [33]	7.90 [25]	0.8454
Циклогексанон	1.77 [33]	0.09 [37]	–0.26 [33]	0.25 [33]	0.34 [33]	10.77 [25]	0.8611
Циклопентанон	2.17 [39]	0.32 [22]	–0.25 [39]	–	0.15 [39]	10.21 [29]	0.7202
Этилацетат	1.74 [44]	0.04 [47]	0.11 [44]	0	–	8.40 [9]	0.7466
Специфически взаимодействующие соединения							
1-Бутанол	5.86 [2]	4.43 [37]	4.05 [36]	2.03 [9]	0.60 [9]	12.50 [25]	0.7309
1-Октанол	5.88 [2]	4.76 [28]	4.35 [28]	2.70 [28]	1.73 [28]	16.96 [26]	1.2950
1-Пентанол	5.82 [2]	4.57 [36]	4.22 [36]	2.27 [36]	0.88 [9]	13.61 [26]	0.8718
1-Пропанол	5.86 [2]	4.42	–	–	0.50 [9]	11.35 [9]	0.5900
2-Метил-2-бутанол	5.86 [36]	4.60 [36]	3.96 [36]	2.07 [36]	0.83 [36]	11.94 [26]	0.8718
м–Крезол	6.02 [36]	3.74 [48]	2.58 [36]	–1.33 [36]	–3.35 [36]	14.75 [26]	0.9160
Анилин	3.72 [49]	2.07 [30]	1.25 [30]	–0.84 [30]	–2.68 [30]	13.33 [30]	0.8160
Иод	7.10 [11]	6.38 [50]	4.49 [51]	3.11 [52]	0.09 [11]	14.88 [11]	0.6250
Метанол	5.80 [2]	4.36 [53]	–	1.36 [9]	–0.12 [9]	8.95 [4]	0.3082
Пиррол	3.74 [34]	2.22 [34]	0.78 [34]	–1.00 [34]	–2.18 [54]	10.80 [29]	0.5770
Фенол	7.99 [46]	6.27 [37]	4.70 [37]	0.98 [37]	–1.10	16.41 [26]	0.7751
Хлороформ	0.66 [2]	0.22 [55]	–0.30 [11]	–1.40 [11]	–	7.29 [9]	0.6167
Этанол	5.71 [56]	4.40 [56]	–	1.77 [9]	0.31 [9]	10.11 [4]	0.4491
$\delta h^S_{пол}$	0.354	0.473	1.200	1.429	2.098		

Обозначения: I – циклогексан, II – тетрахлорметан, III – бензол, IV – этилацетат, V – диметилформамид; V_X – характеристический объем.

живали в соответствии с методикой [7]. Остаточное содержание воды в растворяемых соединениях и растворителях определяли электрохимическим титрованием в среде отработанного реактива Фишера [8]. Оно составило менее 0.05 моль/л для ацетофенона и 1-пропанала и менее 0.01 моль/л для циклогексана, тетрахлорметана, диэтилового эфира.

Энтальпии растворения определяли при 298 K на калориметре, аналогичном описанному в работе [9]. Объем ячейки калориметра 100 мл, конечная концентрация растворенного вещества не превышала 0.03 моль/л. В качестве экспериментально определенных энтальпий растворения в табл. 1 приведено среднее из результатов 4–6 измерений.

Параметры q и d в предлагаемом уравнении для каждого растворителя вычисляли методом множественной линейной регрессии с помощью программы STATISTICA. Для этого его предварительно приводили к линейному виду:

$$A + Bq + Dd = 0,$$

где q, d – параметры, оптимизируемые для каждого изучаемого растворителя методом множественной линейной регрессии; A, B, D – неоптимизируемые параметры, зависящие от свойств растворенного вещества (энтальпий его растворения в циклогексане и тетрахлорметане, характеристического объема V_X). Параметр A зависит также от свойств растворителя, поскольку включает в себя удельную относительную энтальпию образования полости в растворителе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уравнение, которое мы предлагаем, целиком базируется на представлениях о термохимии

сольватации органических неэлектролитов, выдвинутых в работах [10, 11]. Энтальпия сольватации соединения A_i в растворителе S ($\Delta H^{A_i/S}_{сольв}$) определяется по разности в энтальпиях растворения соединения A_i в растворителе S ($\Delta H^{A_i/S}_{р}$) и энтальпии парообразования A_i ($\Delta H^{A_i}_{пар}$):

$$\Delta H^{A_i/S}_{сольв} = \Delta H^{A_i/S}_{р} - \Delta H^{A_i}_{пар}. \quad (4)$$

Энтальпию сольватации A_i в S можно представить в виде двух термов: энтальпии образования полости в растворителе ($\Delta H^{A_i/S}_{пол}$) и энтальпии взаимодействия растворенного вещества с растворителем S ($\Delta H^{A_i/S}_{вз}$):

$$\Delta H^{A_i/S}_{сольв} = \Delta H^{A_i/S}_{пол} + \Delta H^{A_i/S}_{вз}. \quad (5)$$

Энтальпию взаимодействия растворенного вещества A_i с растворителем S можно представить в виде суммы энергий дисперсионного ($E_{дисп}$), диполь-дипольного ($E_{д\text{-}д}$), диполь-индукционного ($E_{д\text{-}и}$) и специфического ($\Delta H^{A_i/S}_{вз}$(сп)) взаимодействий:

$$\Delta H^{A_i/S}_{вз} = E_{дисп} + E_{д\text{-}д} + E_{д\text{-}и} + \Delta H^{A_i/S}_{вз}(сп), \quad (6)$$

$\Delta H^{A_i/S}_{вз}$(сп) представляет собой энтальпию реакции комплексообразования (образования водородной связи или донорно-акцепторного комплекса) вещества A_i с растворителем S, приходящуюся на моль растворяемого соединения A_i.

Существует несколько различных способов расчета образования полости [12–14]. В работах [15, 16] нами был предложен метод определения относительной энтальпии образования полости в растворителе. В основу подхода были взяты два положения. Во-первых, энергия образования полости зависит от взаимодействия растворитель–растворитель и от объема молекулы растворяемого соединения. Во-вторых, энергия взаимодействий алкана ($У_i$) с растворителем на единицу объема алкана есть величина постоянная для всех растворителей. Тогда в соответствии с уравнениями (4) и (5) разность в энтальпиях растворения $У_i$ в двух растворителях S и S_0 $\{\delta H^{У_i}_{р}\}^{S}_{S_0}$ будет представлять собой разность в энтальпиях образования полости в этих растворителях $\{\delta H^{У_i}_{пол}\}^{S}_{S_0}$:

$$\{\delta H^{У_i}_{р}\}^{S}_{S_0} = \Delta H^{У_i/S}_{р} - \Delta H^{У_i/S_0}_{р} = \Delta H^{У_i/S}_{пол} - \Delta H^{У_i/S_0}_{пол} = \{\delta H^{У_i}_{пол}\}^{S}_{S_0}. \quad (7)$$

В [15, 16] было введено понятие удельной относительной полости $\delta h^{S}_{пол}$, которое представляет угловой коэффициент зависимости энтальпий растворения алканов в растворителе S от величины их объема. В качестве меры объема могут быть взяты либо мольный объем молекулы (V_M) [15, 16], либо мольная рефракция (*MR*) [15, 16], либо характеристический объем (V_X), определяемый по Мак-Говену [17]. При этом подразумевается, что S_0 в уравнении (7) – это гипотетический растворитель, в котором все алканы растворяются с нулевым тепловым эффектом. Отсюда величина относительной энтальпии образования полости ($\delta H^{A_i/S}_{пол}$), создаваемой соединением A_i, будет равна

$$\delta H^{A_i/S}_{пол} = \delta h^{S}_{пол} V_X. \quad (8)$$

В серии работ [9, 18] нами было показано, что ни дипольный момент, ни квадрупольный момент, ни дипольные моменты отдельных групп в молекуле растворенного вещества не оказывают существенного влияния на энтальпию его сольватации. Следовательно, если при рассмотрении исключить соединения, способные к специфическому взаимодействию с растворителем, то уравнение (6) представляется в виде

$$\delta H^{A_i/S}_{вз} = E_{дисп}. \quad (9)$$

Кроме того, в работах [9–11] было показано, что энергия дисперсионного взаимодействия некоторого растворяемого соединения с растворителем в общем случае не равна энергии дисперсионного взаимодействия алкана равного объема с тем же растворителем. Поскольку энергия дисперсионного взаимодействия алкана с растворителем обычно минимальна, энергию полного дисперсионного взаимодействия растворенное вещество–растворитель можно представить в виде суммы общей энергии дисперсионного взаимодействия (т.е. энергии дисперсионного взаимодействия с растворителем алкана, имеющего тот же объем, что и растворяемое соединение) [$E_{дисп}$(общ)] и дополнительного дисперсионного взаимодействия [$E_{дисп}$(доп)].

Если уравнение (5) записать для случая, когда растворителем является циклогексан (Ц), и объединить его с уравнением (7), принимая за S_0 циклогексан, можно получить следующее уравнение:

$$\{\delta H^{A_i}_{пол}\}^{S}_{Ц} + \Delta H^{A_i/Ц}_{сольв} = \Delta H^{A_i/S}_{пол} + \Delta H^{A_i/Ц}_{вз}. \quad (10)$$

Энтальпию взаимодействия растворяемого соединения с циклогексаном ($\Delta H^{A_i/Ц}_{вз}$) можно рассматривать как величину общего дисперсионного взаимодействия. Таким образом, сумма относительных энтальпий образования полости и эн-

тальпии сольватации соединений в циклогексане представляет собой сумму энтальпии образования полости в растворителе S и энтальпии общего дисперсонного взаимодействия. В уравнении (3) ту же смысловую нагрузку несет произведение $l \lg L^{16}$, однако, трудно понять, каким образом произведение может отражать сумму двух термов (полости и общего взаимодействия). Еще более существенно, что $\left\lfloor \{\delta H^{A_i}_{пол}\}^{S}_{Ц} + \Delta H^{A_i/Ц}_{сольв} \right\rfloor$ – экспериментально определяемая величина, а произведение $l \lg L^{16}$ содержит подбираемый параметр.

Дополнительное дисперсионное взаимодействие в любом растворителе можно оценить исходя из следующих соображений. Циклогексан (Ц) и тетрахлорметан (ТХМ) обычно рассматривают как растворители, невзаимодействующие специфически с растворенным веществом. Следовательно, дополнительное дисперсионное взаимодействие растворенного вещества A_i с тетрахлорметаном определяется по уравнению

$$E^{A_i/ТХМ}_{дисп}(доп) = (\Delta H^{A_i/ТХМ}_{сольв} - \Delta H^{A_i/Ц}_{сольв}) - \{\delta h_{пол}\}^{ТХМ}_{Ц} V^{A_i}_{X}. \quad (11)$$

Анализ дисперсионного взаимодействия широкого круга растворяемых соединений с рядом растворителей показал, что различия в энергии дисперсионного взаимодействия с циклогексаном и тетрахлорметаном не удается количественно связать с какими-либо структурными параметрами растворяемых соединений, однако, характер дополнительного дисперсионного взаимодействия в тетрахлорметане обычно тот же, что и в других растворителях [19, 20]. Мы предположили, что энергии дополнительного дисперсионного взаимодействия в любом растворителе и тетрахлорметане различаются коэффициентом q, который не зависит от растворяемого соединения, но различен для разных растворителей, т.е.

$$E^{A_i/S}_{дисп}(доп) = qE^{A_i/ТХМ}_{дисп}(доп), \quad q = f(S). \quad (12)$$

Тогда энтальпию неспецифической сольватации A_i в S $[\Delta H^{A_i/S}_{сольв}(несп)]$ можно выразить уравнением

$$\Delta H^{A_i/S}_{сольв}(несп) = \{\delta h_{пол}\}^{S}_{Ц} V^{A_i}_{X} + \Delta H^{A_i/Ц}_{сольв} + q(\Delta H^{A_i/ТХМ}_{сольв} - \Delta H^{A_i/Ц}_{сольв} - \{\delta h_{пол}\}^{ТХМ}_{Ц} V^{A_i}_{X}). \quad (13)$$

Для проверки уравнения (13) нами были привлечены собственные и литературные данные по энтальпиям растворения неэлектролитов в различных растворителях, которые представлены в табл. 1. Там же приведены литературные данные по энтальпиям парообразования, а также данные по объемам молекул, рассчитанные по методу Мак-Говена [17]. Значения $\delta h^{S}_{пол}$ были рассчитаны по методу, обсуждаемому выше, и представлены в табл. 1.

Таблица 2. Результаты расчетов по уравнениям (13) и (14)

Растворитель	Уравнение (13)			Уравнение (14)			
	q	R	s_0	q	$-d$	R	s_0
Бензол	1.541	0.997	0.25	1.573	0.199	0.998	0.19
ДМФА	2.170	0.980	0.62	2.265	0.685	0.996	0.29
Этилацетат	1.683	0.986	0.47	1.742	0.431	0.994	0.30

Примечание. Коэффициент корреляции R характеризует корреляцию рассчитанных по уравнениям (13) и (14) значений энтальпии сольватации и определенных "экспериментально" по уравнению (4); соответственно s_0 – среднеквадратичное отклонение этих двух величин в каждом растворителе.

В табл. 2 приведены параметры уравнения (13) для различных растворителей. Как видно из табл. 2, уравнение (13) удовлетворительно описывает энтальпию сольватации органических неэлектролитов. Однако некоторые отклонения, несмотря на небольшую величину, имеют систематический характер. Поэтому для улучшения качества корреляции мы сочли возможным ввести поправочный коэффициент D, учитывающий некоторую дифференциацию в дополнительном дисперсионном взаимодействии в зависимости от структуры растворяемого соединения.

Для алифатических производных $D = +1$, для ароматических и ароматических гетероциклических соединений $D = -1$. В том случае, когда ароматические соединения содержат алифатический радикал $D = 0$. В результате уравнение (13) превращается в уравнение

$$\Delta H^{A_i/S}_{сольв}(несп) = \{\delta h_{пол}\}^{S}_{Ц} V^{A_i}_{X} + \Delta H^{A_i/Ц}_{сольв} + q(\Delta H^{A_i/ТХМ}_{сольв} - \Delta H^{A_i/Ц}_{сольв} - \{\delta h_{пол}\}^{ТХМ}_{Ц} V^{A_i}_{X}) + dD. \quad (14)$$

Результаты расчетов по уравнению (14), представленные в табл. 2, показывают, что введение поправки улучшает качество корреляции. К сожалению, эти результаты нельзя напрямую сопоставить с результатами работы [4], так как в последней для расчета было взято почти вдвое меньше экспериментальных точек. Кроме того, в работе [4] не приведены экспериментальные значения энтальпий сольватации, использованные при расчетах. Тем не менее, можно констатировать, что качество корреляции по уравнению (14) несколько лучше, чем в работе [4].

Энтальпию сольватации A_i можно также представить в виде суммы энтальпий неспецифичес-

Таблица 3. Расчет энтальпий неспецифической сольватации (I), специфического взаимодействия (II) и комплексообразования (III) при 298 K ($-\Delta H$, ккал/моль)

Соединение	Бензол			Этилацетат			ДМФА		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1-Бутанол	8.22	0.24	0.50 [57]	8.08	2.40	2.39 [57], 2.20 [20]	8.11	3.78	3.49 [58], 4.14 [57]
1-Пентанол	8.99	0.41		8.79	2.56		8.64	4.08	3.39 [20]
1-Пропанол							7.19	3.65	3.61 [20]
2-Метил-2-бутанол	7.30	0.69		7.10	2.78		6.95	4.15	
м-Крезол	11.16	0.99		11.33	4.0	3.6 [48]	11.74	5.56	5.5 [48]
Анилин	11.82	0.21	1.64 [57] 0.0 [20]	12.21	1.96	3.13 [57] 1.6 [20]	12.79	3.22	2.68 [41], 3.39 [20]
Иод	8.66	1.69	1.46 [59]	8.91	2.85	2.51 [59], 3.01 [60]	9.14	5.62	5.00 [59] 5.69 [20]
Метанол				4.99	2.63	2.44 [57], 2.10 [20]	5.28	3.80	3.68 [58], 3.49 [20]
Пиррол	9.23	0.75		9.65	2.16	1.89 [20]	10.30	2.64	3.20 [20]
Фенол	10.77	0.90	.091 [61] 1.10 [20]	11.18	4.26	4.45 [62], 4.40 [20]	11.82	5.65	6.09 [63], 6.41 [20]
Хлороформ	6.73	0.87	1.70 [57], 0.07 [20]	6.43	2.26	2.50 [57], 0.92 [20]			
Этанол				5.89	2.48	2.29 [57],	6.03	3.78	3.90 [57], 3.39 [20]

Примечание. В работе [20] показано, что тип неспецифической сольватации иода в различных растворителях такой же, как и для ароматических углеводородов и их галогенпроизводных, отсюда D (J_2) = –1.

кой сольватации и специфического взаимодействия:

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S} = \Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}(\text{несп}) + \Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}(\text{сп}). \qquad (15)$$

Уравнения (14) и (15) могут быть использованы для оценки энтальпии комплексообразования между молекулами растворенного вещества и растворителя. В табл. 3 приведены данные по энтальпии неспецифической сольватации, рассчитанные по уравнению (14) и энтальпиям специфического взаимодействия, рассчитанные по уравнению (15). Там же приведено сопоставление энтальпий специфического взаимодействия с энтальпиями комплексообразования ($\Delta H_{\text{к}}$), определенными другими способами. Как видно из этого сопоставления, для систем, которые специфически взаимодействуют с растворителем, с помощью уравнений (14) и (15) может быть определена энтальпия комплексообразования между молекулами растворителя и растворенного вещества.

В заключение следует отметить, что уравнение (14) применимо для описания не только энтальпий сольватации, но и энтальпий растворения (что является определенной проблемой для уравнения типа (3) [4]). Для этого в уравнении (14) необходимо лишь заменить энтальпию сольватации в циклогексане на энтальпию растворения (разность энтальпий сольватации в тетрахлорметане и циклогексане в уравнении (14) может быть заменена разностью соответствующих энтальпий растворения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Горбачук В.В., Коновалов А.И.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. С. 405.
2. *Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Новиков В.Б., Коновалов А.И.* // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 2681.
3. *Fuchs R., Chambers E.J., Stephenson W.K.* // Can. J. Chem. 1987. V. 65. P. 2624.
4. *Sherman S.R., Suleiman D., Hait M.J. et al.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 11239.
5. *Kamlet M.J., Taft R.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 377.
6. *Abraham M.H.* // Chem. Soc. Rev. 1993. V. 2. P. 73.
7. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.

8. *Ничуговский Г.В.* Определение влажности химических веществ. Л.: Химия, 1977. 250 с.
9. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1622.
10. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 45.
11. *Соломонов Б.Н.* Термохимия сольватации органических соединений: Дис. ... докт. хим. наук. Казань: КГУ, 1986. 435 с.
12. *Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1936. V. 4. P. 283.
13. *Riess H., Frisch H.L., Lebowitz J.L.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 369.
14. *Sinanoglu O.* // Theor. Chim. Acta. 1974. V. 33. P. 279.
15. *Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Горбачук В.В., Коновалов А.И.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 1499.
16. *Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Горбачук В.В., Коновалов А.И.* // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 2154.
17. *Abraham M.H., McGowan J.C.* // Chromatographia. 1987. V. 23. P. 243.
18. *Соломонов Б.Н., Чумаков Ф.В., Борисовер М.Д.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1289.
19. *Соломонов Б.Н., Новиков В.Б., Горбачук В.В., Коновалов А.И.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. С. 1441.
20. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 1889.
21. *Stephenson W.K., Fuchs R.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 2529.
22. *Arnett E.M., Mitchell E., Murty T.S.S.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 3875.
23. *Fuchs R., Cole R.R., Rodewald R.F.* // Ibid. 1972. V. 94. P. 8645.
24. *Bystrom K., Mansson M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1982. V. 78. P. 565.
25. *Fuchs R., Peacock L.A., Das K.* // Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 2301.
26. *Fuchs R., Peacock L.A., Stephenson W.K.* // Ibid. 1982. V. 60. P. 1953.
27. *Saluja P.S., Young T.M., Rodewald R.F. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2949.
28. *Stephenson W.K., Fuchs R.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 342.
29. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразовния органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
30. *Stephenson W.K., Fuchs R.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 2540.
31. *Fuchs R., Stephenson W.K.* // Ibid. 1985. V. 63. P. 349.
32. *Novikov V.B., Stolov A.A., Gorbatchuk V.V., Solomonov B.N.* // J. Phys. Org. Chem. 1998. V. 11. P. 283.
33. *Stephenson W.K., Fuchs R.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 336.
34. *Catalan J., Gomes J., Couto A., Laynez J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1678.
35. *Spencer J.N., Gleim J.E., Blevins C.H. et al.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 1249.
36. *Stephenson W.K., Fuchs R.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 2535.
37. *Arnett E.M., Joris L., Mitchell E. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2365.
38. *Dellagatta G., Stradella L., Venturello P.* // J. Solut. Chem. 1981. V. 10. P. 209.
39. *Saluja P.S., Peacock L.A., Fuchs R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1958.
40. *Fuchs R., Young T.M., Rodewald R.F.* // Ibid. 1974. V. 96. P. 4705.
41. *Fuchs R., Rodewald R.F.* // Ibid. 1973. V. 95. P. 5897.
42. *Gerber J.N., Sawyer D.N.* // Anal. Chem. 1972. V. 44. P. 1199.
43. *Spencer J.N., Sweigart J.R., Brown M.E. et al.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 2237.
44. *Drago R.S., Nozari M.S., Vogel G.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 90.
45. *Spencer J.N., Berger E.M., Power C.R. et al.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 1236.
46. *Goralski P., Tkaczyk M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 83. P. 3083.
47. *Guitry R.M., Drago R.S.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 454.
48. *Spencer J.N., Andrefsky J.A., Naghdi J.* // Ibid. 1987. V. 91. P. 2959.
49. *Spencer J.N., Gleim J.E., Hackman M.L. et al.* // Ibid. 1978. V. 82. P. 563.
50. *Киселев В.Д., Маврин Г.В., Коршин Е.Е., Коновалов А.И.* // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 1135.
51. *Киселев В.Д., Хузяшева Д.Г., Коновалов А.И.* // Там же. 1979. Т. 49. С. 2570.
52. *Hartley B.K., Skinner H.A.* // Trans. Farad. Soc. 1950. V. 46. P. 621.
53. *Arnett E.M., Carter J.V.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 1516.
54. *Spencer J.N., Gleim J.E., Blevins C.H. et al.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 2615.
55. *Duer W.C., Bertrand G.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1300.
56. *Stokes R.H., Burfitt C.* // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. P. 803.
57. *Joesten M.D., Schaad L.J.* Hydrogen bonding, N. Y.: Marcel Dekker, 1974. 622 p.
58. *Rao C.N.R.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1975. V. 71. P. 980.
59. *Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П.* Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. С. 193, 315.
60. *Laurence C., Gueheneuf G., Wojtokowiak B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 4793.
61. *Seidal H., Bayer C., Fruwert J., Geiseler G.* // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1978. B. 259. S. 625.
62. *Singh B.S., Murthy A.S.N., Rao C.N.R.* // Trans. Farad. Soc. 1966. V. 62. P. 1056.
63. *Kroeger M.K., Drago R.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3250.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1236–1241

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММ РАСТВОРИМОСТИ ДЛЯ СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ДВУХ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2000 г. Н. А. Смирнова, И. В. Смирнова, А. Ю. Власов

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

Поступила в редакцию 01.06.99 г.

Обсуждены диаграммы равновесия мицеллярных растворов с твердой фазой для смесей двух анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), имеющих общий анион и разные катионы. Рассмотрены растворы при сравнительно высокой общей концентрации ПАВ, содержащие солевые добавки и без них. Зависимость температуры растворения от относительного содержания двух ПАВ проанализирована в рамках псевдофазной модели для двух способов записи условий равновесия мицеллярного раствора с твердым ПАВ: в переменных состава водной псевдофазы (с привлечением концепции произведения растворимости) и через переменные, характеризующие состав смешанных мицелл. Результаты модельных расчетов для водных смесей додецилсульфатов натрия и магния, не содержащих солей, а также для растворов с добавками NaCl или $MgCl_2$ удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Изучение фазового поведения смешанных мицеллярных растворов, т.е. систем, содержащих более одного поверхностно-активного вещества (ПАВ), – актуальная физико-химическая задача, представляющая существенный прикладной интерес. Последний определяется тем обстоятельством, что в случае смесей имеются гораздо бóльшие возможности управления термодинамическими, реологическими и другими свойствами, нежели в системах на основе индивидуальных ПАВ. Одна из важных характеристик раствора – температура, при которой из него начинает осаждаться твердая фаза, и естественно, что изучению зависимости температуры осаждения (растворения твердой фазы) от состава смешанных мицеллярных систем посвящено немало работ – как экспериментальных, так и основанных на модельных подходах. Для ряда смесей двух ПАВ исследована зависимость температуры осаждения от относительной мольной доли ПАВ при закрепленном общем их содержании. Получаются диаграммы эвтектического типа. В простейшем случае это диаграммы с двумя ветвями, каждая из которых соответствует выпадению индивидуального ПАВ.

Отметим, что представленные в литературе экспериментальные данные и модельные расчеты относятся обычно к сравнительно невысоким суммарным концентрациям ПАВ (часто незначительно превышающим критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ)). Экспериментальное изучение и моделирование диаграмм растворимости в широком диапазоне составов мицеллярных смесей двух неионных ПАВ близкой природы было выполнено в работе [1]. Настоящее сообщение посвящено моделированию диаграмм растворимости для концентрированных смешанных мицеллярных растворов двух анионных ПАВ, имеющих общий анион и отличающихся противоионами. Экспериментальные данные для системы такого типа были получены в работе [2], где изучались водные растворы, содержащие додецилсульфаты натрия (SDS) и магния ($Mg(DS)_2$) с добавками солей NaCl или $MgCl_2$ и без них.

Термодинамическое описание диаграмм растворимости будет дано в рамках модели псевдофазного разделения [3]. При псевдофазном подходе, как известно, условие равновесия между мицеллярным раствором и твердым осадком может быть представлено в концентрационных переменных либо водной, либо мицеллярной псевдофазы. В случае смесей неионных ПАВ удобным оказывается описание в переменных мицеллярной псевдофазы, особенно для концентраций, существенно превосходящих ККМ [1]. Условие осаждения из растворов ионных ПАВ, напротив, обычно записывают в переменных, характеризующих состав водной псевдофазы (через концентрации неагрегированных ионов с введением ионного произведения растворимости ПАВ) [4–6]. Такой подход применялся, в частности, при расчетах диаграмм осаждения из растворов SDS с добавками солей различных двухзарядных металлов [4, 5, 7–12] – систем, подобных исследуемым в настоящей работе. Возможности подхода, основанного на концепции произведения растворимости, при моделировании фазового поведения сме-

шанных растворов додецилсульфатов натрия и магния обсуждались в [13]. С учетом полученных в указанной работе результатов нами предложен альтернативный способ описания, оперирующий переменными состава мицеллярной псевдофазы. Достоинства обсуждаемого способа, как показано ниже, – простота и лучшие (по сравнению с описанием через произведение растворимости) возможности прогнозирования диаграмм растворимости в тройных системах по данным о растворах индивидуальных ПАВ (температура и энтальпия растворения ПАВ). Подчеркнем, что предметом рассмотрения являются мицеллярные растворы при достаточно высоких концентрациях ПАВ.

На рис. 1 представлены зависимости температуры растворения от соотношения ПАВ в системе без солевых добавок при постоянной суммарной концентрации SDS и $Mg_{1/2}DS$, равной 0.2 и 0.4 моль/л[1]). Относительная мольная доля i-го поверхностно-активного компонента ($i = 1, 2$) определена как

$$x_i = \tilde{c}_i/(\tilde{c}_1 + \tilde{c}_2),$$

где $\tilde{c}_i$ – молярная концентрация SDS ($i = 1$) или $Mg_{1/2}DS$ ($i = 2$); $c_{ПАВ} = \tilde{c}_1 + \tilde{c}_2$ – общая молярная концентрация ПАВ. Диаграмма $T(x_2)$ при заданном значении $c_{ПАВ}$ имеет две ветви, из которых одна соответствует осаждению SDS, а другая – $Mg(DS)_2$ (точнее, их кристаллогидратов). Наблюдается некоторый сдвиг кривых при изменении величины $c_{ПАВ}$, но ход кривых (значения производной $(dT/dx_2)_{c_{ПАВ}}$ при одинаковом значении x_2) остается практически неизменным. Температурный ход кривой растворимости компонента i определяется уравнением

$$\left(\frac{dT}{dx_2}\right)_{c_{ПАВ}} = \frac{RT^2}{\Delta H_i}\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_2}\right)_{c_{ПАВ}},$$

где ΔH_i – парциальная молярная энтальпия растворения, a_i – активность компонента i в растворе. Для двух исследованных значений $c_{ПАВ}$ при одинаковых значениях x_2 множитель перед производной $\partial \ln a_i/\partial x_2$ примерно одинаков. Можно сделать вывод, что приблизительно одинаковы и величины производной $\partial \ln a_i/\partial x_2$, хотя сами значения активности различны. О существенном росте активности SDS с ростом его концентрации в бинарной системе SDS–H_2O свидетельствует заметное повышение температуры вдоль линии Крафта. Для моделирования этой зависимости необходим корректный учет равновесных концентраций различных ионных форм и различных типов межчастичных взаимодействий. В то же время, кажется, что влияние неидеальности на зависимость термодинамических свойств от относительного содержания противоионов в смешанных растворах с фиксированной общей концентрацией ПАВ не столь сильно выражено. Учет этого обстоятельства может упростить расчеты диаграмм растворимости для тройных систем по данным о бинарных.

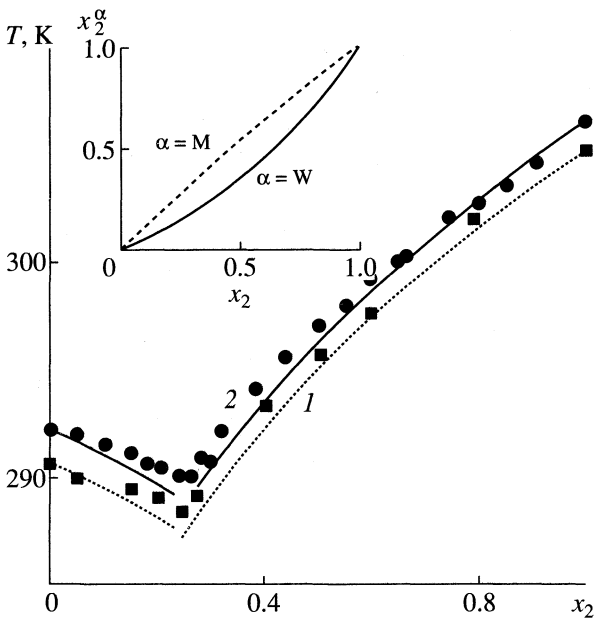


Рис. 1. Кривые растворимости для системы SDS + + $Mg(DS)_2$ + H_2O. Точки – эксперимент, линии – описание с использованием концентрационных переменных мицеллярной псевдофазы при $\chi = 0$: $c_{ПАВ}$ = = 0.2 моль/л (*1*) и 0.4 моль/л (2); $\Delta H_1 = 35$ кДж/моль, $\Delta H_2 = 100$ кДж/моль. На врезке – зависимость относительной мольной доли $Mg_{1/2}DS$ в водной ($\alpha = W$) и мицеллярной ($\alpha = M$) фазах от общего относительного состава насыщенного раствора при $c_{ПАВ} = 0.4$ моль/л, рассчитанная с помощью уравнений (1)–(5); ΔH_1 = = 35 кДж/моль, $\Delta H_2 = 77$ кДж/моль, $\beta_1(x_2 = 0) = \beta_2(x_2 =$ = 1) = 0.8, $S = 4.25$.

Помимо водных смесей додецилсульфатов магния и натрия без солевого фона (рис. 1), будут обсуждаться также исследованные ранее [2] растворы с добавками NaCl и $MgCl_2$; диаграммы растворимости для них представлены на рис. 2.

ОПИСАНИЕ В ПЕРЕМЕННЫХ СОСТАВА ВОДНОЙ ПСЕВДОФАЗЫ

Рассмотрим водную смесь додецилсульфатов натрия и магния без солевых добавок. Условие равновесия твердого ПАВ i (SDS или $Mg(DS)_2$) с мицеллярным раствором в переменных состава

[1] Содержание додецилсульфатов натрия и магния определяем в шкале эквивалентных концентраций, т.е. в случае магния исходя из формулы $Mg_{1/2}DS$.

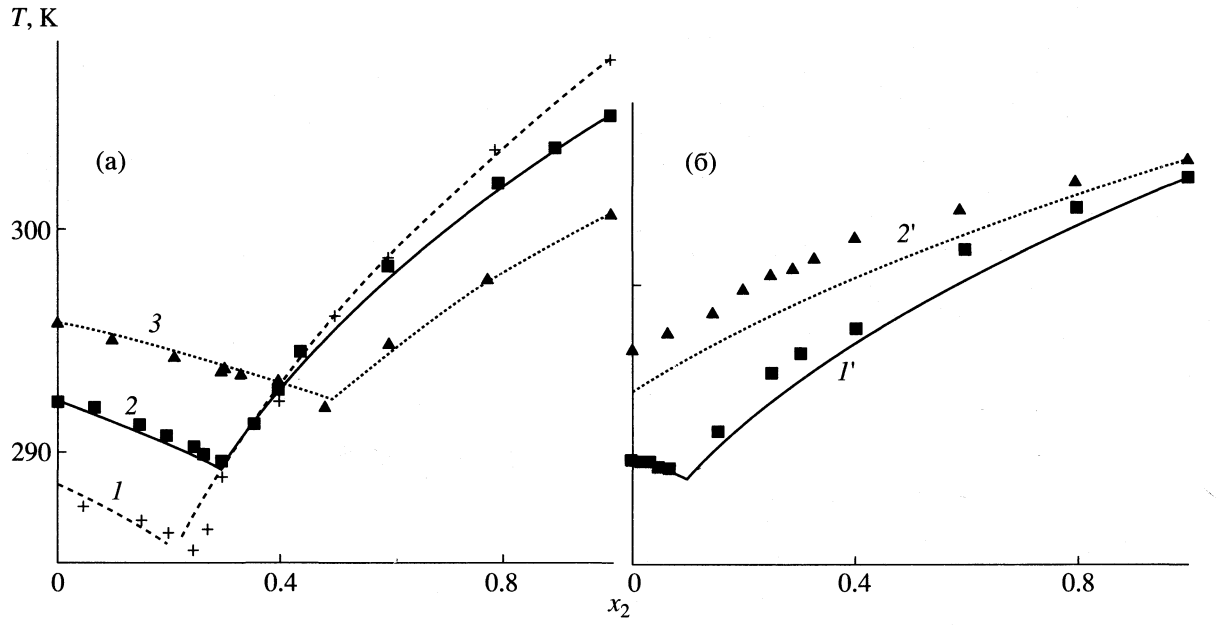


Рис. 2. Кривые растворимости для водных растворов SDS–$Mg(DS)_2$–NaCl (а) и SDS–$Mg(DS)_2$–$MgCl_2$ (б) при общем содержании ПАВ 0.2 моль/л. Линии – результаты расчета по уравнениям (8)–(11), точки – эксперимент; концентрация соли: *1* – 0, *2* – 0.1, *3* – 0.3 *1'* – 0.017, *2'* – 0.05 моль/л; параметры описания: $S = 0.16$ (уравнение (11)) и $\chi = 0$.

водной псевдофазы записывается через произведение растворимости, т.е. следующую величину:

$$K_{si} \equiv a_i a_{DS^-}^{n_i} \approx c_i [DS^-]^{n_i}, \qquad (1)$$

где c_1 и c_2 – концентрации ионов Na^+ и Mg^{2+} (моль/л), не связанных мицеллами, $[DS^-]$ – концентрация неагрегированных ионов DS^-, n_i – электровалентность иона i; a_i, a_{DS^-} – активности соответствующих ионов. Температурная зависимость K_{si} определяется следующим термодинамическим соотношением:

$$\ln K_{si}(T) = \ln K_{si}(T_i^0) - \frac{\Delta H_i}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^0}\right]. \qquad (2)$$

Здесь T_i^0 – температура растворения чистого ПАВ i (SDS или $Mg(DS)_2$); дифференциальная молярная энтальпия растворения ΔH_i относится к переходу компонента i из кристаллического состояния в диссоциированное состояние в водной псевдофазе. Сочетание выражений (1) и (2) дает следующую связь между концентрацией свободных катионов в смешанном растворе, насыщенном относительно ПАВ i, (состав x_i, температура T) и их концентрацией в насыщенном растворе индивидуального ПАВ при том же значении $c_{ПАВ}$ ($x_i = 1$, температура T_i^0):

$$\ln c_i(T) = \ln c_i(T_i^0) - \frac{\Delta H_i}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^0}\right) + n_i \ln \frac{[DS^-(x_i = 1)]}{[DS^-(x_i)]}. \qquad (3)$$

Выражение (3) получено в предположении (как отмечено ранее, достаточно обоснованном), что зависимостью коэффициентов активности от относительного содержания ионов натрия и магния при $c_{ПАВ} = \text{const}$ можно пренебречь. Для каждого из противоионов выполняются условия материального баланса следующего вида:

$$c_{ПАВ} x_i = n_i c_i + \beta_i (c_{ПАВ} - [DS^-]), \qquad (4)$$

где β_i – степень связывания катиона i мицеллами (доля агрегированных анионов DS^-, чей заряд компенсирован противоинами i, $i = 1, 2$). При концентрациях ПАВ, существенно превосходящих ККМ, слагаемым $[DS^-]$ в уравнении (4) можно пренебречь. Концентрации противоинов в водной фазе и степени их связывания мицеллярной фазой подчиняются, помимо уравнения (4), также условию ионообменного равновесия. В работе [5], где изучались растворы, содержащие одно- и двухзарядные ионы, это условие было сформулировано в виде

$$S = \frac{\beta_2 c_1}{\beta_1 c_2}. \qquad (5)$$

Однако более обоснованным для таких систем является следующее выражение:

$$S = \frac{\beta_2^{1/2} c_1}{\beta_1 c_2^{1/2}}. \quad (6)$$

В работе [13] обсуждались результаты расчетов диаграмм растворимости для смешанных водных растворов SDS и $Mg(DS)_2$ по приведенным выше формулам, с использованием в качестве входной информации данных, относящиеся к водным растворам чистых ПАВ: T_i^0 – температура осаждения при концентрации $c_{ПАВ}$, ΔH_i – энтальпия растворения ПАВ i (предполагалось, что она не зависит от концентрации и температуры), β_i^0 – степень связывания катионов сорта i. Одна из трудностей моделирования – оценка зависимости $[DS^-] = f(x_i)$. Потенциометрические измерения, выполненные в нашей лаборатории, показали, что в растворах индивидуальных ПАВ, SDS и $Mg(DS)_2$, при $c_{ПАВ} = 0.2$ моль/л концентрация ионов DS^- существенно ниже, чем ККМ, причем для обоих растворов значения $[DS^-]$ оказались близкими (тогда как значения ККМ различаются в ~4 раза). Прямые данные о концентрации неагрегированных ионов в смешанных растворах со значительным содержанием ПАВ отсутствуют. Очевидно, однако, что зависимости $[DS^-] = f(x_i)$ для концентрированных растворов отличаются от тех, которые справедливы в окрестности ККМ.

В работе [13] были опробованы различные приближения для концентрационной зависимости $[DS^-] = f(x_i)$. Рассматривались оба выражения ((5) и (6)), для константы ионообменного равновесия. Было найдено, что варьируя параметр S (в ряде случаев подгонялись два параметра: S и β_2^0), можно достигнуть удовлетворительного согласия рассчитанных зависимостей $T(x_i)$ с экспериментальными для различных вариантов модели. Неопределенность в выборе вариантов модели и значений параметров – существенный недостаток подхода, опирающегося на концепцию произведения растворимости. Расчеты показали, однако, что для всех рассмотренных приближений относительные концентрации катионов натрия и магния в мицеллах практически совпадают с их относительным общим содержанием (если отсутствуют солевые добавки). Это положение иллюстрирует врезка на рис. 1, где переменные $x_2^M = \beta_2/(\beta_1 + \beta_2)$, относительная эквивалентная доля ионов магния в мицеллах, и $x_2^W = 2c_2/(c_1 + 2c_2)$, их относительная доля в водной псевдофазе, приведены в зависимости от относительного общего содержания $Mg_{1/2}DS$ в его смеси с $SDS(x_2)$. Практически совпадающие значения x_2^M и x_2 естественны для рассматриваемых растворов, где общее содержание ПАВ высоко, а суммарная степень связывания противоионов близка к единице. Для таких растворов относительное содержание каждого из катионов в мицеллярной псевдофазе можно a priori приравнять относительной общей концентрации того ПАВ, который при диссоциации дает этот сорт ионов. Благодаря указанному обстоятельству привлекательным оказывается описание равновесия раствора с твердым ПАВ в переменных состава мицеллярной псевдофазы.

ОПИСАНИЕ В ПЕРЕМЕННЫХ СОСТАВА МИЦЕЛЛЯРНОЙ ПСЕВДОФАЗЫ

Рассмотрим вначале смешанный водный раствор додецилсульфатов натрия и магния без добавок солей. Поверхность мицеллярного ядра (организованного анионами DS^- и покрытого противоионами) станем рассматривать как двухкомпонентную решеточную систему, включающую мономеры Na^+ и димеры Mg^{2+}. Обозначим через φ_i объемную долю компонента i в такой системе. Благодаря отмеченному выше совпадению относительной концентрации противоионов в мицеллярной псевдофазе и во всей системе в целом объемные доли можно приравнять относительным общим мольным долям SDS и $Mg_{1/2}DS$:

$$\varphi_1 = x, \quad \varphi_2 = x_2. \quad (7)$$

Условие равновесия мицеллярной псевдофазы с осадком компонента i записывается в виде

$$\ln a_i = -\frac{\Delta H_i}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^0}\right], \quad (8)$$

где a_i – активность ПАВ сорта i в мицеллярной фазе ($a_i = 1$ при $\varphi_i = 1$); ΔH_i – дифференциальная энтальпия перехода чистого ПАВ i из твердой фазы в мицеллярный раствор, T_i^0 – температура этого перехода (при $c_{ПАВ}$). Заметим, что величины ΔH_i в выражениях (2) и (8) различны, разность между ними определяется энтальпией мицеллообразования.

Активности компонентов в мицеллярной фазе оценивались на основании формул Флори для смеси мономер–димер:

$$\ln a_1 = \ln\varphi_1 + \varphi_2/2 + \chi\varphi_2^2,$$
$$\ln a_2 = \ln\varphi_2 - \varphi_1 + 2\chi\varphi_1^2, \quad (9)$$

где χ – энергетический параметр.

В расчетах были использованы следующие данные о температурах осаждения из растворов чи-

стых ПАВ при $c_{ПАВ}$ = 0.2 и 0.4 моль/л: T_1^0 = 290.6 и 292.2 K для SDS и T_2^0 = 305.6 и 306.2K для $Mg(DS)_2$. Значения энтальпии перехода твердая фаза – мицеллярный раствор были определены по данным калориметрических измерений, проведенных в нашей лаборатории. Для SDS и $Mg(DS)_2$ эти величины составляют ΔH_1 = 35, ΔH_2 = 100 кДж/моль. Они согласуются с данными об энтальпиях перехода кристаллического ПАВ в диссоциированное состояние в водной фазе (33 и 77 кДж/моль [5, 8] для SDS и $Mg(DS)_2$) и данными об энтальпиях мицеллообразования [14].

Результаты расчетов для смешанных растворов по уравнениям (7)–(9) хорошо согласуются с экспериментом даже в приближении χ = 0, когда кривые осаждения предсказываются на основании лишь бинарных данных, без включения каких-либо подгоночных параметров (рис.1). Оптимальное значение χ, найденное путем его варьирования, мало (–0.023); кривые растворения, построенные при этом значении параметра, очень близки к линиям, отвечающим χ = 0.

Таким образом, версия псевдофазного описания, основанная на уравнениях (7)–(9), позволяет эффективно предсказать диаграммы растворимости смесей SDS и $Mg(DS)_2$ при сравнительно высоком суммарном содержании ПАВ на основании лишь бинарных данных (без подгоночных параметров) – аналогично тому, как это делается для смесей неионных ПАВ [1].

Обобщим далее модель на случай смесей, содержащих добавку соли с тем же катионом, что и в одном из ПАВ. В этом случае значительная часть катионов находится в водной псевдофазе, равенства (7) не выполняются, и для определения состава мицеллярной псевдофазы (величин φ_i) необходимо привлечь условия ионообменного равновесия между двумя псевдофазами.

В случае водных смесей SDS и $Mg(DS)_2$ с добавкой NaCl или $MgCl_2$ уравнение материального баланса для катионов имеет следующий вид:

$$n_i c_i = x_i c_{ПАВ} - \varphi_i c_{ПАВ} + n_i c_c. \qquad (10)$$

где c_c – концентрация соли, моль/л. Последнее слагаемое представляет собой концентрацию катионов, поставляемых при диссоциации добавленной соли. Это слагаемое присутствует в уравнении только в том случае, если катион является общим для ПАВ сорта i и добавки, в противном случае его следует исключить. Поскольку рассматриваемые концентрации солей в изучаемых системах достаточно высоки, было предположено, что суммарная степень связывания катионов мицеллами равна 1. Если пренебречь концентрационной зависимостью коэффициентов активности катионов Na^+ и Mg^{2+} в водной псевдофазе, то условие ионообменного равновесия между мицеллами и водным окружением, следующее из равенства электрохимических потенциалов для каждого из катионов в сосуществующих фазах, приобретает вид

$$S = \frac{a_2^{1/2}}{a_1}\frac{c_1}{c_2^{1/2}}. \qquad (11)$$

Здесь a_i – активность ПАВ сорта i в мицеллярной фазе, определяемая уравнением (9).

Экспериментальное значение температуры растворения чистого ПАВ i при заданных значениях $c_{ПАВ}$ и c_c использовалось в вычислениях как начальная точка кривой $T(x_2)$. Как и ранее, предполагалось, что энтальпия растворения ПАВ не зависит от температуры и концентрации раствора. Значение константы ионного обмена S (энергетический параметр χ уравнения Флори был положен равным нулю) определялось подгонкой – так, чтобы расчетная диаграмма растворимости при $c_{ПАВ}$ = 0.2 моль/л, c_c = 0.1 моль/л наилучшим образом согласовывалась с экспериментальной. Найденное значение (0.31) было использовано для расчета кривых растворимости при других концентрациях ПАВ и добавляемой соли (NaCl или $MgCl_2$), включая и случай систем без солевых добавок. Полный набор рассчитанных кривых растворимости представлен на рис. 2. Как видно, все кривые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными [2]. Наибольшее расхождение наблюдается для растворов с добавкой $MgCl_2$ (0.05 моль/л), где ветвь осаждения SDS отсутствует. Было также опробовано описание кривых растворимости при оценке обоих параметров S и χ (как и в предыдущем случае подгонка осуществлялась для концентраций $c_{ПАВ}$ = 0.2моль/л, c_c = 0.1 моль/л). Расчетные значения составили 0.39 и –0.11 соответственно. Кривые растворимости практически совпали с теми, которые предсказывает модель с одним параметром.

Одна из причин отклонений рассчитанных диаграмм растворимости от экспериментальных – допущение о постоянстве величины S в выражении (11), что подразумевает пренебрежение концентрационной зависимостью ионных коэффициентов активности в водной псевдофазе. Данное допущение, достаточно оправданное для растворов с заданными значениями $c_{ПАВ}$ и c_c (когда изменяется лишь соотношение двух ПАВ–x_i), оказывается весьма грубым, если в рассмотрение включаются смеси с разным содержанием добавленной соли, заметно отличающиеся по ионной силе. Учет ионных коэффициентов активности с помощью различных версий приближения Дебая–Хюккеля описания не улучшил, что не кажется удивительным для исследуемых смесей, содержащих в

значительных концентрациях неагрегированные ионы и мицеллярные агрегаты. В числе причин расхождения между кривыми, предсказанными термодинамической моделью, и экспериментом, можно предположить пренебрежение температурной и концентрационной зависимостями энтальпии растворения ПАВ и влиянием температуры на константу ионного обмена.

Хотя рассмотренная модель основана на грубых приближениях, она представляется обещающей для целей практических приложений, когда возникает задача предсказания зависимости температуры осаждения от относительной концентрации ПАВ и содержания добавленной соли в смешанных мицеллярных растворах при концентрациях, намного превосходящих ККМ. Особенно важной в прикладном аспекте является возможность предсказания состава смеси с самой низкой температурой осаждения (эвтонической точки) по данным о водных растворах индивидуальных ПАВ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-15-97399).

СПИСОК ЛИТЕРАТУЫ

1. *Alexeeva M., Churjusova T., Smirnova N., Vlasov A.* // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 136. P. 173.
2. *Смирнова Н.А., Смирнова И.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 1841.
3. *Shinoda K., Hutchinson E.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 577.
4. *Kallay N., Pastuovic M., Matijevic E.* // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 106. P. 452.
5. *Xi-Jing Fan, Stenius P., Kallay N., Matijevic E.* // Ibid. 1988. V. 121. P. 571.
6. *Scamehorn J.F.* // ACS Symp. Ser. 1992. V. 501. P. 392.
7. *Kallay N., Xi-Jing Fan, Matijevic E.* // Acta Chem. Scandinavica. 1986. V. A40. P. 257.
8. *Peacock J.M., Matijevic E.J.* // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 77. P. 548.
9. *Gerbacia W.E.F.* // Ibid. 1983. V. 93. P. 556.
10. *Krznaric I., Bozic J., Kallay N.* // Croatia Chem. Acta. 1979. V. 52. P. 183.
11. *Chou S.I., Bae J.H.* // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 96. P. 192.
12. *Hato M., Shinoda K.* // J. Phys. Chem.1973. V. 77. P. 378.
13. *Smirnova N., Vlasov A.* // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 158–160. P. 511.
14. *Bergstrom S., Olofsson G.* // Thermochim. Acta. 1986. V. 109. P. 155.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1242–1252

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.963.32

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ О СИСТЕМЕ ПОЛИАКРИЛАМИД–ВОДА ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ РАВНОВЕСНО ОБВОДНЕННОЙ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2000 г. В. Е. Островский, Е. А. Кадышевич

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова"

Поступила в редакцию 14.05.99 г.

Критически обсуждена хорошо известная модель Уотсона и Крика, описывающая структуру ДНК (и РНК). На основании расчетов, относящихся к системе ДНК – вода и экспериментальных данных, полученных для системы полиакриламид – вода, обоснованы сомнения в том, что состав образцов системы ДНК – вода соответствует составу данной системы in vivo. Для формулирования альтернативной гипотезы о структуре ДНК обобщены литературные сведения об амино- и кетогруппах в алифатических аминах и диаминах, в пуринах и пиримидинах, входящих в ДНК и РНК, и данные о газовых и жидких гидратах. Предложена оригинальная гидратная модель системы ДНК (РНК) – вода. На основе этой модели и с использованием рентгеновских данных Вилкинса, Франклина и др., для равновесной системы ДНК (РНК) – вода рассчитаны шаг спирали (0.567 нм), число пар азотистых оснований на полный оборот спирали (11.25) и плотность (1.161 г/см^3). Кроме того, на основе предложенной модели рассчитана плотность неравновесных образцов системы ДНК – вода, использованных Вилкинсом и Франклином. Получен результат (1.351 г/см^3), соответствующий плотности (1.34–1.39 г/см^3), измеренной этими авторами. Предположена природа процессов, протекающих на различных стадиях митоза.

Данная статья является продолжением серии работ [1 – 6]. Она посвящена дальнейшему рассмотрению следствий из полученных нами калориметрических, кинетических и стехиометрических данных о процессах обводнения, растворения и осушки полиакриламида (ПАА) и акриламида (АА).

Системы амид – вода широко используются в качестве моделей для понимания природы внутри- и межмолекулярных взаимодействий в живой природе [1–3, 7, 8]. Тем не менее, распространение результатов, полученных в системах ПАА–вода и АА–вода, на систему нуклеиновая кислота (НК) – вода требует специального обоснования. Чтобы обосновать правомерность такой подмены реального субстрата модельными, необходимо для различных субстратов установить подобие физико-химических свойств амино- и кетогрупп и механизмов взаимодействия между водой и этими группами. Чтобы выяснить степень подобия физико-химических свойств, мы сопоставили структуры амидогрупп, а именно валентные связи и углы в различных органических соединениях. Мы основываемся на следующих предположениях: 1) свойства различных веществ, характеризующихся одним и тем же химическим составом, определяются энергией связывания и степенью поляризации составляющих атомов; 2) эти параметры проявляют себя в значениях длин связей и валентных углов. Чтобы выяснить степень подобия механизмов взаимодействия между водой и различными субстратами, мы проанализировали структурные свойства воды в клатратных гидратах, содержащих "гостевые" субстраты различной химической природы.

Развитие представлений о структурах дезоксирибонуклеиновой (ДНК) и рибонуклеиновой (РНК) кислот было начато почти 50 лет назад и продолжается до сих пор [9]. В данной работе сделана попытка совместить представления о квазиравновесных гидратных структурах с результатами широко известных работ Вилкинса и Франклина, а также Уотсона и Крика с сотр.

Авторы [10, 11] на основании рентгеноструктурного анализа солей щелочных металлов и ДНК пришли к выводу о том, что молекулы ДНК образуют спирали. Затем в [12, 13] характеристики структуры, полученные для кристалла, были отнесены к строению ДНК in vivo. Предположено, что спиральные молекулы ДНК внутри живой клетки комплементарно попарно соединены и образуют двойные спирали диаметром 2.0 нм, причем молекулы ДНК соединены в спирали через водородно-связанные планарные пуриновые (аденин (А) и гуанин (Г)) и пиримидиновые (тимин (Т) и цитозин (Ц)) азотистые основания, ориентированные внутрь спирали. Согласно модели, на каждом витке спирали, т.е. на отрезке 3.4 нм вдоль ее оси, расположены перпендикулярно этой оси 25 водородных связей, в том числе 15 (N–H...O) амин-кетонных и 10 (N...H–N) пиримидин-пуриновых связей. Согласно [14, 15], существуют три конфигурации ДНК. Наряду с описанной вы-

ше В-конфигурацией, которую идентифицировали при относительной влажности окружающего воздуха 92–100%, при относительной влажности 75% была идентифицирована А-конфигурация. В структуре А-конфигурации длина оси каждого витка спирали уменьшена до 2.8 нм и основания наклонены к оси на 20°. Известна также и С-конфигурация ДНК.

Согласно модели Уотсона и Крика (УК), репликации ДНК, а также транскрипции содержащейся в ДНК информации, предшествует самораскручивание двойной спирали ДНК. Однако причины раскручивания и механизм запуска этого процесса были объяснены лишь формально – наличием определенных кодонов в генетическом (биологическом) коде (ГК) [16]. Эти причины не прояснены до настоящего времени. Между тем, вдоль линии, соединяющей середины водородных связей Т...А и Ц...Г, связывающих 2 молекулы ДНК в двойную спираль, плотность энергии связывания, противодействующей раскручиванию, весьма велика, и ничто в модели не предвещает ни начала репликации, ни начала транскрипции информации. На основании наших экспериментальных данных о системах ПАА–вода и АА–вода, мы попытаемся прояснить возможные причины постепенного ослабления и разрыва водородных связей Т...А и Ц...Г и сделать определенные предположения о механизме запуска процессов репликации и транскрипции информации. Несмотря на впечатляющие успехи молекулярной биологии, которым способствовала модель УК, по-видимому, есть основания, чтобы вернуться к вопросам ее обоснования, так как эта модель в недостаточной степени учитывает гидрофильность молекулы ДНК.

Ранее было выполнено множество работ, авторы которых изучали вопросы механизма взаимодействия биологически важных веществ с водой. По-видимому, наиболее многогранно различными методами изучалась система вода–лизоцим (см. например, [17–23]). Многие аспекты проблемы рассмотрены в [24–26]. Можно считать установленным фактом, что свойства биологически активных полимеров не полностью определяются аминокислотной последовательностью, но зависят также от молекул воды, связанных с молекулами белка и имеющих тенденцию удерживаться вблизи них [27]. Однако модель УК не учитывает в достаточной степени тот факт, что in vivo ДНК находится в среде, характеризующейся влажностью, очень близкой к 100%. Между тем, как было показано в [14, 15] (см. выше) и многократно подтверждено в дальнейшем, влажность атмосферы существенно влияет на параметры структуры ДНК и ее свойства. Данные о параметрах межмолекулярных водородных взаимодействий Ц–Г и Т–А основаны на рентгеновских исследованиях кристаллической ДНК [28]. Обычно их используют при обсуждении состояния ДНК in vivo, хотя правомерность распространения этих данных на описание равновесного состояния ДНК в водной среде не доказана. Указанное обстоятельство весьма важно, так как молекула ДНК в целом и ее отдельные химические группы, несомненно, имеют весьма высокое сродство к воде.

Методика [15] подготовки образцов, использованных для выводов [28], включала выполнение рентгеновских измерений при влажности вплоть до 95–100%, однако, в публикациях отсутствуют прямые доказательства того, что равновесие вода–субстрат устанавливается перед опытами и не нарушается при их выполнении. В работах по рентгеновскому изучению ДНК в сперме (см. например, [29]) нет доказательств отсутствия десорбции воды из спермы в процессе подготовки образцов и в измерительной камере. Между тем, наши эксперименты с системой ПАА–вода [1–6] показывают следующее. Система приближается к равновесию очень медленно, в течение 30 сут сухой полимер сорбирует лишь 1/3 от равновесного количества влаги, а для установления равновесия требуется около года. С другой стороны, при снижении влажности атмосферы или при разогреве образца на 1–2 K вода интенсивно десорбируется из равновесной системы. Согласно [29], содержание воды в образцах ДНК и нуклеопротеина не соответствует предложенной структуре. Измеренные плотности нуклеиновой кислоты и нуклеопротеина при 92%-ной относительной влажности находятся между 1.34 и 1.39 г/см^3. Если же молекулы ДНК и нуклеопротеина рассматривать как распределенные в воде, имеющей плотность 1.0 г/см^3, то теоретические плотности равны 1.26 и 1.33 г/см^3, и содержание воды на 100 массовых частей нуклеиновой кислоты равно 147 и 85 частям соответственно. Указанное несоответствие авторы [29] связывают с тем, что нити нуклеиновой кислоты неполностью кристаллизованы, и предполагают, что аморфная часть образца имеет более низкую степень гидратации, чем кристаллический материал. Однако они не дают какого-либо обоснования этому предположению. Мы полагаем, что равновесное поглощение влаги определяется содержанием гидрофильных групп, а степень кристалличности образца может влиять лишь на скорость достижения равновесия во влажной среде.

Согласно [29], при влажности 92% образцы ДНК содержали 147 частей воды на 100 частей ДНК (те же данные приведены в [14, 15]). Легко рассчитать, что эти данные соответствуют 101 молекуле воды на структурный фрагмент двойной спирали ДНК состава $C_{39}N_{15}O_{24}P_4H_{49}$ и массой 0.20516×10^{-20} г, состоящий из двух пар сахарофосфатных групп и двух пар водородно-связанных оснований Т–А и Ц–Г . Однако, во-первых, ничто не указывает на то, что это содержание воды является равновесным при влажности 92% и, во-вторых, очевидно, что in vivo влажность среды составляет 100%, а следовательно, влагосодержание ДНК должно быть существенно выше, чем в [15]. Тем не менее, даже такое влагосодержание

Таблица 1. Валентные углы (град) и длины (нм) межатомных валентных и межмолекулярных водородных связей в амино- и кетогруппах кристаллических моно- и диамидов

№	Вещество	C–C	C–N	C=O	N–H(C)	NCO	CCO	N...O', (N...O'')	Литература
1	N,N,N',N'-тетраметилоксамид (ТМОА) $(CH_3)_2N(O)CC(O)N(CH_3)_2$	0.1530	0.1319	0.1228	(0.1456) (0.1464)	124.1	117.8		[33]
2	N,N'-диметилоксамид (ДМОА) $(CH_3)HNC(O)C(O)NH(CH_3)$	0.1544	0.1324	0.1227	(0.1449)	125.4	121.4		[34]
3	оксамид (ОА) $H_2N–C(O)–C(O)–NH_2$	0.1542	0.1315	0.1243		125.2	119.5	0.291 (0.296)	[35]
4	суксинамид (СА) $H_2N–C(O)–(CH_2)_2–C(O)–NH_2$	0.1512	0.1333	0.1238		122.03	122.4	0.294 (0.294)	[36]
5	глутарамид (ГА) $H_2N–C(O)–(CH_2)_3–C(O)–NH_2$	0.152	0.134	0.122	0.090 0.093	122	121	0.297 (0.294)	[37]
6	адипинамид (АДА) $H_2N–C(O)–(CH_2)_4–C(O)–NH_2$	0.149	0.133	0.123	0.090 0.090	123	121	0.294 (0.293)	[38]
7	суберамид (СУБА) $H_2N–C(O)–(CH_2)_6–C(O)–NH_2$	0.152	0.133	0.125	0.125 0.092	123	120.5	0.291 (0.297)	[39]
8	азеламид (АЗА) $H_2N–C(O)–(CH_2)_7–C(O)–NH_2$	0.151	0.132	0.123	0.095 0.083	122	121.5	0.297 (0.299)	[40]
9	диэтилацетамид (ДЭАА) $C_2H_5–CH(CONH_2)–C_2H_5$	0.1518	0.1330	0.1238		121.9	121.8	0.293 (0.305)	[41]
10	пептид (средн) –C(O)–NH–CHR–C(O)–NH– глицил -L-аспарагин (ГЛАС)		0.132	0.124		125	121		[42]
11	$NH_3^+ CH_2AC^*H(COO^-)CH_2C(O)NH_2$, где A= –C(O)– NH– (пептидн. связь)		0.136	0.122		119.9	124.9	0.286 (0.303)	[43]
12	формамид (ФА) $HC(O)NH_2$		0.130	0.125		121.5	–	0.293 (0.288)	[44]
13	акриламид (АА) $CH_2=CH–C(O)NH_2$	0.149	0.131	0.125				0.29	[45]
14	глутамин (ГАН) $H_2N–C(O)–(CH_2)_2–CH(NH_2)–C(O)OH$		0.128	0.127		123	118	0.297 (0.294)	[46]
15	ацетамид (АЦА) $CH_3–C(O)NH_2$		0.138	0.128		122	129	0.286	[47]

ДНК, как в [15], противоречит предположению о том, что при равновесии in vivo структура ДНК отвечает модели УК. Действительно, как показано ниже, объем пустот в структуре УК недостаточен для размещения указанного выше количества воды. Согласно модели УК, объем указанного структурного фрагмента двойной спирали ДНК равен $\pi(1.29)^2 \times 0.68 = 3.555$ нм^3. Здесь 1.29 нм – радиус цилиндра, занимаемого одной двойной спиралью, который равен сумме полурасстояния между Р-атомами (1.0 нм), межатомного Р–О расстояния (0.154 нм) и ван-дер-ваальсовского радиуса О-атома (0.136 нм), а 0.68 нм – удвоенное расстояние между азотистыми основаниями. Если бы объем 3.555 нм^3 был пустым, в нем могли бы разместиться лишь 118.8 молекул воды при плотности воды, равной 1.0 г/см^3. На самом деле, бóльшая часть этого объема занята 131 атомом фрагмента молекулы ДНК, $C_{39}N_{15}O_{24}P_4H_{49}$. Поэтому максимальное содержание воды в объеме рассматриваемого фрагмента ДНК значительно ниже, чем 101 молекула. Это означает, что для размещения даже того количества воды, которое соответствует плотности, измеренной в [29], образцы ДНК должны быть упакованы в пространстве гораздо свободнее, чем согласно модели УК.

Как отмечено в [26], до последнего времени не было метода количественного определения связанной воды в белке (такой метод разработан нами и описан в [1–6], а также ранее в [30–32]). Согласно [26], различные методы дают значения от 0.1 до 1.2 г связанной воды на 1г субстрата, т.е. 7–84 молекулы воды на фрагмент состава $C_{39}N_{15}O_{24}P_4H_{49}$ в двойной спирали ДНК. По мнению автора [26], в современных сведениях о системе белок – вода отсутствует звено, связывающее измеряемые физические характеристики системы с представлениями о локализации воды в структуре биополимера. Ниже мы пытаемся создать и обосновать такие представления.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМИНО- И КЕТОГРУПП

Амидогруппа всегда почти в точности планарна. Поэтому в табл. 1 и 2 мы приводим для каждой тройки смежных углов в амино- и кетогруппе

Таблица 2. Валентные углы (град) и длины (нм) межатомных валентных и межмолекулярных водородных связей для некоторых элементов кристаллической структуры пуриновых и пиримидиновых оснований (тимина (Т), цитозина (Ц) и урацила (У)), моногидратов этих оснований и гуанина (Г) и таутомеров цитозина (и-Ц-А и и-Ц-В)

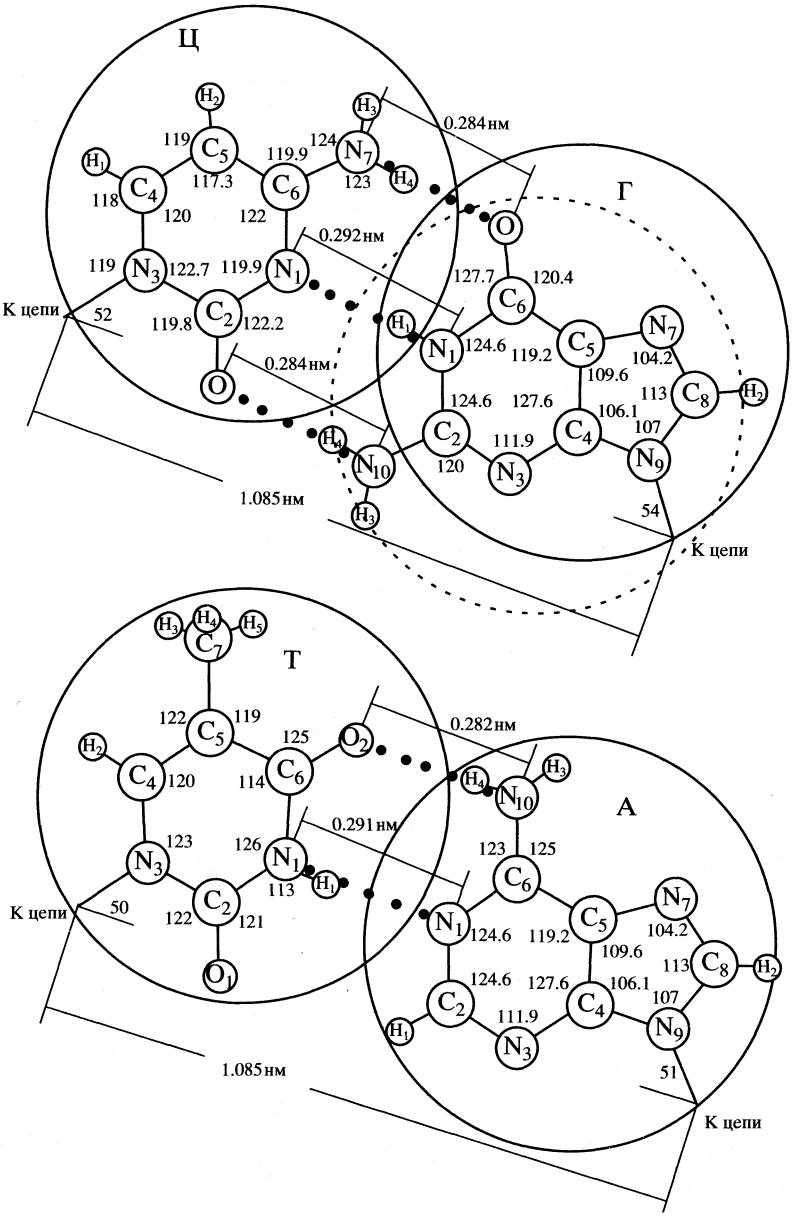
Вещество	N–H	HNH	C_r=O	$N_rC_rO(C_rC_rO)$ или N_rC_rO (N_rC_rO)	C_r–N	NC_rN_r($NCrNr$) или N_rC_rN (C_rC_rN)	N–H…O'	$N_rH…N'_r$	(O-H)w…O	(O-H)w…Ow	Литература
Т			0.1193	121			0.2810				[48]
				(125)			0.2836				
Т · H_2O			0.1231	118.3			0.2838		0.284	0.270	[49]
				(126.1)			0.2848				
Г · H_2O			0.1239	127.7	0.1333	115.3	0.293	0.283	0.271	0.253	[50]
				(120.4)		(120)					
У			0.1215	122.3			0.286				[51]
				(123.7)							
Ц	0.087	114	0.1234	122.2	0.1330	118.2	0.3034	0.2843			[52]
	(0.086)			(119.8)		(119.9)	0.2980				
и-Ц-А	0.089	120	0.1248	119.3	0.1323	119.3	0.2861	0.2908			[53]
	(0.095)			(122)		(118.9)	0.2904				
и-Ц-В	0.102	124	0.1246	118.8	0.1324	117.8					[53]
	(0.089)			(126.4)		(120.3)					
Ц · H_2O			0.1251	121.7	0.1326	118.1					[54]
			0.1251	(118.7)	0.1314	(120.2)	0.299	0.295	0.279	*	[55]

Примечание. Молекулы воды в структуре Ц · H_2O характеризуются длинами O–H-связи 0.084 и 0.082 нм и величиной HOH-угла 106°, в отличие от значений 0.097 нм и 105° для воды.

лишь значения двух углов, а третий дополняет их сумму до 360°.

В табл. 1 приведены значения валентных углов и длин межатомных валентных и межмолекулярных водородных связей, характеризующие амино- и кетогруппы в молекулах различных кристаллических алифатических моно- и диамидов. Символы атомов без верхнего штриха относятся к некоторой функциональной группе (ФГ-1), а символы с одним и двумя верхними штрихами относятся к ФГ соседних молекул (ФГ-2 и ФГ-3), расположенных в той же плоскости, что и ФГ-1 и в другой плоскости соответственно и связанных с ФГ-1 водородными связями. Связь C–C связывает атом углерода ФГ с атомом углерода алифатической цепи. В графе N–H(C) даны значения длин связей N–H, а в скобках – значения длин связей N–C для молекул, в которых атом H замещен на метильную группу. Длины связей N…O' и N…O" характеризуют водородное взаимодействие ФГ-1 с соседними ФГ-2 и ФГ-3.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие некоторые элементы кристаллической структуры входящих в состав ДНК и РНК пуриновых и пиримидиновых оснований, их моногидратов и таутомеров цитозина. Символы атомов с нижним индексом "r" обозначают атомы, входящие в структуру кольца; символы без нижнего индекса относятся к внешним (по отношению к кольцу) атомам. Видно, что связь между молекулами ДНК (как и РНК) осуществляется в основном через водородное связывание двух типов: $–NH_2…O=$ и –NH– …–N= . Наибольшую прочность имеют связи $–NH_2…O=$. Учитывая это, мы привели в табл. 2 структурные характеристики только групп $–NH_2$ и O= в рассматриваемых молекулах. Направленность кетонных и аминных групп относительно кольца определяется значениями двух углов, третий угол является дополнительным до 360° (см. выше). Величина валентного угла дается без скобок, если один из его лучей представляет собой связь C_r–N или C_r=O, а второй луч направлен к атому той же самой молекулы нуклеиновой кислоты, H-связанному с другой молекулой нуклеиновой кислоты. В скобках указана величина второго, внешнего по отношению к циклу, угла (см. рисунок). Это пояснение относится к следующим связям и углам: для связи C_r–N – углы N_rC_rN и (C_rC_rN) в молекуле Ц и углы N_rC_rN и (N_rC_rN) в молекуле Г; для связи C=O – углы N_rC_rO и (C_rC_rO) в молекулах Т, Г и У и углы N_rC_rO и (N_rC_rO) в молекуле Ц. Каждая водородная связь



Структура и размеры пуриновых и пиримидиновых фрагментов в димере дезоксирибонуклеиновой кислоты, приведены валентные углы (град) и длины (нм) межмолекулярных водородных связей; окружности диаметром 0.69 нм соответствуют свободному диаметру больших полостей в гидратной структуре II. Длины внутримолекулярных связей приведены в табл. 3.

N–H…O' относится к межмолекулярному связыванию аминогруппы какой-либо одной молекулы с кетогруппой другой молекулы, и каждая водородная связь $N_rH\ldots N_r'$ относится к межмолекулярному связыванию атомов азота, находящихся в циклических группах соседних молекул нуклеиновой кислоты. Каждая связь $(O–H)_w\ldots O$ характеризует связывание моногидратной воды с атомом субстрата, и каждая связь $(O–H)_w\ldots O_w$ характеризует связывание двух соседних молекул воды в подструктуре воды, существующей в сложной структуре моногидрата.

Из табл. 1 видно, что основные структурные характеристики ФГ в молекулах кристаллических алифатических моно- и диамидов зависят от многих химических характеристик молекулы как целого, а именно от следующих четырех факторов: 1) имеются ли в рассматриваемой молекуле группы $–CH_2–$ между амидогруппами; 2) связан ли соседний с ФГ атом С с другими атомами С только ординарными связями или двойной связью; 3) есть ли заместители в ФГ; 4) первичный или вторичный атом С углеводородной цепи связан с данной ФГ. Перечисленные химические факторы влияют на структуру и амино- и кето-

Таблица 3. Длины внутримолекулярных связей в димере ДНК

Цитозин		Гаунин		Тимин		Аденин	
Связь	r, нм	Связь	r, нм	Связь	r, нм	Связь	r, нм
N_1–C_2	0.1364	N_1–C_2	0.1371	N_1–C_2	0.132	N_1–C_2	0.1314
C_2–N_3	0.1374	C_2–N_3	0.1315	C_2–N_3	0.1314	C_2–N_3	0.132
N_3–C_4	0.1357	N_3–C_4	0.1364	N_3–C_4	0.1408	N_3–C_4	0.1364
C_4–C_5	0.1342	C_4–C_5	0.142	C_4–C_5	0.1369	C_4–C_5	0.142
C_5–C_6	0.1424	C_5–C_6	0.1405	C_5–C_6	0.1476	C_5–C_6	0.1405
C_6–N_7	0.1330	C_6–N_1	0.1398	C_6–O_2	0.1193	C_6–N_1	0.1408
C_6–N_1	0.1337	C_5–N_7	0.1406	C_6–N_1	0.1413	C_6–N_{10}	0.1333
C_2–O	0.1234	N_7–C_8	0.1319	C_5–C_7	0.1522	C_5–N_7	0.1405
C_4–H_1	0.101	C_8–N_9	0.1369	C_2–O_1	0.1246	N_7–C_8	0.1319
C_5–H_2	0.087	N_9–C_4	0.1360	C_3–H_2	0.109	C_8–N_9	0.1369
N_7–H_3	0.086	C_2–N_{10}	0.1333	C_3–H_3	0.109	N_9–C_4	0.1360
N_7–H_4	0.087	C_6–O	0.1239	C_3–H_4	0.109		

группы. Из табл. 1 также видно, что структурные характеристики кето- и NH-групп в пептидной связи близки, но не идентичны соответствующим характеристикам кето- и аминогрупп в алифатических амидах.

Вместе с тем из табл. 1 следует, что структурные характеристики амино- и кетогрупп в молекулах моно- и диамидов не зависят от того, с вторичным или третичным атомом углеводородной цепи связана ФГ, т.е. в конце или в середине цепи она расположена, и от того, сколько групп $-CH_2-$ находится между двумя ФГ в молекуле диамида. Приведем результаты вычислений, подтверждающие этот вывод. Для химических веществ № 4–9 (табл. 1) средние значения длин связей C–C, C–N и C=O и величин валентных углов NCO и CCO равны 0.1512 ± 0.00104, 0.13305 ± 0.00059 и 0.1234 ± 0.00093 нм и 122.32 ± 0.48 и 121.37 ± 0.62° соответственно. Эти значения не выходят за рамки возможных экспериментальных погрешностей работ [36–41]. Для веществ № 1, 2 и 10 – 15 в табл. 1 значения рассматриваемых структурных характеристик существенно отличаются от приведенных средних значений. Значения длин связей N–H, полученные для веществ № 4–9, существенно различаются. Однако эти различия могут быть обусловлены высокой термической нестабильностью позиции атома H (см., например, [40]) и высокой погрешностью определения позиции легкого атома H (например, ±0.005 нм [37, 38]). Погрешность в определении позиции атома H в значительной степени переносится на погрешность в длинах рассматриваемых нами водородных связей (±0.003 нм [37, 38]). Поэтому следует считать, что среднее для веществ № 4–9 значение длины связи N…O' (0.2943 ± 0.0021 нм) свидетельствует о том, что длина этой связи одинакова в пределах точности ее определения, а длина связи N…O", среднее значение которой равно 0.297 ± ± 0.004 нм, если и различается, то незначительно.

Отметим еще одну важную структурную особенность, которая не может быть выяснена из данных табл. 1. В молекуле ДЭАА углеводородные радикалы повернуты относительно оси цепи на 141.5 и 87.3° [41], образуя элемент спирали. Основная структурная особенность молекулы ДЭАА заключается в том, что ФГ находится не на конце алифатической цепи, а в середине ее. Видимо, закручивание цепи является органичным следствием химической и зарядовой асимметрии боковых функциональных групп.

Проведенное сопоставление дает основание предсказать, что в твердом ПАА, закристаллизованном настолько медленно, что равновесие в затвердевающем образце успевает устанавливаться, амидогруппы имеют следующие структурные параметры: длина связей C–C, C–N и C=O равна 0.1512, 0.1330 и 0.1234 нм соответственно, а углы NCO, CCO и NCC – 122.32, 121.37 и 116.31°. Каждая молекула ПАА закручена в спираль вдоль оси цепи –C–C–, и аминогруппы комплементарно расположенных цепей попарно связаны между собой водородными связями с расстояниями N…O', равными 0.2943 нм.

Сопоставление основных структурных характеристик амино- и кетогрупп в соединениях, перечисленных в табл. 2, со средними значениями соответствующих характеристик веществ № 4–9 из табл. 1 показывает следующее. В пуриновых и пиримидиновых основаниях длины связей C_r–N и C_r=O в амино- и кетогруппах равны 0.1325 ± ± 0.0006 и 0.1234 ± 0.00182 нм соответственно. Оба значения практически равны приведенным выше (0.13305 ± 0.00059 и 0.1234 ± 0.00093 нм)

длинам соответствующих связей в алифатических амидах (в различных изомерах Ц длины соответствующих связей различаются незначительно). Средние значения углов N_rC_rO и C_rC_rO в приведенных в табл. 2 молекулах Т, Ц и У равны 121.32 ± 1.02 и 124.35 ± 0.65°. Таким образом, они близки к средним значениям углов NCO (122.32 ± ± 0.48°) и CCO (121.37 ± 0.62°) в молекулах алифатических амидов (см. выше).

Из табл. 2 следует также, что во всех приведенных в ней моногидратах молекулы воды упакованы существенно более плотно, чем в структуре обычного льда I [56]. Действительно, в структуре Ц · H_2O вода образует подструктуру, в которой молекулы воды характеризуются длиной O–H-связей 0.084 и 0.082 нм и величиной HOH-угла 106° [55] по сравнению со значениями 0.097 нм и 105° в структуре льда, а в структурах Г · H_2O и Т · H_2O длина водородной связи $(O–H)_w…O_w$ равна 0.253 [49] и 0.270 [48] нм соответственно вместо 0.276 нм в структуре льда. Именно возможность уплотненной упаковки молекул воды обеспечивает термодинамическое сродство системы, содержащей аминогруппы, к воде. Несомненно, что рассмотренные моногидраты не являются равновесными системами по отношению к насыщенным парам воды, они способны к самопроизвольному дальнейшему обводнению.

Таким образом, структура амино- и кетогрупп в пуриновых и пиримидиновых основаниях аналогична структуре амино- и кетогрупп в ПАА. Поэтому следует ожидать, что в условиях равновесия с водой поведение амино- и кетогрупп в составе линейных полимерных молекул ДНК и РНК аналогично поведению этих функциональных групп в линейном ПАА.

СТРУКТУРА РАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЫ ДНК–ВОДА

В литературе описано множество клатратных соединений, содержащих именно 17 молекул воды (“хозяина”) в расчете на одну молекулу “гостя”. Именно такую стехиометрию мы наблюдали в случае равновесной полужидкой системы ПАА–вода, считая, что “гостем” является амидогруппа (или группа атомов $–NH_2…O=$). Молекулы “гостя” удерживаются метастабильной кристаллической решеткой “хозяина” под воздействием ван-дер-ваальсовых сил. В качестве “гостя” известны молекулы как неорганических, так и многих органических газов и жидкостей. В качестве иллюстрации мы приведем гидраты фурана, тетрагидрофурана, хлороформа, пропилена (C_4H_4O · 17H_2O [57], $(CH_2)_4O$ · 17H_2O [58], CH_3Cl · · 17H_2O [59], C_3H_6 · 17H_2O [60]) и так называемые смешанные гидраты C_3H_8 · 2H_2S · 17H_2O [61], $(CH_2)_4O$ · 2H_2S · 17H_2O [62], C_3H_8 · 2CH_4 · 17H_2O [63]. Известны также клатратные гидраты *н*-пропиламина [64], диетиламина [65] и *трет*-бутиламина [66]. Многие из клатратных гидратов имеют значительно более высокую температуру разложения, чем температура плавления льда (273 K). Например, температура разложения гидрата бромистого метила [67] и двойного гидрата трихлорметана и сероводорода [63] при давлении 1 атм составляет 284.1 и 289.3 K соответственно.

Характерная особенность клатратных гидратов – явление стабилизации гидратов инертными, так называемыми вспомогательными газами, поглощающимися в структуру [68]. Хорошо известно, например [69], что газовые гидраты кристаллизуются в одной из двух структур (I и II), взаимодействия между молекулами воды в этих структурах обеспечиваются водородными связями. Гидраты структуры II имеют кубическую решетку с параметром 1.74 нм; элементарная ячейка имеет объем 5.268 $нм^3$. Каждая ячейка построена из 136 молекул воды и содержит 8 больших полостей (сферических гексадекаэдров со свободным диаметром 0.69 нм) и 16 малых полостей (пентадодекаэдров со свободным диаметром 0.48 нм). Если максимальный размер молекулы-“гостя” находится между 0.48 и 0.69 нм, то идеальный гидрат имеет формулу S_1 · 17H_2O. Гидраты структуры I имеют кубическую решетку с параметром 1.2 нм; элементарная ячейка имеет объем 1.728 $нм^3$. Каждая ячейка построена из 46 молекул воды и содержит 6 больших полостей (тетрадекаэдров со свободным диаметром 0.59 нм) и 2 малые полости (пентадодекаэдры со свободным диаметром 0.52 нм). Если максимальный размер молекулы-“гостя” не превышает 0.52 нм, то идеальный гидрат имеет формулу S_1 · 5.75H_2O. Количество известных гидратов очень велико. Поэтому есть основания считать, что способность образовывать гидраты – это фундаментальное свойство молекул воды, а не специфическое свойство ограниченной группы специфических субстратов. Обычно полагают, что главным условием образования гидрата является мольное соответствие вода/субстрат и геометрическое, т.е. размерное, соответствие между полостями гидрата и молекулами или отдельными атомными группами субстрата.

По-видимому, молекулы воды всегда проявляют фундаментальную способность образовывать строго определенную систему полостей на начальных стадиях увлажнения “гостевых” молекул или молекулярных фрагментов определенных размеров в отсутствие перемешивания и других возмущений. Это свойство молекул воды обусловлено тем, что энергия указанных сотовых структур, стабилизированных внутриполостными “гостевыми” атомами или валентно связанными между собой группами атомов, несколько ниже, чем энергия обычной неструктурированной

жидкой системы. При обычных температурах указанный выигрыш энергии находится вблизи энергии теплового движения молекул. Поэтому гидратные структуры могут разрушаться в результате слабых механических, тепловых или других, в том числе флуктуационных, энергетических воздействий. Разрушение приводит к выделению "гостевых" частиц и образованию обычных жидких систем. Видимо, аналогичные клатратоподобные гидратные структуры могут существовать и в невозмущаемых полужидких системах.

Результаты изучения системы ПАА-вода [1–6] дают основание предполагать, что поглощение паров воды амино- и кетогруппами при 100%-ной влажности приводит к образованию полужидкого клатратоподобного гидрата со структурой II. Сродство таких групп к воде сводится на нет при поглощении 17–18 молекул воды в расчете на одну группу $–C(O)NH_2$. Такое состояние системы метастабильно. При добавлении жидкой воды гидрат разрушается, и система проявляет себя как однородный раствор. Видимо, аналогичными свойствами в отношении поглощения воды обладают также и другие линейные полимеры с боковыми группами, если эти группы удовлетворяют геометрическим требованиям, определяемым размерами полостей гидратных структур.

Мы сомневаемся в том, что образцы системы ДНК–вода, использованные при идентификации В-формы ДНК, были равновесными. Более того, мы полагаем, что степень их обводнения была далека от равновесной. При этом мы основываемся на результатах приведенного выше анализа и на том факте, что по мере обводнения длина оси двойной спирали ДНК в расчете на одну пару азотистых оснований увеличивается от 0.255 нм в А-форме до 0.34 нм в В-форме [10, 15]. Данный факт означает, что степень закрученности молекулы ДНК уменьшается по мере обводнения системы. Согласно расчету, основанному на наших представлениях и с учетом результатов структурных исследований [10, 12, 13, 15 и др.], равновесная степень обводнения соответствует следующему состоянию молекулы ДНК. Каждая пара молекул ДНК структурирована в гидратной структуре II. Полный оборот двойной спирали в системе ДНК–вода соответствует 11.25 парам азотистых оснований, расположенных перпендикулярно фосфатной оси молекулы ДНК с шагом 0.567 нм вдоль этой оси. Каждый оборот двойной спирали занимает 45 больших полостей гидратной структуры II. Соответствующие расчеты даны ниже.

Обратимся к рисунку. На нем показаны в масштабе комплементарные пары водородно связанных азотистых оснований в ДНК (подобный рисунок с небольшими вариациями размеров воспроизведен в многочисленных публикациях, начиная с работы [13]). Мы использовали наиболее вероятные размеры, основанные на данных [13, 16, 48–56, 70] и др. Окружности проведены радиусом 0.69 нм, который соответствует свободному размеру больших полостей в гидратной структуре II. Молекула каждого из азотистых оснований, включая урацил, который не показан на рисунке, может быть размещена в большой полости гидратной структуры II. Сомнения может вызвать лишь гуанин, так как периферические атомы водорода молекулы гуанина находятся за пределами круга. Эти атомы водорода, возможно, могут входить в структуру водного окружения, образующего полость, или аминогруппа может быть размещена в соседней, малой полости структуры II (см. рисунок). Размеры дезоксирибозной группы не выходят за пределы 0.48–0.69 нм [13], и эти группы могут разместиться в больших полостях структуры II. Фосфат-ионы вполне могут быть размещены в малых полостях гидратной структуры, так как каждая из них представляет собой пирамиду с центральным Р-атомом, а расстояния Р–О и Р–Н равны 0.154 и 0.157 нм соответственно. Таким образом, каждая пара нуклеотидов, соединенных фосфодиэфирными мостиками, может разместиться в четырех больших и в двух или четырех малых полостях гидратной структуры II. Иными словами, сегмент спирали, содержащий две пары азотистых оснований, может разместиться в объеме гидратной структуры II, равном объему одной элементарной кубической ячейки 5.268 $нм^3$ и содержащем 8 больших и 16 малых полостей, образованных 136 молекулами воды.

На основании всего изложенного выше мы приходим к следующему представлению. При равновесии in vivo в системе ДНК–вода образуется гидратная структура II, в которой все большие полости структуры заполнены определенными фрагментами молекул ДНК. Такая структура отвечает полной нейтрализации сродства молекул ДНК друг к другу. Поэтому при последующей диффузии воды извне в равновесную систему происходит постепенное раскручивание двойной спирали, в результате чего молекулы ДНК "отчаливают" друг от друга.

Чтобы рассчитать структурные характеристики равновесного состояния, мы рассматриваем трансформацию В-формы ДНК [15], которую считаем неравновесной. Полный диаметр двойной спирали ДНК (2.58 нм) мы получаем суммированием расстояния между осями Р-атомов двух комплементарных молекул ДНК (2.0 нм, [15]), удвоенной длины связи О=Р (0.308 нм) и удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса О-атома (0.272 нм). Затем, зная шаг спирали (3.4 нм, [15]), мы рассчитываем длину спирали, приходящуюся на одно азотистое основание (0.879 нм). Для этого, развернув поверхность цилиндра на плоскости, мы рассчитываем гипотенузу. Дальнейший расчет

мы выполняем, используя метод последовательных приближений и принимая, что обводнение В-формы вплоть до равновесия не изменяет диаметра спирали, а лишь увеличивает ее шаг. Изменяя шаг, мы рассчитываем объем двойной спирали, число пар азотистых оснований и число больших полостей в гидратной структуре II на виток спирали. Мы проводим итерацию до такого шага спирали, который соответствует соотношению 1 : 4 между числом больших полостей и числом пар азотистых оснований. Этот расчет является центральным звеном нашего рассмотрения.

Результирующее число пар азотистых оснований на один виток спирали равно 11.25. Эта величина отвечает шагу спирали 5.67 нм и 5.627 элементарным кубическим ячейкам гидратной структуры II на один виток спирали. Наш расчет плотности равновесной системы ДНК–вода дает значение 1.161 г/см^3. Оно существенно ниже, чем плотность неравновесно обводненных образцов ДНК (1.34–1.39 г/см^3), измеренная в [14]. Применение описанных выше представлений о структуре ДНК к образцам [15], содержавшим 10 пар азотистых оснований на виток спирали при шаге 3.4 нм и указанном выше диаметре 2.58 нм, дает значение плотности 1.351 г/см^3. В отличие от результата 1.28 г/см^3, полученного в [14] расчетом по модели [13], значение 1.351 г/см^3 хорошо соответствует плотности образцов (1.34–1.39 г/см^3), использовавшихся при формулировании представлений о структуре ДНК [12–14]. Мы рассчитывали плотность как сумму вкладов воды и ДНК. Вначале, зная приведенные выше значения шага, длины и радиуса спирали, мы рассчитали цилиндрический объем, соответствующий витку спирали. Затем, зная массу атомов ДНК в соответствующем сегменте спирали и расстояние между соседними парами азотистых оснований в молекуле ДНК, мы рассчитали массу ДНК, приходящуюся на этот цилиндрический объем, и вклад ДНК в общую плотность системы. Вклад воды мы рассчитали по массе воды в том же объеме, зная, что объем 5.268 нм^3 гидратной структуры II содержит 136 молекул воды.

Значение шага спирали ДНК (5.67 нм), рассчитанное по нашей модели, почти точно соответствует известному из литературы значению (5.44 нм) шага α-спирали вторичной структуры белка. Это удивительное совпадение свидетельствует в пользу развиваемых нами представлений о гидратной природе систем протеин – вода.

Молекулы ДНК содержат атомные группы трех типов – фосфатные группы, азотистые основания и дезоксирибозу, причем группы каждого типа характеризуются определенным сродством к воде. Поэтому группы каждого типа начинают обводняться при определенных различных относительных давлениях водяного пара и обводняются с различной скоростью. Наибольшее сродство к воде имеют фосфатные группы (известно, что фосфорная кислота расплывается во влажной атмосфере). Как следует из наших опытов с амидами [1–6] и с L-аминокислотами, вещества с амино- и кетогруппами на воздухе при влажности ~90% почти не поглощают воду, а при 100%-ной влажности поглощают ее в больших количествах, но чрезвычайно медленно, достигая квазиравновесия за время, исчисляемое многими месяцами. Даже в среде, лишенной воздуха, при 100%-ной влажности скорость сорбции паров воды крайне низка. Вместе с тем, десорбция воды в атмосферу обычной влажности из сильно обводненных аналогичных систем происходит с существенной скоростью. Низкое сродство к воде имеет также дезоксирибоза. По-видимому, длительное существование В-структуры ДНК в опытах, описанных в цитированных выше публикациях, было связано с предысторией образцов, приведшей к тому, что азотистые основания или дезоксирибоза в составе ДНК были во всей области условий дегидратированы, т.е. находились вне структуры гидрата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При обсуждении загадок развития и воспроизведения жизненных процессов вопросы “что происходит?” зачастую не связываются с вопросами “почему происходит?”. Многие представления, возникшие на базе опытов, которые могут быть различным образом истолкованы, не опираются на фундаментальные факты и закономерности из области физической химии. В результате, важнейшие мысленные конструкции как бы отодвигаются в область сущности вещей, не познаваемую посредством опыта (Платон (Аристофан), диалог “Тимей”). Почему ДНК имеет исключительно редкую структуру типа “гребешок” с азотистыми основаниями, расположенными как этажерка с полками совершенно не повернутыми относительно друг друга? Какова естественнонаучная основа генетического (биологического) кода; почему азотистые основания располагаются вдоль цепи ДНК в столь вычурной последовательности? (Действительно, в течение 30 лет никому не удалось на основе общих химических и физических принципов объяснить способ возникновения такой последовательности.) Почему димерные комплексы ДНК диссоциируют в анафазе, какова физико-химическая природа этого явления? Почему димеры ДНК компактизируются в телофазе, складываясь в хроматине в 10^5 раз, и почему они образуют при этом весьма необычные для кристаллографии минибенды и хромосомы [71]? Таких безответных вопросов очень много. Не исключено, что представления о гидратных и, в более широком плане, о клатратных

полужидких структурах помогут прояснить явления и закономерности, обусловливающие возникновение и воспроизводство живой материи.

Ниже мы формулируем некоторые предположения, которые являются развитием изложенных представлений. Мы попытаемся объяснить некоторые явления, наблюдаемые при митозе, основываясь на определенных физико-химических принципах и на представлениях, которые могут быть экспериментально проверены в будущем.

Цитоплазма структурирована. Она может иметь или гидратную структуру II , или некоторую структуру, в которой "хозяином" является не вода, а дипольное вещество (ДВ) органической природы. Тип структуры зависит от относительных концентраций воды и ДВ. Каждая из этих структур характеризуется наличием регулярной системы полостей. Структура протоплазмы определяет геометрию ДНК в квазиравновесных состояниях при митозе, а направление митоза от одного квазиравновесного состояния к другому определяется взаимодействием между изменяющимися состояниями ДНК и структурой цитоплазмы. В области ядрышка структура образована органическими молекулами. Структура ядра вне ядрышка образована молекулами воды. Другими словами, молекула-"хозяин" ядрышка может входить в ансамбль "гостевых" молекул ядра. Граница раздела определяется диффузными потоками веществ между ядром и внешним объемом клетки и химическими процессами внутри клетки. В конце профазы двухфазная граница внутри ядра исчезает, так как ядро содержит настолько много воды, что ДВ ядрышка растворяется, и начинается гидратация структурных групп ДНК. Однако концентрация воды еще настолько низка, что количество воды еще недостаточно для образования квазиравновесной гидратной структуры II во всем объеме ядра. В метафазе происходит дальнейшее обводнение структурных элементов ДНК. В ранней анафазе достигается квазиравновесное состояние, при котором гидратная структура II распространяется на всю полость ядра. В этом состоянии димеры ДНК предельно обводняются, а свободные полости структуры заполняются "строительным материалом", необходимым для репликации молекул ДНК. К началу поздней анафазы ядра обводнены в такой степени, что достигается квазиравновесное гидратоподобное состояние. В этом состоянии взаимное сродство молекул ДНК сводится к нулю, так как сродство дипольных групп молекул ДНК к диполям насыщено молекулами воды. Поэтому молекулы ДНК "отчаливают" друг от друга, и происходит репликация каждой из них. Два вновь образовавшихся димера ДНК внутри одного ядра поглощают воду из полости ядра быстрее, чем вода диффундирует в ядро извне. Поэтому молекулы ДНК скручиваются силами внутримолекулярных дипольных взаимодействий, и в пространстве между димерами ДНК высаливается перегородка. Таким образом, вследствие недостатка воды, внутри каждого из вновь редуцированных ядер возникает граница раздела двух структур, т.е. появляется зародыш ядрышка. По мере увеличения объема неводной структуры, зародыш ядрышка растет вплоть до перехода клетки в интерфазу и т.д.

На земной поверхности, в глубине океана, в толще антарктического вечного льда, в облаках и в других средах, где была обнаружена живая материя, – везде жизнь неразрывно связана с водой. Поэтому, если живая материя – не случайное явление или эманация некоей непознаваемой Воли, то научное объяснение ее зарождения и развития должно быть завуалировано в водородных взаимодействиях воды с химическими элементами и соединениями, а также в физико-химических законах, контролирующих эти взаимодействия. Фатальные влияния небольших изменений внешних параметров на живую материю свидетельствуют о том, что взаимодействия вода – субстрат весьма слабы. По-видимому, никакое другое известное свойство систем вода–субстрат, кроме способности образовывать гидраты, не является столь перспективным для того, чтобы его можно было рассматривать как свойство, контролирующее превращения ДНК в процессе митоза. Склоняясь к такому выводу, мы принимаем во внимание, что гидраты слабо связаны, но хорошо структурированы, способны сортировать по размерам атомы и атомные группы, сравнивая их с размерами полостей, и способны выстраивать эти атомы и атомные группы в определенные трехмерные последовательности. Мы также принимаем во внимание, что гидраты могут легко разрушаться избытком воды и что они высоко чувствительны к внешним воздействиям, как сама жизнь.

Если наши предположения будут подтверждены, то нельзя исключить, что появятся основания, чтобы перефразировать хорошо известную формулу Э. Дюбуа-Реймона: "Жизнь есть одушевленная вода (La vie est l'eau animée)", в новую формулу, которая сегодня может показаться парадоксальной: "Жизнь есть неживая природа, одушевленная водой".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ostrovskii V.E.* // The14th European Conference on Thermophysical Properties. Lyon, France, 1996.
2. *Островский В.Е, Цуркова Б.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 967.
3. *Ostrovskii V.E., Tsurkova B.V.* // The15th Experimental Thermodynamics Conference. Guildford, England, 1997.

4. *Ostrovskii V.E., Tsurkova B.V.* // J.Therm.Anal.1998. V. 51. P. 369.
5. *Ostrovskii V.E., Tsurkova B.V.* // Thermochem. Acta. 1998. V. 316. P. 111.
6. *Островский В.Е., Цуркова Б.В., Кадышевич Е.А., Гостев Б.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2.
7. *Stimson E.R., Schrier E.E.* // J. Chem. and Eng. Data. 1974. V. 19. P. 354.
8. *Scold R., Suurkuusk J.,Wadso I.* // J. Chem. Thermod. 1976. V. 8. P. 1075.
9. *Кнорре Д.Г., Кобец Н.Д.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 365.
10. *Wilkins M.H.F., Stokes A.R., Wilson H.B.* // Nature. 1953. V. 171. P. 738.
11. *Franklin R.E., Gosling R.G.* // Ibid. 1953. V. 171. P. 740.
12. *Watson J.D., Crick F.H.C.* // Ibid. 1953. V. 171. P. 737.
13. *Crick F.H.C., Watson J.D.* // Proc. Roy. Soc. A. 1954. V. 223. P. 80.
14. *Feughelman M., Langridge R., Seeds W.E. et al.* // Nature. 1955. V. 175. P. 834.
15. *Wilkins M.H.F.* // J. Chim. Phys. 1961. V. 58. P. 891
16. *Ичас М.* Биологический код. М.: Мир, 1971. 352 с.
17. *Rupley J.A., Yang P.H., Tollth G.* // Biophys. J. 1980 V. 32. № 1. P. 88.
18. *Bone S., Pethig R.* // J. Mol. Biol. 1982. V. 157. № 3. P. 571.
19. *Bourret D., Parello J.J.* // J. Phys. (Proc. Phys. Soc.) 1984. V. 45. № 7. P. 255.
20. *Poole P.L., Finney J.L.* // Biopolymers. 1984. V. 23. P. 1647.
21. *Lapanie S.* // Ibid. 1984. V. 23. P. 11.
22. *Kubota K., Nakatsu H., Ohnishi T.* // Ibid. 1984. V. 23. P. 2951.
23. *Seguva S.I., Sugihara M.* // Ibid. 1984. V. 23. P. 2473.
24. *Ben-Naim A.* Water and aqueous solutions. N. Y.: Plenum Press, 1974.
25. *Аксенов С.И.* Вода и ее роль в регуляции биологических процессов. М.: Наука, 1990.120 с.
26. *Щеголева Т.Ю.* // Успехи совр. биологии. 1996. Т. 116. С. 700.
27. *Watenpaugh K.D., Margulis T.N., Siecker L.C., Jensen L.H.* // J. Mol. Biol. 1978. V. 122. P. 175.
28. *Wilkins M.H., Arnott S.* // Ibid. 1965. V. 11. P. 291.
29. *Josse J., Kaiser A.D., Kornberg A.* // J. Biol. Chem. 1961. V. 236. P. 864.
30. *Гостев Б.В., Островский В.Е.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С.1255.
31. *Гостев Б.В., Островский В.Е.* // Там же. 1994. Т. 68. № 4. С. 668.
32. *Ostrovskii V.E.* Gostev B.V. // J. Therm. Anal. 1996. V. 46. P. 397.
33. *Adiwidjaja G., Voss J.* // Chem. Ber. 1977. B. 110. S. 1159.
34. *Widjaja H. Diplomarbeit, Univ.* Hamburg, 1973 (цит. по [33]).
35. *Romers C.* // Acta Cryst. 1953. V. 6. P. 429.
36. *Davies D.R., Pasternac R.A.* // Ibid. 1956. V. 9. P. 334.
37. *Hospital M., Housty J.* // Ibid. 1966. V. 21. P. 413.
38. *Hospital M., Housty J.* // Ibid. 1966. V. 20. P. 626.
39. *Hospital M., Housty J.* // Ibid. 1966. V. 20. P. 368.
40. *Hospital M.* // Acta Cryst. Sect. B. 1971. V. 27. P. 484.
41. *Cohen-Addad C.* // Ibid. 1979. V. 35. P. 2471.
42. *Corey R.B., Pauling L.* // Proc. Roy. Soc. B. 1953. V. 141. P. 10.
43. *Pasternac R.A., Katz L., Corey R.B.* // Acta Cryst. 1954. V. 7. P. 225.
44. *Labell J., Post B.* // Ibid. 1954. V. 7. P. 559.
45. *Исаков И.В.* // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. С. 898.
46. *Cochran W., Penfold P.R.* // Acta Cryst. 1952. V. 5. P. 644.
47. *Senti F., Harker D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 2008.
48. *Ozeki K., Sakabe N., Tanaka J.* // Acta Cryst. Sect. B. 1969. V. 25. P. 1038.
49. *Gerdil R.* // Acta Cryst. 1961. V. 14. P. 333.
50. *Thewalt U., Bugg C.E., Marsh R.E.* // Acta Cryst. Sect. B. 1971. V. 27. P. 2358.
51. *Stewart R.F., Jensen L.H.*// Acta Cryst. 1967. V. 23. P. 1102.
52. *Barker D.L., Marsh R.E.* // Ibid. 1964. V. 17. P. 1581.
53. *Sharma B.D., McConnell J.F.* // Ibid. 1965. V. 19. P. 797.
54. *Neidle S., Achari A., Rabinovitch M.* // Acta Cryst. Sect. B. 1976. V. 32. P. 2050.
55. *McClure R.J., Craven B.M.* // Ibid. 1973. V. 29. P. 1234.
56. *Полинг Л.* Общая химия. М.: Мир, 1974. 846 с.
57. *Stackelberg M.* // Z. Electrochem. 1958. B. 62. S. 130.
58. *Pinder K.Z.* // Canad. J. Chem. Engng. 1965. V. 43. P. 271.
59. *Stackelberg M., Muller H.* // Z. Electrochem. 1954. B. 58. S. 25.
60. *Clarke E.C., Ford R.M., Grew D.N.* // Canad. J. Chem. 1964. V. 42. P. 2027.
61. *Platteeuw J.C., van der Waalls J.H.* // Requeil trav. chim. 1959. V. 78. P. 126.
62. *Keneth Z., Pinder K.L.* // Canad. J. Chem. Engng. 1964. V. 42. P. 132.
63. *Van der Waalls J.H, Platteeuw J.C.* // Adv. Chem. Phys. 1959. V. 2. P. 41.
64. *Ponyet B., Mealier P.* // Comp. rend. Acad. Sci. 1964. V. 250. N 15. P. 24.
65. *Jordan T.H., Mac T.C.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 1222.
66. *McMullan R.R., Jordan T.H., Jeffrey G.A.* // Ibid. 1967. V. 47. P. 1218.
67. *Катц Д.Л., Корнелл Д., Кобаяси Р. и др.* Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа. М.: Недра, 1965.
68. *Barrer R.M., Ruzicka D.J.* // Trans. Faraday. Soc. 1962. V. 58. P. 2239.
69. *Mandelcorn L.* // Chem. Revs. 1959. V. 59. P. 827.
70. *Медведев Ж.А.* Биосинтез белков и проблемы онтогенеза. М.: ГИМЕДЛИТ, 1963.
71. *Getzenberg R.H., Pienta K.J., Ward W.S., Coffey D.S.* // J. Cell. Biochem. 1991. V. 47. P. 289.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1253–1257

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.783:547

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОЛОНЧАТЫХ МЕЗОФАЗ ПРОИЗВОДНЫХ ДИПИРРОЛА И КРАУН-ЭФИРОВ

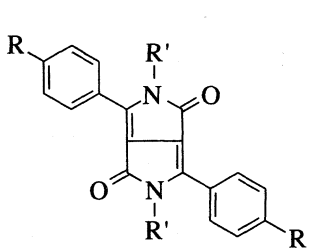
© 2000 г. О. Б. Акопова, Д. А. Акопов, Н. В. Усольцева

Ивановский государственный университет

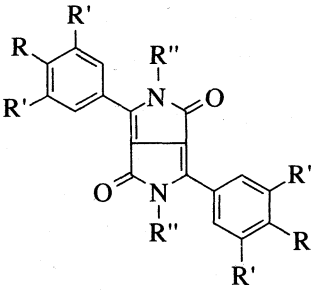
Поступила в редакцию 29.03.99 г.

Проведен расчет молекулярных параметров (МП) новой серии молекулярных структур – производных дипиррола и краун-эфиров. Для 27 гипотетических структур по значениям МП сделан положительный прогноз по появлению у них колончатых мезофаз (КМ). На примере замещенных дипирролов показана возможность по МП отличать структуры с классическим типом мезоморфизма (нематические, смектические жидкие кристаллы) от структур с колончатыми фазами.

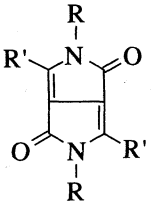
В [1–4] предложен подход по прогнозированию колончатых и N_D-мезофаз по молекулярным параметрам. В продолжение этих работ исследуется новая выборка соединений – производных дипиррола и краун-эфиров.



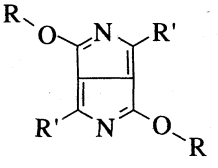
(I)



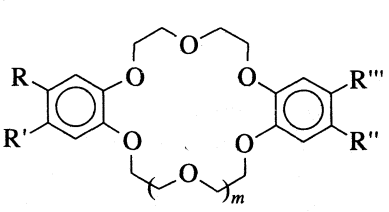
(II)



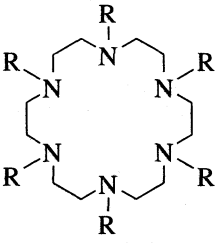
(III)



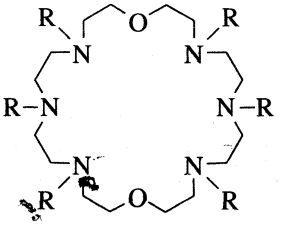
(IV)



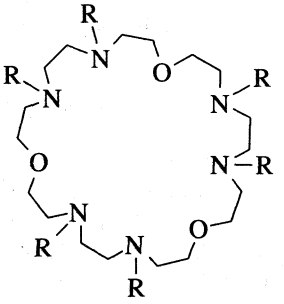
(V)



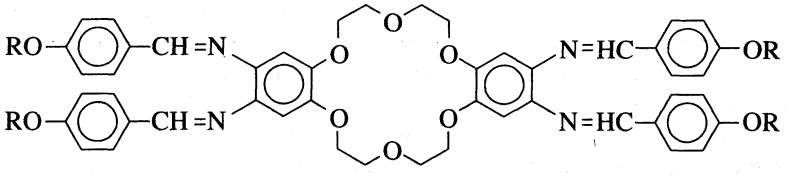
(VI)



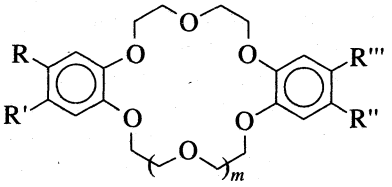
(VI')



(VI")



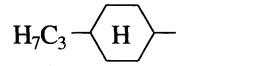
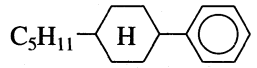
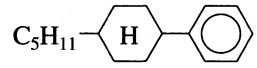
(VII)



(VIII)

Соединения такого строения мало изучены на предмет появления у них колончатых или N_D-мезофаз. Имеются отдельные работы по исследованию жидкокристаллических свойств 1,4-дикето-

Таблица 1. Расчетные значения молекулярных параметров известных структур соединений строения I [1]

R	R'	$\Delta M_к$, °C	K	K_c	K_p	M_m	M_r	КМ
$-OC_8H_{17}$	CH_3	8	9.81	3.34	0.14	0.24	0.082	–
$-OC_{10}H_{21}$	CH_3	23	10.96	3.34	0.12	0.22	0.073	–
$-OC_{12}H_{25}$	CH_3	14	12.00	3.31	0.11	0.20	0.065	–
$-C_6H_4-OC_6H_{13}$	CH_3	130	13.04	5.33	0.12	0.20	0.040	–
$-C_6H_4-OC_4H_9$	CH_3	110	5.80	4.69	0.16	0.22	0.045	–
	CH_3	167	7.39	2.73	0.17	0.38	0.055	–
	CH_3	79	8.17	4.71	0.11	0.22	0.025	–
	C_2H_5	105	8.12	4.71	0.11	0.21	0.023	–

Примечание. $\Delta M_к$, °C – интервал существования жидкокристаллической фазы каламитных мезогенов.

дипирролов [5] и краун-эфиров различного строения [6, 7]. В основном приведенные в [5–7] молекулярные структуры проявляют классический тип мезоморфизма. Для нас представляло интерес выявить с помощью молекулярных параметров (МП) особенности этих структур, необходимые для формирования колончатых мезофаз (КМ). С этой целью проведен расчет МП сначала соединений I, V известного строения, а затем построен целый ряд гипотетических структур с такой модификацией структур I, V, которая позволяла бы по рассчитанным значениям МП ожидать появления у них КМ.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Основной метод исследования – расчет и анализ значений МП. Методика расчета не отличалась от описанной ранее [1–4]. Молекулярные параметры рассчитывались как относительные величины, исходя из строения молекул. Структуру молекул оптимизировали методом (ММ) по программе Hyper Chem версия 5.02, силовое поле $ММ^+$. Оптимизацию геометрии заканчивали при градиенте 0.01 ккал/моль. Были рассчитаны три типа параметров: параметры, учитывающие анизометрию молекул и ее частей ($K = L_{max}/s$, где L_{max} и s – соответственно длина и толщина молекулы в наиболее устойчивой конформации, $K_c = l_c/b_c$, где l_c и b_c – соответственно длина и ширина центрального фрагмента молекулы, включая гетероатомы, $K_p = l_c/2l_p$, где l_p – длина периферийного фрагмента при условии, что углеводородные радикалы находятся в *транс*-конформации); параметр, учитывающий степень замещенности центрального фрагмента (ЦФ) молекулы периферийными заместителями (ПЗ) ($K_s = N/N_{max}$, где N – число заместителей в данной молекуле, N_{max} – максимально возможное число заместителей у ЦФ); параметры, учитывающие соотношение масс ЦФ и ПЗ ($M_m = M_c/M_p$, где M_c – масса ЦФ, включая гетероатомы, а M_p – масса ПЗ, $M_r = M_m K_s$).

Критерием дискогенности молекулярных структур служил числовой ряд, полученный ранее при анализе МП более 500 соединений с наличием или отсутствием у них КМ [1–4]. Этот ряд выглядит следующим образом: K = 2.0–8.50, K_c = 1.00–2.60, K_s = 0.25–1.00, K_p = 0.25–0.70, M_m = 0.30–0.80, M_r = 0.15–0.80. Те структуры, которые имеют значения МП, лежащие в указанных выше пределах, потенциально способны формировать КМ. Следует отметить, что достоверность прогнозирования снижается с приближением к граничным значениям указанного ряда. Кроме того, было замечено, что если хотя бы один из параметров выходит за пределы значений МП этого ряда, то вероятность появления КМ у таких структур очень мала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1–8 приведены расчетные значения МП известных и гипотетических структур производных дипиррола и краун-эфиров. Из табл. 1, в которой указаны рассчитанные нами МП тех немногих структур дипиррола с известным классическим типом мезоморфизма [5], можно заметить существенное отличие значений МП от значений приведенного выше ряда. Отдельные значения МП вписываются в этот ряд, но нет ни одного соединения, у которого бы значения всех шести параметров попадали бы в приведенные выше интервалы. Эти наблюдения указывают на возможность по значениям МП достаточно надежно отличить каламитическую структуру от дискообразной.

Таблица 2. Расчетные значения молекулярных параметров гипотетических структур соединений строения II

№	R	R'	R''	K	K_p	M_m	M_r	КМ
1	$-OCH_3$	H	CH_3	5.71	0.30	0.54	0.18	+
2	$-OC_2H_5$	H	CH_3	4.55	0.28	0.48	0.16	+
3	$-OCH_3$	$-OCH_3$	CH_3	3.51	0.30	0.44	0.29	+
4	$-OC_2H_5$	$-OC_2H_5$	CH_3	2.68	0.30	0.29	0.20	+
5	$-OCH_3$	$-OCH_3$	$H_3CO-C_6H_4-$	2.68	0.30	0.24*	0.096*	–
6	$-OCH_3$	H	$H_3CO-C_6H_4-$	4.68	0.30	0.31	0.10*	–
7	$-OCH_3$	$-OCH_3$	$(CH_3)_2CHCH=CH-$	2.34	0.29	0.40	0.27	+
8	$-OC_2H_5$	$-OC_2H_5$	$(CH_3)_2CHCH=CH-$	2.16	0.26	0.32	0.22	+
9	$-OC_3H_7$	$-OC_3H_7$	$(CH_3)_2CHCH=CH-$	2.28	0.22	0.27	0.18	+
10	$-OC_3H_7$	H	$H_3CO-C_6H_4-$	6.10	0.19*	0.31	0.10*	–

Примечание. Вероятность >50%(+), ≥50% (±), <50% (–). Звездочкой отмечены значения МП, по которым сделан отрицательный прогноз КМ.

Попытка модифицировать молекулу таким образом, чтобы у нее появилась возможность к формированию КМ, привела нас к поиску гипотетических структур с необходимым набором МП. Из табл. 2–4 видно, что на базе дикето-дипиррола можно получить соединения, по значениям МП относящиеся к классу дискотических жидких кристаллов. Структур, для которых наиболее вероятно появление КМ, всего 16: 1–4, 7–9 (табл. 2), 2–5 (табл. 3) и 2–6 (табл. 4). Значения МП этих структур хорошо укладываются в интервалы значений приведенного выше числового ряда. Видно также, что соединения 3–7 (табл. 3) и 2–6 (табл. 4) имеют наиболее благоприятный набор МП для появления КМ.

Другая выборка соединений представлена в табл. 5–8. В табл. 5 приведены некоторые структуры краун-эфиров с известным типом мезоморфизма [6, 7] и их значения рассчитанных МП. Для немезоморфных структур введено нулевое значение интервала существования мезофазы. Данные табл. 5 показывают, что набор МП представленной выборки соответствует отрицательному прогнозу по КМ, что согласуется с экспериментом для этих соединений. Все они или немезоморфны, или формируют нематическую фазу классического типа. В табл. 6 представлены МП известных полииминных макроциклов, которые формируют колончатые фазы, иногда называемые трубчатыми [8–10]. Так же, как и в приведенном выше случае, выводы по прогнозу КМ достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Только для двух соединений (2 и 3 в табл. 6) прогноз КМ может быть как положительным, так и отрицательным, так как значения K_p лежат в граничной области.

Модификация соединений серии V привела к выбору молекулярных структур VII, их МП представлены в табл. 7. Анализ значений МП показывает, что несмотря на то, что у пяти структур прогноз по появлению КМ положительный, вероятность создания на их базе дискотических жидких кристаллов мала. Такой вывод следует из большой величины параметра K_c = 2.60, имеющего граничное значение МП числового ряда, при котором реализуется дискотический мезоморфизм.

Дальнейшая модификация структуры краун-эфира привела нас к соединениям серии VIII (табл. 8). Здесь мы видим, что найдено несколько гипотетических структур, у которых вероятность появления КМ больше 50%. Из анализируемых 24 гипотетических структур краун-эфиров найдено 11, для которых сделан положительный прогноз по КМ.

Итак, еще раз на примере нового типа структур подтверждена универсальность предлагаемого подхода по прогнозированию колончатых мезофаз по молекулярным параметрам. Для 27 ги-

Таблица 3. Расчетные значения молекулярных параметров гипотетических структур соединений строения III (K_c = 1.05)

№	R	R'	K	K_p	M_m=M_r	КМ
1	C_3H_7	CH_3	4.65	0.51	1.14*	–
2	C_3H_7	C_3H_7	3.95	0.51	0.77	+
3	C_4H_9	C_3H_7	4.17	0.38	0.66	+
4	C_5H_{11}	C_3H_7	4.68	0.33	0.58	+
5	C_6H_{13}	C_3H_7	4.95	0.28	0.51	+
6	C_7H_{15}	C_3H_7	5.44	0.24*	0.46	–
7	C_8H_{17}	C_3H_7	5.81	0.21*	0.42	–
8	C_9H_{19}	C_3H_7	5.97	0.19*	0.39	–
9	$C_{16}H_{33}$	C_3H_7	7.63	0.11*	0.25'	–

Примечание см. табл. 2.

Таблица 4. Расчетные значения молекулярных параметров гипотетических структур соединений строения IV (K_c = 1.14)

№	R	R'	K	K_p	M_m=M_r	КМ
1	CH_3	C_3H_7	4.05	0.51	1.14*	–
2	C_3H_7	C_3H_7	4.27	0.57	0.77	+
3	C_3H_7	C_4H_9	3.72	0.40	0.66	+
4	C_4H_9	C_5H_{11}	3.38	0.33	0.52	+
5	C_5H_{11}	C_6H_{13}	3.39	0.28	0.42	+
6	C_6H_{13}	C_7H_{15}	3.39	0.28	0.36	+
7	C_7H_{15}	C_8H_{17}	3.80	0.22*	0.31	±
8	C_8H_{17}	C_9H_{19}	3.82	0.20*	0.28*	±
9	C_9H_{19}	$C_{10}H_{21}$	7.48	0.18*	0.25*	–
10	$C_{15}H_{31}$	$C_{16}H_{33}$	3.20	0.13*	0.15*	–
11	$CH_3OC_6H_4$–	$CH_3OC_6H_4$–	6.25	0.32	0.31 (0.061)*	–
12	$C_3H_7OC_6H_4$–	$C_3H_7OC_6H_4$–	6.37	0.24*	0.24* (0.049)*	–
13	$C_5H_{11}OC_6H_4$–	$C_5H_{11}OC_6H_4$–	4.91	0.19	0.21 (0.042)	–

Примечание. В скобках приведены значения M_r, так как для соединений 11–13 параметр $K_s \neq 1$; см. также примечание к табл. 2.

Таблица 5. Расчетные значения молекулярных параметров известных структур краун-эфиров строения V

R	R'	R''	R'''	m	$\Delta M_к$, °C	K	K_c	K_p	M_m	M_r	КМ
–N=CH–C_6H_4–OC_9H_{19}	H	H	R	1	0 [6]	8.73*	2.47	0.41	0.82*	0.21	–
–N=CHC_6H_4–O(O)C–C_6H_4–$OC_{10}H_{21}$	H	H	R	1	0 [6]	9.55*	2.19	0.28	0.52	0.13*	–
–N=CH–C_6H_4–OC_9H_{19}	H	R	H	1	0 [6]	8.69*	2.39	0.42	0.82*	0.21	–
–N=CHC_6H_4–O(O)C–C_6H_4–OC_7H_{15}	H	R	H	1	81 [6]	6.76	2.07	0.32	0.59	0.14*	–
–N=CHC_6H_4–O(O)C–C_6H_4–OC_8H_{17}	H	R	H	1	78 [6]	7.62	2.35	0.32	0.57	0.14*	–
–N=CHC_6H_4–O(O)C–C_6H_4–$OC_{10}H_{21}$	H	R	H	1	50 [6]	8.85*	2.33	0.28	0.54	0.13*	–
–N=CHC_6H_4–O(O)C–C_6H_4–$OC_{10}H_{21}$	H	R	H	2	53 [6]	8.13	2.17	0.30	0.60	0.14*	–
–NH–CH=CH–C(O)–C_6H_4–OC_8H_{18}	H	R	H	1	67 [7]	7.07	2.38	0.41	0.74	0.18	±
–NH–CH=CH–C(O)–C_6H_4–$OC_{12}H_{25}$	H	R	H	1	67 [7]	8.52*	2.37	0.32	0.61	0.15*	–
–NH–CH=CH–C(O)–C_6H_4–$OC_{10}H_{21}$	H	R	H	2	98 [7]	7.99	2.00	0.31	0.69	0.17	±

Примечание см. табл. 1, 2.

Таблица 6. Расчетные значения молекулярных параметров известных структур макроциклических полииминов строения VI (K_s = 1)

Соединение	R	ΔM_{col}, °C	K	K_c	K_p	M_m=M_r	КМ
VI	CH_2CH_4O–$C_{14}H_{29}$	0 [8]	5.55	1.09	0.19*	0.14*	–
VI	C(O)C_6H_4O–$C_{14}H_{29}$	30 [8]	5.88	1.17	0.21	0.24	±
VI	C(O)C_6H_4O–$C_{12}H_{25}$	20 [9] 44 [10]	5.56	1.00	0.20	0.27	±
VI'	C(O)C_6H_4O–$C_{12}H_{25}$	(97.5) [9]	3.92	1.14	0.28	0.29	+
VI''	C(O)C_6H_4O–$C_{12}H_{25}$	(80) [9]	3.77	1.02	0.27	0.30	+
VI	C(O)C_6H_5	0 [10]	4.30	1.01	0.44	0.47	+
VI	C(O)C_6H_4O–C_4H_9	0 [10]	2.99	1.07	0.99*	0.91*	–
VI	C(O)$C_{17}H_{35}$	0 [10]	1.60*	1.21	0.28	0.29	–
VI	C(O)C_6H_4O–$C_{11}H_{23}$	86 [10]	4.93	1.17	0.25	0.28	+
VI	C(O)C_5H_{11}	0 [10]	1.48*	1.11	0.56	1.18*	–
VI	$CH_2C_6H_4O$–$C_{12}H_{25}$	0 [10]	5.41	1.06	0.22*	0.15*	–
VI	$CH_2C_6H_4O$–C_4H_9	36? [10]	3.86	1.08	0.45	0.26	+
VI	$CH_2C_6H_5$	0 [10]	1.65*	1.00	0.92*	0.46	–
VI	$CH_2C_{17}H_{35}$	0 [10]	1.50*	1.00	0.21*	0.17*	–

Примечание. ΔM_{col}, °C – температурный интервал существования колончатой фазы; в скобках – температура перехода в монотропную КМ; см. также примечание к табл. 2.

Таблица 7. Расчетные значения молекулярных параметров гипотетических структур соединений строения VII (K_c = 2.60)

R	K	K_p	M_m	M_r	KM
C_3H_7	5.40	0.94*	0.86*	0.43	–
C_3H_7	4.14	0.88*	0.77	0.38	–
C_4H_9	4.07	0.78*	0.70	0.35	–
C_5H_{11}	3.68	0.71*	0.64	0.32	–
C_6H_{13}	3.69	0.66	0.58	0.29	+
C_7H_{15}	3.50	0.60	0.54	0.27	+
C_8H_{17}	3.59	0.55	0.50	0.25	+
C_9H_{19}	3.52	0.51	0.47	0.24	+
$C_{16}H_{33}$	3.65	0.48	0.44	0.22	+
–(O)C–C_6H_4–O–$C_{10}H_{21}$	3.67	0.27	0.28	0.14	±

Примечание см. табл. 2.

Таблица 8. Расчетные значения молекулярных параметров гипотетических структур краун-эфиров строения VIII

R	R'	R''	R'''	m	K	K_c	K_p	M_m	M_r	KM
–C(O)C_6H_4–OCH_3	–N=CH–C_6H_4–OCH_3	R	R'	1	3.55	2.60	0.98*	0.97*	0.48	–
–C(O)$C_6H_4OC_{10}H_{21}$	–N=CH–C_6H_4–$OC_{10}H_{21}$	R	R'	1	7.17	2.59	0.41	0.46	0.23	+
–C(O)$C_6H_4OC_{10}H_{21}$	–N=CH–C_6H_4–$OC_{10}H_{21}$	R	R'	2	6.38	2.99*	0.44	0.55	0.28	–
–C(O)$C_6H_4OC_{12}H_{25}$	–N=CH–C_6H_4–$OC_{12}H_{25}$	R	R'	2	6.71	2.39	0.39	0.52	0.26	+
–C(O)$C_6H_4OC_{10}H_{21}$	–N=CH–C_6H_4–$OC_{10}H_{21}$	R'	R	1	5.95	2.60	0.40	0.46	0.23	+
–OC(O)$C_6H_4OC_{10}H_{21}$	H	R	R	1	5.16	2.54	0.41	0.52	0.19	+
NH_2	–C(O)$C_6H_4OC_{12}H_{25}$	R'	R	1	7.72	2.57	0.35	0.84*	0.14*	–
–OC(O)$C_8H_{17}CH$=CH_2	H	R	R	1	6.64	2.58	0.56	0.80*	0.30	±
NO_2	–N(CH_3)$_2$	R	R'	1	3.58	2.59	2.67*	2.77*	1.38*	–
–N(C_9H_{19})$_2$	–C(O)C_6H_4–OC_8H_{17}	R'	R	1	1.58*	2.57	0.46	0.48	0.24	–
–N(C_9H_{19})$_2$	–C(O)C_6H_4–OC_8H_{17}	R	R'	1	1.78*	2.59	0.48	0.48	0.24	–
–N(C_9H_{19})$_2$	–C(O)C_9H_{19}	R	R'	1	2.07	2.33	0.59	0.58	0.29	+
–N(C_9H_{19})$_2$	–C(O)C_9H_{19}	R	R'	2	2.20	2.57	0.73*	0.66	0.33	±
–OC(O)C_6H_4OC(O)–C_6H_4–$OC_{10}H_{21}$	H	R	R	1	4.94	2.51	0.30	0.46	0.23	+

Примечание см. табл. 2.

потетических структур производных дипиррола и краун-эфиров сделан положительный прогноз по появлению у них КМ.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования Российской Федерации (код проекта № 97-0-93-385).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акопова О.Б.* Структура и свойства жидких кристаллов. Иваново: Ивановск. гос. ун-т, 1989. С. 38.
2. *Акопова О.Б., Бобров В.И., Ерыкалов Ю.Г.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1460.
3. *Акопова О.Б., Жукова Л.В., Шабышев Л.С.* // Там же. 1995. Т. 69. № 1. С. 96.
4. *Акопова О.Б., Зданович С.А., Акопов А.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 3. С. 623.
5. *Blunk D., Praefcke K., Jachmann M., Horn M.* // 26 Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle. 9–11 April. 1997. P. 85.
6. *Акопова О.Б., Шабышев Л.С.* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. №. 4. С. 665.
7. *Akopova O., Alexandrov A., Pashkova T. et al.* // Proc. SPIE Liquid Crystals: Chemistry and Stucture. 3–8 March. Zakopane, Poland, 1997. V. 3319. P. 63.
8. *Pegenau A., Goring P., Diele S., Tschierske C.* // Ibid. P. 70.
9. *Lehn J.-M., Malthete J., Levelut A.-M.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. № 24. P. 1794.
10. *Maliszewskyj N.C., Heiney P.A., Blasie J.K. et al.* // J. Phiys. II. France. 1992. V. 2. № 1. P. 75.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1258–1265

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 621.315.592

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ КРИСТАЛЛ–РАСПЛАВ

© 2000 г. В. М. Глазов*, О. Д. Щеликов**

**Московский государственный институт электронной техники (Технический университет)*
***Дагестанский государственный университет, Махачкала*

Поступила в редакцию 31.03.99 г.

Усовершенствованным термометрическим методом исследована температурная зависимость плотности кремния и германия в окрестности фазового перехода кристалл–расплав. Оценены изменения объема при переходе из твердого состояния в жидкое. Показано, что в процессе фазового перехода кристалл–расплав происходит увеличение плотности и соответственно уменьшение удельного объема, как у кремния, так и у германия, т.е. эти вещества плавятся со сжатием, а кристаллизуются с расширением подобно тому, как это происходит в случае воды. Полученные значения объемных изменений при плавлении кремния и германия проанализированы на основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Показано, что повышение давления заметно снижает температуру плавления обоих исследованных веществ. Проведен критический анализ результатов аналогичных исследований других авторов. На основе полученных результатов по термическому расширению расплавов кремния и германия оценены характеристики прочности межатомной связи – характеристические температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов из положения равновесия в структуре ближнего порядка расплавов исследованных веществ. Показано, что процесс плавления заметно ослабляет силы сцепления между частицами и существенно изменяет характер спектра их колебаний.

Кремний и германий являются основными материалами полупроводниковой электроники. Исследованию свойств этих веществ в широком диапазоне температур уделялось и уделяется в настоящее время большое внимание. С целью более глубокого раскрытия физической природы расплавов кремния и германия в настоящей работе рассматриваются результаты прецизионных исследований удельных объемов кремния и германия в жидкой фазе в широком диапазоне температур. Следует отметить, что исследованию плотности их расплавов посвящено более 20 работ как отечественных, так и зарубежных авторов и, тем не менее, интерес к этой проблеме не ослабевает, о чем свидетельствуют публикации работ японских и американских исследователей. Практически все работы по изучению плотности расплавов кремния и германия, опубликованные до 1966 г., проанализированы и представлены в наших монографиях [1, 2], опубликованных на русском и английском языках. В [3] приведены результаты более поздних (до 1978 г.) работ, посвященных исследованиям плотности жидких кремния и германия. Обобщенные температурные зависимости плотности расплавов кремния и германия, представленные в [1–3], составлены на основе экспериментальных данных для кремния [4–15] и германия [15–22].

Во всех перечисленных работах установлено, что с ростом температуры плотность расплавов кремния и германия линейно уменьшается. Результаты разных работ, выполненных в различных странах в разное время и различными методами, достаточно хорошо согласуются между собой. Данные [5, 15] несколько завышены, а [10, 12] – несколько занижены относительно усредненной кривой, отражающей результаты исследований плотности жидкого кремния [4, 6–9, 11, 13, 14].

В отношении жидкого германия наши данные [1–3, 8] хорошо согласуются с приведенными в [17, 20–22]; по отношению к ним несколько завышены результаты [16, 18, 19]. Весь массив экспериментальных значений плотности расплавов кремния и германия был обработан нами по методу наименьших квадратов. В итоге были получены интерполяционные уравнения первой степени, характеризующие температурную зависимость плотности в интервале температур выполненных экспериментальных исследований:

$$\rho = A + B(T - T_m), \qquad (1)$$

где T_m – температура плавления. В табл. 1 представлены значения коэффициентов A и B уравнений вида (1) для плотности расплавов кремния и германия.

И вот на фоне этой, казалось бы, совершенно безоблачной ситуации в середине 90-х годов появились новые работы по исследованию температурной зависимости плотности расплавов кремния и германия, вызвавшие большой интерес и внимание специалистов в указанной области. Большой интерес представляет группа работ [23–26] японских ученых с использованием усовершенствованного метода Архимеда [23–26], в которых обнаружены новые эффекты на температурной зависимости плотности жидкого кремния. Авторы [23–26] утверждают, что температурная зависимость плотности жидкого кремния, начиная от температуры плавления, характеризуется тремя линейными участками, отвечающими интервалам температур 1420–1430°C; 1430–1540°C и 1540 и выше. При температуре плавления ими обнаружено аномальное значение коэффициента термического расширения. Большой интерес представляют также работы новосибирских исследователей, использовавших метод проникающего γ-излучения. В этих работах, выполненных с большой тщательностью, показано, что температурная зависимость плотности расплава германия носит нелинейный характер, а у кремния линейная температурная зависимость плотности расплава отличается очень сильными по сравнению с полученными в предыдущих исследованиях изменениями плотности по мере нагрева [27, 28].

Наконец, в 1997 г. появилась работа американских исследователей [29], в которой был использован новый оригинальный метод определения плотности [30] и представлена ее температурная зависимость для жидкого кремния в широком диапазоне температур, включая область переохлаждения расплава ~ на 150 K. Зависимость $\rho \sim f(T)$, полученная в работе [29], нелинейна. Все эти новые факты побудили нас повторно исследовать температурную зависимость плотности расплавов кремния и германия с помощью усовершенствованного термометрического метода [31]. Сущность методики измерений плотности состояла в фиксировании уровня расплава, заключенного в калиброванный керамический цилиндр, изготовленный методом керамического шликерного литья. Фиксирование уровня расплава производилось в момент соприкосновения расширяющегося расплава с проводящим стержнем, соединенным с микрометром. В момент соприкосновения замыкалась цепь и загоралась сигнальная лампочка. В тот же момент отмечалась температура, при которой расплав достигал определенного уровня. После этого с помощью микрометра стержень отводился на определенное расстояние от поверхности расплава, который продолжал расширяться при нагревании и через какое-то время вновь достигал стержня и замыкал цепь. Затем процедура повторялась вновь.

Таким образом, зная высоту столба расплава и его диаметр, определяли его объем при каждой данной температуре, а следовательно, и плотность. Определенная таким способом температурная зависимость плотности была преобразована в температурную зависимость удельного объема в соответствии с соотношением $\rho = 1/V$, которая представлена на рис. 1 в сопоставлении с данными более

Таблица 1. Значения коэффициентов A и B уравнений вида (1) температурной зависимости плотности расплавов кремния и германия

Вещество	T, K	$A \pm \Delta A$	$-(B \pm \Delta B) \times 10^3$
Кремний	1693–1923	2.538 ± 0.015	0.363 ± 0.003
Германий	1210–1873	5.548 ± 0.024	0.647 ± 0.0013

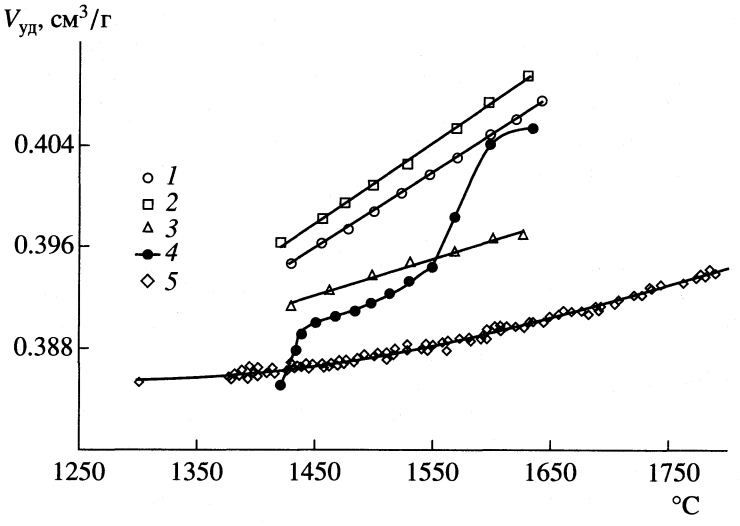


Рис. 1. Температурные зависимости удельного объема жидкого кремния по данным: *1* – настоящей работы, *2* – [1–3, 8], *3* – [27, 28], *4* – [23–26], *5* – [29].

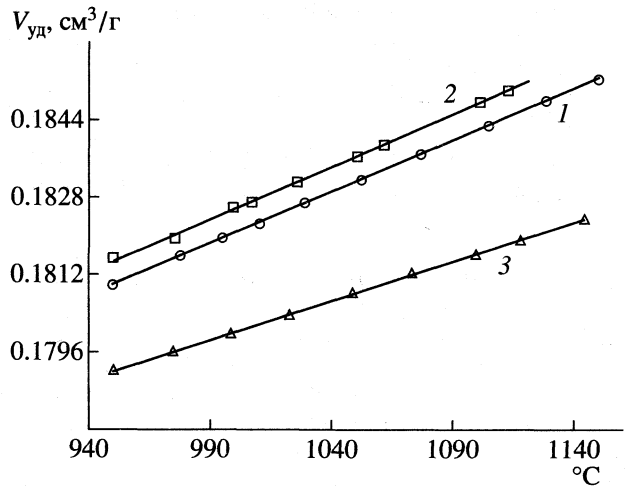


Рис. 2. Температурные зависимости удельного объема жидкого германия: *1–3* – см. рис. 1.

ранних работ, обобщенных в [1–3], и последних работ японских [23–26], новосибирских [27, 28] и американских авторов [29].

Все пять зависимостей отличаются друг от друга не более, чем на две-три сотых г/см^3, что позволяет сделать вывод о сходимости полученных результатов в известных пределах. Главные различия заключаются в характере температурной зависимости плотности. По нашим вновь полученным данным плотность линейно падает с ростом температуры. Наиболее отличается от этой зависимости ступенеобразная кривая, полученная авторами [23–26]. Предлагаемый ими характер температурной зависимости плотности жидкого кремния до сих пор не нашел разумного истолкования с точки зрения возможных структурных изменений в расплаве. Пониженный коэффициент термического расширения, наблюдаемый в [27, 28], связывается авторами с постепенным разрушением ковалентных связей и возможностью изменения наклона зависимости $\rho \sim f(T)$ при расширении температурного интервала измерений, подобно наблюдаемому для расплава германия, плотность которого измерялась авторами [27, 28] до 2850 K.

С нашей точки зрения, такое объяснение, хотя и имеет право на существование, однако, диапазон температур, в котором происходит доразрушение ковалентных связей, слишком широк и не соответствует установленному на основании измерений и анализа температурной зависимости вязкости [1–3, 32, 33], а также на основании температурной зависимости электрофизических и акустических свойств жидких кремния и германия [34–37]. Что касается работы американских исследователей [29], то нелинейный характер температурной зависимости плотности расплава кремния с точки зрения изменений структуры либо характера межатомной связи при нагревании ими никак не обсуждается.

Результаты исследований плотности расплава германия представлены на рис. 2 в сопоставлении с более ранними данными, обобщенными в [1–3], и с недавно полученными результатами новосибирских ученых [27, 28]. Все три зависимости отличаются друг от друга количественно на ~0.02–0.03 г/см^3. Отличия наших последних результатов от данных [27, 28] усиливаются при нагревании, поскольку в нашем случае наблюдается линейная зависимость плотности от температуры, а в [27, 28] – нелинейная. Объяснения нелинейного характера температурной зависимости плотности расплава германия и наша точка зрения на этот счет изложены выше при обсуждении температурной зависимости плотности расплава кремния, показанной на рис. 1. Следует отметить, что наклон температурной зависимости плотности жидкого германия, а следовательно, и коэффициент термического расширения расплава, полученный в данной работе, практически совпадает с полученным в [1–3] на основании экспериментальных работ [15–22]. Таким образом, на основании экспериментальных результатов по термическому расширению кремния и германия, представленных на рис. 1, 2, были рассчитаны коэффициенты термического расширения расплавов кремния и германия по уравнению

$$\alpha = \frac{1}{3V_{уд}}\left(\frac{\partial V_{уд}}{\partial T}\right)_p. \qquad (2)$$

Теперь рассмотрим вопрос об изменениях плотности, а следовательно, и удельного объема при плавлении кремния и германия. Нами экспериментально установлено, что плотность расплавов кремния и германия при соответствующих температурах плавления оказывается больше, чем плотность кристаллов при той же температуре, а объем расплава оказывается меньше, т.е. как германий, так и кремний плавятся с уплотнением, а кристаллизуются с расширением, подобно наблюдаемому в случае воды [38]. Значения плотности и удельного объема кремния и германия в твердом и жидком состояния при соответствующих температурах плавления приводятся в табл. 2.

Значения плотности твердых кремния и германия (ρ_s) при соответствующих температурах плавления этих веществ практически совпали с полученными в работе [28] методом проникающего γ-излучения. В этой работе при определении плотности в твердой фазе были приняты во внимание результаты прецизионных измерений плотности кристаллических кремния и германия [39–43]. Полученные нами результаты целесообразно проанализировать при помощи уравнения Клапейрона–Клаузиуса и определить барические

коэффициенты температур плавления кремния и германия:

$$dT/dp = \frac{(V_L - V_s)}{\Delta S_m}, \quad (3)$$

где V_L и V_s – удельные объемы жидкой и твердой фаз при температуре плавления, ΔS_m – энтропия плавления.

Полученные значения барического коэффициента температуры плавления у кремния и германия равны соответственно –0.0036 и –0.0022, т.е. они отрицательны, и при повышении давления температура плавления кремния и германия должна падать. Результаты расчетов по уравнению (3) для кремния и германия мы сопоставили с экспериментальными данными [44] по влиянию давления на температуру плавления исследуемых веществ. При расчетах допустили, что производная dT/dp может быть приближенно представлена как отношение конечных разностей:

$$dT/dp \cong \Delta T/\Delta p. \quad (4)$$

Отсюда следует

$$T_m^{(p)} = T_m^{(1)} + (p_2 - p_1)dT/dp, \quad (5)$$

где $T_m^{(p)}$ – температура плавления при давлении p; $T_m^{(1)}$ – температура плавления при атмосферном давлении.

В табл. 3 приведены результаты расчетов по уравнению (5) температур плавления кремния и германия при давлениях 5 и 10 кбар в сопоставлении с экспериментально измеренными температурами плавления при тех же давлениях, согласно данным [44]. Из табл. 3 следует, что в пределах 10 кбар экспериментально найденные значения температур плавления кремния и германия близки к определенным на основе полученных в настоящей работе значений объемных изменений при плавлении этих веществ. На основании этих результатов можно сделать заключение о том, что значения барических коэффициентов температур плавления германия и кремния (dT/dp) заслуживают внимания.

Полученные значения объемных изменений при плавлении кремния и германия позволили оценить степень их металлизации в процессе фазового превращения кристалл ⟶ расплав [28, 45]. Авторы [28] представили скачок плотности при плавлении кремния и германия в виде комбинации двух вкладов – электронной составляющей, связанной с разрушением ковалентных связей при плавлении, и составляющей, связанной с атомным разупорядочением при переходе от кристаллического к жидкому состоянию с соответствующей потерей дальнего порядка. Эти составляющие имеют разные знаки [28]. Электронные

Таблица 2. Изменения плотности и удельного объема при плавлении кремния и германия

Вещество	t_m, °C	ρ_L, г/см^2	ρ_L–ρ_s, г/см^3	V_s, см^3/г	V_L, см^3/г
Кремний	1416	2.54	0.24	0.43	0.394
Германий	937	5.51	0.29	0.192	0.181

Таблица 3. Значения температур плавления кремния и германия, рассчитанных по уравнению (5) в сопоставлении с экспериментальными данными [44]

Вещество	$T_m^{(1)}$, K	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
		p = 5 кбар		p = 10 кбар	
Кремний	1689	1673.6	1663	1654.2	1633
Германий	1210	1199.6	1193	1189.2	1173

составляющие скачков плотности кремния и германия по оценке [28] определяются величинами ~15 и 10% соответственно. Полученные в настоящей работе величины изменений плотности при плавлении кремния и германия не противоречат этим оценкам.

Располагая величинами коэффициентов термического расширения, можно оценить характеристические температуры Дебая. Однако возникает вопрос о правомерности применения теории Дебая к веществам, находящимся в жидкой фазе, т.е. к расплавам. Ранее нами отмечалось [46], что теория Дебая, и следовательно, само понятие температуры Дебая было введено для упругого континиума. Жидкость, будучи идеально изотропной и слабо сжимаемой, на наш взгляд, гораздо ближе к упругому изотропному континиуму, нежели кубические кристаллы, по отношению к которым теория Дебая широко применяется. Кроме того, известно [47], что теория Дебая успешно использовалась при определении растворимости инертных газов в жидких металлах. Следовательно, возможность распространения теории Дебая на жидкую фазу вполне правомерна. Для расчета характеристических температур Дебая рассматриваемых расплавов мы воспользовались формулой Н.Н. Сироты [48], который получил ее путем совмещения выражений Линдеманна–Борелиуса и Грюнайзена:

$$\Theta = 19.37(\bar{m}V_m^{2/3}\alpha)^{1/2}, \quad (6)$$

где $\bar{m}$ – атомная масса (в случае химических соединений берется ее среднеквадратичное значение), V_m – молярный объем.

Следует отметить, что уравнение Н.Н. Сироты (формула (6)) хорошо зарекомендовало себя при

Таблица 4. Характеристики прочности межатомной связи в расплавах кремния и германия

Вещество	$\alpha_s \times 10^6$, K^{-1}	$\alpha_L \times 10^6$, K^{-1}	Θ_s, K	Θ_L, K	$m\Theta_L^2 \times 10^{18}$, г K^2	$(\overline{U}_s^2)^{1/2}$ Å	$(\overline{U}_L^2)^{1/2}$ Å
Кремний	6.9	49.9	758	228	2.43	0.073	0.702
Германий	6.0	40.4	390	149	2.70	0.123	0.565

определении характеристических температур Дебая для многих кристаллических веществ – металлов и полупроводников. Рассчитанные по уравнению (6) температуры Дебая хорошо согласуются полученными методами рентгенографии [48] и на основе исследований температурной зависимости теплоемкости Н.Н. Сиротой было отмечено [48], что характеристическая температура Дебая связана с энергией решетки (либо с энергией структуры ближнего порядка, если рассматривается, как в данном случае, жидкая фаза) соотношением

$$\Theta = K_1\left(\frac{1}{\overline{m}}\frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2}\right)^{1/2}, \qquad (7)$$

где K_1 – коэффициент пропорциональности, φ – энергия решетки, r – межатомное расстояние. Из соотношения (7) следует, что величина $m\Theta^2$ пропорциональна второй производной энергии решетки по межатомному расстоянию и в первом приближении можно считать, что величина $\overline{m}\,\Theta^2$ пропорциональна самой энергии решетки:

$$m\Theta^2 = K_2\varphi, \qquad (8)$$

где K_2 – коэффициент пропорциональности. Следовательно, величина $m\Theta^2$ характеризует энергетику структуры ближнего порядка расплава, и поэтому, наряду с коэффициентом термического расширения и характеристической температурой Дебая, может быть отнесена к характеристикам прочности межатомной связи.

Знание характеристической температуры Дебая позволяет рассчитать величину среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия в кристаллической решетке (либо в структуре ближнего порядка, если рассматривается, как в данном случае, жидкая фаза). Для расчета этой величины можно использовать точное соотношение Дебая–Веллера:

$$\overline{U}^2 = 4.3\times10^{-14}\left[\frac{D(\Theta/T)}{\Theta/T}+\frac{1}{4}\right](\overline{m}\Theta)^{-1}, \qquad (9)$$

где $D(\Theta/T)$ – функция Дебая, значения которой для соответствующих температур табулированы и приведены в [49]. Следует отметить, что при строгом подходе выражение (9) можно использовать в интервале температур, определяемом неравенством $\Theta/8 < T < 1.6\Theta$. При более высоких температурах ($T > 1.6\Theta$) для расчета среднеквадратичных динамических смещений атомов в структуре ближнего порядка, согласно [49], можно использовать соотношение

$$\overline{U}^2 = 1.52\times10^{-20}T(V_m^{1/3}E)^{-1}, \qquad (10)$$

где V_m – молярный объем, E – нормальный модуль упругости.

Определение модуля упругости для вещества, находящегося в жидком состоянии, достаточно проблематично. В то же время известно, что, согласно [49], модуль упругости связан с характеристической температурой Дебая следующим соотношением:

$$\Theta = 1.68\times10^3E^{1/2}/\overline{m}^{1/3}\rho^{1/6}, \qquad (11)$$

где ρ – плотность, значения которой для расплавов кремния и германия при температуре плавления приведены в табл. 2. Определив значение модуля упругости по уравнению (11) и подставив его в уравнение (10), получаем соотношение, пригодное для расчетов величины среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия в структуре ближнего порядка расплавов кремния и германия:

$$\overline{U}^2_{T_m} = 4.29\times10^{-14}T/\overline{m}\Theta^2. \qquad (12)$$

Отметим, что при расчетах по формулам (9) и (12) получаются практически совпадающие результаты.

Рассчитанные при помощи приведенных выше соотношений характеристики прочности межатомной связи в расплавах кремния и германия при температуре плавления α, Θ, $\overline{m}\,\Theta^2$ и $(\overline{U}^2)^{1/2}$ представлены в табл. 4. Там же для сравнения приведены некоторые характеристики для твердой фазы. Следует отметить, что все приведенные характеристики в разной степени отражают прочность межатомной связи, так как связаны с различными производными потенциала межчастичного взаимодействия по координате. Однако, учитывая, что зависимость потенциала от координаты в рассматриваемых веществах практически одинакова, так как они являются химическими аналогами в таблице Д.И. Менделеева, их можно сравнивать. При этом следует иметь в виду, что указанная зависимость к тому же и экспоненциальная [50]. Следовательно, можно отметить, что связь между среднеквадратичным смещением

атомов из положения равновесия и коэффициентом термического расширения, в принципе, может существовать, причем как для кристаллов [51, 52], так и для расплавов [53, 54], если те и другие имеют качественно однотипный характер межчастичного взаимодействия.

При сравнении характеристик прочности межатомной связи в расплавах кремния и германия с соответствующими величинами в твердой фазе оказывается, что процесс плавления приводит к существенному увеличению коэффициентов термического расширения α и среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия $(\overline{U}^2)^{1/2}$, а также к уменьшению характеристических температур Дебая Θ. Это свидетельствует о существенном ослаблении сил сцепления при переходе из кристаллического состояния в жидкое и о значительном изменении характера колебательного спектра. Заметно уменьшается при плавлении также величина $\overline{m}\Theta^2$.

Если сравнить между собой характеристики прочности межатомной связи в расплавах кремния и германия, то оказывается, что величина α_L и $(\overline{U}_L^2)^{1/2}$ в расплаве кремния оказываются больше, чем в расплаве германия, а величина $m\Theta^2$ – меньше. Это может привести к ложному заключению о том, что прочность связей между атомами кремния в жидкой фазе слабее, чем в случае германия. Однако следует иметь в виду, что коэффициенты термического расширения и среднеквадратичные динамические смещения атомов из положения равновесия рассматриваемых веществ в жидкой фазе, а также величина $m\Theta^2$, помимо самой прочности межатомной связи, зависят также от массы атомов. Обратим внимание на то, что расчеты колебаний частицы в ангармоническом потенциале показывают независимость среднеквадратичных смещений атомов из положения равновесия и коэффициентов термического расширения от массы частицы. Однако такая зависимость все же прослеживается ([51–54] и данная работа) и, следовательно, необходимо признать недостаточность указанных расчетов для того, чтобы считать эту зависимость несуществующей. Наличие этой зависимости может приводить к тому, что вещества, у которых прочность межатомной связи больше (если судить по другим характеристикам, таким как температуры плавления, ширина запрещенной зоны, теплоты атомизации [55]), имеют в то же время бóльшие значения коэффициентов термического расширения и среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия и меньшие $m\Theta^2$. По нашему мнению, именно с этим связана данная ситуация в случае расплавов кремния и германия, когда более тяжелые атомы германия по сравнению с кремнием обеспечивают расплаву германия меньшие значения α_L и $(\overline{U}_L^2)^{1/2}$ и бóльшие $m\Theta^2$. Однако прочность межатомных связей в расплаве кремния все же больше, чем в расплаве германия, на что указывают другие характеристики межатомного взаимодействия [55] и сравнение полученных в данной работе температур Дебая расплавов кремния и германия (табл. 4).

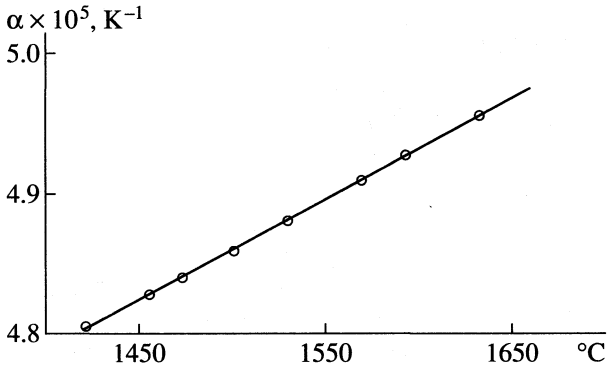


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термического расширения кремния в жидкой фазе.

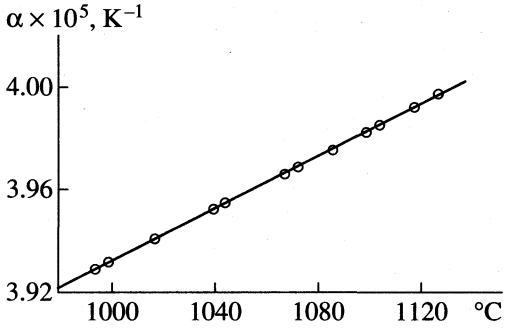


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термического расширения германия в жидкой фазе.

Вследствие наличия двух факторов (прочность межатомных связей и масса атомов), противоположно влияющих на величину коэффициента термического расширения и среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия, можно наблюдать кажущиеся отступления от последовательности изменения этих характеристик, определяемой Периодическим законом Д.И. Менделеева. Из данных рис. 1, 2 была определена температурная зависимость коэффициентов термического расширения расплавов кремния и германия. Результаты оценки показаны на рис. 3, 4. Видно, что с ростом температуры коэффициенты термического расширения расплавов кремния и германия практически линейно возрастают, свидетельствуя об уменьшении прочности межатомных связей в рассматриваемых веществах в жидкой фазе. Очевидно, это связано с

термическим разрыхлением структуры ближнего порядка при нагревании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н.* Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.
2. *Glazov V.M., Chizhevskaja C.H., Glagoleva N.N.* Liguid Semicoductors. N.Y.; L.: Plenum Press, 1969. 368 p.
3. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.
4. *Гельд П.В., Гертман Ю.М.* // Физика металлов и металловедение. 1960. Т. 10. С. 793.
5. *Ватолин Н.А., Есин О.А.* // Там же. 1963. Т. 16. С. 936.
6. *Баум Б.А., Гельд П.В.* // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. С. 293–296.
7. *К. Абу Эль-Хасан Абдель Азиз, Вертман А.А., Самарин А.М.* // Изв. АН СССР. Металлы, 1966. № 3. С. 19.
8. *Глазов В.М.* Исследование в области физико-химического анализа полупроводников в жидкой фазе: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР, 1966.
9. *Джемилев Н.К., Попель С.И., Царевский Б.В.* // Физика металлов и металловедение. 1964. Т. 18. С. 83.
10. *Елютин В.П., Костиков В.И., Левин В.Я.* // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наук. думка, 1971. С. 153–156.
11. *Хиля Г.П., Иващенко Ю.Н.* // Докл. АН УССР. 1973. № 1. С. 69.
12. *Koniger A., Nagel G.* // Ber. Giessereiw und Metallkunde. 1961. B. 13. S. 57.
13. *Logan R.A., Bond B.Z.* // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. № 3. P. 322.
14. *Lucas D.* // Met. Sci. Rev. Met. 1962. V. 61. № 1. P. 1.
15. *Шергин Л.М.* Температурная зависимость плотностей и поверхностного натяжения расплавов железо–никель–кремний и железо–кобальт–кремний: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Свердловск, 1970. 14 с.
16. *Левин Е.С., Гельд П.В., Щипачева Л.С.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1968. № 4. С. 77.
17. *Мокровский Н.П., Регель А.Р.* // Журн. техн. физики. 1952. Т. 22. № 7. С. 1281.
18. *Тавадзе Ф.Н., Кекуа М.Г., Хантадзе Д.В., Церцвадзе Т.Г.* // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наук. думка, 1968. С. 159–162.
19. *Хиля Г.П., Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н.* // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наук. думка, 1971. С. 149–153.
20. *Lucas L.D., Urbein G.* // Acad. Comp. Rend. Sci. 1962. V. 255. № 19. P. 2414.
21. *Martin-Garin L., Gomez M., Desre P.* // J. Less-Common Metals. 1975. V. 41. P. 65.
22. *Флока Л.И.* Удельные объемы жидких двойных сплавов на основе железа и их поверхностные свойства на границах раздела с газом и графитом: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Киев, 1972. 24 с.
23. *Sasaki H., Tokizaki E., Terashima K., Kimura S.* // Japan J. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. 3803.
24. *Sasaki H., Tokizaki E., Terashima K., Kimura S.* // Ibid. 1994. V. 33. P. 6078.
25. *Kawanishi S., Sasaki H., Terachshima K., Kimura S.* // Ibid. 1995. V. 34. P. L1509.
26. *Ikari A., Sasaki H., Tokizaki E. et al.* // Ibid. 1995. V. 34. P. 1017.
27. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Тягельский П.В.* // Тр. V Междунар. конф. "Термодинамика и материаловедение полупроводников". М.: Изд. МИЭТ, 1997. С. 111.
28. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Тягельский П.В.* // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 37. № 4. С. 541.
29. *Rhim W.K., Chung S.K., Rulison A.J., Spjut R.E.* // Intern. J. Thermophysics. 1997. V. 18. № 2. P. 459.
30. *Rhim W.K., Chung S.K., Barber D. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 1993. V. 64. P. 2961.
31. *Петров Д.А., Глазов В.М.* // Зав. Лаб. 1958. Т. 24. № 1. С. 34.
32. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, 1982. 320 с.
33. *Регель А.Р., Глазов В.М.* // Физика и техника полупроводников. 1983. Т. 17. № 10. С. 1729.
34. *Глазов В.М., Кольцов В.Б., Курбатов В.А.* // Там же. 1986. Т. 20. № 12. С. 2159.
35. *Регель А.Р., Глазов В.М., Ким С.Г.* // Там же. 1986. Т. 20. № 8. С. 1353.
36. *Глазов В.М., Ким С.Г., Сулейменов Т.* // Там же. 1988. Т. 22. № 11. С. 1943.
37. *Глазов В.М., Ким С.Г.* // Там же. 1990. Т. 24. № 10. С. 1790.
38. *Ауэрбах Ф.* Семь аномалий воды / Пер. с нем. под ред. проф. А.П. Афанасьева. Петроград: Научное книгоиздательство. 1919. 64 с.
39. *Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Desai P.D.* // Thermophysical Properties of Matter. N.Y., 1975. V. 12. 1348 p.
40. *Smakula A., Sils V.* // Phys. Rev. 1955. V. 99. № 6. P. 1744.
41. *Patterson J.B., Devis R.S.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1985. V. 90. № 4. P. 285.
42. *Okaji M.* // Int. J. Thermophys. 1988. V. 9. № 6. P. 1101.
43. *Okada Y., Tokumaru Y.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. № 2. P. 314.
44. *Yayarman A., Klement W., Kennedy G.C.* // Phys. Rev. 1963. V. 130. № 2. P. 540.
45. *Станкус С.В.* Изменение плотности элементов при плавлении. Общие закономерности. Препринт Ин-та теплофизики СО РАН. Новосибирск, 1991. № 257. 46 с.

46. *Глазов В.М., Касымова М., Регель А.Р.* // Физика и техника полупроводников. 1979. Т. 13. № 10. С. 2049.

47. *Thormeier K.* Die Löslichkeit von Edealgasen im Reaktorkühlmittel Natrium und sich daraus ergebene Sicherheitsaspekte. Report KEK 1166 Karlsruhe. BRD: Kernforschungszentrum. Karlsruhe, 1970.

48. *Сирота Н.Н., Чижевская С.Н.* // Физика и физико-химический анализ. М.: Госстройиздат, 1957. С. 157–162.

49. *Францевич И.Н.* // Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов. Киев: Изд-во АН УССР, 1956. Вып. III. С. 3–12.

50. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.

51. *Глазов В.М., Пашинкин А.С., Кощенко В.И., Демиденко А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 11. С. 2803.

52. *Глазов В.М.* // Там же. 1971. Т. 45. № 11. С. 2719.

53. *Глазов В.М., Щеликов О.Д.* // Там же. 1999. Т. 73. № 4. С. 681.

54. *Глазов В.М., Щеликов О.Д.* // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 3. С. 350.

55. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 306 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1266–1272

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ Ag_2

© 2000 г. А. Д. Смирнов

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Поступила в редакцию 10.04.1999 г.

Для основного ($X^1\Sigma_g^+$) и возбужденных ($A^1\Sigma_u^+$, $B^1\Pi_u$, $C^1\Pi_u$, $D^1\Sigma_u^+$, $E^1\Pi_u$) электронных состояний димера серебра построены кривые потенциальных энергий. Каждая потенциальная кривая аппроксимирована тремя функциями. Для описания нижней части потенциальной кривой использована функция возмущенного осциллятора Морзе, средней части – потенциальная кривая Ридберга–Клейна–Риса. Область потенциальной кривой при больших значениях межъядерного расстояния описана функцией Ван-дер-Ваальса. Надежность потенциальных кривых проверена сравнением экспериментальных молекулярных постоянных и полученных при решении радиального волнового уравнения.

Кластеры переходных металлов находят большое применение как эффективные катализаторы химических реакций [1], а также как компоненты высокочувствительных сенсорных систем [2]. Этим объясняется высокий интерес к изучению их электронной структуры. Наиболее простыми с точки зрения электронного строения являются малые кластеры (димеры) переходных металлов первой группы таблицы элементов (Cu_2, Ag_2, Au_2). Важное значение для понимания электронного строения молекул имеют данные о потенциальных кривых. Каждая потенциальная кривая содержит информацию о прочности молекулы, находящейся в данном электронном состоянии, о продуктах ее диссоциации и равновесном межъядерном расстоянии. На основе потенциальной кривой молекулы, находящейся в устойчивом электронном состоянии, можно рассчитать молекулярные постоянные. Зная потенциальные кривые двух комбинирующих электронных состояний, можно определить вероятности колебательных переходов (факторы Франка–Кондона).

Настоящая работа посвящена построению потенциальных кривых для основного и возбужденных электронных состояний димера серебра. Эти данные в литературе отсутствуют. В электронном спектре димера серебра известны шесть электронных переходов, связывающих основное состояние ($X^1\Sigma_g^+$) с возбужденными ($A^1\Sigma_u^+$, $B^1\Pi_u$, $C^1\Pi_u$, $D^1\Sigma_u^+$, $E^1\Pi_u$, $H^1\Sigma_u^+$) [3]. Впервые спектральные исследования димера серебра были выполнены в 50-х годах Клеманом и Линдквистом [4] и продолжены Брауном и Гинтером [5]. В результате этих исследований были определены колебательные постоянные для всех известных электронных состояний. Использованная в [4, 5] спектральная техника низкого разрешения, а также присутствие в спектре изотопных молекул $^{107,107}Ag_2$ (26.85%), $^{107,109}Ag_2$ (49.93%), $^{109,109}Ag_2$ (23.22%) не позволили авторам определить вращательные постоянные. Проведение вращательного анализа Ag_2 оказалось возможным лишь в 90-х годах с появлением высокоэффективных методик, включающих спектральные приборы высокого разрешения, мощные лазерные системы, технику сверхзвуковых молекулярных пучков и селективную масс-спектрометрию. В работах [6, 7] были определены вращательные и уточнены ранее полученные колебательные постоянные.

ПОСТРОЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ

В принципе потенциальная кривая может быть получена в результате решения электронного волнового уравнения, однако, вследствие значительных вычислительных трудностей надежность таких расчетов невысока, особенно для тяжелых молекул. Так, например, значение энергии диссоциации и частота колебания $Ag_2(X^1\Sigma_g^+)$, рассчитанные из ab anitio потенциальной кривой, отличаются от экспериментальных соответственно на 36 и 30% [8]. В настоящее время для построения потенциальных кривых двухатомных молекул широко используются полуэмпирические методы [9–11]. В данной работе для построения потенциальной кривой использовались три функции, аппроксимирующие различные участки потенциала молекулы. Нижний участок потенциальной кривой описывался моделью возмущенного осциллятора Морзе (ВМ) [11], средний

участок – моделью Ридберга–Клейна–Риса (РКР) [9, 10]. Область потенциальной кривой при больших значениях межъядерного расстояния аппроксимировалась функцией Ван-дер-Ваальса. Такая форма представления потенциальной кривой использовалась в ряде работ [12–14] и оказалась эффективной. Аналогичная форма аппроксимации потенциальной кривой была использована автором для основного электронного состояния Cu_2 [15]. Параметры потенциальной кривой ВМ и поворотные точки РКР-потенциала были рассчитаны по ранее описанным программам [10, 11]. Молекулярные постоянные для $^{107,109}Ag_2$ были взяты из работы [7]. Коэффициенты уравнения Ван-дер-Ваальса находились методом наименьших квадратов с использованием значений поворотных точек R_{max} потенциала РКР. На рис. 1 представлены построенные потенциальные кривые *X*-, *A*-, *B*-, *C*-, *D*-, *E*-состояний Ag_2.

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ

Колебательно-вращательная энергия $E_{v,j}$ и волновая функция $\Psi_{v,j}(r)$ двухатомной молекулы являются решениями радиального волнового уравнения:

$$\left[-\beta\frac{d^2}{dr^2} + U_{v,0}(r) + \frac{\beta J(J+1)}{r^2}\right]\Psi_{v,j}(r) = E_{v,j}\Psi_{v,j}(r), \quad (1)$$

где $\beta = h/8\pi^2 c\mu$, μ – приведенная масса молекулы, $U_{v,0}(r)$ – потенциальная кривая молекулы, v и j – колебательное и вращательное квантовые числа.

Величину колебательно-вращательной энергии $E_{v,j}$ двухатомной молекулы для данного колебательного уровня v можно представить в виде ряда по степеням $j(j+1)$:

$$E_{v,j} = E_{v,0} + B_v[J(J+1)] - D_v[J(J+1)]^2 + H_v[J(J+1)]^3 + \ldots, \quad (2)$$

где $E_{v,0}$ – энергия невращающейся молекулы, B_v – вращательная постоянная, D_v, H_v – константы центробежного растяжения.

Расчет молекулярных постоянных B_v, D_v, H_v можно провести методом возмущения [16]. Необходимые для такого расчета волновые функции и значения колебательной энергии находятся в результате решения уравнения (1). Другой метод расчета основан на использовании метода наименьших квадратов для аппроксимации с помощью полиномов различных степеней $[j(j+1)]$ эффективных значений вращательной постоянной и константы центробежного растяжения [17]:

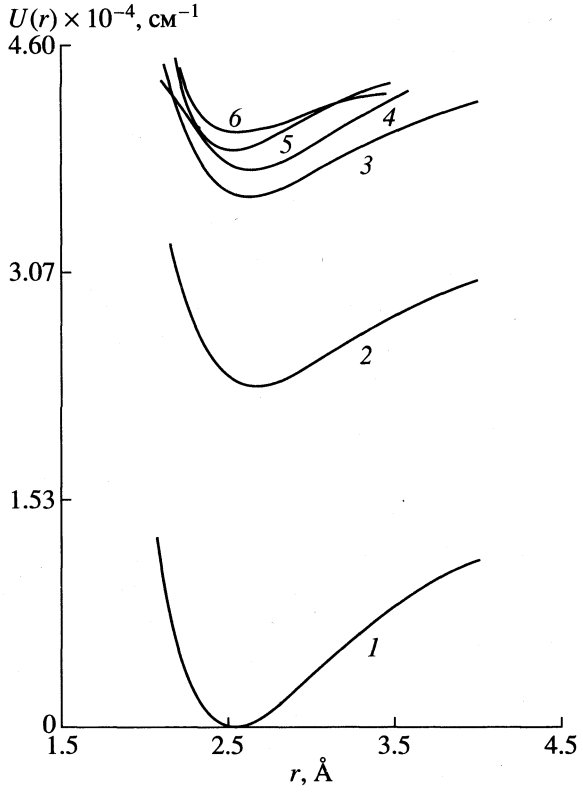


Рис. 1. Потенциальные кривые димера серебра для состояний: $1 - X^1\Sigma_g^+$, $2 - A^1\Sigma_u^+$, $3 - B^1\Pi_u$, $4 - C^1\Pi_u$, $5 - D^1\Sigma_u^+$, $6 - E^1\Pi_u$.

$$B_{v,j}^{эф} = \frac{\partial E_{v,j}}{\partial[j(j+1)]} = B_v - 2D_v[j(j+1)] + 3H_v[j(j+1)]^2 \ldots . \quad (3)$$

$$D_{v,j}^{эф} = \frac{B_{v,0} - B_{v,j}}{2j(j+1)} = D_v - (3/2)H_v[j(j+1)] + \ldots . \quad (4)$$

В работе [17] значения молекулярных постоянных B_v, D_v, H_v для колебательных уровней $0 \le v \le 30$ основного электронного состояния димера меди были рассчитаны с использованием обоих методов. В настоящей работе аналогичные молекулярные постоянные рассчитаны для основного и пяти возбужденных состояний димера серебра ($0 \le v \le 20$). Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений колебательной энергии и вращательных постоянных показало, что для основного состояния различие в колебательной энергии не превышает 0.0005%, во вращательной постоянной – 0.02%. Для возбужденных состоя-

Таблица 1. Рассчитанные молекулярные постоянные ($см^{-1}$) для основного состояния димера серебра

v	$E_v^{эксп}$	$B_v^{эксп} \times \times 10^2$	$E_v^{расч}$	$B_v^{расч} \times \times 10^2$	$D_v^{расч} \times \times 10^8$	$-H_v^{расч} \times \times 10^{15}$	$B_v^{расч} \times \times 10^2$	$D_v^{расч} \times \times 10^8$	$-H_v^{расч} \times \times 10^{15}$	$D_v^{расч} \times \times 10^8$	$-H_v^{расч} \times \times 10^{15}$
			метод возмущения [16]				(3)			(4)	
0	96.05	4.870	96.05	4.870	1.259	2.60	4.870	1.259	2.64	1.259	2.63
1	287.17	4.850	287.17	4.851	1.262	2.64	4.851	1.262	2.69	1.262	2.67
2	477.00	4.829	477.00	4.830	1.265	2.68	4.830	1.265	2.73	1.265	2.71
3	665.55	4.808	665.55	4.809	1.268	2.72	4.809	1.268	2.77	1.268	2.76
4	852.82	4.787	852.82	4.788	1.272	2.77	4.788	1.272	2.82	1.272	2.80
5	1038.81	4.766	1038.81	4.767	1.275	2.81	4.767	1.275	2.86	1.276	2.84
6	1223.53	4.746	1223.53	4.747	1.278	2.86	4.747	1.279	2.91	1.279	2.89
7	1406.97	4.725	1406.97	4.726	1.282	2.90	4.726	1.282	2.95	1.282	2.93
8	1589.14	4.704	1589.14	4.705	1.286	2.94	4.705	1.286	2.99	1.286	2.97
9	1770.04	4.683	1770.04	4.684	1.290	2.99	4.684	1.290	3.04	1.290	3.02
10	1949.67	4.662	1949.67	4.663	1.294	3.03	4.663	1.294	3.08	1.294	3.06
11	2128.04	4.642	2128.03	4.643	1.298	3.06	4.643	1.298	3.11	1.298	3.09
12	2305.13	4.621	2305.13	4.622	1.302	3.10	4.622	1.302	3.15	1.302	3.13
13	2480.97	4.600	2480.96	4.601	1.306	3.18	4.601	1.306	3.21	1.306	3.19
14	2655.54	4.579	2655.54	4.580	1.310	3.30	4.580	1.310	3.32	1.310	3.30
15	2828.85	4.558	2828.85	4.559	1.315	3.48	4.559	1.316	3.48	1.316	3.47
16	3000.91	4.538	3000.90	4.539	1.320	3.66	4.539	1.320	3.66	1.320	3.64
17	3171.70	4.517	3171.70	4.518	1.322	3.83	4.518	1.323	3.85	1.323	3.80
18	3341.25	4.496	3341.24	4.497	1.324	3.96	4.497	1.324	4.03	1.324	3.93
19	3509.54	4.475	3509.54	4.476	1.325	4.03	4.476	1.325	4.18	1.325	4.01
20	3676.58	4.454	3676.60	4.455	1.329	4.10	4.455	1.329	4.32	1.329	4.09

ний аналогичные различия не превышают соответственно 0.002 и 0.04%. Для всех исследуемых состояний значения D_v, рассчитанные разными методами, согласуются с точностью не хуже 1%. Различия между величинами H_v для основного и первых трех возбужденных состояний не превышают 10%, а для D- и E-состояний максимальные различия достигают 30%. В табл. 1 представлены результаты расчета молекулярных постоянных для $X^1\Sigma_g^+$-состояния. На рис. 2 приведены результаты расчета константы центробежного растяжения D_v для шести электронных состояний димера серебра. Константы центробежного растяжения, рассчитанные разными методами для каждого электронного состояния, были обработаны методом наименьших квадратов для нахождения такой аналитической зависимости от $(v + 0.5)$, которая наилучшим образом описывает полученные данные. Для аппроксимации использовались полиномы различных степеней $x = v + 0.5$. Ниже приведены найденные оптимальные зависимости:

$$D_v = 10^{-8}(a + 10^{-3}bx + 10^{-4}cx^2 + 10^{-5}dx^3 + 10^{-7}ex^4), \quad (5)$$

$$H_v = 10^{-15}(a' + b'x + 10^{-2}c'x^2 + 10^{-3}d'x^3 + 10^{-5}e'x^4). \quad (6)$$

Коэффициенты зависимостей (5) и (6) приведены в табл. 2, там же указаны значения стандартных отклонений σ.

Расчет значений D_e по соотношению Кратцера:

$$D_e = 4B_e^3/w_e^2,$$

дал следующие результаты ($см^{-1}$): $X^1\Sigma_g^+$ – 1.256 × × 10^{-8}, $A^1\Sigma_u^+$ – 1.460 × 10^{-8}, $B^1\Pi_u$ – 1.635 × 10^{-8}, $C^1\Pi_u$ – 1.568 × 10^{-8}, $D^1\Sigma_u^+$ – 1.628 × 10^{-8}, $E^1\Pi_u$ –

1.959×10^{-8}, которые хорошо согласуются с полученными с использованием волновых функций. Различия не превышают 2%.

РАСЧЕТ ВОЛНОВЫХ ЧИСЕЛ И ФАКТОРОВ ФРАНКА–КОНДОНА ДЛЯ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ *P* И *R* ВЕТВЕЙ (0–0)-ПОЛОСЫ *A*–*X*-ПЕРЕХОДА Ag_2

В данной работе был проведен расчет волновых чисел и факторов Франка–Кондона для вращательных линий *P* и *R* ветвей (0–0)-полосы $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$-перехода $^{107,109}Ag_2$.

Использовались известные выражения:

$$\nu(j) = T_e' - T_e'' + E'(v', j+i) - E''(v'', j),$$

где T_e' и T_e'' – электронные энергии комбинирующих состояний; $E'(v', j+i)$ и $E''(v'', j)$ – колебательно-вращательные энергии верхнего и нижнего электронных состояний, для *P*-ветви $i = -1$, для *R*-ветви $i = +1$. Величина $T_e' = 22995.7131$ см$^{-1}$ была определена из значения ν_{0-0} [6] и величин $E'_{v=0}$ и $E''_{v=0}$, рассчитанных в данной работе. Факторы Франка–Кондона для линий *P*- и *R*-ветвей рассчитаны по соотношению:

$$q^j_{v'v''} = \left| \int_0^\infty \Psi_{v',j'}(r)\Psi_{v'',j''}dr \right|^2.$$

Значения колебательно-вращательных энергий и соответствующие им волновые функции рассчитаны по уравнению (1) с использованием построенных в настоящей работе потенциальных кривых для $X^1\Sigma_g^+$- и $A^1\Sigma_u^+$-состояний. В табл. 3 приведены рассчитанные значения волновых чисел и факторов Франка–Кондона для линий *P*- и *R*-ветвей. Для сравнения приводятся экспериментальные волновые числа вращательных линий [6]. Как видно из табл. 3, различие между экспериментальными и рассчитанными волновыми числами не превышает 0.023 см$^{-1}$, что соответствует

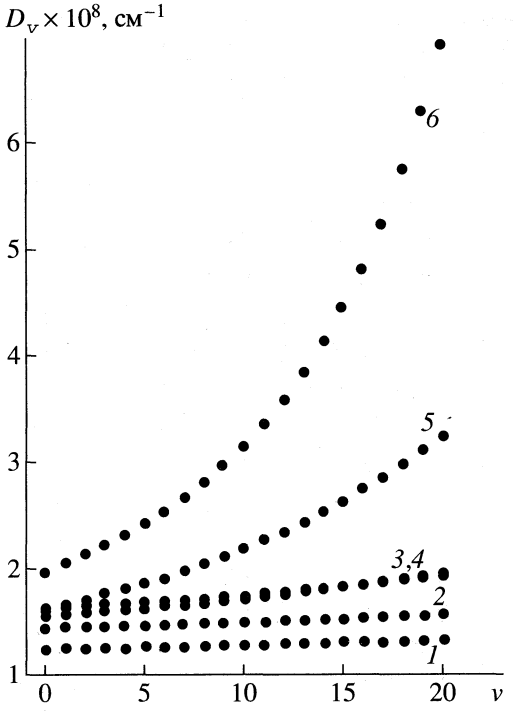


Рис. 2. Константы центробежного растяжения D_v, рассчитанные для различных электронных состояний димера серебра, *1*–*6* см. рис. 1.

ошибке 0.0001%. Таким образом, достигнуто хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных значений волновых чисел линий *P*- и *R*-ветвей, что характеризует высокую точность построенных в данной работе потенциальных кривых. Рассчитанные факторы Франка–Кондона для линий *P*- и *R*-ветвей имеют слабую зависимость от вращательного квантового числа. Такая зависимость согласуется с величиной ε (индикатор влияния колебательно-вращательного взаимодействия на факторы Франка–Кондона [9]). Рассчитанное значение ε = 0.002 для *A*–*X*-перехода Ag_2 соответствует слабой зависимости факторов Франка–Кондона от *j* для рассматриваемого перехода. В настоящей работе также рассчитаны факторы Франка–Кондона для *A*–*X*-, *B*–*X*-, *C*–*X*-,

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (5) и (6)

Состояние	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	$\sigma \times 10^{13}$	*a'*	*b'*	*c'*	*d'*	*e'*	$\sigma \times 10^{17}$
$X^1\Sigma_g^+$	1.256	3.695	–	–	–	0.23	–2.330	–0.327	6.56	–5.024	11.74	0.9
$A^1\Sigma_u^+$	1.453	5.482	–	–	–	1.3	–4.275	–0.04	–1.30	1.753	–6.99	1.8
$B^1\Pi_u$	1.613	15.0	–	–	–	12	–6.403	0.021	–3.30	3.728	–12.38	0.8
$C^1\Pi_u$	1.540	19.2	–	–	–	20	–6.502	0.007054	–2.70	3.232	–10.73	1.0
$D^1\Sigma_u^+$	1.629	38.8	9.336	3.726	6.494	1.0	–7.97	0.563	–12.90	13.00	–24.81	16
$E^1\Pi_u$	1.973	49.5	76.3	3.726	231.2	1.3	–2.794	0.587	–13.00	7.644	–	70

Таблица 3. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений волновых чисел вращательных линий *R*- и *P*-ветвей (0–0) полосы *A*–*X*-перехода Ag_2

j	$\nu(j)^{эксп}$	$\nu(j)^{расч}$	$\delta\nu(j)$	q_{00}^{j}	$\nu(j)^{эксп}$	$\nu(j)^{расч}$	$\delta\nu(j)$	q_{00}^{j}
	R-ветвь				*P*-ветвь			
0	22976.9177	22976.9193	−0.0016	0.11921				
1	22976.9988	22976.9988	0.	0.11921	22976.7306	22976.7332	−0.0026	0.11923
2	22977.0636	22977.0695	−0.0059	0.11920	22976.6336	22976.6270	+0.0066	0.11923
3	22977.1365	22977.1312	+0.0053	0.11919	22976.5125	22976.5117	+0.0008	0.11923
4	22977.1744	22877.1840	−0.0096	0.11917	22976.3867	22976.3875	−0.0008	0.11924
5	22977.2318	22977.2278	+0.0040	0.11916	22976.2533	22976.2545	−0.0012	0.11924
6	22977.2538	22977.2629	−0.0091	0.11915	22976.1107	22976.1125	−0.0018	0.11924
7	22977.2837	22977.2889	−0.0052	0.11913	22975.9689	22975.9615	+0.0074	0.11923
8	22977.3025	22977.3060	−0.0035	0.11912	22975.8074	22975.8017	+0.0057	0.11923
9	22977.3112	22977.3142	−0.0030	0.11910	22975.6389	22975.6329	+0.0060	0.11923
10	22977.3112	22977.3135	−0.0023	0.11908	22975.4580	22975.4552	+0.0028	0.11922
11	22977.3025	22977.3039	−0.0014	0.11906	22975.2715	22975.2676	+0.0039	0.11922
12	22977.2837	22977.2853	−0.0016	0.11904	22975.0723	22975.0731	−0.0008	0.11921
13	22977.2538	22977.2578	−0.0040	0.11902	22974.8744	22974.8687	+0.0057	0.11920
14	22977.2213	22977.2213	0.	0.11899	22974.6573	22974.6553	+0.0020	0.11919
15	22977.1744	22977.1759	−0.0015	0.11897	22974.4327	22974.4330	−0.0003	0.11818
16	22977.1280	22977.1216	+0.0064	0.11894	22974.2033	22974.2018	+0.0015	0.11917
17	22977.0534	22977.0584	−0.0050	0.11892	22973.9686	22973.9617	+0.0069	0.11915
18	22976.9866	22977.9863	+0.0003	0.11889	22973.7184	22973.7126	+0.0058	0.11914
19	22976.9043	22976.9051	−0.0008	0.11886	22973.4542	22973.4547	−0.0005	0.11912
20	22976.8140	22976.8151	−0.0011	0.11883	22973.1920	22973.1878	+0.0042	0.11911
21	22976.7137	22976.7162	−0.0025	0.11880	22972.9183	22972.9120	+0.0063	0.11909
22	22976.6093	22976.6082	+0.0011	0.11876	22972.6289	22972.6273	+0.0016	0.11907
23	22976.4908	22976.4913	+0.0005	0.11873	22972.3308	22972.3336	−0.0028	0.11905
24	22976.3626	22976.3655	−0.0029	0.11869	22972.0264	22972.0309	−0.0045	0.11903
25	22976.2289	22976.2308	−0.0019	0.11866	22971.7211	22971.7194	+0.0017	0.11900
26	22976.0833	22976.0871	−0.0038	0.11862	22971.3976	22971.3990	−0.0014	0.11898
27	22975.9358	22975.9345	+0.0013	0.11858	22971.0662	22971.0697	−0.0035	0.11895
28	22975.7764	22975.7730	+0.0034	0.11854	22970.7363	22970.7314	+0.0049	0.11893
29	22975.6076	22975.6024	+0.0052	0.11850	22970.3877	22970.3841	+0.0036	0.11890
30	–	22975.4229	–	0.11846	22970.0265	22970.0280	−0.0015	0.11887
31	22975.2347	22975.2344	+0.0003	0.11841	22970.6650	22970.6629	+0.0021	0.11884
32	22975.0332	22975.0371	−0.0039	0.11837	22969.2876	22969.2889	−0.0013	0.11881
33	22974.8341	22974.8308	+0.0033	0.11832	22968.9097	22968.9059	+0.0038	0.11878
34	22974.6166	22974.6154	+0.0012	0.11827	22968.5186	22968.5140	+0.0046	0.11874
35	22974.3885	22974.3912	−0.0027	0.11823	22968.1161	22968.1133	+0.0028	0.11871
36	22974.1563	22974.1579	−0.0016	0.11818	22967.7120	22968.7034	+0.0086	0.11867
37	22973.9172	22974.9157	+0.0015	0.11812	22967.2927	22967.2848	+0.0079	0.11863
38	22973.6624	22973.6646	−0.0022	0.11807	22966.8637	22967.8571	+0.0066	0.11860
39	22973.4009	22973.4045	−0.0036	0.11802	22966.4243	22966.4205	+0.0038	0.11856
40	22973.1333	22973.1353	−0.0020	0.11797	22966.9768	22966.9749	+0.0019	0.11851
41	22972.8571	22972.8513	−0.0058	0.11791	22965.5225	22965.5205	+0.0020	0.11847
42	22972.5689	22972.5703	−0.0014	0.11785	22965.0553	22965.0571	−0.0018	0.11843

Таблица 3. (Окончание)

j	$\nu(j)^{эксп}$	$\nu(j)^{расч}$	$\delta\nu(j)$	q_{00}^{j}	$\nu(j)^{эксп}$	$\nu(j)^{расч}$	$\delta\nu(j)$	q_{00}^{j}
	R-ветвь				*P*-ветвь			
43	22972.2687	22972.2742	−0.0055	0.11780	22964.5834	22964.5847	−0.0013	0.11839
44	22971.9706	22971.9692	+0.0014	0.11774	22964.1025	22964.1034	−0.00309	0.11834
45	22971.6524	22971.6552	−0.0028	0.11768	22963.6098	22963.6131	−0.0033	0.11829
46	22971.3248	22971.3322	−0.0074	0.11761	22963.1045	22963.1139	−0.0094	0.11824
47	22970.9934	22971.0002	−0.0068	0.11755	22962.6098	22962.6057	+0.0041	0.11820
48	22970.6619	22970.6592	+0.0027	0.11749	22962.0888	22962.0885	+0.0003	0.11815
49	22970.3096	22970.3092	+0.0004	0.11742	22961.5694	22961.5623	+0.0071	0.11809
50	22969.9488	22969.9503	−0.0015	0.11736	22961.0283	22961.0273	+0.0010	0.11804
51	22969.5790	22969.5824	−0.0034	0.11729	22960.4856	22960.4833	+0.0023	0.11799
52	22969.1990	22969.2053	−0.0063	0.11722	22959.9264	22959.9302	−0.0038	0.11793
53	22968.8207	22968.8194	+0.0013	0.11715	22959.3612	22959.3683	−0.0071	0.11788
54	22968.4267	22968.4244	+0.0023	0.11708	22958.7919	22958.7973	−0.0054	0.11782
55	22968.0203	22968.0204	−0.0001	0.11701	22958.2093	22958.2174	−0.0081	0.11776
56	22969.6123	22969.6074	+0.0049	0.11694	22957.6200	22957.6285	−0.0085	0.11770
57	22967.1832	22967.1853	−0.0021	0.11686	22957.0175	22957.0306	−0.0131	0.11764
58	22966.7580	22966.7544	+0.0036	0.11679	22956.4168	22956.4238	−0.0070	0.11758
59	22966.3147	22966.3143	+0.0004	0.11671	22955.8031	22955.8079	−0.0048	0.11751
60	22965.8627	22965.8651	−0.0024	0.11663	22955.1713	22955.1831	−0.0118	0.11745
61	22965.4069	22965.4070	−0.0001	0.11655	22954.5414	22954.5493	−0.0079	0.11738
62	22964.9359	22964.9399	−0.0040	0.11647	22953.9003	22953.9065	−0.0062	0.11732
63	22964.4616	22964.4636	−0.0020	0.11639	22953.2454	22953.2547	−0.0093	0.11725
64	22963.9735	22963.9784	−0.0049	0.11631	22952.5822	22952.5939	−0.0117	0.11718
65	22963.4612	22963.4841	−0.0229	0.11623	22951.9180	22951.9240	−0.0060	0.11711
66	22962.9669	22962.9808	−0.0139	0.11614	22951.2337	22951.2453	−0.0116	0.11704
67	22962.4641	22962.4684	−0.0043	0.11606	22950.5496	22950.5575	−0.0079	0.11696
68	22961.9430	22961.9469	−0.0039	0.11597	22949.8510	22949.8607	−0.0097	0.11689
69	22961.4226	22961.4164	+0.0062	0.11588	22949.1438	22949.1549	−0.0111	0.11681
70	–	22960.8769	–	0.11579	22948.4289	22948.4400	−0.0111	0.11674
71	22960.3252	22960.3282	−0.0030	0.11570	22947.7018	22947.7161	−0.0143	0.11666
72	22959.7619	22959.7705	−0.0086	0.11561	22946.9719	22946.9833	−0.0114	0.11658
73	22959.1903	22959.2037	−0.0134	0.11552	22946.2267	22946.2414	−0.0147	0.11650
74	22958.6168	22958.6278	−0.0110	0.11542	22945.4773	22945.4904	−0.0131	0.11642
75	22958.0284	22958.0428	−0.0144	0.11533	–	22944.7304	–	0.11634
76	22957.4344	22957.4488	−0.0144	0.11523	–	22943.6150	–	0.11626
77	22956.8354	22956.8455	−0.0101	0.11513	–	22943.1834	–	0.11617
78	22956.2159	22956.2334	−0.0175	0.11503	–	22942.3963	–	0.11609
79	22955.5987	22955.6122	−0.0135	0.11493	–	22941.6003	–	0.11600
80	22954.9668	22954.9817	−0.0149	0.11483	–	22940.7950	–	0.11591
81	22954.3238	22954.3422	−0.0184	0.11473	–	22939.9809	–	0.11582
82	22953.6754	22953.6935	−0.0181	0.11463	–	22939.1576	–	0.11573
83	22953.0177	22953.0357	−0.0180	0.11452	–	22938.3252	–	0.11564

Примечание. В табл. 1 работы [6] пропущена вращательная линия *R*-ветви ($j = 30$), что привело к нарушению нумерации вращательных линий этой ветви для $30 \le j \le 40$. В данной таблице приведена правильная нумерация вращательных линий.

D–X-, E–X-переходов ($0 \le v' \le 20, 0 \le v'' \le 20$). Таблицы этих величин вследствие их громоздкости не приведены в статье, но могут быть получены от автора.

Рассчитанные на основе потенциальных кривых $X^1\Sigma_g^+$-, $A^1\Sigma_u^+$-, $B^1\Pi_u$-, $C^1\Pi_u$-, $D^1\Sigma_u^+$-, $E^1\Pi_u$-состояний димера серебра колебательные и вращательные постоянные, а также волновые числа вращательных линий P- и R-ветвей A–X-перехода, хорошо согласуются с экспериментальными данными, что характеризует надежность построенных потенциальных кривых, а также рассчитанных значений констант центробежного растяжения и факторов Франка–Кондона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klabunde K.J., Li Y.X., Tan B.* // Chem. Mater. 1991. V. 3. № 1. P. 30.
2. *Gautheron B., Labeau M., Delabouglise G., Schmatz U.* // Sensors and Actuators B. 1993. V. 15–16. P. 357.
3. *Morse M.D.* // Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 1049.
4. *Kleman B., Lindkvist S.* // Ark. Fys. 1954. V. 9. P. 385.
5. *Brown C.M., Ginter M.L.* // J. Mol. Spectrosc. 1978. V. 69. P. 25.
6. *Simard B., Hackett P.A., James A.M., Langridge-Smith P.R.R.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 186. № 4–5. P. 415.
7. *Beutel V., Kramer H.G., Bhale G.L. et al.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 4. P. 2699.
8. *Shim I., Gingerich K.* // Ibid. 1983. V. 79. № 6. P. 2903.
9. *Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Ю.Я.* Факторы Франка–Кондона двухатомных молекул. М.: Изд-во МГУ, 1984. 344 с.
10. *Смирнов А.Д.* // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78. № 4. С. 615.
11. *Смирнов А.Д.* // Там же. 1996. Т. 81. № 3. С. 390.
12. *Pardo A.* // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 141. P. 137.
13. *Pardo A., Camacho J.J., Poyato J.M.L., Martin E.* // Chem. Phys. 1988. V. 121. P. 41.
14. *Pardo A., Camacho J.J., Poyato J.M.L.* // Spectrochim. Acta. Pt A. 1991. V. 47. № 3–4. P. 379.
15. *Смирнов А.Д.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1404.
16. *Albritton D.L., Harrop W.J., Schmeltekopf A.L., Zare R.N.* // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 46. P. 25.
17. *Tellinghuisen J.* // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 18. № 4. P. 544.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1273–1276

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.60

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ РАДИУСОВ ИЗ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛОВ

© 2000 г. С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений, Менделеево Московской области

Поступила в редакцию 19.04.99 г.

Изменение атомных радиусов при переходе от молекулярных к металлическим структурам представлено в виде зависимости ван-дер-ваальсовых и ковалентных радиусов от усилия связи. С помощью "единичных" радиусов Полинга определены ван-дер-ваальсовы радиусы всех металлов в хорошем согласии с имеющимися литературными данными.

Концепция ван-дер-ваальсовых (ВДВ) радусов, традиционно используемая в органической кристаллохимии для интерпретации молекулярных структур и конформационных расчетов (см. обзоры [1, 2]), в последнее время стала все больше привлекаться и к задачам неорганической структурной химии.

Прогресс химии металлоорганических, комплексных и кластерных соединений привел к получению таких неорганических веществ, в которых атомы металлов находятся на поверхности структурных единиц, контактируют с атомами ближайших соседей и следовательно, соответствующие расстояния могут интерпретироваться с помощью ВДВ-радиусов [3]. Поскольку в большинстве неорганических кристаллов химические связи носят промежуточный характер с участием не только ионного, ковалентного или металлического типа, но и ВДВ-взаимодействия [3–6], для корректной интерпретации межатомных расстояний необходимо установление реперных точек (радиусов) для всех типов связи. Задача точного вычисления энергий кристаллических решеток также потребовала учета ВДВ-взаимодействия атомов, а следовательно, и знания ВДВ-размеров "неорганических" элементов [5, 7, 8]. Наконец, недавно было показано, что с помощью функции Морзе из энергий ВДВ-взаимодействия можно определить ВДВ-радиусы атомов [6], а поэтому возможно и решение обратной задачи. Перечисленные проблемы поставили в повестку дня создание надежной системы ВДВ-радиусов не только элементов-органогенов, но и металлов.

Вообще говоря, в литературе последние величины известны уже достаточно давно: в 1962 г. Бонди привел оценки ВДВ-радиусов 12 металлов [9], через два года он же опубликовал таблицу радиусов для 20 металлов [10]. В 1991 г. нами [11] и в 1994 г. Аллинджером и сотр. [12] были приведены значения ВДВ-радиусов всех металлов соответственно для кристаллических соединений и изолированного состояния. В 1995 г. Корнелл и др. [13], а в 1997 г. Баденхуп и Вейнхолд [14] сообщили значения ВДВ-радиусов для щелочных и щелочно-земельных металлов.

В опубликованных таблицах ВДВ-радиусов существует довольно большой разнобой, поскольку вследствие отсутствия (по крайней мере, в настоящее время) у типичных металлов кристаллических соединений с молекулярными структурами, нет прямых экспериментальных данных по межмолекулярным расстояниям с участием соответствующих атомов. В результате авторы пользуются либо косвенными молекулярно-физическими характеристиками для оценки ВДВ-радиусов металлов (Бонди), либо кристаллохимическими оценками (Бацанов), либо экстраполяцией с помощью эффективных зарядов ядер значений радиусов инертных газов (Аллинджер), либо расчетами ab initio (Баденхуп), и лишь в ограниченном числе случаев (которые все приведены в табл. 1 настоящей статьи) удается измерить соответствующие ВДВ-расстояния методом рентгеноструктурного анализа. Заметим также, что наиболее часто цитируемые ВДВ-радиусы Бонди в ряде статей критиковались как ненадежные величины [6, 15, 16].

Привлечение к определению ВДВ-радиусов металлов данных по структурам газообразных ВДВ-комплексов [17] частично восполнило недостаток информации, однако ограниченный объем экспериментальных исследований не позволил составить достаточно полную таблицу "газообразных" ВДВ-радиусов. Поэтому задача нахождения корректных значений ВДВ-радиусов металлов представляется нам по-прежнему актуальной. В настоящей работе сделана попытка определить ВДВ-радиусы металлов на основе их кристаллических структур в индивидуальном состоянии.

Таблица 1. Валентности и атомные радиусы (Å) атомов в металлах

M	v	r_0	r_n	R_0	M	v	r_0	r_n	R_0
Li	1	1.225	1.549	2.244	Ti	4	1.324	1.467	2.137
Na	1	1.572	1.896	2.568	Zr	4	1.454	1.597	2.250
K	1	2.025	2.349	3.003	Hf	4	1.442	1.585	2.242
Rb	1	2.16	2.48	3.12	Si	2.56	1.173	1.375	2.064
Cs	1	2.35	2.67	3.31	Ge	2.56	1.242	1.444	2.127
Cu	5.56	1.176	1.276	1.996	Sn	2.56	1.421	1.623	2.288
Ag	5.56	1.342	1.442	2.132	Pb	2.56	1.502	1.704	2.361
Au	5.56	1.339	1.439	2.128	V	5	1.224	1.338	2.026
Be	2	0.889	1.123	1.857	Nb	5	1.342	1.456	2.127
Mg	2	1.364	1.598	2.270	Ta	5	1.343	1.457	2.128
Ca	2	1.736	1.970	2.614	As	1.56	1.210	1.476	2.164
Sr	2	1.914	2.148	2.783	Sb	1.56	1.391	1.657	2.326
Ba	2	1.981	2.215	2.852	Bi	1.56	1.510	1.776	2.418
Zn	4.56	1.213	1.339	2.024	Cr	6	1.186	1.276	1.969
Cd	4.56	1.382	1.508	2.170	Mo	6	1.296	1.386	2.060
Hg	4.56	1.386	1.512	2.173	W	6	1.304	1.394	2.070
Sc	3	1.439	1.620	2.276	Mn	6	1.178	1.268	1.959
Y	3	1.616	1.797	2.446	Tc	6	1.271	1.361	2.039
La	3	1.690	1.871	2.510	Re	6	1.283	1.373	2.054
B	3	0.80	0.98	1.74	Fe	6	1.170	1.260	1.958
Al	3	1.248	1.429	2.106	Co	6	1.162	1.252	1.948
Ga	3.56	1.246	1.404	2.080	Ni	6	1.154	1.244	1.942
In	3.56	1.421	1.579	2.236	Ru	6	1.246	1.336	2.017
Tl	3.56	1.437	1.595	2.250	Rh	6	1.252	1.342	2.025
Th	4	1.652	1.795	2.435	Pd	6	1.283	1.373	2.054
U	6	1.426	1.516	2.173	Os	6	1.260	1.350	2.030
					Ir	6	1.265	1.355	2.031
					Pt	6	1.295	1.385	2.059

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСВОЫХ РАДИУСОВ

Представим образование двухатомной связи M–M как результат перекрывания двух изолированных (ВДВ) атомов M, расположенных на расстоянии, равном сумме ковалентных радиусов. Обозначив ВДВ-радиус через R, а ковалентный – через r, получим, что область перекрывания двух атомных сфер будет равна

$$\Delta V_1 = (2/3)\pi(R-r)^2(2R+r), \quad (1)$$

где цифра 1 означает число связей. Если число лигандов будет расти, а количество валентных электронов у атомов останется постоянным (случай фазового перехода), то, предполагая постоянство электронной плотности атома на его периферии, получаем уравнение перераспределения валентного электронного облака в результате структурных превращений

$$\Delta V_1 = 2\Delta V_2 = 3\Delta V_3 \ldots. \quad (2)$$

Экспериментальные данные показывают, что при полиморфных превращениях молекулярных

Таблица 2. Сравнение ван-дер-ваальсовых радиусов (Å) металлов

M	R^*	R_{cryst}, [6]	R_{exp}	M	R^*	R_{cryst}, [6]	R_{exp}
Cs	3.30	2.9	2.9 [20], 3.1 [21]	Sn	2.29	2.2	2.1–2.2 [29], 2.36 [28]
Cu	1.99	1.9	1.9 [22]	Pb	2.36	2.3	2.3 [30], 2.52 [28]
Ag	2.13	2.0	1.9 [23]	Zr	2.25	2.2	2.3 [9]
Ca	2.61	2.6	2.17 [24]	V	2.03	2.0	2.0 [9]
Sr	2.78	2.7	2.36 [25]	As	2.16	2.0	1.96 [9], 1.97 [28]
Ba	2.85	2.8	2.52 [20]	Sb	2.33	2.2	2.13 [31], 2.15 [28]
Zn	2.02	2.0	2.1 [22]	Bi	2.42	2.4	2.22 [9], 2.29 [28]
Hg	2.17	2.1	1.95 [26]	Cr	1.97	2.0	2.0 [9]
B	1.74	1.75	1.7 [9]	Mo	2.06	2.1	2.2 [9]
Al	2.10	2.0	2.02 [9]	W	2.07	2.1	2.2 [9]
Ga	2.08	2.0	2.05 [9]	Fe	1.96	2.0	2.1 [9]
Tl	2.25	2.3	2.05 [27]	Ru	2.02	2.1	2.16 [32]
Si	2.06	1.95	2.04 [10], 2.10 [28]	Pt	2.06	2.1	2.1 [33]
Ge	2.13	2.0	2.17 [10], 2.19 [28]				

веществ по мере сокращения межмолекулярных контактов происходит удлинение внутримолекулярных связей [18], т.е. для каждого координационного числа будут свои значения R и r. Поэтому уравнение (2) можно переписать в виде

$$(R_1 - r_1)^2(2R_1 + r_1) = 2(R_2 - r_2)^2(2R_2 + r_2) = \\ = 3(R_3 - r_3)^2(2R_3 + r_3) = \ldots, \quad (3)$$

где числовые индексы при радиусах соответствуют числу лигандов. Это выражение справедливо для одновалентных атомов; для атомов, имеющих валентность v, в уравнениях (2) и (3) вместо числа связей (N) должно стоять отношение $n = N/v$ (усилие связи по Полингу), которое и будет определять относительное увеличение числа связей при полиморфном превращении. Учитывая, что максимальное координационное число в кристаллических структурах металлов равно 12, а в молекулярном состоянии $v = N$, уравнение (3) преобразуется в формулу, соответствующую максимальному изменению координационных чисел при полиморфном превращении

$$(R_0 - r_0)^2(2R_0 + r_0) = n(R_n - r_n)^2(2R_n + r_n), \quad (4)$$

где $n = 12/v$ и индекс "0" соответствует радиусам атомов в молекулярном состоянии (одинарным связям).

Для металлов значения атомных радиусов r_0 и r_n даны в известной книге Полинга [19], остается найти закон изменения ВДВ радиусов при изменении усилия связи, чтобы приступить к определению R_0. Предположим, в качестве первого приближения, что R будет уменьшаться пропорционально увеличению r, т.е. $R_n = \alpha R_0$, где $\alpha = r_n/(2r_n - r_0)$. Тогда расчетная формула приобретает вид

$$(R_0 - r_0)^2(2R_0 + r_0) = n(\alpha R_0 - r_n)^2(2\alpha R_0 + r_n). \quad (5)$$

Следовательно, зная r_0, r_n и v ([19], с 403), можно вычислить величины R_0 для всех изученных металлов.

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ РАДИУСЫ МЕТАЛЛОВ

В табл. 1 приведены результаты вычислений ВДВ-радиусов металлов по уравнению (5). Чтобы оценить корректность полученных значений, в табл. 2 сопоставлены все опубликованные к настоящему времени эмпирические величины ВДВ-радиусов металлов, определенные из структур соответствующих соединений. Как можно видеть из табл. 2, сходимость значений ВДВ-радиусов, полученных разными методами, вполне удовлетворительная. Учет изменения электронной плотности на периферии атома при увеличении его размера по интегралам перекрывания [33] дает изменение объема перекрывания порядка 10%, а линейных размеров атомов примерно 3%, что позволяет не вводить дополнительных поправок в приведенную расчетную схему и предложить систему кристаллохимических ВДВ-радиусов металлов, см. табл. 3.

Таблица 3. Система кристаллохимических ван-дер-ваальсовых радиусов (Å) металлов

	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a			1b	2b	3b	4b	5b
II	Li	Be											B	C	
	2.3	2.0											1.8	1.7	
III	Na	Mg											Al	Si	
	2.5	2.25											2.15	2.1	
IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
	2.9	2.6	2.4	2.2	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1	2.15	2.15	2.0
V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pb	Ag	Cd	In	Sn	Sb
	3.0	2.7	2.5	2.3	2.1	2.1	2.1	2.0	2.0	2.05	2.1	2.2	2.3	2.25	2.2
VI	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
	3.1	2.8	2.6	2.3	2.2	2.15	2.1	2.0	2.0	2.1	2.1	2.1	2.2	2.35	2.3
		Th	U												
		2.5	2.35												

Нам представляется, что такая система окажется полезной для классификации и интерпретации химических соединений, учитывая все возрастающую структурную информацию, свидетельствующую о непрерывном изменении межатомных расстояний в рамках тетраэдра основных типов химических связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зефиров Ю.В., Зоркий П.М.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 5. С. 713.
2. *Зефиров Ю.В., Зоркий П.М.* // Там же. 1995. Т. 64. № 5. С. 446.
3. *Pyykkö P.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. № 5. P. 597.
4. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С. 209.
5. *Асланов Л.А.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3038.
6. *Бацанов С.С.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 4. С. 529.
7. *Hisham M.W.M., Benson S.W.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 21. P. 6107.
8. *Bucher M.* // J. Imag. Sci. 1990. V. 34. № 3. P. 89.
9. *Bondi A.* // Condensation and Evaporation of Solids. N.Y.; L.: Gordon and Breach, 1962. P. 181.
10. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
11. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.
12. *Allinger N.L., Zhou X.* Bergsma J. // J. Molec. Struct. 1994. V. 312. P. 69.
13. *Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 19. P. 5179.
14. *Badenhoop J.K., Weinhold F.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 14. P. 5422.
15. *Mingos D.M.P., Rohl A.L.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1991. № 12. P. 3419.
16. *Зефиров Ю.В.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 1. С. 122.
17. *Batsanov S.S.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. № 5. P. 1541.
18. *Batsanov S.S.* // J. Phys. Chem. Solids. 1992. V. 53. № 2. P. 319.
19. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond: 3rd ed. N.Y.; Ithaca: Cornell Univ. Press, 1960.
20. *Harder S., Prosenc M.H.* // Angew. Chem., Int. Ed. 1996. V. 35. № 1. P. 97.
21. *Steinbrenner U., Simon A.* // Z. anorg. allgem. Chem. 1998. B. 624. № 2. S. 228.
22. *Braga D., Grepioni F., Tedesco E. et al.* // Organomet. 1997. V. 16. № 9. P. 1846.
23. *Ardizzoia G.A., La Monica G., Maspero A.* // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 11. P. 2321.
24. *Keve E.T., Skarski A.C.* // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 9. P. 1757.
25. *Brese N.E., O'Keefee M.* // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. № 1. P. 134.
26. *Yang X., Knobler C.B., Zheng Z., Hawthorne M.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 16. P. 7142.
27. *Jutzi P., Schnittger J., Hursthouse M.B.* // Chem. Ber. 1991. V. 124. № 8. P. 1693.
28. *Chauvin R.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 23. P. 9194.
29. *Bokii G.B., Struchkov Yu.T., Kravtsov D.N., Rokhlina E.M.* // J. Struct. Chem. 1973. V. 14. № 2. P. 277.
30. *Campbell J., Dixon D.A., Mercier H.P.A., Schrobilgen G.J.* // Inorg. Chem. 1995. V. 34. № 23. P. 5798.
31. *Breunig H.J., Denker M., Ebert K.H.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. № 7. P. 875.
32. *Lövquist K.C., Wendt O.F., Leipoldt J.G.* // Acta Chem. Scand. 1996. V. 50. № 12. P. 1069.
33. *Бацанов С.С., Звягина Р.А.* Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. Новосибирск: Наука, 1966.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1277–1282

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 620.197.3

АДСОРБЦИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ЖЕЛЕЗЕ И ОКСИДЕ α-Fe_2O_3

© 2000 г. В. П. Куприн, М. В. Иванова, Н. В. Николенко

Научно-исследовательский институт гальванохимии Украинского государственного химико-технологического университета, Днепропетровск

Поступила в редакцию 12.04.99 г.

Исследована адсорбция ряда пиридинов на железе-армко и оксиде железа. Установлено, что избирательная адсорбция пиридина и некоторых его производных на α-Fe_2O_3 из водных растворов может быть обусловлена как образованием водородной связи между атомом азота в молекуле гетероцикла и гидроксилированной поверхностью оксида, так и специфическими взаимодействиями органической молекулы с адсорбентом, проявляющимся при совпадении максимумов поглощения электромагнитной энергии в их электронных спектрах. Установлено, что на поверхности железа-армко специфически адсорбируются соединения, имеющие характеристические частоты, близкие к максимумам поглощения как железа, так и его оксида. Показано, что положительные значения изменения энтальпии в поверхностном слое характерны для адсорбции гетероциклов, специфически взаимодействующих с поверхностью металла.

Исследования адсорбции органических молекул на железе и его оксиде представляют особый интерес в связи с проблемой выяснения природы адсорбционных сил. Как известно, железо относится к весьма гидрофильным металлам, на поверхности которых адсорбция органических молекул затруднена [1]. Вместе с тем, именно с адсорбцией органических веществ на железе и его оксидах из водных растворов тесно связаны закономерности ингибирования коррозии черных металлов, флотации руд, нанесения гальванопокрытий.

Как известно, адсорбция из растворов определяется соотношением сил адсорбционного и сольватационного взаимодействия

$$\Delta G_a = \Delta G_{т/а} - \Delta G_{т/вода} - \Delta G_{а/вода}, \quad (1)$$

где ΔG_a – экспериментально наблюдаемая энергия Гиббса адсорбции; $\Delta G_{т/а}$ – энергия Гиббса взаимодействия адсорбент–адсорбат в отсутствие процессов сольватации (гидратации); $\Delta G_{т/вода}$ и $\Delta G_{а/вода}$ – энергии гидратации адсорбента и органической молекулы соответственно.

В водных растворах основной вклад в процессы гидратации полярных органических соединений и оксидов вносят водородные связи. Избыток молекул воды и относительная прочность водородных связей должны препятствовать адсорбции органических молекул на поверхности полярных адсорбентов из водных растворов. Тем не менее, существует широкий ряд соединений, способных адсорбироваться на поверхности железа и α-Fe_2O_3, например, производные пиридина [2]. В молекуле этих соединений имеется, по крайней мере, два потенциальных центра адсорбции – атом азота и π-электроны кольца, обусловливающие специфические взаимодействия органических молекул с поверхностью адсорбента.

Авторами [3] на основании спектроскопических исследований и анализа орбитальных взаимодействий в системе оксид–органическая молекула–вода установлено, что природа взаимодействия молекулы адсорбата с гидроксилированными поверхностями адсорбентов и молекулами воды принципиально не отличается. Этот вывод позволяет рассматривать адсорбцию органического вещества из водного раствора на полярном адсорбенте как реакцию с зарядовым контролем, в результате которой часть сольватной оболочки молекулы адсорбата замещена на гидроксильную группу (группы) твердой поверхности [4].

Если предположить, что из всех возможных межмолекулярных взаимодействий в системе адсорбент–адсорбат–растворитель преобладает электростатическая составляющая, то равенство (1) можно представить в виде

$$\Delta G_a \approx E_{т/а} - E_{т/вода} - E_{а/вода} \approx$$
$$\approx Q_т Q_а / r_{т/а} - Q_т Q_{вода} / r_{т/вода} - Q_а Q_{вода} / r_{а/вода}, \quad (2)$$

где E – энергия кулоновского взаимодействия; Q – эффективные заряды атомов "реакционных центров" адсорбента, адсорбата и растворителя; r – межатомные расстояния в адсорбционном и сольватационном комплексах.

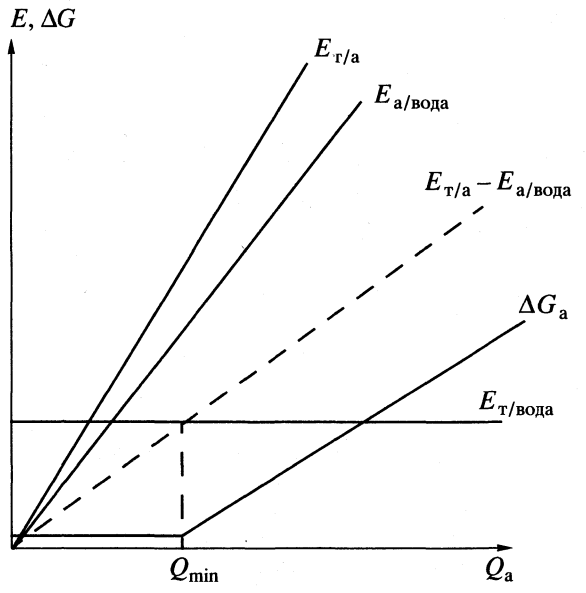


Рис. 1. Зависимости энергий (E) кулоновского взаимодействия адсорбента (т), адсорбата (а) и растворителя (воды) от эффективного заряда частиц адсорбата ($Q_а$); ($\Delta E = E_{т/а} - E_{т/вода} - E_{а/вода}$).

С целью максимального упрощения электростатическое взаимодействие в [4] предложено рассматривать в рамках модели точечных зарядов. Предполагали, что взаимодействие наибольших по величине зарядов двух рядом расположенных атомов преобладает над вкладом всех остальных возможных взаимодействий зарядов и мультипольных моментов.

При образовании водородных связей межатомные расстояния становятся меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов взаимодействующих атомов. Поэтому кроме электростатического становится возможным проявление обменного взаимодействия. Согласно теории химической связи [5], выигрыш в энергии обменного взаимодействия двух орбиталей принимает максимальное значение при условии наибольшего различия в величинах электронных плотностей "реакционных" центров. В литературе подобное взаимодействие получило название реакций, контролируемых зарядами [6].

Согласно уравнению (2), следует ожидать линейной корреляции между величинами $\Delta G_а$ и наибольшими эффективными зарядами молекул адсорбатов (атомы азота в гетероциклах). На рис. 1 схематически показано соотношение электростатических составляющих энергий адсорбции и сольватации в зависимости от эффективного заряда атомов адсорбата. Результирующая зависимость $\Delta G_а(Q_а)$, начиная с некоторого значения Q_{min}, линейна и в общем случае не зависит от различий в энергиях сольватации адсорбируемых молекул. Следует отметить, что линейная зависимость энергии взаимодействия адсорбат–растворитель ($E_{а/вода}$) от эффективного заряда на атоме азота характерна для полярных органических молекул (пиридин и его производные с электронодонорными заместителями), хорошо растворимых в воде. При введении в пиридин электроноакцепторных заместителей (например, 3,5-дибромпиридин) полярность молекулы и ее растворимость в воде резко падают. В этом случае концентрирование органических молекул на границе раздела фаз должно определяться эффектами гидрофобной гидратации ("выжиманием" неполярной молекулы из водного раствора).

В ряде работ [7, 8], посвященных исследованию влияния адсорбции производных пиридина на коррозию черных металлов, установлено, что с ростом абсолютной величины электронной плотности на атоме азота ингибиторная эффективность гетероциклов меняется не линейно, а V-образно. Последнее может указывать на возникновение специфических взаимодействий между поверхностью металла и пиридинами при изменении их электронного строения.

Авторы [2] пришли к выводу о том, что адсорбция ряда пиридинов на железе является следствием специфических межмолекулярных взаимодействий, возникающих при совпадении характеристических частот оптических переходов органических молекул с максимумами электронного спектра твердой поверхности (модель "спектрального резонанса").

В основе развиваемых в [2, 9] положений о природе специфической адсорбции на твердой поверхности, лежит теория макроскопических межмолекулярных взаимодействий Лифшица [10], согласно которой энергия притяжения молекулы вещества к полубесконечному телу (поверхности) описывается соотношением [11]

$$U(x) = -\frac{h}{8\pi^2 x^3}\int_0^\infty \alpha^*\left[\frac{\varepsilon_1(i\xi)-\varepsilon_2(i\xi)}{\varepsilon_1(i\xi)+\varepsilon_2(i\xi)}\right]d\xi, \qquad (3)$$

где $\varepsilon_1(i\xi)$ и $\varepsilon_2(i\xi)$ – диэлектрические проницаемости поверхности и среды, соответственно, на мнимой оси частот; α^* – функция поляризуемости молекулы вещества на мнимой оси частот в данной диэлектрической среде (растворителе); x – расстояние молекулы от поверхности.

Диэлектрическую проницаемость вещества на мнимой оси частот можно выразить через мнимую компоненту диэлектрической проницаемости вещества на действительной оси частот $\varepsilon''(\omega)$ с помощью известного соотношения Крамерса–Кронига.

Из соотношения (3) видно, что единственными характеристиками, определяющими силы межмолекулярного взаимодействия между веществ-

Таблица 1. Физико-химические и адсорбционные параметры пиридинов на железе и оксиде железа

N	Соединение	λ_{max}, нм	$-Q_N$, е	Железо-армко		α-Fe_2O_3	
				B, л/моль	Γ_{max}, ммоль/кг	B, л/моль	Γ_{max}, ммоль/кг
1	2-Аминопиридин	229	0.180	142	1.0	128	2.5
2	Пиридин-3-альдегид	234	0.180	212	4.0	137	3.3
3	4-Пиколин	255	0.240	2506	1.1	480	2.9
4	Пиридин	257	0.230	1395	1.7	734	3.3
5	2-Бутилпиридин	263	0.235	1187	4.0	1008	3.6
6	3-Пиколин	264	0.240	1898	1.8	1069	2.9
7	3,5-Лутидин	268	0.242	1020	1.3	1091	2.5
8	2,6-Лутидин	269	0.242	2000	1.7	1067	2.5
9	3,5-Дибромпиридин	279	0.210	2100	2.0	800	3.3
10	Лепидин	289	0.173	188	1.0	118	2.0

ми, являются функции их диэлектрических проницаемостей или поляризуемостей от частоты.

Как известно, диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной $\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon''$, причем частотная зависимость $\varepsilon''(\omega) = 2nk$ идентична спектру поглощения электромагнитной волны веществом (k – показатель поглощения, n – коэффициент преломления света). Впервые вопрос о специфичности межмолекулярных сил был рассмотрен в [12]: авторы утверждали, что "для тел с неперекрывающимися спектрами поглощения сила сцепления должна быть ослаблена и наоборот, для одинаковых тел она должна быть в определенном смысле наибольшей". В [2, 9] было экспериментально подтверждено, что максимальное взаимодействие наблюдается не только между одинаковыми телами, но и между адсорбентом и адсорбатом, имеющими подобные электронные спектры с совпадающими характеристическими максимумами. Поэтому пиридины, имеющие сильные разрешенные переходы в диапазоне длин волн λ = 200–290 нм, могут специфически адсорбироваться на поверхности металлов и оксидов, имеющих полосу диссипации энергии электромагнитной волны в данном частотном диапазоне, однако соединения, проявляющие максимальную адсорбционную активность, для каждого адсорбента индивидуальны. Представляло интерес исследовать зависимость адсорбции азотсодержащих гетероциклических соединений из водного раствора на поверхности железа, а также α-Fe_2O_3, формирующегося на металле в нейтральных водных средах, от электронных свойств адсорбата.

В результате проведенных исследований, методика которых не отличалась от описанной в [9], было установлено, что адсорбция азотсодержащих гетероциклов из водного раствора как на поверхности α-Fe_2O_3, так и на железе-армко может быть описана изотермой Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{max} Bc/(1 + Bc), \qquad (4)$$

где Γ_{max} – максимальная адсорбция, B – константа адсорбционного равновесия, связанная со стандартной энергией адсорбции известным соотношением: $\Delta G_a^\circ = -RT\ln(55.6B)$.

Полученные значения адсорбционных параметров приведены в табл. 1. Там же указаны значения характеристических частот спектра поглощения гетероциклов (λ_{max}); эффективные заряды атома азота, определенные иттеративным расширенным методом Хюккеля (РХМ), отличающимся от обычного РХМ процедурой самосогласования по зарядам атомов молекулы [4].

На рис. 2а представлены зависимости констант адсорбционного равновесия гетероциклов на α-Fe_2O_3 от эффективного заряда атомов азота. Согласно этим данным, между адсорбционными константами и зарядом атома азота существует симбатная зависимость: чем больше Q_N, тем больше B. Из приведенной зависимости наиболее сильно выпадает точка для 4-пиколина. Если допустить, что все изученные соединения (кроме 4-пиколина) адсорбируются посредством водородных связей, то аномально низкая поверхностная активность 4-пиколина остается без объяснения. В самом деле, непонятно, почему молекула 4-пиколина не образует достаточно прочную водородную связь с α-Fe_2O_3 (как, например, остальные пиридины с Q_N = –0.24е), а адсорбируется более слабо (B = 480 л/моль). По-нашему мнению, разрешить наблюдаемое противоречие можно, если предположить, что адсорбция с об-

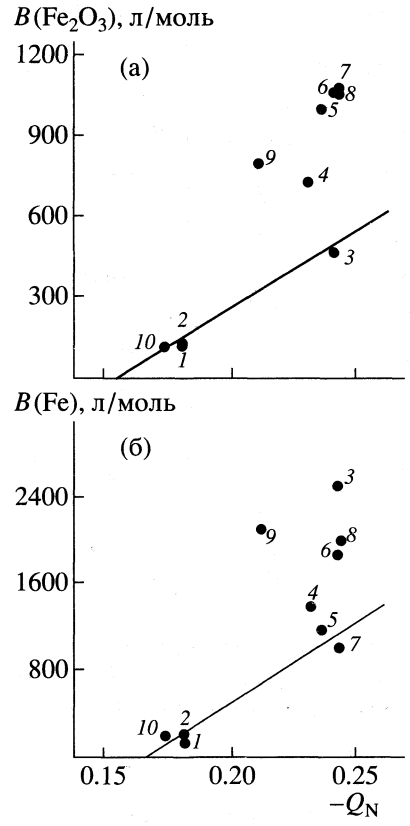


Рис. 2. Зависимости констант адсорбционного равновесия гетероциклов на α-Fe_2O_3 (а) и Fe-армко (б) от эффективного заряда атома азота в молекуле пиридина. Номера соединений соответствуют табл. 1.

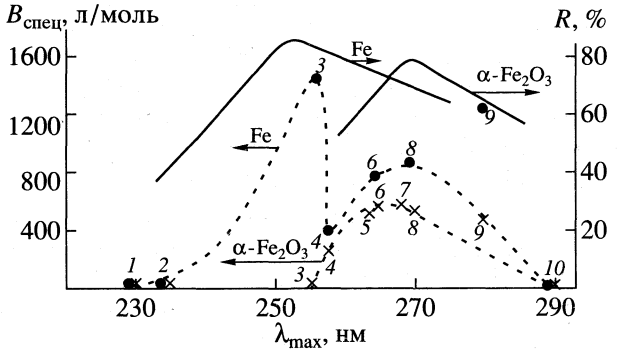


Рис. 3. Зависимости константы специфического адсорбционного взаимодействия пиридинов для железа и α-Fe_2O_3 от длины волны максимумов поглощения электромагнитной энергии гетероциклов (пунктир), сплошная линия – электронные спектры адсорбентов. Номера соединений соответствуют табл. 1.

разованием водородной связи с α-Fe_2O_3 характерна только для лепидина, пиридин-3-альдегида, 2-аминопиридина и 4-пиколина. В этом случае повышенную поверхностную активность остальных пиридинов можно объяснить возможным проявлением дополнительных специфических сил взаимодействия.

На рис. 2б представлены зависимости констант адсорбционного равновесия гетероциклов на железе от эффективного заряда атомов азота. Как и в случае α-Fe_2O_3 (рис. 2а) адсорбцию 2-аминопиридина, лепидина, пиридин-3-альдегида, а также 2-бутилпиридина и 3,5-лутидина можно объяснить в рамках модели зарядового контроля взаимодействием отрицательно заряженного атома азота в молекуле гетероцикла с ОН-группами гидроксилированной поверхности металла (водородная связь). В отличие от α-Fe_2O_3 на железе явно выражена специфическая адсорбция 4-пиколина.

Для оценки возможных специфических взаимодействий в системе адсорбент–адсорбат адсорбционные константы удобно представить в виде

$$B = B_{\text{Н-связь}} - B_{\text{спец}}, \qquad (5)$$

где B – экспериментально определенная из уравнения Ленгмюра величина константы адсорбционного равновесия; $B_{\text{Н-связь}}$ – константа равновесия, обусловленная образованием водородной связи между ОН-группой поверхности адсорбента и электроотрицательным атомом адсорбата, характеризующая процесс замещения части гидратной оболочки молекулы гетероцикла на гидроксильную поверхностную группу, $B_{\text{спец}}$ – составляющая константы адсорбционного равновесия, обусловленная вкладом специфических (дополнительных) взаимодействий адсорбата с твердой поверхностью.

На рис. 3 приведены зависимости $B_{\text{спец}}$ исследованных соединений для железа и α-Fe_2O_3, определенные по разности соответствующих значений B (табл. 1) и $B_{\text{Н-связь}}$ (рис. 2), от длины волны максимумов поглощения электромагнитной энергии гетероциклов (пунктир). Сплошной линией на рис. 3 указаны электронные спектры адсорбентов. Как следует из рис. 3, на поверхности α-Fe_2O_3 специфически адсорбируются производные пиридина, у которых характеристические максимумы лежат в диапазоне λ = 260–270 нм, практически совпадающем с $\lambda_{max}(\alpha\text{-}Fe_2O_3)$ = 269 нм [2]. Таким образом, повышенную адсорбцию пиридина, 2-бутилпиридина, 3-пиколина, 3,5-лутидина, 2,6-лутидина на поверхности оксида можно объяснить с позиций модели "спектрального резонанса".

В случае железа максимальное взаимодействие адсорбата и адсорбента наблюдается для 4-пиколина, длина волны поглощения которого совпадает с максимумом электронного спектра металла (λ_{max}(Fe) = 253 нм [2]), и 2,6-лутидина, длина волны поглощения которого совпадает с максимумом электронного спектра α-Fe_2O_3.

Таблица 2. Термодинамические параметры адсорбции пиридинов на железе

Соединения	$\Delta H°$, кДж/моль	$\Delta S°$, Дж/(моль K)
2-Аминопиридин	−16.63	−0.83
Пиридин	19.95	115.00
4-Пиколин	30.48	155.00
2,6-Лутидин	91.45	350.00
3,5-Дибромпиридин	−17.66	5.80

Близкие к нулю значения $B_{спец}$ характерны для соединений, которые не взаимодействуют специфически как с металлом, так и с α-Fe_2O_3, формирующимся на поверхности железа в водных растворах [13].

Примечательно, что константа адсорбционного равновесия 3,5-дибромпиридина на железе оказалась значительно больше, чем следовало ожидать, исходя как из модели зарядового контроля (рис. 2), так и спектрального резонанса (рис. 3). Можно предположить, что поверхностная активность 3,5-дибромпиридина обусловлена не специфическим взаимодействием с адсорбентами, а эффектами "гидрофобной гидратации" объемной слабополярной органической молекулы в растворе. Установлено, что константа адсорбционного равновесия процесса "выжимания" молекулы 3,5-дибромпиридина из объема раствора на границу с воздухом составляет B = = 6202 л/моль, что превышает соответствующие значения, полученные для границы с железом (B = 2100 л/моль) и α-Fe_2O_3 (B = 800 л/моль).

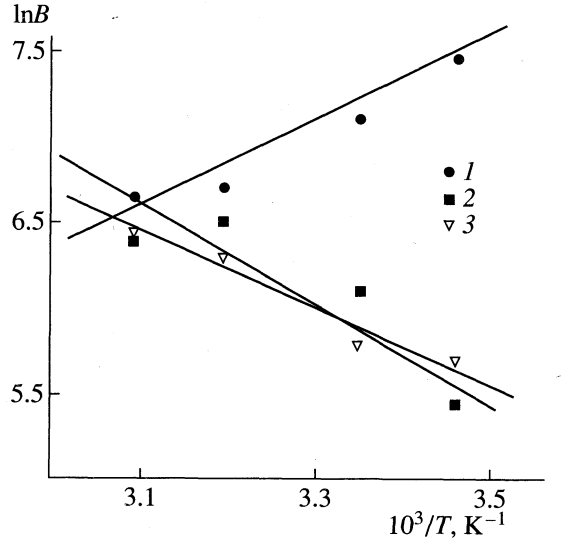


Рис. 4. Зависимости логарифма константы адсорбционного равновесия на железе некоторых гетероциклов от обратной температуры: *1* – 3,5-дибромпиридин, *2* – 4-пиколин, *3* – пиридин.

Как известно, переход от "условно физической" к "условно химической" адсорбции органических соединений должен сопровождаться обращением температурной зависимости адсорбции (с ростом температуры Г увеличивается, изменение энтальпии адсорбции положительно).

На рис. 4 приведены зависимости логарифма константы адсорбционного равновесия некоторых исследованных гетероциклов на железе-армко от обратной температуры, а в табл. 2 – значения изменения энтальпии и энтропии адсорбции, определенные из уравнения $\ln B = -\Delta H°/(RT) + \Delta S°/R$.

Как видно из представленных данных (рис. 3, рис. 4, табл. 2), для гетероциклов, имеющих собственные частоты оптических переходов, совпадающие с максимумами в электронных спектрах поверхности адсорбента, во всех случаях $\Delta H > 0$, что подтверждает специфический характер их адсорбции на железе. Для соединений, адсорбирующихся на границе раздела фаз за счет эффектов гидрофобной гидратации ("выжимания"), и образования водородных связей, как и следовало ожидать, $\Delta H < 0$.

Таким образом, избирательная адсорбция пиридина и некоторых его производных на железе и α-Fe_2O_3 из водных растворов может быть обусловлена как образованием водородной связи между атомом азота в молекуле гетероцикла и гидроксилированной поверхностью адсорбента, так и специфическими взаимодействиями органической молекулы с твердой поверхностью, возникающими при совпадении максимумов поглощения электромагнитной энергии в их электронных спектрах. Дибромпиридин, имеющий значение B(Fe-армко) = 2100 л/моль, близкое к константе адсорбционного равновесия 2,6-диметилпиридина (B = 2000 л/моль), в отличие от последнего специфически не адсорбируется на металле. Накопление 3,5-дибромпиридина на границе раздела как раствор–воздух, так и металл–раствор, обусловлено, в первую очередь, выталкиванием гидрофобной молекулы из водного раствора (предельная растворимость соединения не превышает 9×10^{-4} моль/л).

Выражаем искреннюю благодарность Ю.Г. Скрыпнику за предоставленную коллекцию гетероциклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электродные процессы в растворах органических соединений / Под ред. Б.Б. Дамаскина. М.: МГУ, 1985. 312 с.

2. *Куприн В.П., Щербаков А.Б.* Адсорбция органических соединений на твердой поверхности. Киев: Наук. думка, 1996. 161 с.
3. *Николенко Н.В., Таран И.Б., Плаксиенко И.Л. и др.* // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 4. С. 514.
4. *Николенко Н.В., Таран И.Б., Плаксиенко И.Л. и др.* // Там же. 1999. Т. 61. № 4. С. 510.
5. *Murrell J.N., Kettle S.F.A., Tedder J.M.* The Chemical Bond. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1978. 312 p.
6. *Klopman G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 2. P. 223.
7. *Алцыбеева А.Н., Левин С.З.* // Защита металлов. 1971. Т. 7. № 4. С. 486.
8. *Дорошенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г., Лящук С.Н.* // Там же. 1996. Т. 32. № 5. С. 521.
9. *Куприн В.П., Щербаков А.Б* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1324.
10. *Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* // Успехи физ. наук. 1961. Т. 73. № 2. С. 381.
11. *Israellàshvili I.N.* // Proc. Roy. Soc. London. 1972. V. 331. № 1584. P. 39.
12. *Левин М.А., Рытов С.М.* Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. М.: Изд-во АН СССР, 1967. 307 с.
13. *Сухотин А.М.* Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 318 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1283–1286

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.128+541.183

АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА

© 2000 г. Т. В. Кичапина, Е. М. Князева, Л. П. Шиляева, Л. Н. Курина

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 14.04.97 г.

Методами термопрограммированной десорбции и ИК-спектроскопии изучена адсорбция кумола, изооктана и *н*-октана на катализаторах SU, ДА и ЦСК, а также кислотные свойства поверхности цеолитсодержащих катализаторов крекинга. Показано, что отсутствие наиболее сильных кислотных центров приводит к уменьшению прочности связи углеводородов с поверхностью катализатора и снижению степени его закоксованности.

Одним из основных недостатков цеолитсодержащих катализаторов крекинга является быстрое снижение активности, связанное, главным образом, с накоплением коксовых отложений на их поверхности [1–3]. Это требует высокотемпературной регенерации катализаторов, что со временем приводит к изменению их структуры и потере активности. Установление причин, приводящих к дезактивации катализаторов, изучение характера адсорбционных стадий процесса и влияния на эти стадии кислотно-основных свойств поверхности катализатора и явилось целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методами термопрограммированной десорбции (ТПД) и ИК-спектроскопии (ИКС) исследована адсорбция индивидуальных углеводородов (кумола, изооктана и *н*-октана) и кислотные свойства поверхности катализаторов SU, DA и ЦСК, содержащих глубокообменный цеолит типа Y в редкоземельной форме. Химический состав и структурные характеристики катализаторов приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Основу образцов ЦСК составляет полупромышленный катализатор ГМЦ-21 (глиняный металлостойкий цеолитный), синтезированный во ВНИИ НП (г. Москва). Промышленные катализаторы SU и DA изготовлены в США фирмой "Davision Chemical Division of W.R. Grace". Взаимодействие углеводородов с поверхностью катализаторов изучали на термодесорбционной установке с линейной скоростью нагрева 11 К/мин и хроматографическим анализом продуктов десорбции. Адсорбцию углеводородов проводили при 348 К в течение 0.5 ч, после чего образцы вакуумировали до остаточного давления 1.3 Па, затем вели десорбцию в токе гелия. Кислотные свойства поверхности определяли ИК-спектроскопически по адсорбции CO и пиридина, а также ТПД аммиака [4]. Адсорбцию CO и регистрацию спектров проводили при 77 К в кювете специальной конструкции. Для определения концентрации бренстедовских (B) и льюисовских (L) центров по интегральной интенсивности полос ИК-спектры разлагали на отдельные полосы на синтезаторе кривых СК-2. Силу L-центров определяли по шкале теплот адсорбции CO [4]. Для исследования структурных свойств катализаторов использовали методы рентгеноструктурного и порометрического анализов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемые в данной работе катализаторы имеют близкий химический состав, они содержат цеолит РЗЭ-Y с силикатным модулем 4.6 и матрицу на основе каолина, однако, различаются по количеству цеолита: ЦСК содержит 25 мас. %; SU – 16 мас. %. По данным рентгеноструктурного анализа, отношение интенсивности рефлекса фазы цеолита и аморфной составляющей для образцов ЦСК-0 и SU равно 4.7 и 2.8 соответственно. В равновесном катализаторе DA цеолит полностью аморфизован (табл. 2).

Несмотря на близкий химический состав, кислотные свойства поверхности катализаторов отличаются значительно. ИКС-исследования показали (табл. 3), что ЦСК содержит два вида льюисовских кислотных центров, различающихся по силе (33.5 и 41.5 кДж/моль) [4], в то время, как SU и DA имеют только умеренные по силе L-центры,

Таблица 1. Химический состав (мас. %) катализаторов (M = РЗЭ)

Катализатор	Al_2O_3	SiO_2	M_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3
ГМЦ-21	45	49	5	0.5	0.5
SU-1	47	48	4	0.2	0.8
DA-250	47	49	3	0.2	0.8

Таблица 2. Структурные характеристики образцов

τ, ч	Образец	q, мас. %	$s_{уд}$, $м^2/г$	$V_п$, $см^3/г$
0	ЦСК-0	25	220	0.50
12	ЦСК-12	18	170	0.45
18	ЦСК-18	14	150	0.43
24	ЦСК-24	–	50	0.40
30	ЦСК-30	–	40	0.38
36	ЦСК-36	–	35	0.37
0	SU	16	165	0.25
–	DA	–	75	0.21

Обозначения: τ – время ТПО, q – содержание цеолита РЗЭ-Y-, $s_{уд}$ – удельная поверхность, $V_п$ – объем пор.

Таблица 3. Концентрация кислотных центров, мкмоль/г

Образец	I	II	III	IV
ЦСК	50	–	50	90
ЦСК-12	40	–	10	30
ЦСК-18	25	–	10	20
ЦСК-24	10	–	5	15
ЦСК-30	5	–	–	5
ЦСК-36	5	–	–	5
SU	15	–	–	20
DA	–	15	–	15

Обозначения: I, II и III – L-центры с силой 33.5, 37.5 и 41.5 ± 1.5 кДж/моль, соответствующие значения ν(CO) равны 2189, 2197 и 2205 ± 3 $см^{-1}$; IV – B-центры ($РуН^+$), полосы поглощения при 1540–1550 $см^{-1}$.

концентрация которых ниже, чем у ЦСК. Бренстедовская кислотность обнаружена на поверхности всех исследуемых катализаторов, но наибольшее количество B-центров содержит ЦСК.

Кислотность поверхности ЦСК изменяли модифицированием цеолита термопаровой обработкой (ТПО). Известно, что ТПО ведет к повышению показателей работы катализаторов крекинга и уменьшает их закоксовывание [5–7]. Для выяснения влияния ТПО на структуру и кислотные свойства поверхности ЦСК исходный образец обрабатывали водяным паром при 1023 K в течение 12–36 ч (соответственно образцы ЦСК-12–ЦСК-36). Обработка паром уменьшает кислотность поверхности катализатора (табл. 3). При этом в первые 12 ч происходит преимущественное удаление более сильных L-центров ($\nu_{(CO)}$ = = 2205 $см^{-1}$, рис. 1) и значительное снижение концентрации B-центров ($\nu(РуН^+)$ = 1540 $см^{-1}$). Из спектра OH-групп (рис. 2) исчезает полоса при 3650 $см^{-1}$ (OH-группы больших полостей цеолита). Группы OH малых полостей цеолита (п.п. при 3530 $см^{-1}$) не вносят большого вклада в измеренную бренстедовскую кислотность, так как после адсорбции пиридина интегральная интенсивность полос не изменяется. По-видимому, бренстедовская кислотность парообработанных образцов ЦСК, в также DA и SU, связана с кислотными OH-группами аморфизованного цеолита, полоса которых по частоте совпадает с полосой при 3740 $см^{-1}$ силанольных некислотных OH-групп. Подтверждением этого является значительное снижение интенсивности полосы 3740 $см^{-1}$ при адсорбции пиридина [8].

Снижение кислотности в процессе ТПО связано с изменением структуры ЦСК. Анализ рентгенографических данных показал, что при обработке образца ЦСК-0 перегретым паром в течение 12 ч степень окристаллизованности фазы цеолита уменьшается на 30%. В рентгенограмме образца ЦСК-18 появляются рефлексы от плохо окристаллизованной фазы Al_2O_3. При дальнейшей обработке перегретым паром (24–36 ч) происходит перекристаллизация цеолита из фазы типа фожазита в структуру типа флюорита с более плотной структурой, увеличивается степень окристаллизованности фазы Al_2O_3 со структурой типа шпинели.

Для выявления взаимосвязи между кислотностью поверхности и процессом коксоотложения при крекинге углеводородов важна информация о поверхностном взаимодействии углеводородов с катализатором. Изучение адсорбционных стадий крекинга индивидуальных углеводородов методом ТПД показало, что кумол, изооктан и *н*-октан адсорбируются на поверхности в виде двух пиков (рис. 3, табл. 4). Значения энергий активации десорбции ($E_д$), рассчитанные по уравнению Поляни–Вигнера, а также температуры максимумов (T_{max}) ТД-спектров указывают (табл. 3) на возрастание прочности связи углеводородов с поверхностью катализатора в ряду: *н*-октан < изооктан < < кумол.

Дробный хроматографический анализ продуктов десорбции показал, что низкотемпературному пику соответствует большой набор десорбирующихся углеводородов (рис. 3), а кинетика десорбции описывается уравнением второго порядка. В продуктах десорбции, соответствующих высокотемпературному пику, содержатся только метан и пропан.

Можно предположить, что в интервале температур 423–723 K преобладает десорбция углеводородов с умеренных по силе B- и L-центров. При более высокой температуре (723–823 K) протекают вторичные реакции крекинга углеводородов, прочно связанных с сильными кислотными центрами цеолита. В результате образуются углеводороды с короткой цепью, которые и участвуют в процессе коксообразования, активизирующемся при высокой температуре.

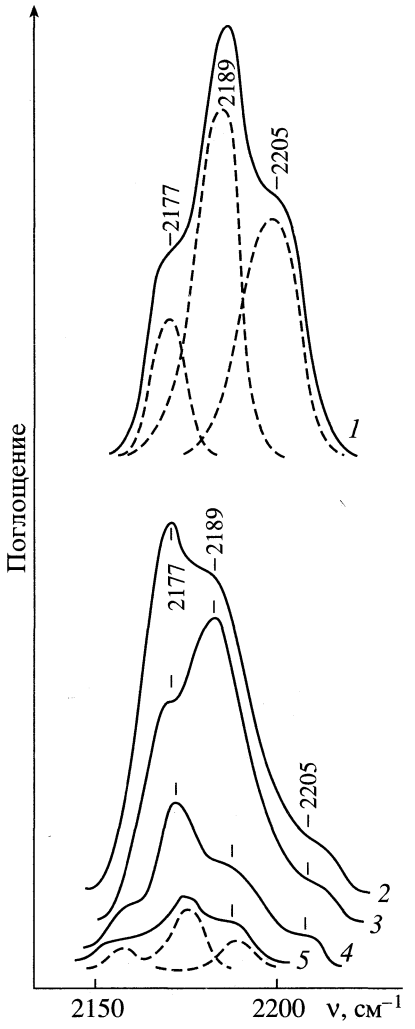


Рис. 1. ИК-спектры CO, адсорбированного на поверхности катализаторов: *1* – ЦСК-0, *2* – ЦСК-12, *3* – ЦСК-18, *4* – ЦСК-24, *5* – ЦСК-36 (пунктир – контуры выделенных полос).

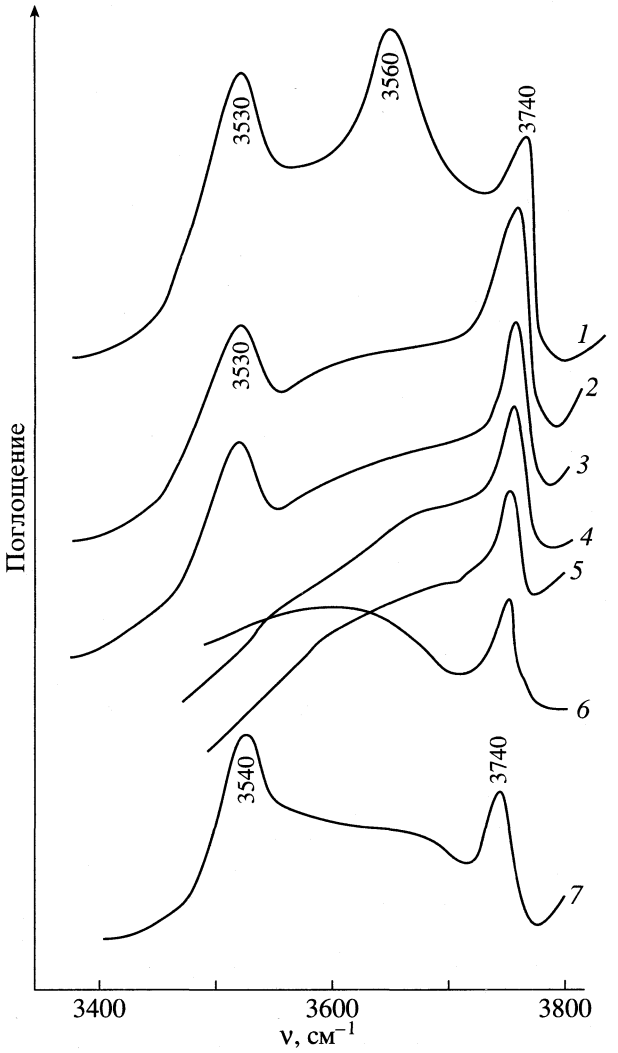


Рис. 2. ИК-спектры OH-групп цеолитсодержащих катализаторов: *1* – ЦСК-0, *2* – ЦСК-12, *3* – ЦСК-18, *4* – ЦСК-24, *5* – ЦСК-36, *6* – DA, *7* – SU.

На катализаторе SU (рис. 3, табл. 4) кумол, изооктан, *н*-октан адсорбируются лишь в одной умеренно связанной форме и по сравнению с ЦСК в продуктах ее десорбции содержится меньше легких газов C_1–C_3. При десорбции углеводородов с поверхности DA в ТД-спектрах наблюдаются растянутые пики (рис. 3), в продуктах содержатся только легкие газы.

Таким образом, ТД-исследования показали, что отсутствие кислотных центров на катализаторах SU и DA, более сильных по сравнению с ЦСК, приводит к уменьшению энергии активации десорбции на 15–25 кДж/моль (табл. 4) и отсутствию прочно связанной формы адсорбции углеводородов.

Наиболее оптимальная термопаровая обработка катализатора ЦСК в течение 12 ч приводит к уменьшению адсорбционных свойств катализатора. В ТД-спектре (табл. 3) остается только один низкотемпературный пик, снижаются значения T_{max} и $E_д$. Таким образом, наблюдается уменьшение прочности связи углеводородов с поверхностью катализатора. Набор продуктов десорбции не изменяется, но значительно уменьшается количество легких газов C_1–C_3.

Сопоставляя ИК-спектроскопические и ТД-данные, можно сделать вывод о том, что на процесс коксоотложения оказывает влияние как кислотность поверхности катализатора, так и природа крекируемой молекулы. Возрастание прочности в ряду: нормальный углеводород < разветвленный < ароматический будет приводить к увеличению интенсивности углеотложения при крекинге. Термопаровая обработка уменьшает прочность

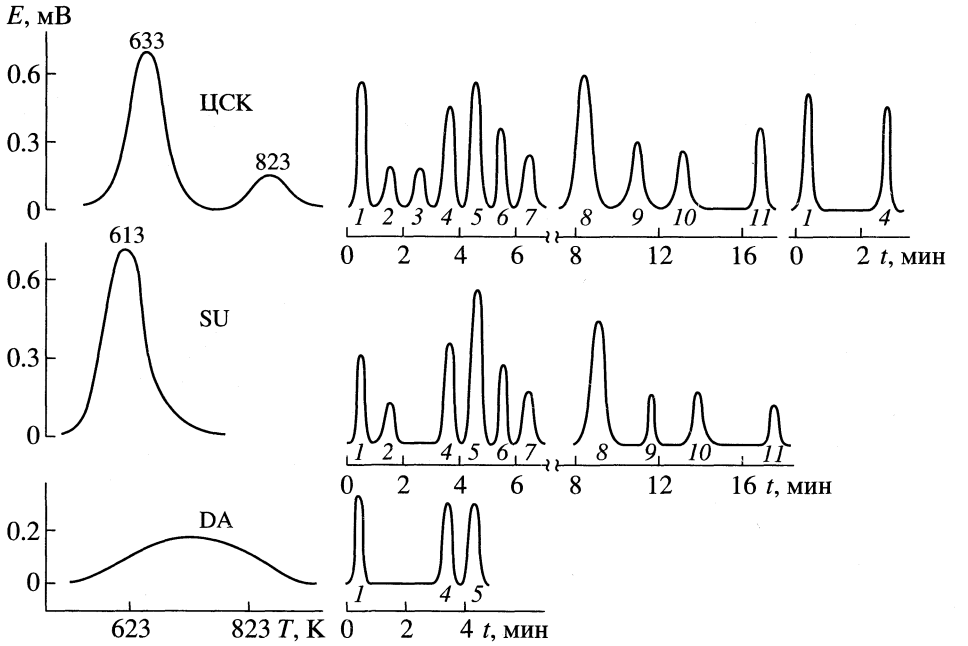


Рис. 3. ТД-спектры и анализ продуктов десорбции кумола с поверхности катализаторов: *1* – CH_4, *2* – C_2H_6, *3* – C_2H_4, *4* – C_3H_8, *5* – C_3H_6, *6* – *н*-C_4H_{10}, *7* – *i*-C_4H_8, *8* – C_6H_6, *9* – $C_6H_5CH_3$, *10* – $C_6H_5C_2H_5$, *11* – $C_6H_5(CH_2)_2CH_3$.

связи углеводородов с поверхностью катализаторов и разрушает преимущественно сильные кислотные центры, ответственные за наиболее прочно связанную форму адсорбции углеводородов. В результате снижается выход легких газов C_1–C_3 и увеличивается выход более тяжелой фракции. Исследования показали, что оптимальной является обработка поверхности цеолитсодержащих катализаторов водяным паром в течение 12 ч.

Таблица 4. Характеристики десорбции углеводородов с поверхности катализаторов ($E_д$ – в кДж (моль))

Адсорбат	T_{max}, K	$E_д$, кДж/моль	T_{max}, K	$E_д$, кДж/моль	T_{max}, K	$E_д$, кДж/моль
	ЦСК		SU		ЦСК-12	
Кумол	633	150	613	135	613	130
Изооктан	593	145	573	120	543	125
н-Октан	603	130			543	115

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Томас Ч.* Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973. С. 372.
2. *Буянов Р.А.* Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. С. 207.
3. *Хьюз Р.* Дезактивация катализаторов. М.: Химия, 1989. С. 280.
4. *Паукштис Е.А.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 3. С. 428.
5. *Гейтц Б., Кетцур Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. С. 550.
6. *Дорогочинский А.З., Хаджиев С.Н., Брещенко Е.М., Гайрбекова С.М.* // Применение цеолитов в катализе. Новосибирск: Наука, 1977. С. 55–80.
7. *Marcilly C.* // Petrole et Techniques. 1986. № 328. P. 12.
8. *Паукштис Е.А.* Кислотно-основные взаимодействия на поверхности гетерогенных катализаторов по данным инфракрасной спектроскопии: Автореф. дис. … докт. хим. наук. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1990. 36 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1287–1291

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ПРИМЕНИМОСТЬ ТЕОРИИ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР К СОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ НА ПОЛИЭФИРЕ

© 2000 г. М. И. Воронова, А. Н. Прусов, М. В. Радугин, А. Г. Захаров

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 15.12.98 г.

Исследована сорбция дисперсных красителей на полиэфирном волокне из водно-диметилформамидных и водно-этанольных растворителей при различных температурах. Показано, что при адсорбции из растворов параметры, входящие в основное уравнение теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), могут иметь иной физический смысл. Установлено, что изменение параметра n изотермы ТОЗМ от 2 до 1 при переходе от воды к водно-органическим растворителям связано с изменением сольватирующей способности смешанного растворителя.

Результаты исследований процессов сорбции различных классов красителей на натуральных и искусственных волокнах служат основой для дальнейшего развития теории крашения и отделки текстильных материалов, разработки методов научно обоснованного подбора оптимальных красящих композиций. Решение данной проблемы невозможно без применения современных достижений теории адсорбции из растворов, установления количественной взаимосвязи между структурой, физико-химическими параметрами растворителя и термодинамическими характеристиками процесса адсорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом изотермического насыщения [1] исследовали сорбцию трех дисперсных красителей (розовый Ж (ДРЖ), алый 2Ж (ДА-2Ж) и прочный желтый 2К (ДПЖ-2К) полиэфирным волокном в воде и водно-органических растворителях вода–диметилформамид (ДМФА) и вода–этанол (EtOH) при различных температурах. Красители очищали хроматографически до спектральной чистоты [2]. Отбор проб осуществляли через фторопластовые мембраны, устойчивые в любых средах и не адсорбирующие красители. Каждую экспериментальную адсорбционную величину получали усреднением из нескольких значений (5–7), определяемых из независимых экспериментов, Установление адсорбционного равновесия определяли для каждого исследуемого красителя. Согласно [3, 4], характер зависимостей концентраций дисперсных красителей в растворе от времени в ходе адсорбции соответствует кинетическим кривым обратимых реакций. Поэтому критерием достижения адсорбционного равновесия являлось постоянство концентрации красителей в растворах в пределах погрешности спектрофотометрического метода анализа, которое достигалось через 10–100 ч в зависимости от природы красителя и температуры. Относительная погрешность измерений величин адсорбции (2–5%) зависела в основном от погрешности определения равновесных концентраций адсорбата в растворе. Тепловые эффекты растворения дисперсных красителей, а также теплоты смачивания полиэфирного волокна в воде и водно-органических растворителях получали калориметрически [5]. Относительная погрешность калориметрического эксперимента не превышала 0.3–3%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для описания сорбционных равновесий красителей с волокном в растворах используются, главным образом, модели ленгмюровского типа

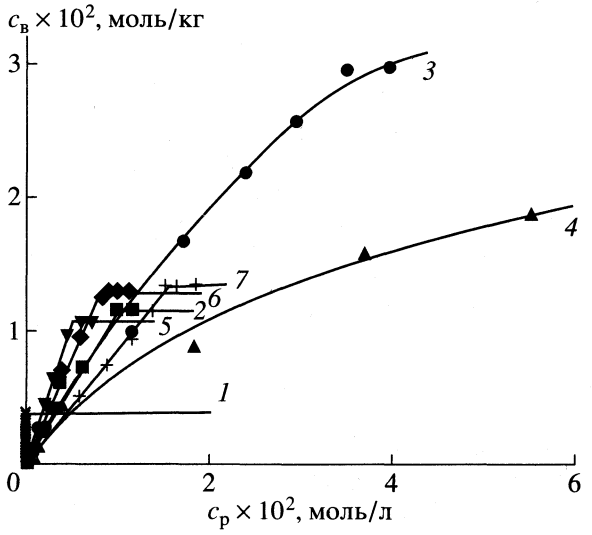


Рис. 1. Изотермы сорбции красителя ДРЖ на ПЭТФ-волокне из воды (*1*) и водно-органических растворителей: *2* – 0.3, *3* – 0.5, *4*– 1.0 мол. доли ДМФА, *5* – 0.3, *6* – 0.5, *7* – 0.87 мол. доли EtOH при 348.15 K.

Параметры уравнения ТОЗМ для адсорбции красителя ДРЖ на ПЭТФ-волокне из водно-органических растворителей (x – мол. доля органического компонента)

Растворитель x	T, K	c_∞, моль/кг	c_s, моль/л	n	E, кДж/моль	α_0, K^{-1}	k
0	348	3.89×10^{-3}	1.86×10^{-5}	2	2.622	–0.091	0.95
	368	2.88×10^{-2}	5.94×10^{-5}	2	3.651		0.97
	383	9.58×10^{-2}	1.22×10^{-4}	2	6.690		0.98
	398	1.25×10^{-1}	1.48×10^{-4}	2	3.620		0.98
			Вода – ДМФА				
0.3	348	1.04×10^{-2}	9.84×10^{-3}	1	3.656		0.99
	368	7.55×10^{-2}	2.45×10^{-2}	1	3.587		0.99
0.5	328	5.69×10^{-3}	2.69×10^{-2}	1	3.594	–0.063	0.99
	348	3.00×10^{-2}	3.49×10^{-2}	1	3.647		0.99
	368	7.01×10^{-2}	7.35×10^{-2}	1	3.589		0.97
0.7	328	9.61×10^{-3}	5.58×10^{-2}	1	3.594	–0.043	0.99
	348	4.91×10^{-2}	8.35×10^{-2}	1	3.629		0.99
	368	5.56×10^{-2}	1.49×10^{-1}	1	3.615		0.98
1.0	308	9.06×10^{-3}	7.93×10^{-2}	1	3.635	–0.042	0.99
	328	1.48×10^{-2}	9.32×10^{-2}	1	3.624		0.99
	348	4.92×10^{-2}	1.66×10^{-2}	1	3.651		0.98
			Вода – EtOH				
0.3	348	1.09×10^{-2}	6.28×10^{-3}	1	3.638		0.98
	368	6.52×10^{-2}	1.11×10^{-2}	1	3.629		0.97
0.5	328	1.83×10^{-3}	6.57×10^{-3}	1	3.654	–0.084	0.99
	348	1.37×10^{-2}	9.99×10^{-3}	1	3.598		0.98
	368	5.24×10^{-2}	1.32×10^{-2}	1	3.693		0.98
0.65	328	1.90×10^{-3}	5.90×10^{-3}	1	3.698	–0.079	0.99
	348	1.58×10^{-2}	1.56×10^{-3}	1	3.589		0.99
	368	4.59×10^{-2}	1.90×10^{-2}	1	3.689		0.98
0.87	308	9.51×10^{-4}	2.63×10^{-3}	1	3.608	–0.067	0.98
	328	2.42×10^{-3}	5.46×10^{-3}	1	3.629		0.99
	348	1.39×10^{-2}	1.69×10^{-2}	1	3.661		0.99

[6], применение которых для реальных адсорбционных систем является чаще всего формальным и подтверждаются экспериментом в ограниченной области концентраций. Полученные в данной работе изотермы сорбции (пример на рис. 1) были обработаны с помощью основного уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ)

$$\ln c_в = \ln c_\infty - \left(\frac{RT}{E}\right)^n \left(\ln\frac{c_s}{c_р}\right)^n. \qquad (1)$$

Применение основного уравнения ТОЗМ для описания сорбционных равновесий в системах набухающий полимер–краситель можно обосновать, исходя из термодинамического подобия процессов сорбции на полимерах и микропористых сорбентах [7]. Значения параметров уравнения (1) для исследованных систем приведены в таблице. Величины коэффициента корреляции k зависимости $\ln c_в - \left(\ln\frac{c_s}{c_р}\right)^n$ показывают, что экспериментальные данные удовлетворительно аппроксимируются уравнением (1). При этом для водных растворов красителей параметр $n = 2$, а для органических и водно-органических $n = 1$, параметр E характеризуется низкими значениями.

В работе [8] показано применение ТОЗМ к набухающим полимерным сорбентам при адсорбции паров воды и органических веществ. В исследованных случаях параметр $n < 1$ и уменьшается с уменьшением степени кристалличности полимера от 0.7 до 0.5 и даже до 0.3, а температурная инвариантность характеристической энергии Гиббса сохраняется в тех температурных интерва-

лах, в которых структура полимерных сорбентов существенно не меняется. С позиций ТОЗМ трудно объяснить физический смысл значения $n < 1$, поскольку, с точки зрения Дубинина [9], параметр n характеризует количество потерянных степеней свободы поступательного движения молекул адсорбата, а с точки зрения авторов [10], – увеличение адсорбционного потенциала в порах по сравнению с его значением на поверхности.

В данной работе изменение параметра n от 2 (в водных растворах) до 1 (в органических и водно-органических растворителях) при сорбции дисперсных красителей полиэфирным волокном связано в большей степени с изменением химического потенциала красителя и полиэфирного волокна в водно-органических растворителях. На рис. 2 и 3 показаны величины $\Delta_{пер}H$ при переносе дисперсных красителей из воды в водно-органические растворители и $\Delta_{см}H$ полиэфирного волокна, которые свидетельствуют о значительном изменении сольватирующей способности смешанного растворителя по отношению как к красителю, так и к волокну.

Приведенные в таблице значения термического коэффициента адсорбции $\alpha_0 = (d\ln c_\infty/dT)_{A=0}$ постоянны в данном интервале температур. Для углеродных микропористых сорбентов, характеризующихся постоянством адсорбционного объема V_a термический коэффициент адсорбции характеризует свойства адсорбата. Однако в общем случае, когда сорбент неинертен к сорбату, термический коэффициент адсорбции должен зависеть от свойств обоих веществ. Так как предельная адсорбция $c_\infty = V_a/V_м$, то

$$\alpha_0 = [d(\ln V_a - \ln V_м)/dT]_A. \qquad (2)$$

где V_a – предельный сорбционный объем полимера, $V_м$ – мольный объем адсорбата. При сорбции на полимере при различных температурах могут изменяться обе эти величины.

Пористую структуру волокна при адсорбции органических красителей из растворов целесообразно характеризовать величиной предельной адсорбции растворенных веществ (c_∞). Поскольку избирательность сорбции дисперсных красителей из растворов достаточно велика [4], можно предположить однокомпонентное заполнение внутреннего объема адсорбата. Естественно, что однокомпонентное заполнение доступного внутреннего объема полимера не означает полного отсутствия растворителя, однако, его содержание мало по сравнению с красителем. Критерием однокомпонентного заполнения внутреннего объема волокна является выполнение условия: объемная концентрация красителя в волокне ($c_в^V$, моль/л) должна быть много больше, чем растворимость

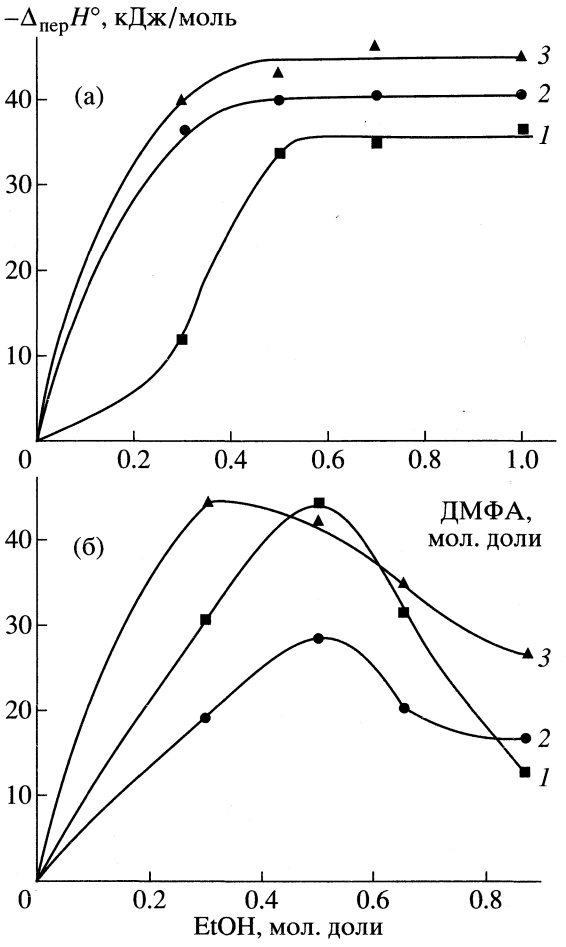


Рис. 2. Энтальпии переноса красителей ДРЖ (*1*), ДА-2Ж (*2*), ДПЖ-2К (*3*) из воды в водно-диметилформамидные (*а*) и водно-этанольные (*б*) растворители.

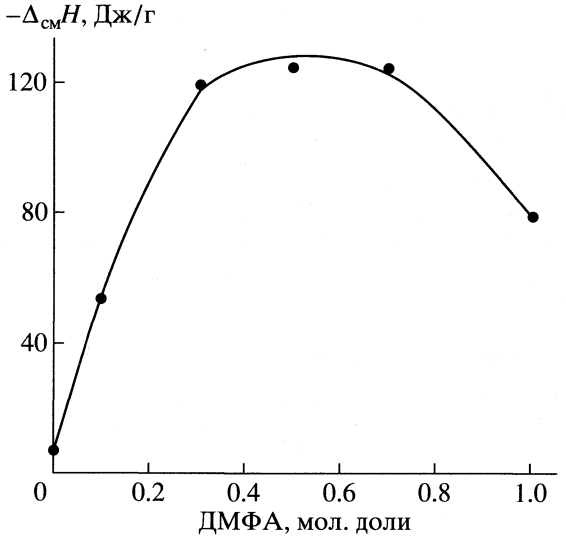


Рис. 3. Тепловой эффект смачивания ПЭТФ-волокна в зависимости от состава смешанного растворителя вода–диметилформамид.

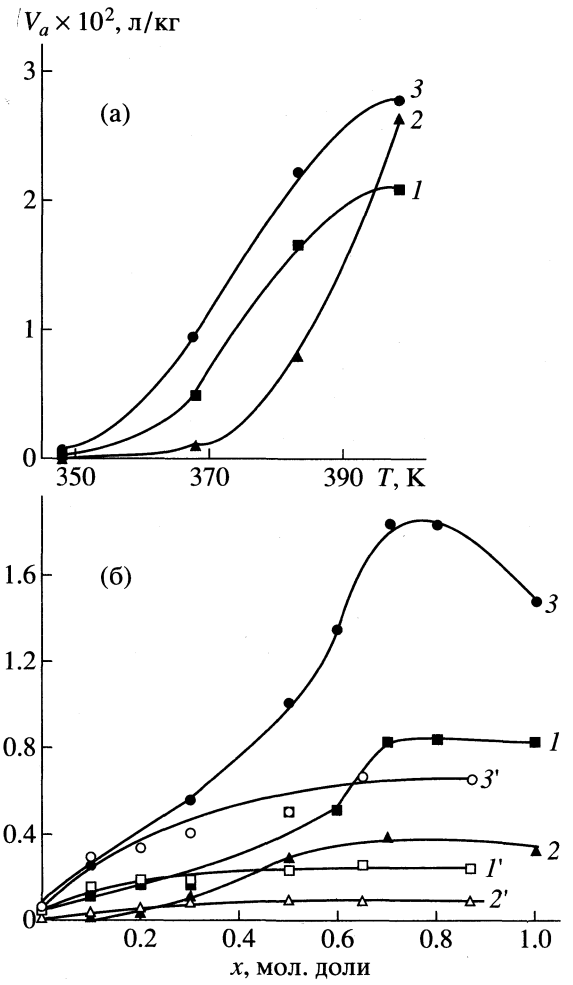


Рис. 4. Изменение адсорбционного объема ПЭТФ-волокна при сорбции красителей ДРЖ (*1*), ДА-2Ж (*2*), ДПЖ-2К (*3*) из водных растворов от температуры (а); при сорбции из водно-диметилформамидных (*1–3*) и водно-этанольных (*1'–3'*) растворителей от концентрации (x) органического компонента (б) при 348.15 K.

при данных условиях (c_s, моль/л) или $c_в^V/c_s \gg 1$. Для исследованных нами красителей это соотношение в воде составляет 3.2×10^5 (ДРЖ), 1.6×10^4 (ДПЖ-2К), 1.5×10^6 (ДА-2Ж), что подтверждает однокомпонентное заполнение внутреннего объема волокна. При переходе от воды к водно-органическим растворителям отношение $c_в^V/c_s$ уменьшается, но остается много больше 1.

В этом случае для нахождения внутреннего объема волокна, доступного для красителя, можно использовать следующее уравнение [11]:

$$V_a = c_\infty V_м. \qquad (3)$$

Необходимое для расчетов значение молярного объема красителей может быть вычислено из их плотности в жидком состоянии [12]. Так как данные красители возгоняются при нагревании, то мы использовали плотность красителя в твердом состоянии. Мольный объем находили и как произведение площади поверхности проекции адсорбированной молекулы на ее размер в направлении, нормальном к плотности проекции, т.е. на так называемую толщину молекулы. На рис. 4 показано изменение предельного сорбционного объема трех дисперсных красителей в воде при различных температурах и в водно-органических (вода–ДМФА, вода–EtOH) растворах с увеличением мольной доли органического растворителя при 348 K. Полученные нами данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе значениями доступного внутреннего объема полиэфирного волокна. Определенный различными методами он составляет 0.02–0.06 л/кг [13, 14]. Из рис. 4 видно, что красители заполняют различный объем субстрата. Но во всех случаях, внутренний объем волокна, доступный для молекул красителя, увеличивается с повышением температуры и концентрации органического сорастворителя. Влияние водно-этанольного растворителя на внутренний объем волокна незначительно. Добавка ДМФА приводит к существенному увеличению объема, доступного для красителя. Однако после $x = 0.7$ внутренний объем волокна остается постоянным для всех исследованных красителей, что связано, вероятно, с характером воздействия смешанного растворителя на волокно.

Количественно охарактеризовать влияние смешанного растворителя на полиэфирное волокно можно с помощью теплового эффекта смачивания – $\Delta_{см}H$. Приведенная на рис. 3 зависимость $\Delta_{см}H$ от концентрации ДМФА качественно имеет тот же характер, что и изменение предельного объема волокна в водно-диметилформамидных растворах. До $x = 0.5$ растет тепловой эффект взаимодействия смешанного органического растворителя с ПЭТФ-волокном, в этом же интервале происходит увеличение адсорбционного объема для всех исследованных красителей. После $x = 0.7$ тепловой эффект смачивания уменьшается, а предельный адсорбционный объем либо остается постоянным, либо также уменьшается в случае красителя ДПЖ. Можно предположить, что характер изменения адсорбционного объема определяется влиянием растворителя, а на абсолютную величину значения V_a оказывает влияние и природа красителя (вероятнее всего, размер и структура молекулы красителя). Так, красителю ДА-2Ж, обладающему наибольшими размерами молекулы и наиболее разветвленной структурой, доступен меньший внутренний объем волокна.

Таким образом, полученные данные показывают применимость уравнения изотермы ТОЗМ в исследованной области концентраций вплоть до предельных к описанию адсорбции из растворов еще одного класса органических соединений на

полимерных адсорбентах. По-видимому, область применения основных постулатов ТОЗМ шире, чем рассматривается в классическом варианте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Прусова С.М., Калинников Ю.А., Мельников Б.Н.* // Изв. вузов. Химия. и хим. технология. 1990. Т. 33. № 1. С. 55.
2. *Хефтман Э.* Хроматография / Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 335 с.
3. *Виккерстафф Т.* Физическая химия крашения. / Пер. с англ. М.: Гос. научно-техн. изд-во Министерства легкой пром-сти СССР, 1956. С. 379.
4. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. С. 385.
5. *Прусов А.Н., Захаров А.Г., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1523.
6. *Кричевский Г.Е.* Диффузия и сорбция в процессах крашения и печатания. М.: Легкая индустрия, 1981. С. 130.
7. *Клюев Л.Е., Гребенников С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2053.
8. *Гребенников С.Ф., Гребенников О.В., Серпинский В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 2. С. 453.
9. *Астахов В.А., Дубинин М.М., Мошарова Л.П., Романков П.Г.* // Теорет. основы хим. технологии. 1972. № 6. С. 741.
10. *Стадник А.М.* // Адсорбция в микропорах. М.: Наука, 1983. С. 105–106.
11. Адсорбция органических веществ из воды / Сост. А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. Л.: Химия, 1990. 256 с.
12. *Левченко Т.М., Кириченко В.А., Когановский А.М.* // Укр. хим. журн. 1976. № 8. С. 875.
13. *Хилл Р.* Волокна из синтетических полимеров / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 342.
14. *Patterson D., Sheldon R.P.* // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. № 7. P. 1254.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1292–1297

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ БЕЛКОВ И КРАСИТЕЛЕЙ НА КРЕМНЕЗЕМЕ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ФУЛЛЕРЕНОМ C_{60}

© 2000 г. В. Я. Давыдов, Т. Д. Хохлова

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

Поступила в редакцию 03.04.99 г.

Проведено сравнение изотерм адсорбции из воды двух красителей (родаминов С и 6Ж) и шести белков (основных, нейтральных и кислых) на силикагелях с привитым фуллереном, аминопропильными группами и на исходном кремнеземе (Фуллерен C_{60} иммобилизовали на макропористом силикагеле LiChrospher SI-500, модифицированном γ-аминопропилтриэтоксисиланом. Концентрация аминогрупп на поверхности аминокремнезема составляла 1.9, а иммобилизованного фуллерена 0.54 мкмоль/м^2), а также на графитированной термической саже. Установлено, что предельная адсорбция обоих красителей на кремнеземе с C_{60} примерно соответствует эквимолярному отношению фуллерен–краситель.

С разработкой метода получения фуллеренов в макроскопических количествах [1] началось интенсивное изучение физических, физико-химических, химических, биохимических и других их свойств. Наиболее доступным из фуллеренов в настоящее время является фуллерен C_{60}, поэтому большинство работ посвящено изучению свойств именно этого углеродного кластера. Наличие 30 двойных связей в молекуле фуллерена во многом определяет его химические свойства и возможность получения производных фуллерена.

Наиболее просто и легко идет присоединение к фуллерену C_{60} первичных аминов [2–4], что и было использовано для иммобилизации фуллерена на поверхности кремнезема [5–8]. Сначала проводилось модифицирование гидроксилированного кремнезема γ-аминопропилтриэтоксисиланом, а затем к привитым γ-аминопропильным группам на поверхности проводилось присоединение молекул фуллерена C_{60}. В работах [9–11] использовался другой метод иммобилизации фуллерена. Сначала синтезировалось хлорсилильное производное фуллерена, а затем его реакцией с силанольными группами силикагеля получался кремнеземный адсорбент с привитым фуллереном.

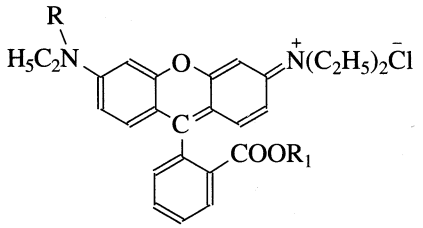
Прививка к поверхности кремнезема молекул фуллерена создает углеродный слой, на котором должны хорошо адсорбироваться различные соединения из водных и неполярных растворов в основном за счет дисперсионного взаимодействия молекул. Однако адсорбционный потенциал фуллерена меньше, чем углеродных адсорбентов, например, графитированной сажи [6]. Поэтому можно ожидать более слабой адсорбции соединений на таких адсорбентах. Полученный адсорбент может быть использован как в нормально-, так и обращенно-фазовой жидкостной хроматографии [7].

В связи с тем, что в настоящее время ведется интенсивный синтез и поиск биологически активных производных фуллерена [12], чрезвычайно интересно изучить адсорбцию белков из водных растворов на адсорбентах с привитыми молекулами фуллерена, моделирующую взаимодействие фуллерена с белками в биологических системах [7, 8].

Так как прививка фуллерена к поверхности кремнезема проводится через стадию модифицирования кремнезема γ-аминопропилтриэтоксисиланом, а после прививки молекул фуллерена часть аминопропильных групп остается на поверхности адсорбента [6], то также необходимо измерить адсорбцию белков на исходном и аминированном кремнеземах для определения возможного вклада в адсорбцию непокрытых фуллереном участков поверхности. Кроме того, представляет интерес сравнение адсорбции на иммобилизованном фуллерене и на другом углеродном адсорбенте – графитированной термической саже (ГТС).

В настоящей работе изучена адсорбция глобулярных основных, кислых и нейтральных белков, а также красителей на кремнеземе с иммобилизованным C_{60} и для сравнения на исходном макропористом кремнеземе LiChrospher SI-500, полученном из него аминокремнеземе и ГТС. Для выявления влияния химии поверхности на адсорбцию и определения адсорбционных свойств кремнезема с иммобилизованным фуллереном проведено на тех же четырех адсорбентах сравнение адсорбции из воды красителей (основного и кислотно-основного) – дифильных молекул, относительно не-

большого размера, имеющих гидрофобные и ионогенные группы:



где R = C_2H_5 и H, R_1 = H и C_2H_5 соответственно для родаминов С и 6Ж.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были использованы адсорбенты: LiChrospher SI-500, с размером частиц 10 мкм (Merck); графитированная термическая сажа (Sterling); фуллерен C_{60}, чистота которого более 99%, свежеперегнанный γ-аминопропилтриэтоксисилан (γ-АПТЭС), перекристаллизованные из этанола родамины С и 6Ж (Реахим), цитохром *c*, лизоцим, овальбумин, сывороточный альбумин человека, гемоглобин и γ-глобулин (Sigma).

Кремнезем промывали концентрированной соляной кислотой до отсутствия желтой окраски, потом водой до отсутствия ионов хлора и высушивали при 160°С. Для модифицирования кремнезем кипятили в толуольном растворе γ-АПТЭС, промывали и высушивали при 120°С. Для иммобилизации фуллерена аминокремнезем нагревали в растворе фуллерена C_{60} в *о*-оксилоле при 120°С.

Удельные поверхности адсорбентов LiChrospher и ГТС, определенные по низкотемпературной адсорбции азота, составляли 50 и 7.7 $м^2/г$ соответственно. Поверхностная концентрация аминогрупп, определенная обратным титрованием соляной кислотой, составляла 1.9 мкмоль/$м^2$. Концентрация иммобилизованного фуллерена, определенная по изменению оптической плотности C_{60} в растворе при 390 нм до и после иммобилизации составляла 0.54 мкмоль/$м^2$.

Адсорбцию красителей проводили из водных растворов (pH ~ 6), а белков из физиологического раствора (0.01 М фосфатного буфера, 0.15 М хлористого натрия, pH 7.4). Для этого навески адсорбентов 5–25 мг встряхивали при комнатной температуре до установления равновесия от 3 ч до 2 сут для красителей, 1–3 сут для белков. Концентрацию родаминов С и 6Ж определяли по оптической плотности растворов при 550 и 520 нм соответственно, а концентрацию белков при 280 и 296 нм. Перед определением оптической плотности растворы центрифугировали при 4000 об/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показана схема расположения аминопропильных групп и молекул иммобилизованного фуллерена на поверхности широкопористого кремнезема при средней концентрации аминогрупп 1.9, а фуллерена 0.54 мкмоль/$м^2$. Предполагая, что аминопропильные группы располагаются равномерно по поверхности и ван-дер-ваальсов диаметр молекулы фуллерена составляет 10.02 Å [13], получаем, что только 26% аминогрупп могут прореагировать с молекулами фуллерена. Экспериментально определенная концентрация иммобилизованного фуллерена составляет 0.54 мкмоль/$м^2$, что соответствует ~28% от общего числа аминопропильных групп.

Прививка к поверхности фуллереновых кластеров с диаметром 10.02 Å должна привести к увеличению удельной поверхности адсорбента [6–8]. Действительно, после прививки молекул фуллерена удельная поверхность, определенная по низкотемпературной адсорбции азота увеличилась от 50 до 64 $м^2/г$. Теоретически удельная поверхность должна была бы возрасти на 52 $м^2/г$, а не на 14 $м^2/г$. Такое различие связано с тем, что для определения удельной поверхности использовали сравнительно крупную молекулу азота с ван-дер-ваальсовым размером ~4 Å, лишь в 2.5 раза меньшим размера молекул фуллерена. Это приводит к тому, что удельная поверхность фуллерена, определенная по адсорбции азота, меньше истинной геометрической поверхности шаровидных частиц фуллерена.

Изотермы адсорбции красителей и белков представлены на рис. 2–5.

Из изотерм адсорбции по уравнению Лэнгмюра рассчитаны константы Генри и величины адсорбции, соответствующие плотному монослою и

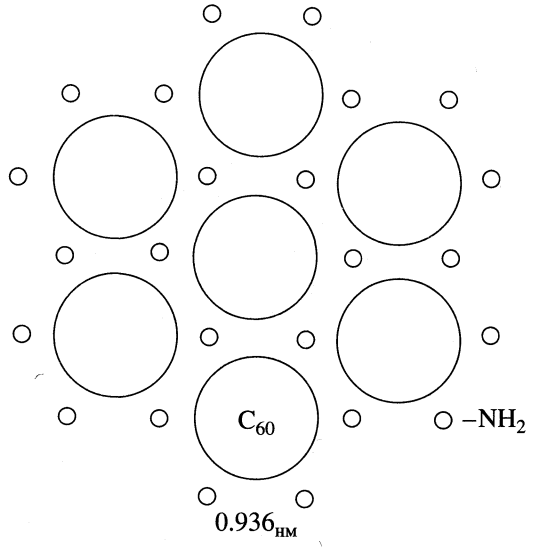


Рис. 1. Схема расположения привитых молекул фуллерена на поверхности кремнезема.

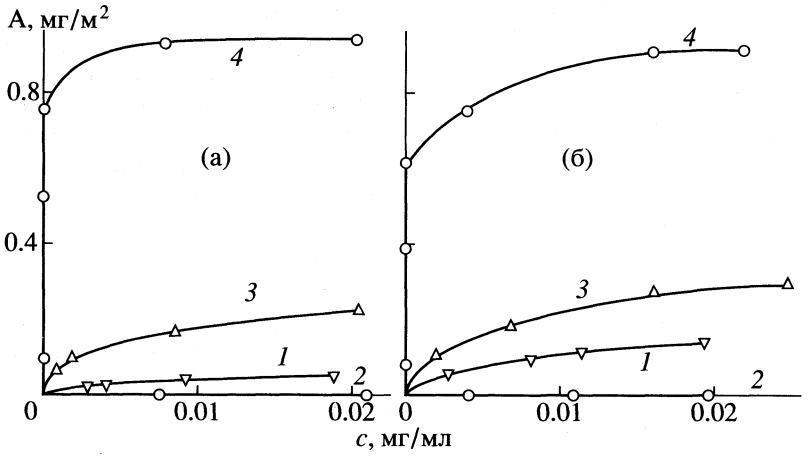


Рис. 2. Изотермы адсорбции родаминов С (а) и 6Ж (б) из водных растворов на исходном силикагеле LiChrospher SI-500 (*1*), LiChrospher SI-500 NH_2 (*2*), LiChrospher SI-500 с иммобилизованным фуллереном (*3*) и на графитированной термической саже (*4*).

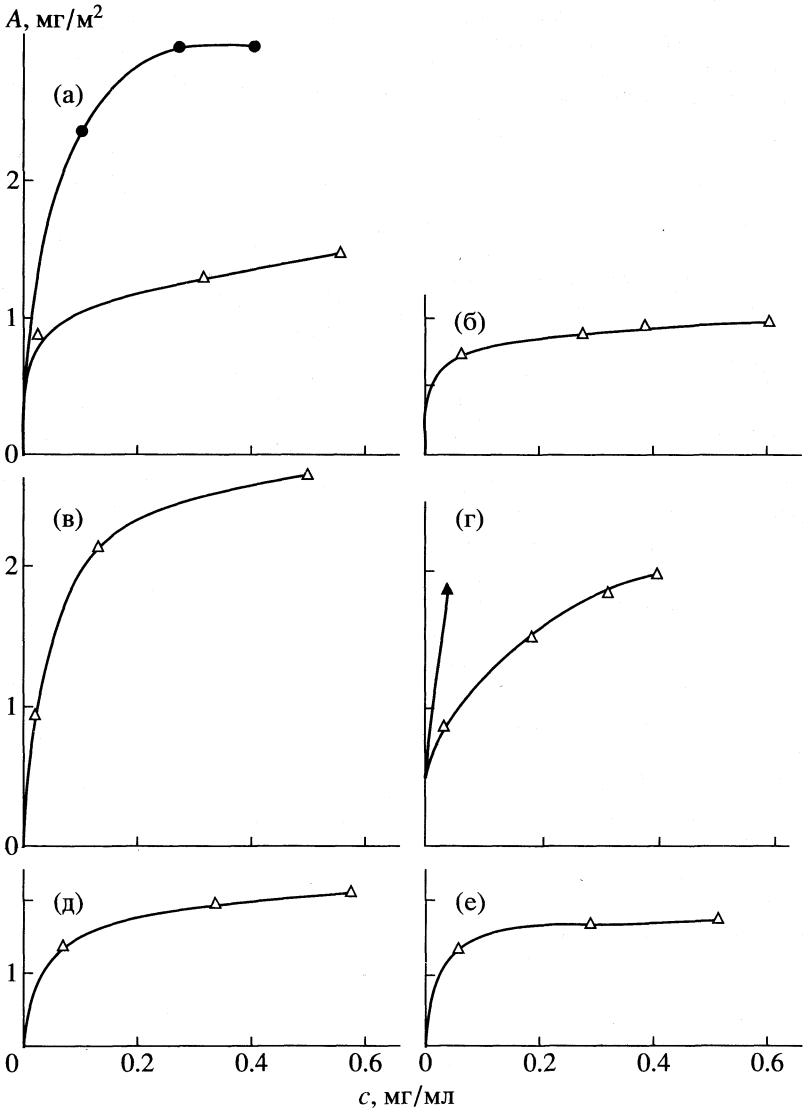


Рис. 3. Изотермы адсорбции из водных растворов на силикагеле LiChrospher SI-500 с иммобилизованным фуллереном основных белков: а – лизоцима, б – цитохрома *c*; нейтральных белков: в – γ-глобулина, г – гемоглобина и кислых белков: д – сывороточного альбумина человека, е – овальбумина. Темные точки – изотерма адсорбции лизоцима на графитированной термической саже.

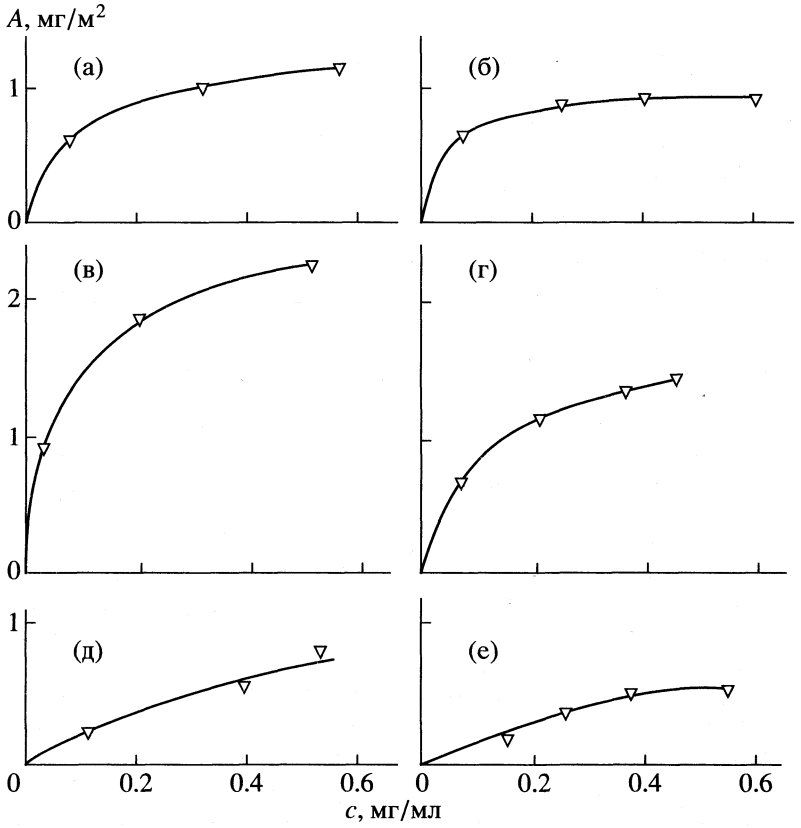


Рис. 4. Изотермы адсорбции белков на исходном силикагеле LiChrospher SI-500 из водных растворов; обозначения см. рис. 3.

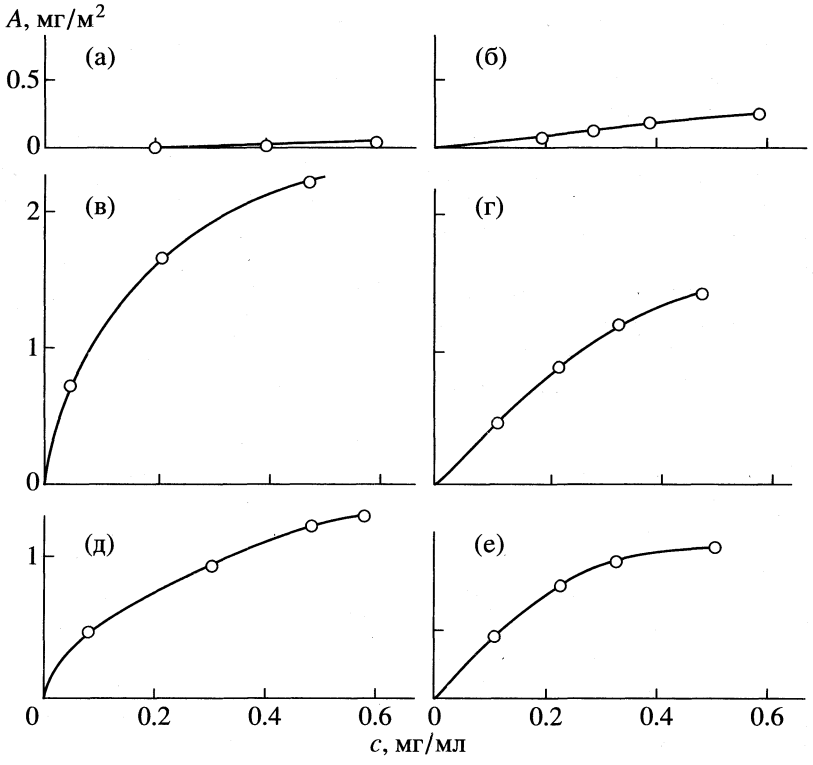


Рис. 5. Изотермы адсорбции белков на силикагеле LiChrospher SI-500 NH_2 из водных растворов; обозначения см. рис. 3.

Характеристики адсорбатов и адсорбентов

Адсорбаты	M	pI	R_h	Силикагель C_{60}			Силикагель NH_2			Силикагель			ГТС		
				K	$a_м$	ω_m	K	$a_м$	ω_m	K	$a_м$	ω_m	K	$a_м$	ω_m
Родамин 6Ж	451			15	0.57	2.9		0		1.5	0.46	3.6	300	2.0	0.85
Родамин С	479			20	0.48	3.1		0		0.38	0.09	19	600	2.0	0.83
Лизоцим	15000	11		12	0.13	13	0.02	0.01	160	1.75	0.09	19	7	0.2	8.3
Цитохром *c*	13600	10	1.7	4.3	0.08	21	0.07	0.05	33	3.25	0.07	23			
γ-Глобулин	150000	7	5.5	9.6	0.02	86	1.7	0.02	109	6.2	0.02	104			
Гемоглобин	63000	7	3.1	9.3	0.04	41	0.65	0.04	48	2.0	0.03	59			
Альбумин	67000	5	3.6	3.5	0.02	99	0.36	0.03	59	0.25	0.02	100			
Овальбумин	43000	5	2.8	7.3	0.02	83	0.65	0.05	36	0.25	0.03	55			

Обозначения: M – молекулярная масса; pI – изоэлектрическая точка; R_h – гидродинамический радиус [14], нм; K – константа Генри, мкм; $a_м$ – предельная адсорбция, мкмоль/м^2; ω_m – площадка молекулы в плотном монослое, нм^2.

отнесенные к единице поверхности адсорбентов (измеренной по адсорбции азота), а также площадки молекул в плотном монослое, которые приведены в таблице. Там же приведены некоторые характеристики адсорбатов: M – молекулярные массы, pI – изоэлектрические точки белков, R_h – гидродинамические радиусы белков [14].

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции двух красителей – родаминов С и 6Ж – на исходном кремнеземе, аминокремнеземе, кремнеземе с привитыми молекулами фуллерена C_{60} и на ГТС. Видно, что на аминокремнеземе красители практически не адсорбируются. На исходном гидроксилированном кремнеземе заметна адсорбция лишь родамина 6Ж. Оба красителя хорошо адсорбируются на кремнеземе с привитым фуллереном, однако, величины адсорбции красителей существенно меньше, чем на ГТС. Так как на аминокремнеземах красители практически не адсорбируются из водных растворов, то их изотермы адсорбции на кремнеземе с привитым фуллереном являются изотермами адсорбции красителей на слое привитых молекул фуллерена. Поэтому можно сравнивать адсорбцию красителей на ГТС и на молекулах фуллерена. Видно, что действительно адсорбционный потенциал фуллерена меньше, чем ГТС.

Как видно из рис. 2 и таблицы, для красителей наблюдаются значительные изменения в адсорбции при изменении химии поверхности адсорбентов. На аминокремнеземе красители не адсорбируются, очевидно, вследствие электростатического отталкивания одноименно положительно заряженных аминогрупп поверхности и молекул красителей в водном растворе. Наибольшая адсорбция, примерно одинаковая для обоих красителей, из водных растворов на ГТС обусловлена сильными дисперсионными взаимодействиями гидрофобных частей молекул красителей, а также сильной водородной связью молекул воды друг с другом, приводящей к выталкиванию молекул на гидрофобную поверхность углеродного адсорбента. Для родаминов С и 6Ж на ГТС наблюдаются самые большие константы Генри (K = 600 и 300 мкм) и самые малые размеры площадок ω_m в адсорбционном слое (0.85 и 0.83 нм^2 соответственно).

Адсорбция на кремнеземе с иммобилизованным C_{60} для обоих красителей также примерно одинакова, но существенно меньше, чем на ГТС. Величины $a_м$ = 0.57 и 0.48 мкмоль/м^2 близки к концентрации иммобилизованного фуллерена (0.54 мкмоль/м^2). Следовательно, на одной молекуле фуллерена максимально адсорбируется одна молекула красителя. Тот факт, что константы Генри родаминов на силикагеле с иммобилизованным C_{60} (20 и 15 мкм) в 20–30 раз меньше, чем на ГТС, объясняется не только относительно меньшей, чем на ГТС, концентрацией адсорбционных центров и шарообразной пустотелой формой фуллерена, но и бóльшим содержанием на поверхности аминогрупп, несущих положительные заряды, одноименные с зарядами основных групп родаминов.

Адсорбция обоих красителей на исходном кремнеземе заметно меньше, чем на кремнеземе с иммобилизованным фуллереном, при этом адсорбция основного красителя (родамина 6Ж) значительно больше (константы Генри в 4 раза, а величины $a_м$ в 5 раз больше), чем кислотно-основного (родамина С). Адсорбция за счет дисперсионных взаимодействий, обусловленных присутствием на поверхности силоксановых групп, довольно слабая, так как поверхность кремнезема гидроксилирована и гидратирована. Адсорбция за счет ионного обмена также невелика, так как при pH ~ 6 отрицательных зарядов на поверхности кремнезема мало [15].

Главное различие в структуре исследуемых красителей, приводящее к различной адсорбции,

заключается в том, что в молекуле родамина С есть свободная карбоксильная группа, а в красителе родамина 6Ж карбоксильная группа этерифицирована. Вероятно, то, что адсорбция на кремнеземе из водных растворов родамина 6Ж больше, чем родамина С, определяется этой этерифицированной группой, которая в большей степени выталкивается из водного раствора на поверхность адсорбента.

На рис. 3 показаны изотермы адсорбции основных белков (лизоцима и цитохрома *c*), нейтральных (γ-глобулина и гемоглобина) и кислых (сывороточного альбумина и овальбумина) на широкопористом силикагеле с привитым фуллереном, а также для сравнения – изотерма адсорбции лизоцима на графитированной саже. Видно, что адсорбция всех белков, независимо от положения их изоэлектрической точки, на силикагеле с привитым фуллереном примерно одинакова, и различие связано главным образом с тем, что у них разная молекулярная масса (см. таблицу). Адсорбция белков из водных растворов на фуллереновом модифицирующем слое существенно меньше, чем на ГТС (рис. 3а, темные точки), так же как и красителей. Это связано с меньшим адсорбционным потенциалом фуллеренового слоя по сравнению с поверхностью ГТС и с большей гидрофильностью молекул фуллерена.

Поскольку, как уже отмечалось, при иммобилизации фуллерена на поверхности кремнезема, возможно, остаются не модифицированные фуллереном участки поверхности, то были определены изотермы адсорбции тех же глобулярных белков на исходном гидроксилированном и аминированном силикагелях (рис. 4, 5). Все белки на исходном гидроксилированном кремнеземе довольно хорошо адсорбируются из водных растворов, хотя кислые белки адсорбируются хуже, чем основные и нейтральные на поверхности со слабыми кислыми силанольными группами (рис. 4). При адсорбции белков на аминированном силикагеле основные белки практически не адсорбируются вследствие отталкивания от одноименно заряженной поверхности, а нейтральные и кислые белки адсорбируются примерно одинаково.

Таким образом, адсорбция белков на поверхности силикагеля, свободной от привитых молекул фуллерена, могла бы вносить существенный вклад в адсорбцию на кремнеземе с привитым фуллереном. Однако, так как размеры глобулярных белков в ~3–11 раз больше размеров привитых молекул фуллерена, а зазоры между молекулами фуллерена позволяют проникать к поверхности лишь малым молекулам, таким как молекулы азота, воды (рис. 1), то адсорбцию всех белков на поверхности силикагеля с привитым фуллереном можно отнести к адсорбции на фуллереновом слое.

Таким образом, кремнезем с иммобилизованным фуллереном обладает свойствами углеродных адсорбентов, но с значительно меньшим адсорбционным потенциалом. Это хорошо видно из данных по адсорбции белков и красителей из водных растворов. Адсорбция белков на силикагеле с привитым фуллереном мало чувствительна к изоэлектрической точке белков.

Работа выполнена при частичной поддержке по Программе "Фуллерены и атомные кластеры" (код проекта № 98064) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-15-97469) "Поддержка ведущих научных школ".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
2. *Wudl F., Hirch A., Khemani K.C. et al.* // Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters / Ed. by G.S. Hammond, V.J. Kuck, D.C. Washington. Amer. Chem. Soc. 1992. P. 161 (ACS Symposium Series, 481).
3. *Mehrotra R., Gianelis E.P., Zio R.F., Rogalskyj O.P.* // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 236.
4. *Taylor R., Walton D.R.M.* // Nature. (L.). 1993. V. 363. P. 685.
5. *Davydov V.Ya., Filatova G.N.* // Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials / Ed. by K.M. Kadish, R.S. Ruoff. V. 2. Electrochem. Soc. Inc., Pennington, N.Y., 1995. P. 1603.
6. *Davydov V.Ya.* // Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents / Ed. by A. Dabrowski, V.A. Tertyhk. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 899.
7. *Davydov V.Ya., Feltl L., Filatova G.N. et al.* // Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials / Ed. by K.M. Kadish, R.S. Ruoff. V. 4. Electrochem. Soc., Inc., Pennington, N.Y., 1997. P. 567.
8. *Davydov V.Ya., Filatova G.N., Khokhlova T.D.* // Mol. Mat. 1998. V. 10. P. 125.
9. *Nagashima H., Terasaki H., Saito Y. et al.* // J. Org. Chem. 1995. V. 60. P. 4966.
10. *Saito Y., Ohta H., Terasaki H. et al.* // J. High Resol. Chromatography. 1995. V. 18. P. 569.
11. *Saito Y., Ohta H., Terasaki H. et al.* // Ibid. 1996. V. 19. P. 475.
12. *Wilson S.R.* // Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials / Ed. by K.M. Kadish, R.S. Ruoff. V. 5. Electrochem. Soc. Inc., Pennington, N.Y., 1997. P. 322.
13. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.* Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Acad. Press, 1995. P. 172.
14. *Ackers G.K.* // Biochem. 1964. V. 3. P. 367.
15. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М: Мир, 1982. Т. 1. 416 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1298–1302

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 621.359.7:532.135:541.64:539(2+3):577.152.321

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЕЙ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© 2000 г. Ю. А. Щипунов*, И. В. Постнова**, В. П. Гребень*

*Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток
**Дальневосточный государственный университет, Владивосток

Поступила в редакцию 01.04.99 г.

Описан новый метод получения альгинатных гелей, заключающийся в переносе катионов кальция из внешних камер через катионитовые мембраны в камеру с альгинатом натрия при пропускании электрического тока. Установлено, что ток, пропускаемый через систему, оказывает значительное воздействие на процессы гелеобразования. Полученные гели альгината кальция охарактеризованы с помощью динамической реологии. Показано, что их структура при варьировании условий проведения электродиализа меняется от слабосшитой до среднесшитой. Отмечен ряд отличий между гелями, полученными методами электродиализа и диализа. К числу достоинств нового метода отнесены получение оптически прозрачных структур и отсутствие у них синерезиса, свойственного диализным гелям.

Ионотропные гели альгинатов получаются при добавлении в растворы альгината натрия многозарядных катионов (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+} и др.) [1–3], которые выступают в качестве сшивающих агентов, взаимодействуя с карбоксильными группами гулуронатных блоков молекул полисахарида [4]. Чаще других используются соли кальция. Для формирования гелей предложены два основных метода [2, 3, 5]. В одном из них соль кальция добавляется непосредственно в раствор альгината натрия. Поскольку реакции обмена Na^+ на Ca^{2+} протекают с высокой скоростью, гели получаются неоднородные. Поэтому используются малорастворимые соли кальция, что удлиняет в значительной степени процесс, но полностью гетерогенности не исключает [2, 3]. По другому методу альгинатный гель получается с помощью диализа [5, 6]. Катионы кальция поступают в раствор альгината с небольшой скоростью из внешних камер за счет диффузии через диализные мембраны. Метод отличается значительной продолжительностью, полностью не исключает гетерогенности, а кроме того, для формируемых гелей присуще явление синерезиса [5, 6].

В настоящей работе для получения гелей альгината кальция предложено использовать электродиализ. Его отличительной особенностью является возможность регулирования ионных потоков с помощью внешнего электрического поля. Предполагается, что это должно позволить управлять процессами гелеобразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Альгинат натрия, выделенный из ламинарии японской (Laminaria japonica), предоставлен А.В. Подкорытовой (ТИНРО, Владивосток). Молекулярная масса полисахарида – 35 кДа. В исходном образце альгината натрия находилось 8.5% натрия, 0.01% кальция и 0.07% магния. Хлорид натрия имел квалификацию "ч.д.а." хлорид кальция – "ч.". Растворы готовили на дистиллированной воде, полученной в дистилляторе Д-4. Анализ на содержание Na, Ca, Mg проводили методом атомной абсорбционной спектроскопии с помощью "Spectrophotometer AA-780" (NIPPON Jarrell Ash).

Электродиализ проводили в установке, схематически изображенной на рис. 1, на котором показаны расположение мембран и электродов, заполнение камер растворами и ионные потоки при наложении электрического поля. Электродиализатор состоял из семи камер. Объем каждой из них был равен 6.7 мл. Электроды изготовлены из платины. Электродиализатор, как видно на рис. 1, симметричен относительно камеры *4*, заполненной альгинатом натрия. Это позволяло проводить электродиализ в реверсивном режиме.

В качестве ионообменных мембран использовали гетерогенные анионитовые мембраны МА-41К в Cl-форме, а также гетерогенные катионитовые МК-40К в Na^+- и Ca^{2+}-формах. Их подробные характеристики приведены в [7]. Катионитовые и анионитовые мембраны переводили в нужную ионную форму вымачиванием либо в 4М растворе хлорида кальция, либо в 2М растворе хлорида натрия в течение 2 сут, периодически перемешивая и заменяя растворы на свежие. Рабочая площадь мембран, помещенных в электродиализатор, составляла 4.5 $см^2$.

Диализ проводили на той же установке (рис. 1), заменив обе катионитовые мембраны K_2 на диализные. При этом заполнение камер 3–5 раство-

рами оставалось прежним, а растворы NaCl в камерах *1*, *2*, *1'*, *2'* заменили дистиллированной водой. Диализные мембраны УАМ-150 представляли собой ацетатцеллюлозные пленки с порами диаметром 150 Å и толщиной 62 мкм.

Гель, полученный после проведения электродиализа или диализа, доставали из камеры *4* и помещали в дистиллированную воду, в которой он находился несколько суток до установления равновесия. Для определения концентрации ионов кальция в полученных образцах делали послойные срезы перпендикулярно направлению тока или диффузии. Срезы геля растворяли в 0.1 М этилендиаминтетрауксусной кислоте, содержащей $4 \times \times 10^{-5}$ М кальцеина и 0.0024 М нитрата калия.

Реологические измерения проводили с помощью реометра "Rotovisco RT20" (Haake) в режиме малоамплитудных осцилляций при контролируемом сдвиговом усилии. Частоту варьировали от 0.001 до 10 Гц. Измерительный модуль имел геометрию конус-пластина. Параметры конуса: угол 2°, диаметр 35 мм. Температуру (25°C) во время измерений поддерживали термостатом с точностью ±0.05 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первые же эксперименты показали, что электродиализ может успешно применяться для получения гелей альгината кальция. На рис. 2 дана фотография одного из образцов, приготовленного в электродиализной ячейке (рис. 1) при пропускании электрического тока плотностью 45 А/м^2 в течение 6 ч. Видно, что гель прозрачен. Такие образцы получаются при небольшом содержании кальция. Некоторые из них по прозрачности не отличались от исходного раствора. С ростом количества кальция в гелевой матрице (что достигалось за счет удлинения процесса) вначале появлялась опалесценция, затем она усиливалась. При больших концентрациях Ca^{2+} формировались молочно-белые, непрозрачные гели. Такие гели обычно получались методом диализа. Оптически прозрачные образцы в наших условиях и с используемым образцом альгината натрия не удалось приготовить даже при сокращении времени диализа до 1–2 ч. Как показано в [8], оптические свойства диализных гелей зависят от содержания гулуронатных блоков в полисахариде. Когда оно уменьшается, возрастает мутность гелевых структур. Поэтому формирование прозрачных альгинатных гелей с тем же самым образцом полисахарида и регулирование их прозрачности за счет времени пропускания тока свидетельствуют о бóльших возможностях электродиализа по сравнению с методом диализа.

Отличительной чертой нового метода является регулирование переноса катионов Ca^{2+} как в

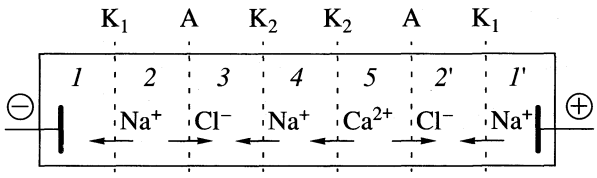


Рис. 1. Схема электродиализной установки для получения ионотропных гелей: **A** – анионитовая мембрана МА-41К в Cl-форме; $\mathbf{K_1}$ – сульфокатионитовая мембрана МК-40К в Na^+-форме; $\mathbf{K_2}$ – сульфокатионитовая мембрана МК-40К в Ca^{2+}-форме; *1*, *1'* – электродные камеры с платиновыми электродами; *2*, *2'* – буферные камеры, *3*–*5* – рабочие камеры. Стрелками показаны ионные потоки, возникающие при пропускании электрического тока. Составы водных растворов в камерах: *1*, *1'*, *2* и *2'* – 0.5 М NaCl, в камерах *3* и *5* – 1.0 М $CaCl_2$, в камере *4* – 2%-ный альгинат натрия.

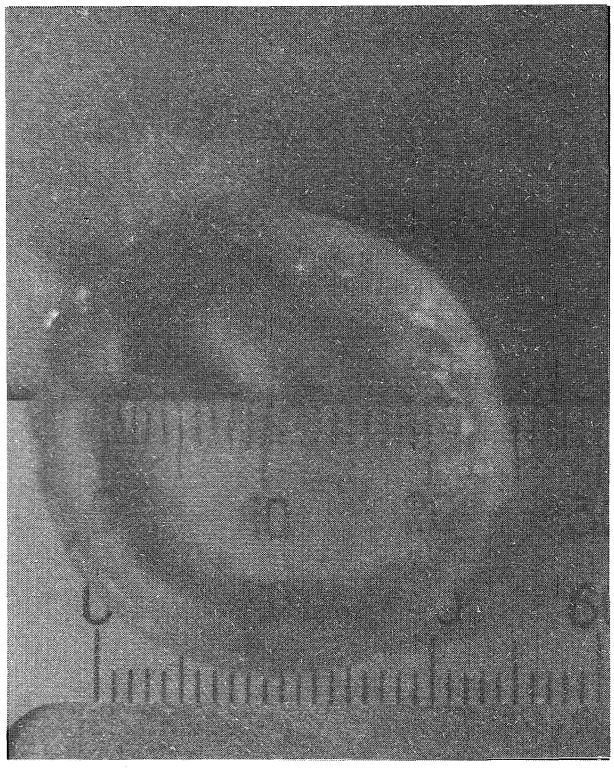


Рис. 2. Фотография альгинатного геля, полученного в электродиализной установке при пропускании электрического тока плотностью 45 А/м^2 в течение 6 ч. Диаметр образца, как видно по шкале расположенной ниже линейки, составляет ~30 мм, высота 8 мм.

камеру *4* (рис. 1), так и в формирующейся гелевой матрице с помощью тока, проходящего через ячейку. Кроме того, электрическое поле оказывает воздействие также и на молекулы альгината, которые вследствие диссоциации карбоксильных групп несут отрицательные заряды. Это проявилось в следующем. Когда пропускали ток только в одном направлении, то гель в камере *4* (рис. 1) формировался в узком примембранном слое у по-

Содержание кальция в альгинатных гелях, мкг/г

Метод	I, А/м^2	τ, ч	I	II
Электродиализ	10	24	0.023	0.075
Диализ	–	4	0.068	0.23

Примечание. Количество кальция в 1 г геля определяли после выдерживания в воде 2–3сут; I – ток, τ – время, срезы: I – центральная часть, II – примембранный слой.

верхности мембраны K_2, расположенной со стороны анода. Были получены чрезвычайно плотные пленки, толщина которых не превышала 1 мм. Процесс гелеобразования распространялся вглубь раствора, если направление тока периодически менялось на противоположное. В реверсивном режиме удалось получить гель, заполняющий весь объем электродиализной камеры *4*.

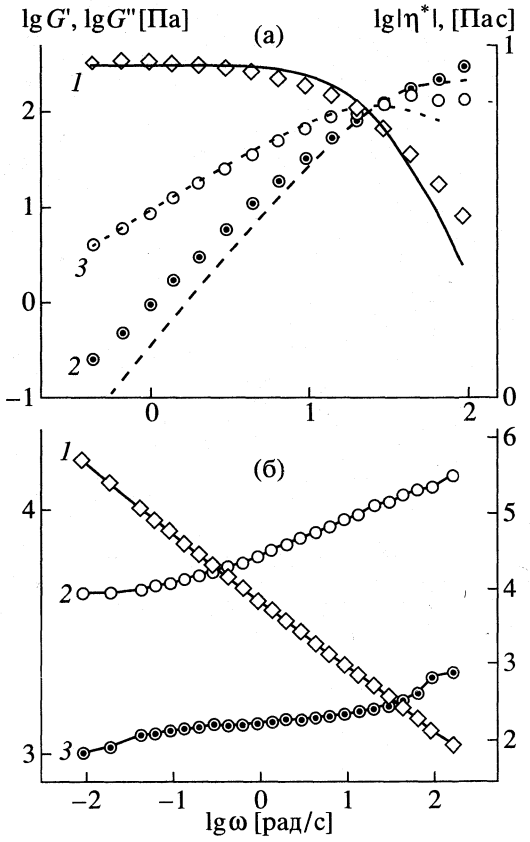


Рис. 3. Зависимости комплексной вязкости $|\eta^*|$ (*1*), модулей накопления G' (*2*) и потерь G'' (*3*) от частоты осцилляций для альгинатного геля, полученного методом электродиализа при пропускании электрического тока плотностью 10 А/м^2 в течение 24 ч; точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнениям (*1*)–(*3*) при $\tau = 0.038$ с и $G_0 = 228$ Па; а – срез из центральной части геля, максимально удаленной от ионообменных мембран; б – срез с поверхности геля, прилегающей к ионообменным мембранам.

Механические свойства альгинатных гелей, полученных электродиализом, зависели как от плотности пропускаемого тока, так и от продолжительности процесса, что в свою очередь определяло концентрацию сшивающего агента (кальция), перенесенного в камеру *4* (рис. 1). Наибольшие его количества находились вблизи ионообменных мембран. Концентрация Ca^{2+} постепенно снижалась к середине камеры *4*. Результаты приведены в табл. 1. В соответствии с градиентом концентрации кальция варьировались свойства геля. На рис. 3 показаны зависимости комплексной вязкости $|\eta^*|$ и модулей накопления G' и потерь G'' от частоты осцилляций для срезов геля толщиной до 0.2 мм, сделанных перпендикулярно направлению тока из центральной части (а) и поверхности (б) образца, прилегающей к ионообменной мембране. Видно, что реологические характеристики срезов из разных точек различаются не только величинами $|\eta^*|$, G' и G'', но и характером зависимостей.

Экспериментальные данные рис. 3а достаточно удовлетворительно описываются уравнениями:

$$G'(\omega) = G_0\omega^2\tau^2/(1+\omega^2\tau^2), \quad (1)$$

$$G''(\omega) = G_0\omega\tau/(1+\omega^2\tau^2), \quad (2)$$

$$|\eta^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2}/\omega, \quad (3)$$

где ω – круговая частота гармонических осцилляций, τ – максимальное время релаксации, G_0 – модуль плато. Расчет по уравнениям (1)–(3) дан на графике в виде пунктирных линий. Они характеризуют реологическое поведение системы, удовлетворяющее модели Максвелла [9, 10]. В низкочастотной области, в согласии с уравнениями (1)–(3), модуль накоплений возрастает пропорционально квадрату частоты, а модуль потерь изменяется линейно с ω. Комплексная вязкость мало зависит от частоты. С ростом ω кривые, относящиеся к обоим модулям, сближаются, а затем пересекаются. Частота, при которой это происходит, равна обратной величине максимального времени релаксации системы [9]. За точкой пересечения модуль накопления выходит на плато, а модуль накопления уменьшается. Наблюдаемые отклонения экспериментальных данных от теоретических кривых, по всей видимости, объясняются неоднородностью состава образца, что может быть обусловлено как негомогенностью альгината по молекулярной массе, так и варьированием степени сшивки геля в разных точках.

Характер частотных зависимостей реологических параметров на рис. 3а позволяет сделать вывод о структуре формируемого геля. Модели Максвелла, в согласии с существующими взглядами [9–11], удовлетворяют полуразбавленные или концентрированные растворы полимеров, моле-

кулы которых либо не сшиты, либо сшиты, но лишь частично. Поэтому они формируют трехмерную сетку, узлы которой составлены главным образом из зацеплений или пересечений молекул. Динамическое поведение системы определяется перемещениями молекул по механизму рептации, т.е. вдоль своего контура в воображаемой трубчатой полости, возникающей вследствие топологических ограничений соседних цепей [12, 13]. Такую сетку предложено называть физической, поскольку она возникает в результате физических взаимодействий между молекулами полимеров [10]. Ее узлы носят временный характер из-за перемещений молекул относительно друг друга. Хотя альгинатный гель сформирован за счет устойчивых поперечных сшивок молекул полисахарида катионами кальция, их число в рассматриваемом случае должно быть существенно меньше по сравнению с числом физических пересечений. Данный вывод следует из характера зависимостей реологических параметров на рис. 3а.

Таким образом, структуру геля, сформированного в центральной части камеры *4* электродиализной ячейки (рис. 1) при пропускании тока плотностью 10 А/м^2 в течение 24 ч, следует отнести к числу слабосшитых. Она состоит главным образом из флуктуирующей физической трехмерной сетки, образованной пересекающимися подвижными молекулами. Имеется также ограниченное количество сшивок, в которых молекулы полисахарида связаны друг с другом через катионы кальция, но они не определяют механические свойства системы.

Увеличение содержания кальция в альгинатном геле повышает степень сшивки сеточной структуры, что приводит к росту ее жесткости. Отражением этого является более быстрое возрастание модуля упругости G' по отношению к модулю потерь G''. Например, в срезах геля, прилегающих к поверхности ионообменных мембран, всегда находилось больше кальция, чем в дальних слоях (таблица), а величина $G' > G''$ во всем измеряемом частотном диапазоне (рис. 3б).

Повышение степени сшивки снижает количество свободных молекул альгината. Они перестают перемещаться относительно друг друга. Релаксация системы после ее деформации определяется перемещениями не целых молекул, а отдельных сегментов, закрепленных с одной или обеих сторон [9, 10, 13]. В альгинате кальция сшивка происходит по гулуронатным блокам. Свободными остаются мануронатные блоки [2–4]. Альгинатный гель с достаточно высоким содержанием кальция по характеру зависимостей G', G'' и $|\eta^*|$ от частоты (рис. 3б) схож со сшитыми эластомерами [9, 10].

Диализные гели, приготовленные для сопоставления с электродиализными, были изучены аналогичным образом. Содержание кальция в одном из образцов показано в таблице. Значения G', G'' и $|\eta^*|$, измеренные при разных частотах, даны на рис. 4. Видно, что модуль накопления превышает модуль потерь даже в среде из центральной части. Гели, реологическое поведение которых определялось бы физической сеткой из пересекающихся подвижных молекул альгината, получены не были. Во всех точках системы степень сшивки полисахарида катионами кальция была высокой. Поэтому определяющее значение в реологическом поведении имела жесткая сеточная структура из сшитых молекул. Если сравнить графики на рис. 3 и 4, то видно, что диализный гель по реологическим характеристикам сходен с электродиализным образцом, в котором находится значительное количество кальция (рис. 3б).

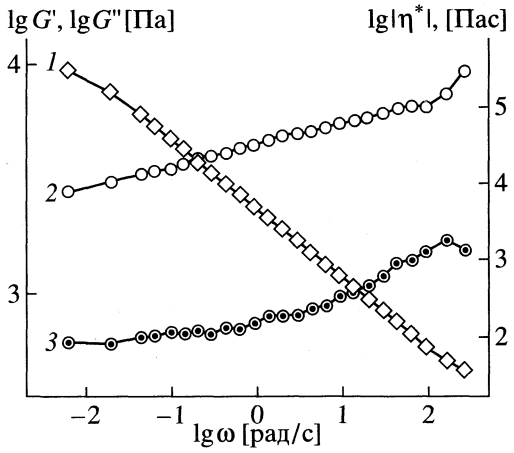


Рис. 4. Зависимости комплексной вязкости $|\eta^*|$ (*1*), модулей накопления G' (*2*) и потерь G'' (*3*) от частоты осцилляций для альгинатного геля, полученного методом диализа в течение 4 ч.

Необходимо, однако, отметить одно важно отличие между гелями, полученными разными методами, которое прямо не выявляется из реологических измерений. Оно заключается в явлении синерезиса. Гели, сформированные по методу диализа, получались несколько меньше по объему, чем была камера *4* в ячейке (рис. 1). Кроме того, они имели искривленные поверхности и уменьшались в размерах при хранении в воде. Наше наблюдение согласуется с результатами работ [5, 6]. Электродиализные гели повторяли форму камеры электродиализной ячейки, а в водном растворе набухали. Отсутствие синерезиса является еще одним важным преимуществом предложенного метода перед диализом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thiele H., Hallich K.* // Kolloid. Z. 1957. V. 151. P. 1.
2. *Bucke C.* // Methods Enzymol. 1987. V. 135. B. P. 175.

3. *Синицин А.П., Райнина Б.И., Лозинский В.И., Спасов С.Д.* Иммобилизованные клетки микроорганизмов. М.: Изд-во МГУ, 1994.
4. *Morris E.R., Rees D.A., Robinson G., Young G.A.* // J. Mol. Biol. 1980. V. 138. P. 363.
5. *Smidsrod O., Haug A., Lian B.* // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 71.
6. *Draget K.I., Simensen M.K., Onsoyen E., Smidsrod O.* // Hydrobiologia. 1993. V. 260/261. P. 563.
7. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог. М.: Изд-во НИИТЭХИМ, 1977.
8. *Smidsrod O., Haug A.* // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 79.
9. *Ferry J.D.* Viscoelastic properties of polymers. N.Y.: J. Wiley, 1980.
10. *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
11. *Graessley W.W.* // Farad. Symp. Chem. Soc. 1983. V. 18. P. 7.
12. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. под ред. И.М. Лифшица. М.: Мир, 1982.
13. *Дои М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров / Пер. с англ. под ред. С.И. Кучанова, В.В. Кислова. М.: Мир, 1998.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1303–1309

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.31

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ВРЕМЯ И ЕГО ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ В КВАЗИХИМИЧЕСКОМ ПРОСТРАНСТВЕ

© 2000 г. Ю. А. Ершов

Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова

Поступила в редакцию 13.04.99 г.

Жизнедеятельность биологических объектов представлена как перемещение вектора состояния этих объектов в многомерном пространстве множества субстратов и особей на разных стадиях развития. Модель жизнедеятельности описана в терминах квазихимических уравнений. Математическая модель движения – дифференциальные кинетические уравнения, отображающие соответствующие квазихимические уравнения. В качестве универсального референта времени приняты физические (астрономические) часы. Биологическое время представлено как отображение массы (численности) структурных элементов разных уровней на физическое время. Параметры биологического времени – коэффициенты кинетических уравнений движения. Реализация предложенного подхода – двухстадийная модель биологической популяции.

Методология построения теории времени естественных объектов, детально изложена в работах [1, 2]. Рассмотрим компоненты этой теории на примере клеточной популяции как наиболее детально изученного биообъекта достаточной степени сложности.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ КЛЕТОЧНОЙ ПОПУЛЯЦИИ (О-КОМПОНЕНТ ТЕОРИИ)

Первая проблема состоит в выборе составных частей (элементов, таксонов, униструктур) изучаемого объекта и определении их пространственных границ [3, 4]. Принципиальная трудность теории систем состоит в том, что строгий критерий деления объекта на элементы (части) отсутствует. В качестве такого критерия предложен принцип энергетической дифференцировки [5], основанный на известной схеме иерархической организации природы. Формально этот принцип можно записать в виде

$$E_{j+1} \ll E_j,$$

где E_j и E_{j+1} – прочность связи между элементами уровня j (субструктуры) и между элементами более высокого уровня $j + 1$ (надструктуры, см. схему). Для произвольной клеточной популяции порядок элементов с усложнением уровня можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned}(1)\ \text{молекулы} < (2)\ \text{органеллы} < (3)\ \text{клетки} < \\ < (4)\ \text{популяция} < (5)\ \text{экосистема},\end{aligned} \quad (1)$$

где j – номер уровня. Каждый уровень j разбивается на подмножества элементов (схема), характерных для данного биологического вида, и определяет его уникальность.

Следует отметить, что в качестве высшего уровня в иерархии (1) определена экосистема. В случае клеточной монокультуры размерность экосистемы минимальна. Такая система состоит из двух частей: клеточной популяции и культуральной среды. Соответственно в описание структуры объекта необходимо вводить описание структуры среды, которая задается в виде множеств химических и физических компонентов. В частности химическая структура среды включает набор питательных веществ (субстратов) и биологически активных химических агентов (ингибиторов и промоторов):

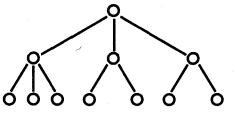
$$\mathbf{M}_s = (M_{s1}, M_{s2}, \ldots, M_{se}), \quad (2)$$

$$\mathbf{X}_s = (X_{s1}, X_{s2}, \ldots, X_{se}), \quad (3)$$

где $\mathbf{M}_s$ и $\mathbf{X}_s$ – векторы (наборы) субстратов и химических агентов для биологического вида S.

Не представляет труда составить полное описание данной иерархической структуры (1)–(3). Однако многомерность такой структуры создает слишком большие сложности не только для количественной, но и для качественной идентификации модели. Поэтому целесообразно исследовать агрегированные модели с малой размерностью.

Схема. Иерархия подсистем естественных объектов

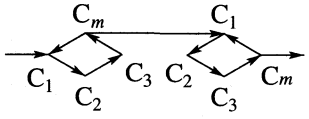
Тип уровня	Тип множества	Подсистемы	Время
$j+2$	U_{j+2}		τ_{j+2}
$j+1$	U_{j+1}		τ_{j+1}
j	U_j		τ_j

В частности, в случае клеточной монокультуры весьма информативной оказывается иерархическая структура (1), редуцированная до трех уровней:

(3) клетки < (4) популяция < (5) экосистема. (4)

Такая структура анализируется в данной работе.

Трехуровневая модель клеточной популяции. Описательная модель клеточного цикла [6], начиная с митоза (деления материнской клетки C_m), может быть представлена схемой в виде разветвленной цепи последовательных стадий:



(5а)

или в более сжатом варианте:

$$C_m \longrightarrow fC_1 \longrightarrow C_2 \longrightarrow C_3 \longrightarrow C_m. \qquad (5б)$$

Здесь C_1 – молодая клетка непосредственно после деления, f – коэффициент размножения. (Для многих видов клеток $f = 2$ (как цепи (5а).) В общем случае значение f может отличаться от 2), C_2, C_3, C_m – последующие стадии (фазы) развития каждой из f молодых клеток C_1 до митоза.

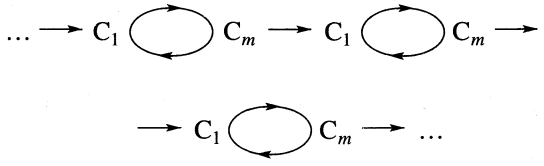
Фазы C_1, C_2, C_3, C_m (стадии клеточного цикла G_1, S, G_2, M в общепринятых обозначениях) представляют клетки четырех возрастов и являются подмножествами четвертого уровня иерархии (4) – популяции. Популяция с наборами химических агентов (2) и (3) формирует пятый уровень изучаемой модели.

В общем случае клетки в культуре неодинаковы, и процессы в популяции протекают асинхронно. Обычно приводимые количественные характеристики фаз представляют собой среднестатистические показатели, измеряемые на большой группе клеток. Поэтому для более точного отображения динамики популяции цепочку (5) следует представлять в более детальном виде (см. ниже).

ПРОСТРАНСТВО ДОПУСТИМЫХ СОСТОЯНИЙ ПОПУЛЯЦИИ (S-КОМПОНЕНТ ТЕОРИИ)

Состояние системы отображается набором элементов (универсумов) всех типов (схема). В рассматриваемой полной модели (2) состояние монокультуры клеток задается числами всех типов мономеров, полимеров, органелл, клеток (стадий), химических и физических агентов среды. Пространство состояний такой системы определяется декартовым произведением универсумов пяти нижних уровней модели (2). Размерность пространства состояний подобной системы даже для прокариотов весьма велика. Предельные ограничения на достижимые состояния определяются условиями положительности числа компонентов и физической емкости среды.

В редуцированной модели (4) состояние задается числами всех типов клеток, химических и физических агентов среды. При этом универсумы верхних уровней иерархии выступают в качестве агрегированных переменных для нижних. В результате размерность пространства состояний существенно уменьшается. Дальнейшее уменьшение размерности модели достигается путем агрегирования разных элементов одного уровня по тому или иному признаку. Например, в рассматриваемой ниже двухстадийной модели клеточной популяции фазы C_1, C_2, C_3 объединяются в одну по признаку их большой длительности и отсутствия деления на этих стадиях цикла. Разветвленный циклический граф, отображающий эту двухстадийную модель, имеет вид



(5в)

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЙ ПОПУЛЯЦИИ, "ПРЕДВРЕМЯ" (С-КОМПОНЕНТ ТЕОРИИ)

Выделение объектов и подобъектов природы – идеализация, связанная, главным образом, с особенностями восприятия живыми организмами внешних воздействий, или, в более общем плане, с особенностями информационных взаимодействий [7]. В частности, разбиение множества особей на возрастные подмножества (стадии развития) зависит от критериев, заложенных в основу членения объекта по данному признаку, от разрешающей способности экспериментальной методики и других факторов. Это обстоятельство хорошо иллюстрируется общепринятым членением клеточной популяции на четыре стадии (фазы) развития клеток C_1, C_2, C_3, C_m (G_1, S, G_2, M). Маловероятно, что в природе существуют хотя бы две клетки, идентичных по наборам элементов всех уровней. Поэтому отнесение данной клетки к той или иной стадии проводится по степени соответствия ее индивидуальных характеристик и усредненных характеристик стадий.

В результате метаболизма данная клетка практически непрерывно меняет набор элементов (1) и движется по своей индивидуальной траектории в определенном выше пространстве состояний (S-компонент теории). Эта траектория описывает все стадии развития клетки (движение в фазовом пространстве) от деления до деления. Последовательность точек данной фазовой траектории, отображенная на числовую ось, определяет предвремя (см. ниже) индивидуальной клетки.

Траектории всех клеток популяции образуют в фазовом пространстве пучок. Его отображение на множество усредненных характеристик дает

усредненную фазовую траекторию популяции. Таким образом, фазовая траектория популяции представляет своего рода аттрактор клеточного роста. Последовательность точек этого аттрактора, отображенная на числовую ось, определяет предвремя популяции. Дальнейшая редукция модели приводит к цепи последовательных стадий (5в), представляющей собой разветвленный циклический граф. Соответственно аттрактор клеточного роста отображается на один из циклов этого графа.

ЧАСЫ И ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ ВРЕМЯ ПОПУЛЯЦИИ (T-КОМПОНЕНТ ТЕОРИИ)

Проблема выбора временных границ существования объекта тесно связана с рассмотренной выше задачей (C-компонент теории) определения его границ в пространстве, с определением масштабов предвремени. *Событием* (моментом времени) в природном объекте называется переход объекта из одного состояния в другое. Тип события определяется уровнем, на котором происходит это событие [2].

Предвремя природного объекта – отношение порядка на множестве событий в этом объекте. Отображением этого порядка на числовой ряд получают числовое выражение предвремени. *Время* – интервал между двумя наблюдаемыми событиями одного типа. Измеряется время числом событий между этими двумя событиями.

Стадия развития биологического объекта – синоним его возраста или биологического времени. С биологической точки зрения, возраст особи соответствует некоторой стадии индивидуального развития, начиная от зарождения. В общем случае возраст однозначно не связан с физическим временем. Исходя из этого, вводят понятие биологического времени. Для детально изученных клеточных популяций возраст популяции τ_p определяется средним числом делений N_d первичных клеток посева (инокулята) или, что то же самое, числом циклов в цепи (5): $\tau_p \simeq \tau_c N_d$, где τ_c – среднее время клеточного цикла.

Основу метаболизма составляет множество биохимических реакций. Каждую из них можно трактовать как замену одних молекул другими на наиболее глубоком молекулярном уровне структурной иерархии (1). Такая замена осуществляется в результате атомно-молекулярных взаимодействий. Поэтому естественным эталоном времени на молекулярном уровне являются атомные часы. Соответственно временные интервалы между "химическими" событиями измеряются в шкале физического (астрономического) времени. Характерное время τ_m молекулярного уровня определяется скоростями ферментативных реакций. Интервалы между событиями на молекулярном уровне составляют порядка секунд.

"Химические" события предопределяют события на всех более высоких уровнях популяции. Поэтому временные интервалы на этих уровнях обычно также измеряются в шкале физического времени.

Органеллы собираются из большого числа молекул в результате молекулярных и, в том числе, ферментативных взаимодействий. Временные интервалы τ_o имеют значения порядка минут.

Клетки на разных стадиях развития формируются в результате образования соответствующих наборов органелл и молекул и их трансформации. Временные интервалы τ_c – порядка тысяч минут.

Популяция развивается в результате изменения наборов клеток в разных фазах развития. Взаимодействия между клетками носят диффузионно-обменный и контактный характер. Временные интервалы τ_p – порядка десятков часов.

Динамика экосистемы зависит от запаса ресурсов, емкости, степени открытости, также от характера взаимодействия популяции со средой. Временные интервалы τ_e – порядка τ_p.

Таким образом, для описания движения на всех уровнях клеточной культуры может использоваться единая физическая шкала времени.

5. ЗАКОН ОБОБЩЕННОГО ДВИЖЕНИЯ ПОПУЛЯЦИИ (L-КОМПОНЕНТ ТЕОРИИ)

Для вывода закона обобщенного движения популяции в пространстве состояний предлагается использовать единый "квазихимический" язык для описания событий на всех уровнях клеточной популяции. На этом языке все взаимодействия отображаются соответствующими квазихимическими уравнениями [7–9]. Пространство состояний популяции при таком описании можно назвать *квазихимическим*. Отобразим с помощью квазихимических уравнений события, определяющие рост популяции на клеточном уровне трехуровневой модели (5).

Популяция развивается в результате усвоения субстратов (взаимодействия с культуральной средой через субстраты). Это развитие можно описать системой последовательных псевдохимических реакций (для краткости индекс "s" опускается):

$$\begin{aligned} &C_1 + (M_1, M_e) \longrightarrow C_2\ (p_{11}),\\ &C_2 + (M_1, M_e) \longrightarrow C_3\ (p_{11}),\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ &C_n + (M_1, M_e) \longrightarrow fC_1\ (p_{ne}). \end{aligned} \qquad (6)$$

Набор кинетических констант (p_{11}, p_{ne}) определяет кинетический вектор роста, количественно характеризующий субстратное взаимодействие.

Действие токсикантов X_i может проявляться на любой стадии роста и описывается сходным образом:

$$\begin{gathered} C_1 + X_1 \longrightarrow (C_1 \cdot X_1)\ (d_{11}), \\ C_2 + X_2 \longrightarrow (C_2 \cdot X_2)\ (d_{12}), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ C_n + X_t \longrightarrow C_n \cdot X_t\ (d_{nt}), \\ \mathbf{X}_t \longrightarrow \text{EE}\ (\mathbf{R}). \end{gathered} \tag{7}$$

Здесь $(C_k \cdot X_1)$ – дезактивированные клетки разных стадий; $\mathbf{X}_t$ – вектор (список) токсикантов; $\{d_{ij}\}$ – соответствующая матрица кинетических коэффициентов ингибирования, количественно характеризующих токсические взаимодействия; $\mathbf{R}$ – вектор скоростей поступления токсикантов; EE – внешняя среда.

Кроме того, следует учесть процессы автоингибирования (клеточные взаимодействия). Например, зрелые особи C_i задерживают рост молодых, и они переходят в неактивное состояние C_{ak}:

$$\begin{gathered} C_i + C_1 \longrightarrow C_{a1} + C_i\ (a_{i1}), \\ C_i + C_2 \longrightarrow C_{a2} + C_i\ (a_{i2}), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ C_i + C_m \longrightarrow C_{am} + C_i\ (a_{im}). \end{gathered} \tag{8}$$

Совокупность клеточных взаимодействий описывается кинетическим вектором автоингибирования $(a_{i1}, \ldots, a_{im})$. Сходным образом можно отобразить половое размножение.

В общем случае открытых систем следует учесть взаимодействие экосистемы с внешней средой EE – приращение (или убыль) численности популяции в результате притока (оттока) из внешней среды (внешнее взаимодействие):

$$\begin{gathered} \text{EE} \longleftrightarrow C_1\ (w_1), \\ \text{EE} \longleftrightarrow C_2\ (w_2), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \text{EE} \longleftrightarrow C_n\ (w_n). \end{gathered} \tag{9}$$

где $\mathbf{W} = (w_1, \ldots, w_n)$ – вектор скоростей притока особей $C_1, \ldots, C_n$ из внешней среды.

Система псевдохимических уравнений (6)–(9) описывается стандартным образом [10–12] системой дифференциальных кинетических уравнений, представляющих собой *закон обобщенного движения* популяции в пространстве состояний:

$$\begin{aligned} d\mathbf{C}/dt = {} & \sum \mathbf{KC} - \sum \mathbf{ACC} - \sum \mathbf{DCX} + \\ & + \sum \mathbf{R} + \sum \mathbf{W}. \end{aligned} \tag{10}$$

Здесь $\mathbf{C} = (c_1, \ldots, c_m)$ – вектор количества клеток в разных фазах, $\mathbf{K}$, $\mathbf{A}$, $\mathbf{D}$, $\mathbf{R}$, $\mathbf{W}$ – матрицы кинетических параметров. В результате получается система четвертого порядка, качественный анализ которой провести сложно, хотя численное решение вполне возможно. С помощью различных приближений [11] система кинетических уравнений может быть редуцирована до второго порядка. Такая система достаточно информативна и позволяет качественно, а во многих случаях и количественно, описывать развитие популяций различных видов.

Двухстадийная модель роста популяции. Рассмотрим редуцированную систему псевдохимических реакций в виде укороченной цепи (1), из двух стадий – роста и деления, дополненных стадией самоингибирования (обрыва цепи). Эта модель дает упрощенное описание развития популяции в присутствии двух токсикантов и при наличии внешнего источника клеток:

$$\begin{gathered} C_1 + M_1 \longrightarrow C_m\ (p), \\ C_m + M_2 \longrightarrow fC_1\ (b), \\ C_1 \longrightarrow C_d\ (g), \\ C_1 + C_m \longrightarrow C_a + C_1\ (a), \\ C_1 \longleftrightarrow \text{EE}\ (w_1), \\ C_1 + X_1 \longleftrightarrow (C_1 \cdot X_{11})\ (d_1), \\ C_1 + X_2 \longleftrightarrow (C_1 \cdot X_{12})\ (d_{12}), \\ C_m + X_1 \longleftrightarrow (C_m \cdot X_{21})\ (d_{21}), \\ C_m + X_2 \longleftrightarrow (C_m \cdot X_{22})\ (d_{22}). \end{gathered} \tag{11}$$

Здесь использованы те же обозначения, что и в системах (6)–(9), только для краткости опущены индексы: C_1 – совокупность клеток разных возрастов до митоза, C_m – митотические клетки; C_a – клетки в анабиозе (покое); $(C_k \cdot X_1)$ – заингибированные клетки разных стадий; M_1, M_2 – субстраты.

Следует отметить, что двухстадийный цикл наблюдается для некоторых видов клеток. Например, общими признаками характеризуется период синхронных делений дробления на ранних стадиях развития зародышей большинства пойкилотермных животных: червей, моллюсков, членистоногих, иглокожих, рыб, амфибий, а также птиц [15, 16]. В период синхронных делений у всех указанных животных, в частности, клеточный цикл протекает в две фазы – S и M. Наличие общих признаков позволяет выбрать в качестве единичного интервал времени τ_c ("детлаф"), равный длительности клеточного цикла в этот период.

Закон обобщенного движения двухстадийной популяции. В предположении постоянства количеств субстратов M_1, M_2 кинетика цепного роста популяции, состоящей из особей C_1 и C_m, описывается системой двух дифференциальных уравнений:

$$dc_1/dt = -p_x c_1 + fbc_m + w_1, \tag{12а}$$

$$dc_m/dt = pc_1 - b_x c_m - ac_1 c_m. \tag{12б}$$

Здесь c_1 и c_m – количества растущих и митотических клеток; a, b и p – кинетические коэффициенты автоингибирования, рождения (разветвления) и роста популяционной цепи в отсутствие ингибиторов (в коэффициенты p и b включены постоянные количества субстратов M_1 и M_2), f – коэффициент размножения. Коэффициенты b_x и p_x являются функциями от количества ингибиторов x_1 и x_2:

$$p_x = p + d_1, \quad b_x = b + d_2, \tag{13}$$

где $d_1 = d_{11}x_1 + d_{12}x_2$; $d_2 = d_{21}x_1 + d_{22}x_2$.

Система уравнений (12) представляет собой закон обобщенного движения двухстадийной популяции в пространстве состояний. Преобразованная в виде:

$$dc_1 = (-p_x c_1 + fbc_m + w_1)dt,$$

$$dc_m = (pc_1 - b_x c_m - ac_1 c_m)dt,$$

она определяет соотношение между интервалами биологического dc_i и физического dt времени.

Уравнение (12б) во многих случаях описывает более быстрые изменения по сравнению с (12а). Тогда для митотических клеток C_m применимо приближение квазистационарности. В этом приближении система (12) сводится к одному уравнению:

$$dc_1/dt = p_x c_1(K_1 - c_1)/(K_2 + c_1) + w_1. \tag{14}$$

Здесь для удобства введены обозначения:

$$K_1 = (fbp - p_x b_x)/(ap_x), \quad K_2 = b_x/a. \tag{15}$$

Как следует из уравнения (14), динамику численности популяции $c_1(t)$ в общем случае нельзя представить в виде явной функции от физического времени. Поэтому целесообразно использовать обратную функцию $t(c_1)$, получаемую интегрированием уравнения (14) по c_1 в качестве независимой переменной:

$$t(c_1) = \ln\{(c_1/c_0)[(K_1 - c_0)/(K_1 - c_1)]^{(1+n)}\}/(np_x), \tag{16}$$

где $n = K_1/K_2$. Уравнение (16) в явном виде отображает физическое время на множество состояний клеточной популяции. Очевидна зависимость этого отображения от кинетических параметров популяции.

6. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ МОДЕЛИ (I-КОМПОНЕНТ ТЕОРИИ)

На рис. 1 приведены экспериментальные точки и графики функции (16), описывающие рост пивных дрожжевых клеток в присутствии солей хрома и никеля [13]. При расчете графиков брали значения параметров a, b, p, f, идентифицированные по экспериментальным данным. В пределах

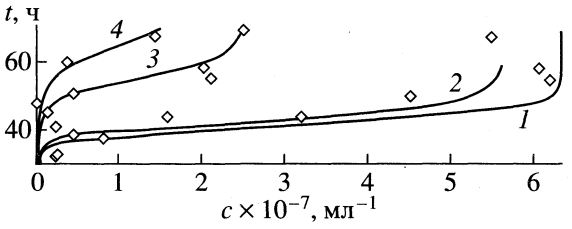


Рис. 1. Экспериментальные точки и графики функции (16), описывающие рост пивных дрожжевых клеток в присутствии солей хрома и никеля [13] при разных концентрациях (ммоль/л): c(Cr) = 0 (*1*, *2*) и 0.5 (*3*, *4*), c(Ni) = 0 (*1*, *3*) и 0.5 (*2*, *4*). Идентифицированные значения кинетических коэффициентов: $a = 1.25 \times 10^{-7}$ мл/ч, $b = 0.8$ ч$^{-1}$, $p = 0.32$ ч$^{-1}$, $f = 2$.

точности измерений расчетные кривые согласуются с экспериментальными данными при изменении численности примерно на шесть порядков. Хорошее согласие теории с экспериментом получено и для ряда других биологических объектов [8, 9]. Поэтому интересно провести верификацию квазихимической модели по характеристикам, связанным с проблемами биологического времени.

Соотношение биологического и физического времени. Закон обобщенного движения (12) двухстадийной популяции дает наглядное количественное соотношение биологического (собственного) и физического (лабораторного) времени. Уравнения (12) можно представить в виде

$$dc_1 = K_{c1}dt, \quad dc_m = K_{cm}dt, \tag{17}$$

где величины $K_{c1} = (-p_x c_1 + fbc_m + w_1)$ и $K_{cm} = (pc_1 - b_x c_m - ac_1 c_m)$ представляют собой калибровочные коэффициенты для перехода от интервалов физического времени dt к интервалам биологического времени dc_j.

В интегральном виде на основе (17) получают соотношение между конечными временными интервалами:

$$\Delta c_1 = \int K_{c1}dt, \quad \Delta c_m = \int K_{cm}dt. \tag{17а}$$

Калибровочные соотношения (17) обладают следующими свойствами.

1. Коэффициенты K_{c1} и K_{cm}, естественно, зависят от кинетических констант, характеризующих внутри- и внесистемные взаимодействия. Это определяет специфику биологического времени данного объекта на рассматриваемом уровне.

2. Коэффициенты K_{c1} и K_{cm} зависят от наблюдаемого состояния объекта, т.е. изменяются при движении по фазовой траектории. Следовательно, квазихимическое пространство состояний популяции характеризуется существенной кривизной.

3. Коэффициенты K_{c1} и K_{cm} неодинаковы для однотипных элементов данного уровня иерархии.

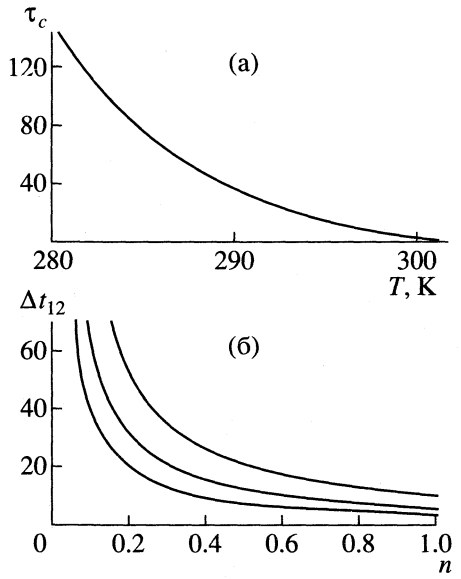


Рис. 2. Рассчитанная по уравнению (24) длительность клеточного цикла (а) и рассчитанные по уравнению (20) длительности разных стадий развития популяции (б) по данным [14–16].

Это свойство калибровочных соотношений (17) представляет особый интерес. Оказывается, что собственное время "течет" с разной скоростью не только на разных уровнях биологической системы, но и в различных элементах одного уровня.

Глобальное время. Глобальность времени может пониматься в различных смыслах, с точки зрения иерархической структуры объекта. С одной стороны, время наиболее глубоких уровней – физическое – может рассматриваться как единое (см. выше) и в этом смысле глобальное для биологических объектов любых уровней. С другой стороны, последовательность событий на данном уровне иерархии определяет глобальное время для всех нижележащих уровней. Например, приращение суммарной массы dm_p или численности dN_p популяции определяют интервал биологического времени популяции в целом (популяционное время τ_p). В частности, для двухстадийной популяции $dN_p = V(c_1 + c_m)$, где V – объем системы.

Связь между популяционным и физическим временем, согласно (17), определяется соотношением

$$dN_p = V(K_{c1} + K_{cm})dt. \qquad (18)$$

Через длительность клеточного цикла τ_c в физической шкале эта величина выразится в виде

$$dN_{pd} = V(K_{c1} + K_{cm})dt/\tau_c. \qquad (19)$$

Расчет популяционного времени. Оценку длительности клеточного цикла τ_c в физической шкале проводят либо непосредственно по экспериментальным значениям прироста массы или численности клеток, либо по экспериментальным значениям кинетических параметров b и p динамической модели (12) популяции. Приращение численности клеточной популяции (интервал популяционного времени) $\Delta c_{12} = c_2 - c_1$ в единице объема наблюдается за время $\Delta t_{12} = t_2 - t_1$ (интервал физического времени), согласно (16), равное

$$\Delta t_{12} = \\ = \ln\{(c_2/c_1)[(K_1 - c_1)/(K_1 - c_2)]^{(1+n)}\}/(np_x), \qquad (20)$$

где c_1, c_2 – численности в моменты t_1, t_2. Среднее число делений n_{12} каждой из c_1 клеток за это время равно

$$n_{12} = \lg(c_2/c_1)/\lg 2. \qquad (21)$$

Следовательно, длительность клеточного цикла τ_c в физической шкале можно оценить по формуле

$$\tau_c = \Delta t_{12}/n_{12}. \qquad (22)$$

Другую оценку значения τ_c можно сделать по кинетическим коэффициентам b и p модели (12):

$$\tau_c = 1/b + 1/p. \qquad (23)$$

Расчет по формулам (22) и (23) для дрожжей S. cerevisae (данные рис. 1) дает близкие значения τ_c (3.7 и 4.4 ч).

Зависимость длительности клеточного цикла от температуры. Формула (23) предлагаемой модели клеточной динамики позволяет количественно интерпретировать хорошо известную температурную зависимость длительности клеточного цикла τ_c [14–16]. Зависимость коэффициентов b и p от температуры можно аппроксимировать формулой Аррениуса. Тогда, согласно (23), температурная зависимость τ_c выражается в виде

$$\tau_c = b + p = \\ = a_b \exp(E_b/RT) + a_p \exp(E_p/RT), \qquad (24)$$

где E_b и E_p – энергии активации скоростей деления и роста, a_b и a_p – соответствующие предэкспоненциальные множители, T – абсолютная температура.

На рис. 2а приведена зависимость τ_c, рассчитанная по уравнению (24) с помощью эмпирических параметров a_b, a_p и E_b, E_p. Модельная кривая качественно правильно описывает экспериментально наблюдаемую закономерность [14–16]. Подставляя аррениусовские выражения коэффициентов b и p в уравнение (20), получают формулу для расчета зависимости времени роста популяции до разных ступеней развития (разные c_2/c_1). На рис. 2б приведены зависимости Δt_{12}, рассчитанные по уравнению (20) с помощью эмпирических параметров a_b, a_p и E_b, E_p. Модельные кривые качественно правильно описывают экспериментально наблюдаемые зависимости [14–16].

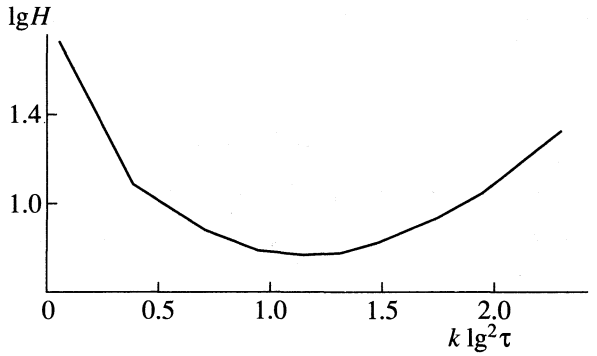


Рис. 3. Функция роста Бэкмана (25), построенная на основе двухстадийной модели (16) динамики популяции [14].

Верификация функции роста Бэкмана. Математическая модель (12) динамики двухстадийной популяции дает возможность количественно проверить применимость для этого объекта функции роста Бэкмана [14]:

$$\lg H = k\lg^2\tau, \qquad (25)$$

где H – скорость роста, τ – время роста, $k < 0$ – нормировочная постоянная. В аналитическом виде функцию Бэкмана можно получить, подставляя в (25) выражения H и τ, равные соответственно правым частям уравнений (14) (при $w_1 = 0$) и (16). При этом получают зависимость (25) как явную функцию роста, выражаемого переменной величиной c_1 при заданном начальном значении c_0. На рис. 3 приведен соответствующий график. Согласно (25), логарифм скорости роста должен быть пропорционален квадрату логарифма времени роста. Однако, как следует из рис. 3, такая зависимость для двухстадийной популяции не наблюдается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акчурин И.А.* Единство естественнонаучного знания. М.: Наука, 1974.
2. *Левич А.П.* // Конструкции времени в естествознании. М.: Наука, 1996. С. 9–27, 235–288.
3. *Шаров А.А.* // Конструкции времени в естествознании. М.: Наука, 1996. С. 96–111.
4. *Мейен С.В.* // Системность и эволюция. М.: Наука, 1984. С. 7–32.
5. *Ершов Ю.А.* Термодинамика квазиравновесий в биологических системах. М.: ВИНИТИ, 1983. 140 с.
6. *Гудвин Б.* Аналитическая физиология клеток и развивающихся организмов. М.: Мир, 1979, 288 с.
7. *Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1817.
8. *Ершов Ю.А.* // Докл. РАН. 1997. Т. 72. № 5. С. 627.
9. *Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 352. № 3. С. 553.
10. *Ершов Ю.А., Машкамборов Н.Н.* Кинетика и термодинамика биохимических и физиологических процессов. М.: Медицина, 1990. 155 с.
11. *Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернавский Д.С.* Математическая биофизика. М.: Наука, 1984. 304 с.
12. Математические проблемы химической кинетики / Под ред. К.И. Замараева, Г.С. Яблонского. Новосибирск: Наука, 1989. 335 с.
13. *Ершов Ю.А., Плетенева Т.В., Слонская Т.К.* // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1997. Т. 123. № 5. С. 594.
14. *Backman G.* Wachstum und organische Zeit. Leipzig, 1943.
15. *Dettlaff T.A.* // Adv. Morphogen. 1964. № 3. P. 323.
16. Experimental species for developmental biology / Ed. by T.A. Dettlaff, S.G. Vassetzry. N.Y.: Plenum Press, 1989.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1310–1313

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.783

АНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА НЕМАТИЧЕСКИХ *п-н*-АЛКАНОИЛОКСИ-*п'*-НИТРОАЗОКСИБЕНЗОЛОВ

© 2000 г. И. В. Новиков*, С. В. Блохина, М. В. Ольхович**, А. В. Шарапова****

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

***Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

Поступила в редакцию 31.03.99 г.

Измерены температурные зависимости плотности и показателя преломления в нематической и изотропной фазах *п-н*-алканоилокси-*п'*-нитроазоксибензолов. Установлены особенности влияния длины углеводородного радикала исследуемых соединений на величину плотности, скачки мольного объема при нематико-изотропном переходе и значения коэффициентов молекулярной упаковки мезогенов. На основании данных по двулучепреломлению рассчитаны величины эффективной поляризуемости, анизотропии молекулярной поляризуемости, а также степень ориентационной упорядоченности в нематической фазе. Установлены увеличение молекулярной поляризуемости и уменьшение степени ориентационной упорядоченности жидкого кристалла с возрастанием длины алкильного заместителя.

Объемные и оптические свойства жидкокристаллических соединений, такие как плотность, молярный объем и его изменение при фазовых переходах, коэффициенты преломления и оптическая анизотропия представляют интерес в связи не только с необходимостью использования их при расчете анизотропных свойств мезогенов, но и с возможностью выводов о надмолекулярной структуре и степени ориентационной упорядоченности изучаемых веществ [1].

В настоящей работе исследованы объемные свойства нематических структур соединений одного гомологического ряда: *п-н*-бутаноилокси-*п'*-нитроазоксибензола (I), *п-н*-гексаноилокси-*п'*-нитроазоксибензола (II) и *п-н*-октаноилокси-*п'*-нитроазоксибензола (III). Соединения имеют следующие температуры фазовых переходов (°C): *C* 92 *N* 118 *I* (I), *C* 74 *S* 85 *N* 116 *I* (II), *C* 65 *S* 113 *N* 118 *I* (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза, подтверждение строения и идентификация мезофаз жидких кристаллов I–III представлены в работе [2]. Измерения плотности проводили дилатометрическим методом [3] с погрешностью 2×10^{-4} г/см^3. Точность поддержания температуры составляла 0.1 K. Показатели преломления измеряли на термостатируемом рефрактометре ИРФ-22 с точностью 0.0005, при этом непосредственно получали значения для обыкновенного луча (n_0) и коэффициент преломления для изотропной фазы (n_I) на длине волны 589 нм. Показатель преломления необыкновенного луча (n_e) рассчитывали из соотношения

$$\bar{n}^2 = (2n_0^2 + n_e^2)/2, \qquad (1)$$

где $\bar{n}$ – среднее значение коэффициента преломления, которое было найдено экстраполяцией величин n_I в область температур существования нематической фазы с учетом температурного коэффициента плотности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований в виде температурных зависимостей плотности представлены на рис. 1. Анализ полученных данных свидетельст-

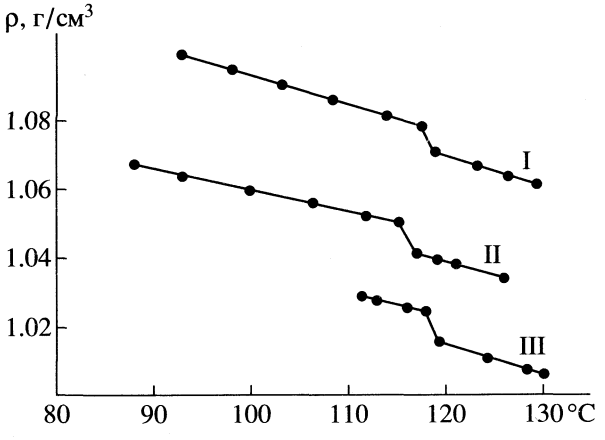


Рис. 1. Температурные зависимости плотности мезогенов I–III в нематической и изотропной фазах.

Таблица 1. Значения коэффициентов a, b уравнения (2) для нематической и изотропной фаз соединений I–III

Соединение	$a \pm \varepsilon_{ср} a$, г/см^3		$-(b \pm \varepsilon_{ср} b) \times 10^{-4}$ г/(К см^3)	
	N	I	N	I
I	1.1801 ± 0.0001	1.1859 ± 0.0001	8.71 ± 0.01	9.65 ± 0.01
II	1.1244 ± 0.0030	1.1415 ± 0.0050	6.47 ± 0.12	8.52 ± 0.44
III	1.1035 ± 0.0080	1.1234 ± 0.0001	6.70 ± 0.11	9.05 ± 0.01

Таблица 2. Значения коэффициентов a, b уравнения (3) для нематической и изотропной фаз соединений I–III

Соединение	$a \pm \varepsilon_{ср} a$, см^3/моль		$-b \pm \varepsilon_{ср} b$, см^3/(моль К)	
	N	I	N	I
I	277.075 ± 0.198	274.204 ± 0.529	0.2421 ± 0.0018	0.2797 ± 0.0042
II	316.598 ± 0.001	309.919 ± 2.390	0.2066 ± 0.0001	0.2834 ± 0.0190
III	349.294 ± 2.320	338.683 ± 0.001	0.2287 ± 0.0200	0.3427 ± 0.0001

вует о понижении плотности мезогенов как в нематической, так и в изотропно-жидкой фазах. Температурные зависимости плотности и мольного объема в пределах существования одной фазы прямолинейны и могут быть аппроксимированы уравнениями:

$$\rho = a + bT, \quad (2)$$

$$V = a + bT, \quad (3)$$

значения коэффициентов которых приведены в табл. 1, 2. При температурах нематико-изотропного перехода наблюдаются резкие скачки плотности и мольного объема, что позволяет отнести эти переходы к переходам первого рода. В табл. 3 приведены значения скачка мольного объема при нематико-изотропном переходе $\Delta V_{NI}/V_N$. Здесь $\Delta V_{NI}/V_N = V_I - V_N$, V_N и V_I – мольные объемы при температуре перехода ($N \longrightarrow I$) в нематической и изотропной фазах соответственно. Значение V_I находили экстраполяцией зависимости мольного объема от температуры в изотропной фазе на температуру, соответствующую началу перехода нематик–изотропная жидкость.

Приведенные выше экспериментальные данные позволили установить некоторые закономерности влияния молекулярной структуры мезогенов на их объемные свойства. Известно, что величина плотности существенным образом зависит от длины алкильного заместителя. Как правило, с увеличением длины углеводородного радикала плотность уменьшается [4]. Настоящая закономерность характерна также для исследуемых соединений (рис. 1).

Снижение плотности мезогенов с ростом числа атомов углерода в алкильном заместителе обусловлено более "рыхлой" упаковкой молекул с длинными углеводородными радикалами, что подтверждается также анализом значений коэффициентов молекулярной упаковки $P = V_B/V$, где V_B – средний мольный объем гипотетической идеальной упаковки, рассчитанный как сумма групповых составляющих, а V – мольный объем при данной температуре [5, 6]. Как следует из табл. 3, с увеличением длины углеводородного радикала значения P как в нематической, так и в изотропной фазах падают, что связано с высокой подвижностью гибких алкильных заместителей.

Для однозначных выводов о надмолекулярной структуре исследуемых веществ были проведены дополнительные эксперименты по изучению их оптических и ориентационных свойств.

Параметр двулучепреломления (оптическая анизотропия) Δn, характеризующий разницу между индексами рефракции вдоль оптической оси жидкого кристалла (n_0) и перпендикулярно ей (n_e), – одна из наиболее важных характеристик мезогенных материалов, на которой основаны многие электрооптические эффекты [1]. На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициентов преломления (n_e, n_0, n_I) в нематической и изотропной фазах изученных соединений. Как следует из рис. 2, значения показателей пре-

Таблица 3. Скачки мольных объемов ($\Delta V_{NI}/V_N$), коэффициенты молекулярной упаковки (P_N, P_I) при температурах просветления и коэффициенты термического расширения (β_N, β_I) для нематической и изотропной фаз соединений I–III

Соединение	$\Delta V_{NI}/V_N$, %	$\beta \times 10^{-4}$, K^{-1}		$P = V_B/V$	
		N	I	N	I
I	0.49	8.73	10.20	0.584	0.581
II	0.65	6.52	9.14	0.584	0.580
III	0.76	6.54	10.11	0.583	0.578

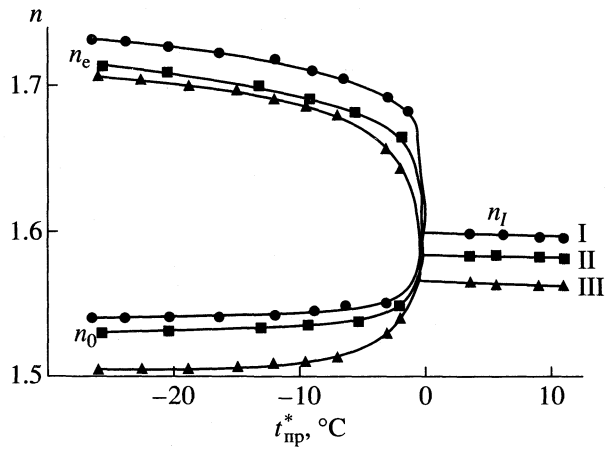


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов преломления (n_e, n_0, n_I) в нематической и изотропной фазах мезогенов I–III; $t^*_{пр}$ – приведенная температура, $t^*_{пр} = t - t_{NI}$.

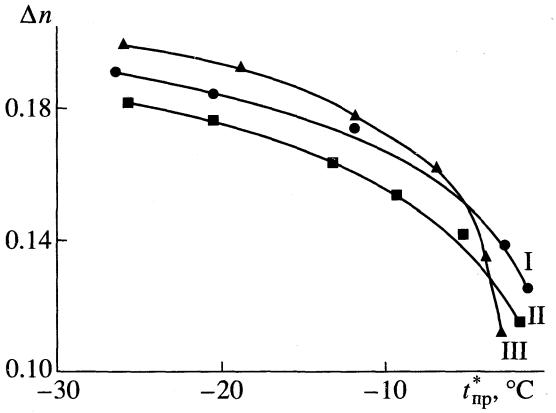


Рис. 3. Зависимости оптической анизотропии мезогенов I–III от приведенной температуры ($t^*_{пр} = t - t_{NI}$).

ломления исследуемых веществ зависят от длины алифатического заместителя, уменьшаясь с его ростом. Установлено, что зависимости показателей преломления от количества атомов углерода в алкильных заместителях в нематической и изотропной фазах при одной и той же приведенной температуре практически прямолинейны.

Рост оптической анизотропии с уменьшением температуры связан с увеличением упорядоченности жидкого кристалла, поэтому сравнение значений Δn для разных мезогенов следует вести при одинаковой приведенной температуре. Отсутствие закономерности в изменении анизотропии показателей преломления с удлинением алкильной цепи исследуемых веществ (рис. 3) связано, очевидно, с различным вкладом анизотропии поляризуемости и степени ориентационной упорядоченности мезофазы в значение Δn.

Основное уравнение, связывающее индексы рефракции с молекулярной поляризуемостью нематических и одноосных смектических жидких кристаллов, выглядит следующим образом:

$$(n_i^2 - 1) = 4\pi N_A V^{-1} \hat{F} \alpha_i, \qquad (4)$$

где i = e, 0; V – мольный объем, $\hat{F}$ – тензор локального внутреннего поля. Согласно модели изотропного внутреннего поля Вукса, для которой

$$F = (n^2 + 2)/3, \text{ где } n^2 = (2n_0^2 + n_e^2)/3, \qquad (5)$$

взаимосвязь коэффициентов преломления и эффективной молекулярной поляризуемости (α_i) описывается модифицированным уравнением изотропной фазы Лоренца [7]:

$$(n_i^2 - 1)/(n^2 + 2) = 4\pi N_A \alpha_i/3. \qquad (6)$$

Степень ориентационной упорядоченности в этом случае можно рассчитать из соотношения

$$(n_e^2 - n_0^2)/(n^2 + 2) = S\Delta\alpha/\alpha_{ср}, \qquad (7)$$

где $\Delta\alpha$ – анизотропия поляризуемости отдельной молекулы, а $\alpha_{ср} = (\alpha_e + 2\alpha_0)/3$ – средняя эффективная поляризуемость мезофазы. Для расчета S по уравнению (7) наиболее часто используется экстраполяционная процедура Халлера [8], согласно которой, параметр порядка S можно представить выражением

$$S = S_0(1 - T/T^+)^\gamma, \qquad (8)$$

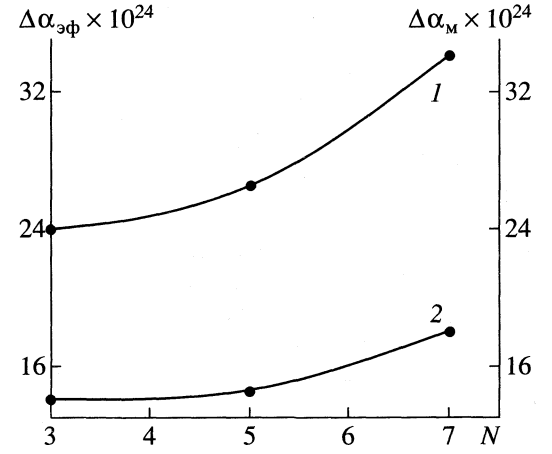


Рис. 4. Зависимости анизотропии поляризуемости от количества атомов углерода (N) в алкильном заместителе соединений I–III: *1* – для эффективных поляризуемостей ($\Delta\alpha_{эф}$) в нематической фазе при $t^*_{пр} = -10$°C, *2* – для молекулярных поляризуемостей ($\Delta\alpha_м$).

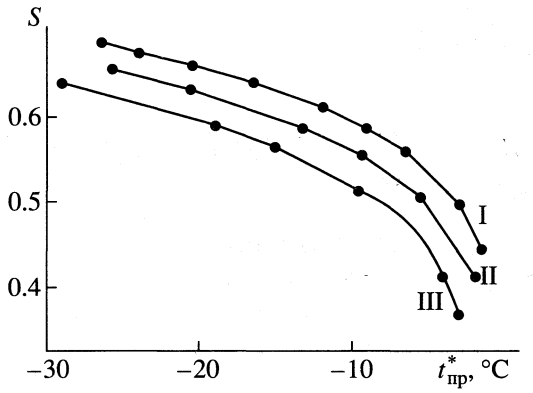


Рис. 5. Зависимости параметра ориентационного порядка (S) от приведенной температуры в нематической фазе соединений I–III.

где γ – экстраполяционный фактор, $T^+ = T_{NI} + \Delta T$, $S_0 = 1$ – параметр порядка при $T = 0$ K. Линейная подгонка методом наименьших квадратов величины $(1 - T/T^+)$ к $T = 0$ K дает возможность рассчитать относительную поляризуемость $\Delta\alpha/\alpha_{ср}$ и параметр S:

$$\ln[(n_e^2 - n_0^2)/(n^2 + 2)] = \\ = \gamma \ln(1 - T/T^+) + \ln(\Delta\alpha/\alpha_{ср}). \quad (9)$$

На рис. 4 приведены величины эффективной поляризуемости ($\Delta\alpha_{эф}$) и молекулярной поляризуемости ($\Delta\alpha_м$) соединений I–III. На рис. 5 представлены температурные зависимости параметра ориентационного порядка исследованных мезогенов, рассчитанные в приближении изотропного характера тензора локального поля. Увеличение длины углеводородного радикала мезогенов приводит к уменьшению степени ориентационной упорядоченности молекул жидкого кристалла.

Следует отметить, что представленные результаты позволили выявить особенности, связанные с дальним ориентационным порядком в упаковке молекул исследованных нематических структур, что дает важную дополнительную информацию к полученным ранее термодинамическим [9] и селективным [10] свойствам указанных мезогенов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В.* Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
2. *Майдаченко Г.Г., Блохина С.В., Минеев Л.И., Клопов В.И.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 17. № 1. С. 151.
3. *Bahadur B.* // J. Chem. phys. Phys. chem. biol. 1976. V. 73. № 3. P. 255.
4. *Leadbetter A.J., Durrangt J.L., Rugman M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 34. № 10. P. 231.
5. *Demus D.* // Z. Chem. 1986. B. 26. № 1. S. 6.
6. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 2. P. 441.
7. *Де Же В.* Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982. 152 с.
8. *Haller J.* // Progress Solid State Chem. 1975. V. 10. Pt. 2. P. 103.
9. *Блохина С.В., Ольхович М.В., Тростин А.Н., Лоханова А.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 399.
10. *Блохина С.В., Крестов А.Г., Ольхович М.В.* // Журн. анал. химии. 1992. № 10–11. С. 1864.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1314–1319

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.572.5

АГРЕГИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ И N-МЕТИЛМОРФОЛИНЕ

© 2000 г. Н. П. Евлампиева*, С. Г. Полушин*, П. Н. Лавренко, Е. В. Корнеева**, В. Н. Згонник**, Е. И. Рюмцев***

**Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета*

***Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 01.04.99 г.

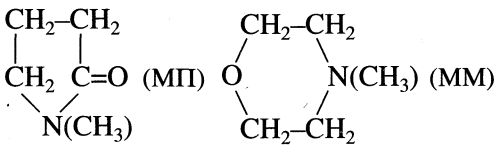
Методами трансляционной диффузии, вискозиметрии и электрооптического эффекта Керра установлено, что свойства фуллерена C_{60} в среде N-метилпирролидона и N-метилморфолина меняются в зависимости от времени хранения растворов. Показано, что фуллерен переходит в растворы этих растворителей в виде индивидуальных молекул, образуя агрегаты фуллерен–растворитель, физические свойства которых (размеры, асимметрия формы, оптическая анизотропия) изменяются со временем.

Многочисленные особенности поведения фуллерена C_{60} в органических средах, обнаруженные за последние несколько лет [1–10], не всегда подтверждают вывод о кластерной природе его растворимости, впервые сделанный в работе [1] для объяснения немонотонной (с максимумом при 280 K) температурной зависимости растворимости C_{60} в толуоле, гексане и сероуглероде, полученной авторами [2]. Экспериментальные факты, доказывающие образование кластеров фуллереном C_{60} в растворах, собранные в обзоре [3], свидетельствуют о том, что этот процесс зависит от условий приготовления, температуры и концентрации растворов. В частности, одним из таких условий можно считать время хранения раствора. В литературе, посвященной исследованию растворимости фуллеренов, можно найти данные об определении размеров молекул C_{60} в органических растворителях различными физическими методами, которые указывают, что размеры фуллерена C_{60} в растворах в толуоле [4, 5], бензоле [6], *м*-ксилоле [7] и некоторых других растворителях [4–6] при температурах выше 280 K соответствуют размерам, установленным рентгеноструктурными исследованиями C_{60} в кристаллическом состоянии [11] и пленках [12]. Следовательно, в этих растворителях фуллерены существуют, в основном, в виде индивидуальных молекул. В то же время в других органических растворителях – пиридине и его смесях с ацетонитрилом [2], декалине [4], хлорбензоле и нитробензоле [8] и ряде других [2] – зафиксировано существование частиц в ≥2 раза превышающих размеры фуллерена C_{60} в кристаллическом состоянии, где его диаметр $\sim 7 \times 10^{-8}$ см [11], или в пленке, где ван-дер-ваальсов диаметр фуллерена C_{60} оценивается величиной $(11.2 \pm 0.7) \times 10^{-8}$ см [12].

Кроме того, в последнее время было установлено, что не все растворители имеют однотипно экстремальный характер температурной зависимости растворимости C_{60}, установленный для трех растворителей в работе [2]. Например, для циклогексана характерно монотонное улучшение растворимости с повышением температуры [9] в интервале 295–340 K. Отмечено также медленное (с течением времени) образование ассоциатов при исследовании C_{60} в бензоле методом светорассеяния при 296–299 K [10] и образование кластеров фуллерен–фуллерен в двухкомпонентных растворителях только при достижении определенных концентраций фуллеренов C_{60} и C_{70} в растворе и более полярной компоненты в составе смешанного растворителя [13].

Все перечисленные факты свидетельствуют о необходимости дальнейшего изучения взаимодействия фуллеренов с органическими растворителями различного типа в процессе растворения, поскольку это имеет непосредственное значение для их практического использования.

В данной работе исследован процесс эволюции во времени свойств фуллерена C_{60} в N-метилпирролидоне (МП) и N-метилморфолине (ММ)



методами изотермической трансляционной диффузии, вискозиметрии и электрооптического эффекта Керра. Интерес к указанным химическим соединениям возник в связи с сообщениями в ли-

тературе о том, что фуллерен C_{60} помимо ковалентно связанного состояния с поливинилпирролидоном (ПВП) [14], способен образовывать с тем же полимером комплекс, в котором спектральные характеристики фуллерена C_{60}, в отличие от ковалентно связанного состояния [14], остаются практически неизменными [15]. МП и ММ можно рассматривать в качестве низкомолекулярных структурных аналогов мономерного звена ПВП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе [7] методом трансляционной диффузии было установлено, что приготовленные в одинаковых условиях растворы C_{60} в *м*-ксилоле, *о*-дихлорбензоле, МП и ММ характеризуются существенно различающимися размерами диффундирующих частиц. В двух первых из перечисленных растворителей их размеры соответствуют размерам единичных молекул C_{60}, тогда как в МП и ММ заметно превышают их. В данной работе мы изменили условия приготовления растворов C_{60} в МП и ММ и изучали изменение свойств этих растворов в течение 30–50 сут.

Растворы готовили при комнатной температуре (~294 K) в обезвоженных (выдержанных над Al_2O_3) растворителях при интенсивном перемешивании (применяли магнитную мешалку). Процесс растворения продолжался в течение 3 сут. Хранили растворы также при комнатной температуре в стеклянной колбе со шлифованной пробкой, освещенность и влажность не контролировали. Для исследований использовали фуллерен C_{60}, произведенный ООО "Фуллереновые технологии", с классификацией 99 масс. %, серия PD-1.

Было выяснено, что, как и в большинстве других органических растворителей, растворимость C_{60} в МП и ММ при 294 K ограничена и составляет 0.88 и 0.98 мг/см^3 соответственно.

Физические характеристики использованных в работе растворителей приведены в табл. 1. Плотности растворителей ρ_0 определяли пикнометрически, вязкости η_0 – в калиброванном по эталонным жидкостям вискозиметре Оствальда. Показали преломления n_D измеряли на рефрактометре ИРФ-23, диэлектрические проницаемости ε_0 определяли с использованием измерителя емкости Е12-1 в титановом конденсаторе с собственной емкостью 98.6 пФ на частоте 700 кГц. Дипольные моменты μ_0 растворителей определяли в бензоле методом Гуггенгейма–Смита [16]. Плотности, вязкости и показатели преломления растворителей удовлетворительно согласуются со справочными данными.

Методика изучения трансляционной диффузии в растворах фуллеренов, основанная на применении поляризационно-интерферометрической схемы регистрации процесса диффузии, изложена в [7]. Измерения проводили при постоянной температуре (299 K). Концентрационную границу получали наслаиванием растворителя на раствор. Дисперсию диффузионной границы определяли по площади и максимальной ординате интерференционной кривой. Коэффициент диффузии D, характеризующий поступательную подвижность диффундирующих частиц, рассчитывали из наклона соответствующих экспериментальных зависимостей величины дисперсии диффузионной границы от времени [7, 17]. Погрешность определения коэффициента диффузии не превышала 10%.

Таблица 1. Характеристики растворителей при 294 K

Растворитель	ρ_0, г/см^3	η_0, сП	n_D	μ_0, D	ε_0
МП	1.03	1.67	1.4683	4.1	33
ММ	0.92	1.09	1.4356	1.36	4.5

Вискозиметрические измерения проводили при 294 K в капиллярных вискозиметрах типа Оствальда; время течения растворителей составляло 264.2 с для МП и 167.4 с для ММ.

Эффект Керра измеряли при 294 K в импульсном электрическом поле при длительности прямоугольного импульса 20 мкс и изменении его амплитуды до 600 В. Для измерений использовали стеклянную ячейку с плоскопараллельными титановыми электродами длиной 2 см и зазором между ними 0.05 см. Подробно методика измерений электрооптического эффекта Керра в растворах описана в [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование диффузии C_{60} в МП в зависимости от продолжительности хранения растворов показало, что поступательная подвижность растворенных частиц постепенно изменяется, свидетельствуя об изменении размеров диффундирующих частиц, а следовательно, об агрегировании C_{60} в среде МП. В табл. 2 приведены данные об изменении во времени коэффициентов диффузии C_{60} в МП. Как видно, коэффициенты диффузии уменьшаются в 5 раз при хранении раствора в течение месяца. Для раствора, с момента приготовления которого прошло 5 сут, оценка диаметра a гидродинамически эквивалентной сферы, моделирующей диффундирующие частицы, полученная с использованием формулы Стокса–Эйнштейна

$$a = kT/3\pi\eta_0 D, \qquad (1)$$

составляет $(10.4 \pm 0.1) \times 10^{-8}$ см. Это близко к соответствующим оценкам, полученным в рас-

Таблица 2. Зависимости коэффициента поступательной диффузии (D) C_{60} в N-метилпирролидоне при концентрации $c = 2.18 \times 10^{-4}$ г/см^3 и удельной постоянной Керра (K) при $c = 3.3 \times 10^{-4}$ г/см^3 от времени хранения растворов (t)

t, сут	$D \times 10^7$, см^2/с	$K \times 10^8$, см^5/г (300 В)^2
5	25	+6
15	9.8	+2
18	7.8	–8
30	4.4	–11

Таблица 3. Зависимости коэффициента диффузии (D) C_{60} в N-метилморфолине при концентрации $c = 3 \times 10^{-4}$ г/см^3 и удельной постоянной Керра (K) при $c = 3.2 \times 10^{-4}$ г/см^3 от времени хранения растворов (t)

t, сут	$D \times 10^7$, см^2/с	$K \times 10^{10}$, см^5/г (300 В)^2
3	44	–2
15	–	+8
18	–	+12
18	25	–
30	19	+11
40	15	+12

творителях, хорошо растворяющих фуллерен C_{60} [4–7]. Значит, процесс растворения C_{60} в МП проходит стадию перехода в раствор отдельных молекул фуллерена, которые со временем медленно агрегируют, что проявляется в уменьшении коэффициентов диффузии C_{60} при хранении его растворов в указанных выше условиях.

Аналогично ведет себя со временем и коэффициент поступательной диффузии C_{60} в ММ, данные об изменении которого представлены в табл. 3. Для раствора C_{60} в ММ, с момента приготовления которого прошло 3 сут, подстановка коэффициента диффузии $D = 44 \times 10^{-7}$ см^2/с в формулу Стокса–Эйнштейна (1) дает значение диаметра гидродинамически эквивалентной сферы $a = (9.8 \times 0.1) \times 10^{-8}$ см, что также соответствует размерам индивидуальных молекул C_{60}. При дальнейшем наблюдении оказалось, что коэффициенты диффузии C_{60} в ММ уменьшаются так же, как и в МП.

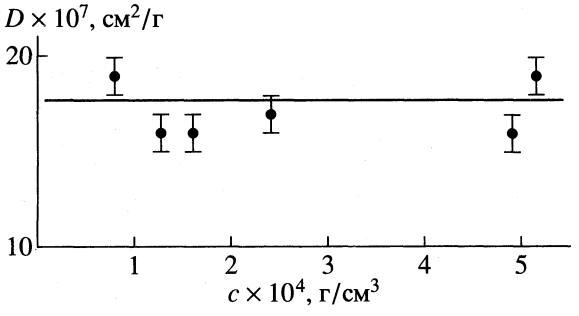


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициента поступательной диффузии частиц, ответственных за массоперенос в растворе C_{60} в ММ, хранившегося в течение 40 сут.

Таким образом, изучение диффузии фуллерена C_{60} в МП и ММ в зависимости от продолжительности хранения растворов показало, что с течением времени размеры диффундирующих частиц значительно меняются, т.е. происходит постепенное агрегирование C_{60} в среде использованных растворителей.

Обнаруженные в МП и ММ агрегаты C_{60} являются устойчивыми образованиями, не разрушающимися при последовательном разбавлении растворов, что подтверждается данными рис. 1, демонстрирующими отсутствие концентрационной зависимости коэффициента диффузии частиц, ответственных за массоперенос в растворе C_{60} в ММ через 40 сут после начала измерений.

О постепенном изменении размеров агрегатов C_{60} в среде МП и ММ свидетельствуют и вискозиметрические измерения. Вязкость растворов непосредственно связана с коэффициентом вращательного трения растворенных частиц, который, в отличие от коэффициента поступательной диффузии, более чувствителен к асимметрии формы частиц [18].

На рис. 2а представлено изменение во времени величины удельной вязкости $\eta_{sp}/c = (\eta - \eta_0)/c$ (здесь η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно; c – концентрация C_{60} в растворе) раствора C_{60} в МП при $c = 3.3 \times 10^{-4}$ г/см^3. После 5 сут хранения растворов наблюдалось заметное изменение вязкости по сравнению с вязкостью растворителя, а затем постоянный рост вязкости раствора со временем.

Вязкость раствора C_{60} в МП, хранившегося более недели, заметно превышала вязкость растворителя, так что можно было определить характеристическое значение вязкости $[\eta] = \lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$. Для раствора C_{60} с исходной концентрацией $c = 0.0675 \times 10^{-2}$ г/см^3, стоявшего 10 сут, оценка характеристической вязкости дает $[\eta] = 0.56 \times 10^2$ см^3/г (рис. 2б). Такая величина свидетельствует, что размеры содержащихся в растворе частиц настолько велики, что сопоставимы, например, с размерами клубков гибкоцепных полимеров с молекулярными массами ~10^5 или жесткоцепных полимеров с молекулярными массами ~5×10^3. Для сопоставления можно привести данные работы [19], где гидродинамическими методами исследовались фракции ПВП в буферном растворителе: фракция ПВП с $[\eta] = 0.52 \times 10^2$ см^3/г характеризовалась молекулярной массой $M = 1.29 \times 10^5$. После 10 сут хранения раство-

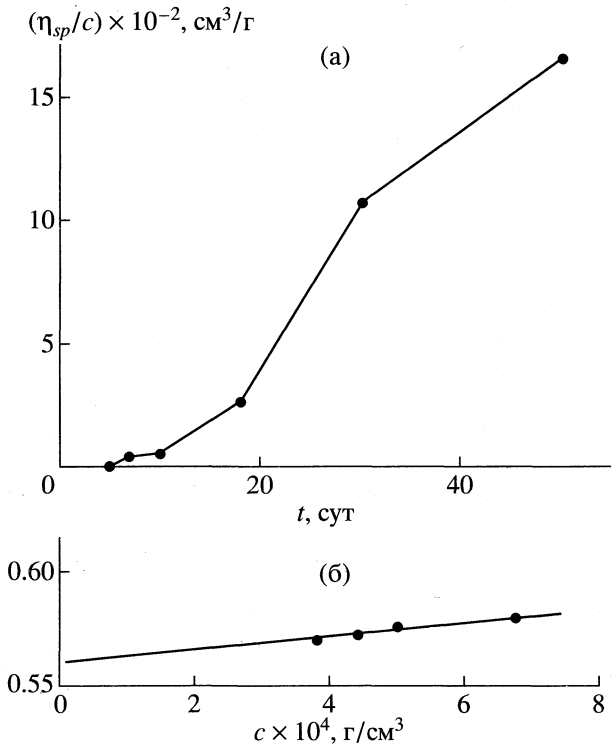


Рис. 2. Зависимости удельной вязкости η_{sp}/c раствора C_{60} в МП от времени хранения раствора при концентрации $c = 3.3 \times 10^{-4}$ г/см^3 (а) и от концентрации раствора C_{60} в МП, хранившегося 10 сут (б).

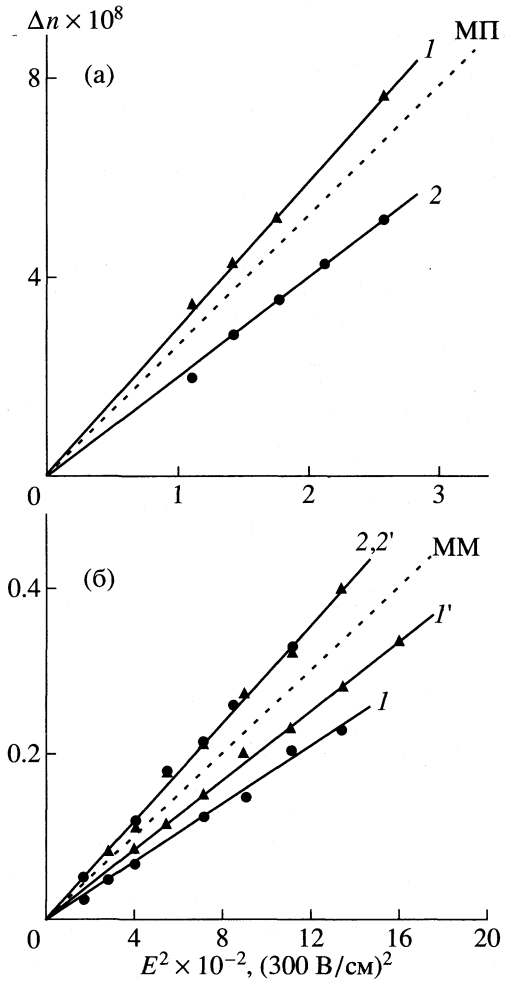


Рис. 3. Зависимости величины двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 раствора C_{60} в МП (а) и ММ (б); а – $c = 2.2 \times 10^{-4}$ г/см^3, $t = 5$ (*1*) и 30 сут (*2*); б – $c = 7.2 \times 10^{-4}$ (*1*, *2*) и 3.2×10^{-4} г/см^3 (*1'*, *2'*), $t = 5$ (*1*, *1'*) и 21 сут (*2*, *2'*).

ров C_{60} в ММ также наблюдалось заметное изменение вязкости растворов: характеристическая вязкость после 18 сут хранения имела значение $[\eta] = 3 \times 10^2$ см^3/г, а после 40 сут – 6.9×10^2 см^3/г.

Вискозиметрические данные (прежде всего величина $[\eta]$) свидетельствуют о значительной асимметрии формы агрегатов C_{60} в исследуемых растворах, поскольку характеристическая вязкость сферических частиц должна быть на два порядка ниже получаемых экспериментально значений $[\eta]$.

Вследствие значительной асимметрии формы агрегатов C_{60} в МП и ММ можно было ожидать проявления ими оптической анизотропии, например, во внешнем электрическом поле. Действительно, исследование электрооптического эффекта Керра показало, что растворы C_{60} в МП и ММ обладают двойным лучепреломлением, отличающимся от электрооптического эффекта в растворителях, причем со временем это отличие изменяется. В исследованном интервале концентраций (от 8.3×10^{-4} до 1.2×10^{-4} г/см^3) собственное электрическое двойное лучепреломление растворов C_{60} по абсолютной величине не превышало 30% от величины двойного лучепреломления растворителей. Здесь и далее под собственным подразумевается двойное лучепреломление раствора за вычетом вклада растворителя.

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости величины двойного лучепреломления Δn растворов C_{60} в МП и ММ от квадрата напряженности электрического поля E^2. В свежеприготовленных (т.е. после растворения в течение 3 сут) растворах C_{60} в ММ собственное двойное лучепреломление было отрицательным по знаку, тогда как в МП – положительным. При дальнейшем хранении растворов собственное двойное лучепреломление в обоих растворителях изменялось не только по величине, но и по знаку (рис. 3). Все полученные зависимости Δn от E^2 были линейны, что соответствовало закономерности, установленной Керром для однородных сред. В табл. 2 и 3 представлены данные о последовательном изменении во времени величины удельной постоянной

Керра C_{60} в МП и ММ, рассчитанной согласно соотношению $K = \Delta n_{собств}/E^2c$, где c – концентрация фуллерена в растворе.

Следует отметить, что эффект Керра в растворах C_{60} в толуоле и *о*-дихлорбензоле, приготовленных также, как и растворы в МП и ММ, не отличается от эффекта в чистых растворителях в соответствии со свойствами растворов частиц, сферически симметричных по форме. Следовательно, эффект Керра в молекулярно дисперсном растворе фуллерена не должен отличаться от такового в соответствующем растворителе, чего нельзя сказать об электрооптических свойствах растворов C_{60} в МП и ММ. Данные табл. 2 и 3 свидетельствуют о присутствии оптически анизотропных частиц как в свежеприготовленных (молекулярно дисперсных), так и в растворах C_{60} в МП и ММ, хранившихся длительное время.

Сравнение абсолютных величин удельных постоянных Керра C_{60} в свежеприготовленных растворах в МП и ММ показывает, что они отличаются на два порядка (см. табл. 2, 3), так же как и постоянные Керра соответствующих растворителей (см. наклоны пунктирных прямых на рис. 3). Учитывая этот факт, а также то, что в молекулярно дисперсном растворе фуллерен ничего не добавляет в электрооптический эффект растворителя, можно предположить, что наличие собственного двойного лучепреломления у растворов C_{60} в МП и ММ связано с частичной полярной упорядоченностью молекул растворителя, сольватированных молекулой фуллерена. Эффект Керра в МП и ММ, как и в большинстве других низкомолекулярных жидкостей положителен по знаку, поэтому отличие знаков собственного эффекта Керра в свежеприготовленных растворах C_{60} в МП и ММ может свидетельствовать о различной ориентации молекул этих растворителей в сольватах относительно друг друга. Немаловажно также отметить, что размеры циклов МП и ММ сопоставимы с размерами C_{60}, и, следовательно, лишь небольшое число молекул растворителя могут составить непосредственное окружение молекулы фуллерена, поэтому термин агрегат мы считаем более приемлемым в данном случае.

Инверсия знака собственного эффекта Керра в растворах C_{60} в МП и ММ во времени указывает на изменение электрооптических свойств агрегатов. Это может быть следствием изменения величины и направления суммарного диполя в агрегате (оба использованных растворителя полярны, их постоянные дипольные моменты приведены в табл. 1) в процессе его роста по отношению к оси его наибольшей оптической поляризуемости, поскольку угол между направлением диполя и оси наибольшей поляризуемости определяет знак эффект Керра в растворе полярных частиц [18]. Изменение этого параметра может быть связано с изменением степени асимметрии при увеличении размеров агрегатов или же с изменением типа агрегации (например, смены агрегатов фуллерен–растворитель на агрегаты фуллерен–фуллерен–растворитель). Возможно, в данном случае реализуется ситуация, подобная образованию "полимеров Шайбе", которые возникают в растворах красителей в органических растворителях, при этом наблюдается трансформация спектров поглощения и значительно увеличивается вязкость этих растворов [20]. "Полимеры Шайбе" являются одним из примеров специфического взаимодействия молекул красителя через посредство молекул растворителя. Поэтому следующим шагом к определению структуры обнаруженных агрегатов C_{60} в циклических растворителях можно рассматривать спектроскопические исследования растворов C_{60} в МП и ММ. Тем более, что обнаруженное агрегирование C_{60} может быть вызвано наличием специфического взаимодействия фуллерена C_{60} с молекулами МП и ММ, обусловленного неравномерным распределением электронной плотности по поверхности фуллереновой сферы и особенностями электроноакцепторных свойств молекулы C_{60} [21].

Таким образом, сопоставление всех полученных экспериментальных фактов, позволяет заключить, что на первом этапе процесса агрегирования, когда размеры частиц по данным диффузии близки к размерам единичной молекулы C_{60}, наиболее вероятно образование агрегатов фуллерен–растворитель с упорядоченным расположением молекул растворителя. Такого рода упорядоченность, являющаяся результатом ориентационного взаимодействия фуллерена C_{60} с молекулами МП и ММ, вызывает проявление дополнительного (собственного) двулучепреломления в электрическом поле растворами, содержащими такие агрегаты. Со временем размеры агрегатов увеличиваются, меняется и их оптическая анизотропия, о чем свидетельствуют возрастание вязкости и смена знака эффекта Керра в исследуемых растворах при их длительном хранении.

Отметим в заключение, что скорость агрегирования в системе C_{60}–МП зависела от условий приготовления и хранения растворов. Если раствор готовили без перемешивания и хранили при температуре ниже комнатной (288 K), то процесс агрегирования проходил значительно быстрее, и коэффициенты диффузии частиц достигали предельных значений через несколько суток [7].

Обнаруженная в данной работе специфическая сольватация фуллерена C_{60} в циклических растворителях и его способность к агрегированию в их среде могут быть причиной склонности C_{60} к ком-

плексообразованию с ПВП [14, 15] и другими содержащими гетероциклы полимерами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Степанов Е.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 735.
2. *Ruoff R.S., Malhotra R., Huestis D.L. et al.* // Nature. 1993. V. 361. P. 140.
3. *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* // УФН. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
4. *Мельников А.В., Лезов А.В., Рюмцев Е.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 946.
5. *Castillo R., Garza C., Ramos S.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 4188.
6. *Kato T., Kikuchi K., Achiba Y.* // Ibid. 1993. V. 97. № 7. P. 10251.
7. *Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Згонник В.Н., Рюмцев Е.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 323.
8. *Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3379.
9. *Chen W., Xu Z.* // Fullerene science and technology. 1998. V. 6. № 6. P. 899.
10. *Ying Q., Marecek J., Chu B.* // Chem. Phys. Let. 1994. V. 219. № 3–4. P. 214.
11. *Hawkins J.M., Meyer A., Lewis T.A. et al.* // Sci. 1991. V. 252. P. 312.
12. *Obeng Y.S., Bard A.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 16. P. 6279.
13. *Ghosh H.N., Sapre A.V., Mittal J.P.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 22. P. 9439.
14. *Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю. и др.* // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 9. С. 1538.
15. *Hawker C.J., Wooly K.L.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1994. P. 925.
16. *Эме Ф.* Диэлектрические измерения. М.: Наука, 1967. 240 с.
17. *Нефедов П.П., Лавренко П.Н.* Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979. 232 с.
18. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. М.: Наука, 1986. 379 с.
19. *Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А.1990. Т. 32. № 6. С. 1190.
20. *Scheibe G.* // Kolloid Z. 1938. V. 82. P. 1.
21. *Zhu L., Wang S., Lu J., Li Y.* // Phys. Rev. A. 1994. V. 49. № 4. P. 3096.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1320–1323

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 534.8:537.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПО РАЗМЕРАМ ДЛЯ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ КЕРОСИНА МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2000 г. А. Н. Виноградов

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

Поступила в редакцию 07.04.99 г.

Определены объемная доля и средняя плотность агрегатов для магнитной жидкости на основе керосина. Найдены плотность, вязкость, скорость и коэффициент поглощения звука для дисперсионной среды и показано, что их значения выше, чем для чистого керосина. На основе анализа акустических спектров определены параметры функции распределения частиц дисперсной фазы магнитной жидкости по размерам. Проведен анализ изменения этих параметров с температурой.

Свойства коллоидных систем, в том числе и магнитных жидкостей (МЖ), существенно зависят от числа, размеров и формы коллоидных частиц. В связи с этим возникает необходимость в определении величин, характеризующих распределение частиц дисперсной фазы МЖ по размерам. Возможности применения для этих целей оптических методов ограничены, так как они пригодны в основном только для бесцветных (белых) золей [1]. К примеру, МЖ на основе магнетита имеют черный цвет и практически непрозрачны [2]. Более эффективным является метод электронной микроскопии, однако, в электронном микроскопе нельзя наблюдать коллоидную систему как таковую, а можно видеть лишь частицы, содержащиеся в ее сухом остатке [1]. Поэтому большой интерес представляют косвенные методы измерения и анализа дисперсного состава коллоидных систем без нарушения их первоначальной структуры. К таким методам относится метод акустической спектроскопии, который не приводит к разрушению структуры раствора и пригоден для исследования непрозрачных сред в широких интервалах параметров их состояния.

Уравнения для скорости и коэффициента поглощения продольного звука в монодисперсной МЖ с учетом вязкости дисперсионной среды были получены в [3]. В работе [4] на основе предположения об аддитивности вкладов агрегатов различных размеров в дисперсию и поглощение звука были предложены следующие уравнения для скорости v и коэффициента поглощения звука α полидисперсной МЖ:

$$v^2 = v_0^2\left(1 + K\varphi f\int\limits_{R_{min}}^{R_{max}} R^2 p_\varphi(R)\times \right.$$
$$\left.\times\frac{Q(R,f)-1}{Q(R,f)^2+W(R,f)}dR\right), \quad (1)$$

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{\pi}{v}K\varphi\int\limits_{R_{min}}^{R_{max}} R^2 p_\varphi(R)\times$$
$$\times\frac{Q(R,f)+S(R,f)q_3\tau_v f}{Q(R,f)^2+W(R,f)}dR + \frac{2\pi^2}{v}\tau_v, \quad (2)$$

где

$$K = 4\pi(1-\varphi)(\rho_a-\rho_f)^2/9\rho\eta,$$

$$Q(R,f) = 1 + R(q_1 f)^{1/2};$$

$$S(R,f) = R(q_1 f)^{1/2} + (2/9)q_1 R^2 f + q_2 R^2 f,$$

$$W(R,f) = q_1 R^2 f + (4/9)R^3(q_1 f)^{3/2} +$$
$$+ 2q_2 R^3 f(q_1 f)^{1/2},$$

$$q_1 = \pi\rho_f/\eta_f, \quad q_2 = 4\pi(1-\varphi)\rho_a\rho_f/9\rho\eta_f,$$

$$q_3 = 4\pi\rho_a^2/(1-\varphi)(\rho_a-\rho_f)^2;$$

$$\tau_v = (\alpha_f/f^2)\rho_f v_f^3/2\pi^2\rho v^2.$$

В уравнениях (1), (2) f – частота звука, v_0 – низкочастотная скорость звука в МЖ, ρ – плотность МЖ, R и ρ_a – радиус и средняя плотность агрега-

тов; ρ_f, η_f, v_f и α_f – плотность, вязкость, скорость и коэффициент поглощения звука для дисперсионной среды; φ и $p_\varphi(R)$ – объемная доля дисперсной фазы МЖ и функция плотности ее распределения по размерам.

Из (1) и (2) следует, что для описания акустических спектров МЖ необходимы данные о плотности ρ_f, вязкости η_f, скорости v_f и коэффициенте поглощения α_f звука для дисперсионной жидкости, а также объемная доля φ и плотность ρ_a агрегатов.

Дисперсионная среда, как отмечено в работе [5], представляет собой смесь несущей жидкости с поверхностно-активным веществом (ПАВ). Необходимость учета влияния ПАВ на свойства дисперсионной среды была отмечена в [3, 6]. Параметры дисперсионной жидкости могут быть определены экспериментально, если известна концентрация ее компонентов в смеси.

Величины, необходимые для описания акустических спектров МЖ, вычислялись следующим образом. Агрегаты состоят из магнитных частиц и ПАВ, при этом ПАВ может не только покрывать агрегат снаружи, но и находиться внутри него. В простейшем случае агрегат представляет собой магнитную частицу, покрытую стабилизирующей оболочкой ПАВ. Примем, что средняя плотность агрегатов ρ_a не зависит от их размеров и определяется через плотности магнитных частиц (ρ_m)и ПАВ (ρ_s) и их объемные доли φ_m и φ_{sm} следующим образом:

$$\varphi\rho_a = \varphi_m\rho_m + \varphi_{sm}\rho_s, \quad \varphi = \varphi_m + \varphi_{sm}. \qquad (3)$$

Значения ρ_s, φ_m и φ_{sm} были найдены в работе [5]. Плотность магнетита в зависимости от температуры определялась по ее значению при 293 K (ρ_m = 5180 кг/ м^3 [7]) и коэффициенту теплового расширения ($\gamma_m = 27 \times 10^{-6}$ K^{-1} [8]). Найденные по уравнению (3) объемная доля φ и средняя плотность агрегатов ρ_a в зависимости от температуры приведены в табл. 1.

В предположении, что плотность и скорость звука для дисперсионной жидкости являются объемно-аддитивными свойствами ее компонентов, значения ρ_f и v_f были оценены по соотношениям:

$$\rho_f = \rho_l(1 - \psi_s) + \rho_s\psi_s, \quad v_f = v_l(1 - \psi_s) + v_s\psi_s, \qquad (4)$$

где ρ_l, ρ_s, v_l и v_s – плотность и скорость звука соответственно для керосина и олеиновой кислоты, ψ_s – объемная доля олеиновой кислоты в дисперсионной жидкости. Значения ρ_l, ρ_s, v_l, v_s и ψ_s приведены в работе [5]. Вычисленные по соотношениям (4) плотность ρ_f и скорость звука v_f для дисперсионной жидкости, приведены в табл. 1.

Вязкость дисперсионной среды η_f была оценена по методу, предложенному в работе [9]. Согласно [9], изотермы вязкости двойных систем с химически невзаимодействующими компонентами, к которым может быть отнесена рассматриваемая дисперсионная жидкость, представляют собой кривые, выпуклые к оси состава. Метод расчета вязкости таких систем основан на связи между величиной $S_\eta = \eta_s/\eta_l$, представляющей собой отношение вязкости олеиновой кислоты к вязкости керосина, и величиной $L = \eta_{эксп}/\eta_{адд}$, равной отношению экспериментального (или расчетного) значения вязкости к аддитивному значению, рассчитываемому по уравнению $\eta_{адд} = \eta_s\psi_s + \eta_l\psi_l$. Для смесей, содержащих 0.25, 0.50 и 0.75 объемной доли более вязкого компонента, согласно [9], имеем

$$L_{0.25;\,0.50} = 8/(S_\eta + 7),$$
$$L_{0.75} = L_{0.25;\,0.50} + (S_\eta - 1)/(5S_\eta + 20). \qquad (5)$$

Определяя величины L по уравнениям (5), можно оценить значения вязкости, отвечающие смесям с содержанием 0.25, 0.50 и 0.75 объемной доли более вязкого компонента. Дальнейшее построение изотермы вязкости смеси во всем интервале составов проводится по пяти точкам, отвечающим трем значениям вязкости смесей и двум – исходным компонентам. Значения η_s и η_l найдены в [5]. Вязкость дисперсионной жидкости η_f, вычисленная описанным выше способом, приведена в табл. 1.

Анализ экспериментальных значений коэффициентов поглощения ультразвука α_f для растворов олеиновой кислоты в додекане [4] показал, что величина $\alpha_f f^{-2}$ в интервале концентраций 0–40 об.% олеиновой кислоты и интервале температур 273–353 K следует эмпирическому уравнению:

$$\alpha_f f^{-2} = \alpha_l f^{-2}(1 + 2\psi_s), \qquad (6)$$

где α_l – коэффициент поглощения звука в чистом додекане. В данной работе предполагается, что

Таблица 1. Параменты МЖ на основе керосина и дисперсионной среды

T, K	φ	ρ_a	ρ_f	V_f	η_f	η_{calc}
253	28.01	2892	862.8	1490	11.5	34.7
273	27.83	2867	847.9	1419	6.45	19.2
293	27.65	2842	833.0	1348	3.99	11.7
313	27.47	2817	818.1	1277	2.68	7.80
333	27.28	2792	803.2	1206	1.93	5.58
353	27.10	2766	788.2	1135	1.48	4.24
373	26.92	2740	773.3	1064	1.20	3.39

Обозначения: φ(%) и ρ_a (кг/м^3) – объемная доля и средняя плотность агрегатов; ρ_f(кг/м^3), η_f(сП) и V_f(м/с) – плотность, вязкость и скорость звука для дисперсионной жидкости; η_{calc}(сП) – расчетные значения вязкости МЖ.

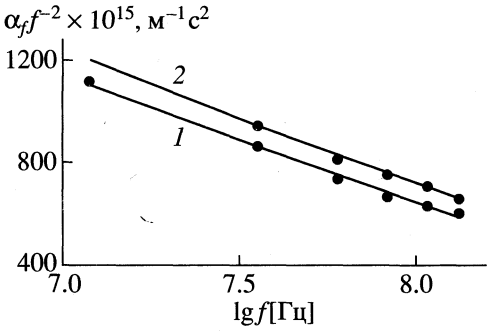


Рис. 1. Зависимости величины α_f/f^2 от частоты ультразвука f для МЖ на основе керосина при 313 (*1*) и 353 K (*2*); точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнению (2).

соотношение (6) справедливо и для растворов олеиновой кислоты в керосине. Значения $\alpha_l f^{-2}$ для керосина приведены в [5].

Сравним значения параметров чистого керосина, приведенные в работе [5], с параметрами дисперсионной жидкости (табл. 1), представляющей собой смесь олеиновой кислоты с керосином. Плотность дисперсионной жидкости ρ_f при 293 K на ~6% выше плотности керосина ρ_l, а скорость звука v_f при этой же температуре примерно на 4% выше скорости звука v_l, что существенно выше погрешностей измерения указанных величин. Коэффициент поглощения звука для дисперсионной среды α_f, вычисленный по соотношению (6), на 84% больше коэффициента поглощения звука α_l для чистого керосина. Вязкость дисперсионной среды $\eta_f \geq 2$ раза (в зависимости от температуры) превосходит вязкость керосина η_l.

Полученные результаты подтверждают необходимость учета наличия ПАВ в дисперсионной среде при определении ее параметров.

В табл. 1 представлены также результаты вычислений вязкости магнитной жидкости η_{calc} по соотношению [10], полученному для вязкости достаточно концентрированной суспензии шарообразных частиц:

$$\eta_{calc} = \eta_f \exp\left(\frac{2.5\varphi + 2.7\varphi^2}{1 - 0.609\varphi}\right). \quad (7)$$

Значения η_{calc} (табл. 1), вычисленные по формуле (7), при высоких температурах согласуются в пределах погрешностей измерений с экспериментальными величинами вязкости η магнитной жидкости [5]. Однако с понижением температуры значения η_{calc} становятся меньше экспериментальных, и при 253 K они отличаются на 26%. Этот факт можно объяснить магнитным взаимодействием частиц.

Предположим, что распределение объемной доли агрегатов по размерам в исследуемой МЖ от R_{min} до R_{max} описывается функцией логнормального распределения, плотность $p_\varphi(R)$ которого задается формулой

$$p_\varphi(R) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma(R - R_0)} \times \quad (8)$$

$$\times \exp\{-[\ln((R - R_0) - m)]^2/2\sigma^2\}, \quad R > R_0,$$

где m и σ – параметры распределения, R_0 – минимальный радиус частиц. Среднее значение (математическое ожидание) M_φ и среднеквадратичное отклонение (дисперсия) D_φ радиуса частиц R определяются по формулам

$$M_\varphi = \exp(m + 0.5\sigma^2) + R_0, \quad (9)$$

$$D_\varphi = \exp(2m + \sigma^2)(\exp\sigma^2 - 1). \quad (10)$$

Функция распределения числа агрегатов по размерам в единице объема магнитной жидкости имеет вид

$$n(R) = \frac{3\varphi}{4\pi} p_\varphi(R) R^{-3}. \quad (11)$$

Число агрегатов N в единице объема смеси, радиус которых заключен в пределах от R_{min} до R_{max}, равно

$$N = \frac{3\varphi}{4\pi} \int_{R_{min}}^{R_{max}} p_\varphi(R) R^{-3} dR. \quad (12)$$

Плотность распределения числа агрегатов по размерам $p_N(R)$, их математическое ожидание M_N и дисперсия D_N определяются соотношениями

$$p_N(R) = \frac{3\varphi}{4\pi N} p_\varphi(R) R^{-3}, \quad (13)$$

$$M_N = \int_{R_{min}}^{R_{max}} R p_N(R) R^{-3} dR, \quad (14)$$

$$D_N = \int_{R_{min}}^{R_{max}} (R - M_N)^2 p_N(R) R^{-3} dR. \quad (15)$$

Численное интегрирование уравнений (1), (2), (12), (14) и (15) проводилось в интервале от $R_{min} = R_0 = 0.5$ нм до $R_{max} = 2000$ нм. Минимальный радиус частиц R_0 определялся как эквивалентный радиус элементарной ячейки кристаллической решетки магнетита с постоянной решетки $b = 0.839$ нм [7]. Полученное значение R_0, согласуется с данными электронно-микроскопических измерений [11, 12] размеров магнетитовых частиц, согласно которым, $R_0 \approx 0.5$ нм.

Среднеквадратичные отклонения экспериментальных значений скорости и коэффициента по-

Таблица 2. Характеристики распределения агрегатов в МЖ на основе керосина по размерам

T, K	$-m$	σ	$M_N \times 10^9$	$D_N \times 10^{18}$	$M_\varphi \times 10^9$	$D_\varphi \times 10^{18}$	$N \times 10^{-23}$	П
253	17.24	1.120	4.5	13.2	61.5	9316	1.53	0.073
273	17.61	1.080	3.9	10.0	40.8	3590	2.83	0.094
293	17.91	1.065	3.2	7.44	29.9	1821	5.04	0.108
313	18.12	1.055	2.8	5.96	24.1	1135	7.48	1.118
333	18.28	1.055	2.6	4.86	20.6	824	10.4	0.124
353	18.40	1.046	2.4	4.26	18.1	619	12.6	0.132
373	18.49	1.045	2.3	3.78	16.6	514	15.0	0.137

Обозначения: m и s - параменты функции распределения; M_φ, M_N(м) и D_φ, D_N(м^2) – средние значения радиусов агрегатов для объемной доли и числа агрегатов и их дисперсии соответственно; N (м$^{-1}$) – концентрация агрегатов, П – коэффициент полидисперсности.

глощения звука в МЖ от рассчитанных по (1) и (2) не превышали погрешностей их измерений. Результаты обработки акустических спектров для МЖ при некоторых температурах представлены на рис. 1. Найденные значения параметров, характеризующих распределение агрегатов по размерам в МЖ, приведены в табл. 2. Плотность распределения числа агрегатов $p_N(R)$ в единице объема смеси и плотность распределения объемной доли агрегатов $p_\varphi(R)$ по размерам для ряда температур приведены соответственно на рис. 2 и 3.

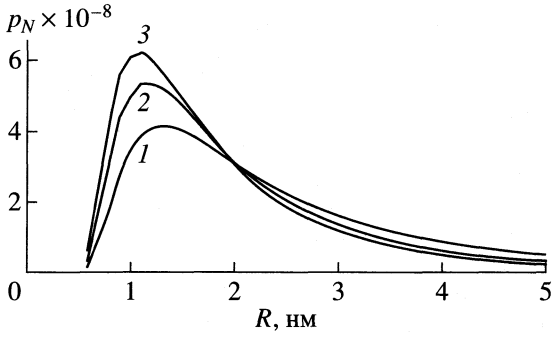


Рис. 2. Плотности распределения числа агрегатов по размерам $p_N(R)$ для МЖ на основе керосина при 273 (*1*), 313 (*2*) и 353 K (*3*).

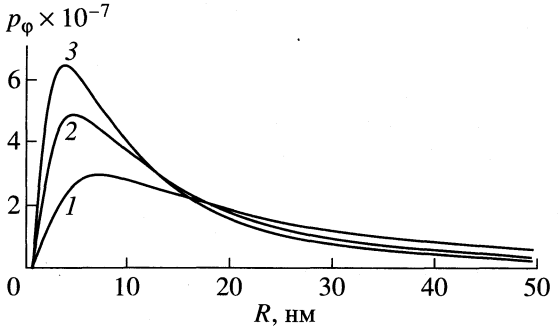


Рис. 3. Плотности распределения объемной доли агрегатов по размерам $p_\varphi(R)$ для МЖ на основе керосина; *1–3* – см. рис. 2.

Из табл. 2 следует, что средние значения радиусов для объемной доли M_φ и числа агрегатов M_N и соответственно их дисперсии D_φ и D_N уменьшаются с ростом температуры смеси, а число агрегатов N в единице объема МЖ и коэффициент полидисперсности П = M_N/M_φ возрастает. Это можно объяснить тем, что с ростом температуры происходит дробление крупных агрегатов на более мелкие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. 512 с.
2. *Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С.* Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 239 с.
3. *Виноградов А.Н., Гогосов В.В., Усанов А.А. и др.* // Магнит. гидродинамика. 1989. № 4. С. 29.
4. *Виноградов А.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 672.
5. *Виноградов А.Н.* // Там же. 2000. Т. 74. № 7.
6. *Гогосов В.В., Мартынов С.И., Цуриков С.Н., Шапошникова Г.А.* // Магнит. гидродинамика. 1987. № 3. С. 15.
7. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
8. *Баштовой В.Г., Берковский Б.М., Вислович А.Н.* Введение в термомеханику магнитных жидкостей. М.: Изд. ИВТАН, 1985. 188 с.
9. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
10. *Vand V.* // J. Phys. Coll. Chem. 1984. V. 52. № 2. P. 277.
11. *Peterson E.A., Krueger D.A.* // J. Colloid. Interf. Sci. 1977. V. 62. № 1. P. 24.
12. *Пшеничников А.Ф., Силаев В.А., Авдеева Л.А., Козлов Ю.М.* // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по магнитным жидкостям (Плес, 1988). М.: 1988. Т. 2. С. 56.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1324–1327

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 534.8:537.84

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОСТАВ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ КЕРОСИНА

© 2000 г. А. Н. Виноградов

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

Поступила в редакцию 07.04.99 г.

В диапазоне частот 12–132 МГц изучены скорость и коэффициент поглощения продольного звука для магнитной жидкости (МЖ) на основе керосина и чистого керосина, дисперсная фаза которой представляет собой частицы магнетита Fe_3O_4, стабилизированные олеиновой кислотой. Параметры распространения продольного звука измерены для МЖ в интервале температур 213–373 K, для керосина – в интервале 233–333 K. Измерены плотность и сдвиговая вязкость МЖ и плотность керосина в зависимости от температуры. Проанализирована зависимость экспериментальных величин от температуры. Вычислены объемные доли компонентов МЖ (керосина, магнетита и олеиновой кислоты) и проведены оценки объемных долей олеиновой кислоты, адсорбированной на поверхности магнитных частиц и растворенной в дисперсионной жидкости.

Коллоидные системы как естественного, так и искусственного происхождения широко распространены в природе и имеют разнообразные практические применения. Особое место среди них занимают магнитные жидкости (МЖ), которые представляют собой коллоидные растворы магнитного материала в жидкости-носителе. Устойчивость МЖ достигается высокой дисперсностью коллоидных частиц и применением в качестве стабилизатора поверхностно-активных веществ (ПАВ). В настоящее время создан ряд технологий [1, 2] получения МЖ на базе различных магнетиков и жидкостей.

Применения МЖ в различных областях науки и техники основаны на уникальном сочетании текучести и способности взаимодействовать с магнитным полем. В зависимости от состава жидкости и технологии ее получения свойства МЖ могут варьировать в широких пределах. Задачи эффективного использования МЖ и создания новых типов жидкостей с заданными свойствами определяют необходимость изучения и прогнозирования физико-химических свойств МЖ.

В данной работе изучено распространение продольного звука в МЖ, синтезированной на основе керосина. Дисперсная фаза изученной МЖ представляет собой частицы магнетита Fe_3O_4, стабилизированные олеиновой кислотой. Физико-химические свойства магнетита, керосина и олеиновой кислоты приведены в работе [2]. Измерения скорости v и коэффициента поглощения α ультразвука в магнитной жидкости были проведены в диапазоне частот 12–132 МГц и интервале температур 213–373 K. Скорость v_l и коэффициент поглощения звука α_l для керосина были измерены в том же диапазоне частот и интервале температур 233–333 K. Погрешность измерения коэффициента поглощения составила 3–5%, скорости – 0.2–0.5%. Описание акустической установки и методики измерений приведено в работе [3]. Экспериментальные значения αf^{-2} для МЖ и $\alpha_l f^{-2}$ для керосина (f – частота ультразвуковых колебаний) приведены в табл. 1. Значения $\alpha_l f^{-2}$ для керосина при температурах ниже 233 K и выше 333 K получены аппроксимацией экспонентой экспериментальных данных. Отметим воспроизводимость параметров распространения ультразвука для МЖ при 293 K как после измерений при низких температурах, так и после измерений при высоких температурах.

Скорость ультразвука для МЖ и керосина в пределах погрешностей эксперимента не зависит от частоты и монотонно убывает с повышением температуры T, следуя уравнениям:

$$v, \text{ м/с} = 1078.5(\pm1) - 3.096(\pm0.03)\Delta T, \quad (1)$$

$$v_l, \text{ м/с} = 1299.2(\pm1) - 3.720(\pm0.03)\Delta T, \quad (2)$$

где $\Delta T = (T - 293)$ K. Значения v и v_l, вычисленные по уравнениям (1) и (2), приведены в табл. 2. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений скорости звука от расчетных для МЖ и керосина составило 3 м/с, что не превышает погрешностей измерений.

В работе были также измерены плотность и вязкость МЖ и плотность керосина. Измерения плотности проведены в интервале 293–343 K пикнометрическим методом с погрешностью ±0.5 кг/м^3. Плотности МЖ (ρ) и керосина (ρ_l) описываются уравнениями:

$$\rho, \text{ кг/м}^3 = 1388.5(\pm0.6) - 1.068(\pm0.013)\Delta T, \quad (3)$$

$$\rho_l, \text{ кг/м}^3 = 788.3(\pm0.3) - 0.771(\pm0.005)\Delta T. \quad (4)$$

Таблица 1. Экспериментальные значения $\alpha f^{-2} \times 10^{15}$ ($м^{-1}$ $с^2$) для керосина и МЖ на основе керосина при различных температурах (K)

f, МГц	213	233	253	273	293	313	333	353	373
					Керосин				
12	497	260	155	120	99	90	85	86	85
36	250	164	120	93	87	78	73	73	72
60	177	132	105	88	81	74	70	69	67
84	160	121	96	85	76	71	68	67	66
108	143	112	96	80	72	69	66	63	62
132	132	103	92	75	68	68	66	63	62
					МЖ				
12	4350	2600	1410	1200	1128	1114	–	–	–
36	1970	1330	1050	873	829	863	906	945	–
60	1500	1035	852	765	737	732	760	810	895
84	1200	880	761	693	658	666	695	752	814
108	1033	747	682	651	618	632	658	710	770
132	–	680	674	609	594	612	626	669	–

Таблица 2. Скорость ультразвука (v, м/с), плотность (ρ, $кг/м^3$) и вязкость (η, сП) для мЖ на основе керосина и ее компонентов

T, K	v	v_l	v_s	ρ	ρ_l	ρ_s	η	η_l	η_s
253	1202	1448	1547.5	1431.3	819.1	922.0	46.6	3.75	338
273	1140	1374	1481.5	1409.9	803.7	908.0	25.6	2.22	93.4
293	1078	1299	1415.5	1388.5	788.3	894.0	15.3	1.48	36.0
313	1017	1225	1349.5	1367.2	772.9	880.0	9.74	1.06	17.6
333	954.7	1150	1283.5	1345.8	757.5	866.0	6.55	0.82	10.3
353	892.8	1076	1217.5	1324.4	742.1	852.0	4.61	0.66	6.86
373	830.8	1002	1151.5	1303.1	726.6	838.0	3.37	0.55	5.06

Среднеквадратичные отклонения экспериментальных значений плотности от расчетных составили: для ρ – 0.6 $кг/м^3$, для ρ_l – 0.3 $кг/м^3$. Значения ρ и ρ_l, вычисленные по уравнениям (3) и (4), приведены в табл. 2. Плотность ρ_s и скорость звука v_s для олеиновой кислоты, приведенные в табл. 2, взяты соответственно из работ [4] и [5]. Их значения при 253 и 373 K получены аппроксимацией данных [4] и [5] по соотношениям:

$$\rho_s, \text{ кг/м}^3 = 894.0 - 0.7\Delta T, \quad (5)$$

$$v_s, \text{ м/с} = 1415.5 - 3.3\Delta T. \quad (6)$$

Сдвиговая вязкость магнитной жидкости измерялась на ротационном вискозиметре "RHEOTEST-2" в интервале 293–333 K при изменении скорости сдвиговой деформации от 121 до 1312 $с^{-1}$. Погрешность измерений вязкости в зависимости от ее величины составила 2–11%. Анализ экспериментальных данных показал, что вязкость МЖ в пределах погрешностей измерения не зависит от скорости сдвиговой деформации и в изученном интервале температур описывается уравнением аррениусовского типа:

$$\eta = A\exp(E/RT), \quad (7)$$

где E = 17.19 ± 0.65 кДж/моль, $A = (13.22 \pm 0.80) \times \times 10^{-3}$ Па с. Значения вязкости, рассчитанные по уравнению (7), приведены в табл. 2. Там же приведены сдвиговая вязкость для чистого керосина η_l и олеиновой кислоты η_s, полученные аппроксимацией данных, приведенных соответственно в работах [6] и [2], уравнениями:

$$\ln\eta_l = -1.3860 - 0.5242 \times 10^{-3}T^{-1} + 0.3063 \times 10^{-6}T^{-2}, \quad (8)$$

$$\ln\eta_s = 5.0374 - 4.3833 \times 10^{-3}T^{-1} + 1.1599 \times 10^{-3}T^{-2}. \quad (9)$$

Таблица 3. Объемные доли компонентов (φ, ψ, %) для МЖ на основе керосина

T, K	φ_l	φ_s	φ_m	φ_{sl}	φ_{sm}	ψ_s
253	41.41	45.67	12.94	30.59	15.07	42.49
273	41.57	45.68	12.75	30.60	15.08	42.40
293	41.74	45.69	12.57	30.61	15.08	42.31
313	41.92	45.70	12.38	30.62	15.08	42.21
333	42.10	45.72	12.19	30.63	15.09	42.11
353	42.30	45.73	12.01	30.64	15.09	42.00
373	42.50	45.74	11.82	30.64	15.10	41.90

Среднеквадратичные относительные отклонения экспериментальных значений вязкости от рассчитанных по уравнениям (8) и (9) составили: для η_l – 3%, для η_s – 2%.

Перейдем к определению состава МЖ, образованной путем смешения керосина, магнетита и олеиновой кислоты. Часть молекул олеиновой кислоты адсорбирована на поверхности частиц, а оставшаяся часть растворена в несущей жидкости. Будем полагать, что плотность и коэффициент теплового расширения олеиновой кислоты, находящейся на поверхности частиц, такие же, как и в чистом веществе. Пренебрегая изменением объема при образовании МЖ, имеем

$$\sum \varphi_i = 1, \qquad (10)$$

где $\varphi_i = V_i/V$ – объемная доля i-го компонента, V и V_i – общий объем МЖ и объем i-го компонента. Здесь и далее $i = l, m, s$; нижние индексы l, m и s обозначают керосин, магнетит и олеиновую кислоту соответственно.

Принимая во внимание, что плотность системы $\rho = m/V$, а плотность i-го компонента $\rho_i = m_i/V_i$, имеем

$$\sum \rho_i \varphi_i = \rho, \qquad (11)$$

$$\sum \rho_i^{-1} w_i = \rho^{-1}, \qquad (12)$$

где $w_i = m_i/m$ – массовая доля i-го компонента в смеси.

Поскольку плотность МЖ и ее компонентов в изученном интервале температур линейно зависит от температуры (см. (3)–(5)): $\rho = \rho^0(1 - \gamma^0 \Delta T)$ и $\rho_i = \rho_i^0 (1 - \gamma_i^0 \Delta T)$, где $\Delta T = (T - T_0)$, $T_0 = 293$ K, ρ^0 и ρ_i^0 – значение плотности МЖ и ее компонентов при температуре T_0, γ^0 и γ_i^0 – коэффициенты теплового расширения МЖ и ее компонентов при температуре T_0, представим уравнение (12) в виде

$$\sum w_i \frac{\rho^0(1 - \gamma^0 \Delta T)}{\rho_i^0(1 - \gamma_i^0 \Delta T)} = \sum \varphi_i^0 \frac{(1 - \gamma^0 \Delta T)}{(1 - \gamma_i^0 \Delta T)} = 1, \qquad (13)$$

где φ_i^0 – объемная доля i-го компонента при температуре T_0.

Так как $\gamma^0 \Delta T \ll 1$ и $\gamma_i^0 \Delta T \ll 1$, то $(1 - \gamma^0 \Delta T)^{-1} \approx \approx 1 + \gamma^0 \Delta T$ и $(1 - \gamma_i^0 \Delta T)^{-1} \approx 1 + \gamma_i^0 \Delta T$. Тогда из уравнения (13) получаем следующее выражение для коэффициента теплового расширения МЖ:

$$\sum \gamma_i^0 \varphi_i^0 = \gamma^0. \qquad (14)$$

Уравнения (10), (11) и (14), записанные для $T = 293$ K, образуют замкнутую систему линейных уравнений относительно неизвестных φ_l^0, φ_m^0 и φ_s^0, решение которой

$$\varphi_l^0 = D_l/D, \quad \varphi_m^0 = D_m/D, \quad \varphi_s^0 = D_s/D, \qquad (15)$$

где

$$D = \rho_m^0\gamma_s^0 + \rho_s^0\gamma_l^0 + \rho_l^0\gamma_m^0 - \rho_m^0\gamma_l^0 - \rho_s^0\gamma_m^0 - \rho_l^0\gamma_s^0,$$

$$D_l = \rho_m^0\gamma_s^0 + \rho_s^0\gamma^0 + \rho^0\gamma_m^0 - \rho_m^0\gamma^0 - \rho_s^0\gamma_m^0 - \rho^0\gamma_s^0,$$

$$D_m = \rho^0\gamma_s^0 + \rho_s^0\gamma_l^0 + \rho_l^0\gamma^0 - \rho^0\gamma_l^0 - \rho_s^0\gamma^0 - \rho_l^0\gamma_s^0,$$

$$D_s = \rho_m^0\gamma^0 + \rho^0\gamma_l^0 + \rho_l^0\gamma_m^0 - \rho_m^0\gamma^0 - \rho^0\gamma_m^0 - \rho_l^0\gamma^0.$$

Коэффициенты теплового расширения МЖ, керосина, олеиновой кислоты и магнетита при $T = 293$ K равны 769.3×10^{-6}, 977.8×10^{-6}, $782.9 \times \times 10^{-6}$, 27×10^{-6} K^{-1} [7]. Плотность магнетита при $T_0 = 293$ K равна $\rho_m^0 = 5180$ кг/м^3 [6]. Объемные доли компонентов МЖ (φ_i^0) для $T_0 = 293$ K, рассчитанные по соотношениям (15), приведены в табл. 3. Значения этих параметров при других температурах (табл. 3) определены по формуле

$$\varphi_i = \varphi_i^0(1 - \gamma^0 \Delta T)/(1 - \gamma_i^0 \Delta T).$$

Среднеквадратичные относительные ошибки определения величин φ_i составили: $\Delta\varphi_l/\varphi_l = 7\%$, $\Delta\varphi_m/\varphi_m = 2\%$, $\Delta\varphi_s/\varphi_s = 6\%$.

Для коллоидной устойчивости МЖ важен правильный выбор соотношения магнетита и ПАВ [2, 8]. С одной стороны, выбранная пропорция должна обеспечивать полное покрытие поверхности частиц мономолекулярным слоем стабилизатора, поскольку при неполном покрытии возможны агрегация частиц и их последующее выпадение в осадок. С другой стороны, частичная десорбция стабилизатора с поверхности частиц

может привести к расслоению МЖ. Кроме того, избыток ПАВ в растворе ведет к увеличению вязкости раствора и агрегативной неустойчивости МЖ, поэтому содержание стабилизатора в несущей жидкости должно обеспечить компенсацию десорбции стабилизатора с поверхности частиц и их полное покрытие слоем ПАВ.

Объем ПАВ (φ_s) в единице объема МЖ можно представить в виде

$$\varphi_s = \varphi_{sm} + \varphi_{sl},$$

где φ_{sm} – объемная доля ПАВ, адсорбированная на поверхности твердых частиц, φ_{sl} – объемная доля ПАВ, растворенная в несущей жидкости. Отношение стабилизатор : магнетит можно оценить, исходя из условия полного покрытия поверхности твердых частиц мономолекулярным слоем ПАВ. Объем ПАВ, необходимый для полного покрытия поверхности n сферических частиц радиусом R, содержащихся в единице объема смеси

$$V_{sm} = 4\pi R^2 \delta n,$$

где δ – толщина адсорбционного слоя. Разделив объем V_{sm} на объем частиц $V_m = 4\pi R^3 n/3$, получим искомое объемное отношение в виде

$$k_V = V_{sm}/V_m = \varphi_{sm}/\varphi_m = 3\delta/R.$$

Средний размер частиц магнетита в МЖ на основе керосина по данным электронной микроскопии [9] составляет 10 нм (R = 5 нм). Для оценки толщины адсорбционного слоя δ может быть принята длина молекулы ПАВ. Для широко используемой в качестве стабилизатора олеиновой кислоты, длина молекул которой ~2 нм [2], получим объемное отношение стабилизатор : магнетит $k_V = \varphi_{sm}/\varphi_m = 1.2$, что соответствует массовому отношению $k_m = k_V\rho_s/\rho_m = 0.21$ при T_0 = 293 K. Эта оценка близка к оптимальному соотношению олеиновая кислота : магнетит, полученному экспериментально в работе [10] при создании МЖ на углеводородах (~0.25). Это же соотношение, приводимое в работе [8], составляет 0.17–0.20. Из полученных оценок следует, что $\varphi_{sm} = 1.2\varphi_m$ и $\varphi_{sl} = \varphi_s - 1.2\varphi_m$. Найденные значения φ_{sl} и φ_{sm}, а также объемная доля ПАВ в дисперсионной среде $\psi_s = \varphi_{sl}/(\varphi_{sl} + \varphi_{sm})$ приведены в табл. 3. Из полученных данных следует, что величины $\psi_s \cong 0.4$ и практически не зависят от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О.* Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1989. 386 с.
2. *Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С.* Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 239 с.
3. *Виноградов А.Н., Гогосов В.В., Никольский Г.С. и др.* // Магнит. гидродинамика. 1992. № 2. С. 19.
4. *Виноградов А.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 672.
5. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
6. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
7. *Баштовой В.Г., Берковский Б.М., Вислович А.Н.* Введение в термомеханику магнитных жидкостей. М.: Изд. ИВТАН, 1985. 188 с.
8. *Фертман В.Е.* Магнитные жидкости. Минск, 1988. 184 с.
9. *Мелик-Гайказян И.Я., Полунин В.М., Чернышева А.А.* // Тез. IV Всесоюз. конф. по магнитным жидкостям (Плес, 1985). Иваново, 1985. Т. 1. С. 210–211.
10. *Матусевич Н.П., Рахуба В.К., Самойлов В.Б.* Способ получения ферромагнитной жидкости: А. с. 833545 СССР // Б. И. 1981. № 20. МКИ^3 С 01 G 49/08.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1328–1330

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 549.73:542.934

ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ГИДРАТАЦИИ $Ca_3Al_2O_6$

© 2000 г. М. К. Алдабергенов, Г. Т. Балакаева, Г. Т. Кокибасова

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

Поступила в редакцию 05.04.99 г.

На основании триангуляции твердофазной системы $CaO–Al_2O_3–H_2O$ в стандартных условиях приведен механизм гидратации соединения $Ca_3Al_2O_6$.

Процессы гидратации алюминатов кальция, основных составляющих глиноземистых цементов, включают процессы растворения, гидролиза, образования гидратов, коллоидообразования и др. В результате этого в системе алюминатный цемент–вода образуется множество нестабильных и стабильных соединений, поэтому изучение процессов гидратации алюминатов кальция связано с большими трудностями [1–5].

Процесс гидратации $Ca_3Al_2O_6$ осуществляется весьма быстро, при этом выделяется значительное количество тепла. Гидратация почти заканчивается в течение 6–7 сут. Экспериментально установлено образование соединений: $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ [1, 2, 4], $Ca_4Al_2O_7 \cdot 19H_2O$ [2, 4], $Ca_4Al_2O_7 \cdot 13H_2O$ [4].

В данной работе процесс гидратации алюмината кальция рассматривается нами на основании триангуляции твердофазной системы $CaO–Al_2O_3–H_2O$. Триангуляция системы позволяет определить фазовые единичные блоки (ФЕБы), т.е. установить компоненты, которые не вступают между собой в химические взаимодействия. Совокупность всех ФЕБов дает древо фаз исследуемой системы, на основании которого можно установить природу и характер отдельных фаз в любой части системы.

Триангуляция проведена на основании термохимических показателей алюминатов, рассчитанных методом ионных инкрементов [6]. Модель триангуляции системы приведен на рисунке [7], а номера соединений приведены в таблице работы [7].

При гидратации $Ca_3Al_2O_6$ (соединение № 24, рисунок [7]) возможны два случая: при избытке и при стехиометрической норме воды. Оба случая несколько отличаются друг от друга тем, что при стехиометрическом количестве воды реакция протекает только по прямой 24–3 и подчиняется следующему правилу: при взаимодействии двух исходных реакционноспособных компонентов состав получаемого соединения определяется фазовыми единичными блоками (ФЕБ), находящимися на прямой, соединяющей полюса этих компонентов [8]. При избытке воды каждое соединение, полученное в предыдущих реакциях, самостоятельно взаимодействует с водой по тому же правилу.

Соединения $Ca_3Al_2O_6$ и H_2O лежат на различных ФЕБ, следовательно, реакционноспособны. Прямая 24–3 проходит через соединения № 63, № 43, № 52, № 54, № 55, поэтому в качестве промежуточных должны образоваться эти соединения. Однако, в соответствии с указанным выше правилом, взаимодействие исходных компонентов № 24 и № 43 в равновесных условиях в точках конверсии Радищева начинается по реакции (24 + + 3 = 62 + 32)

$$2Ca_3Al_2O_6 + H_2O = Ca_4Al_2O_7 \cdot H_2O + Ca_2Al_2O_5, \quad (1)$$

$$\Delta H^\circ_р = -27.5 \text{ кДж}, \quad \Delta G^\circ_р = -118.6 \text{ кДж}.$$

Далее значения $\Delta H^\circ_р$ и $\Delta G^\circ_р$ приведены в кДж.

Реакция (1) характеризуется значительным выделением энергии. При избытке воды соединение № 62 взаимодействует с водой с образованием соединений № 22 и № 32 по реакции

$$Ca_4Al_2O_7 \cdot H_2O + H_2O = 2Ca(OH)_2 + Ca_2Al_2O_5, \quad (2)$$

$$\Delta H^\circ_р = -270.1, \quad \Delta G^\circ_р = -179.6.$$

или же соединение № 24 непосредственно взаимодействует с водой по реакции (24 + 3 = 22 + 32)

$$Ca_3Al_2O_6 + H_2O = Ca(OH)_2 + Ca_2Al_2O_5, \quad (3)$$

$$\Delta H^\circ_р = -148.8, \quad \Delta G^\circ_р = -149.1.$$

Соединение № 32, а свою очередь, взаимодействует с водой по реакции (32 + 3 = 42)

$$Ca_2Al_2O_5 + H_2O = Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O, \quad (4)$$

$$\Delta H^\circ_р = -30.5, \quad \Delta G^\circ_р = -6.8.$$

Термодинамические данные указывают на значительное выделение энергии при прохождении этих реакции.

Взаимодействие соединений № 24 и № 3 приводит к образованию кристаллогидрата № 63

$$Ca_3Al_2O_6 + (1/5)H_2O = Ca_3Al_2O_6 \cdot (1/5)H_2O, \quad (5)$$

$$\Delta H_p^\circ = -45.7, \quad \Delta G_p^\circ = -10.7.$$

Соединение № 63 тоже может реагировать с водой (63 + 3 = 50 + 42)

$$2[Ca_3Al_2O_6 \cdot (1/5)H_2O] + H_2O = Ca_4Al_2O_7 \cdot 3H_2O + Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O, \quad (6)$$

$$\Delta H_p^\circ = -27.5, \quad \Delta G_p^\circ = -118.6.$$

Далее идет образование соединений по реакциям (24 + 3 = 50 + 42)

$$2Ca_3Al_2O_6 + H_2O = Ca_4Al_2O_7 \cdot 3H_2O + Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O, \quad (7)$$

$$\Delta H_p^\circ = -119.0, \quad \Delta G_p^\circ = -138.8$$

и (24 + 3 = 50 + 65)

$$6Ca_3Al_2O_6 + 14H_2O = 3[Ca_4Al_2O_7 \cdot 3H_2O] + Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O, \quad (8)$$

$$\Delta H_p^\circ = -3324.5, \quad \Delta G_p^\circ = -2565.7.$$

В соответствии с вышеуказанным правилом при избытке воды в системе каждое соединение имеет возможность вступить в реакцию с водой. Протекают следующие реакции:

$$(50 + 3 = 22 + 65): 3[Ca_4Al_2O_7 \cdot 3H_2O] + 2H_2O = 6Ca(OH)_2 + Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O, \quad (9)$$

$$\Delta H_p^\circ = -779.7, \quad \Delta G_p^\circ = -632.2;$$

$$(24 + 3 = 22 + 65): 3Ca_3Al_2O_6 + 8H_2O = 3Ca(OH)_2 + Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O, \quad (10)$$

$$\Delta H_p^\circ = -598.8, \quad \Delta G_p^\circ = -481.3;$$

$$(50 + 3 = 44): Ca_4Al_2O_7 \cdot 3H_2O + 10H_2O = Ca_4Al_2O_7 \cdot 13H_2O, \quad (11)$$

$$\Delta H_p^\circ = -305.0, \quad \Delta G_p^\circ = -67.7;$$

$$(42 + 3 = 65): 3[Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O] + 2H_2O = Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O, \quad (12)$$

$$\Delta H_p^\circ = -61.0, \quad \Delta G_p^\circ = -13.5;$$

$$(65 + 3 = 57): Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O + 10H_2O = 3[Ca_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O], \quad (13)$$

$$\Delta H_p^\circ = -305.0, \quad \Delta G_p^\circ = -67.7;$$

$$(57 + 3 = 65): Ca_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O + H_2O = Ca_2Al_2O_5 \cdot 6H_2O, \quad (14)$$

$$\Delta H_p^\circ = -30.5, \quad \Delta G_p^\circ = -6.8;$$

$$(24 + 3 = 43): Ca_3Al_2O_6 + 6H_2O = Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O, \quad (15)$$

$$\Delta H_p^\circ = -183.0, \quad \Delta G_p^\circ = -40.6;$$

$$(24 + 3 = 22 + 45): Ca_3Al_2O_6 + 7H_2O = Ca(OH)_2 + Ca_2Al_2O_5 \cdot 6H_2O, \quad (16)$$

$$\Delta H_p^\circ = -331.8, \quad \Delta G_p^\circ = -189.7;$$

$$(45 + 3 = 48): Ca_2Al_2O_5 \cdot 6H_2O + 2H_2O = Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O, \quad (17)$$

$$\Delta H_p^\circ = -61.0, \quad \Delta G_p^\circ = -13.5;$$

$$(48 + 3 = 56): Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O + H_2O = Ca_2Al_2O_5 \cdot 9H_2O, \quad (18)$$

$$\Delta H_p^\circ = -30.5, \quad \Delta G_p^\circ = -6.7;$$

$$(24 + 3 = 52): Ca_3Al_2O_6 + 8H_2O = Ca_3Al_2O_6 \cdot 8H_2O, \quad (19)$$

$$\Delta H_p^\circ = -244.0, \quad \Delta G_p^\circ = -54.1;$$

$$(24 + 3 = 22 + 48): Ca_3Al_2O_6 + 9H_2O = Ca(OH)_2 + Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O, \quad (20)$$

$$\Delta H_p^\circ = -392.8, \quad \Delta G_p^\circ = -203.3;$$

$$(24 + 3 = 53): Ca_3Al_2O_6 + 10.2H_2O = Ca_3Al_2O_6 \cdot 10.2H_2O, \quad (21)$$

$$\Delta H_p^\circ = -311.0, \quad \Delta G_p^\circ = -69.0;$$

$$(24 + 3 = 44 + 48): 2Ca_3Al_2O_6 + 21H_2O = Ca_4Al_2O_7 \cdot 13H_2O + Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O, \quad (22)$$

$$\Delta H_p^\circ = -637.5, \quad \Delta G_p^\circ = -254.0;$$

$$(24 + 3 = 44 + 56): 2Ca_3Al_2O_6 + 22H_2O = Ca_4Al_2O_7 \cdot 13H_2O + Ca_2Al_2O_5 \cdot 9H_2O, \quad (23)$$

$$\Delta H_p^\circ = -668.0, \quad \Delta G_p^\circ = -260.7;$$

$$(44 + 3 = 47): Ca_4Al_2O_7 \cdot 13H_2O + 6H_2O = Ca_4Al_2O_7 \cdot 19H_2O, \quad (24)$$

$$\Delta H_р^\circ = -183.0, \quad \Delta G_р^\circ = -40.6;$$

$$(24 + 3 = 54): Ca_3Al_2O_6 + 11.6H_2O =$$

$$= Ca_3Al_2O_6 \cdot 11.6H_2O, \qquad (25)$$

$$\Delta H_р^\circ = -353.8, \quad \Delta G_р^\circ = -78.5;$$

$$(24 + 3 = 44 + 67): 2Ca_3Al_2O_6 + 33H_2O =$$

$$= Ca_4Al_2O_7 \cdot 13H_2O + Ca_2Al_2O_5 \cdot 20H_2O, \qquad (26)$$

$$\Delta H_р^\circ = -1003.5, \quad \Delta G_р^\circ = -335.2;$$

$$(24 + 3 = 47 + 67): 2Ca_3Al_2O_6 + 39H_2O =$$

$$= Ca_4Al_2O_7 \cdot 19H_2O + Ca_2Al_2O_5 \cdot 20H_2O, \qquad (27)$$

$$\Delta H_р^\circ = -1186.5, \quad \Delta G_р^\circ = -375.8;$$

$$(24 + 3 = 22 + 67): Ca_3Al_2O_6 + 21H_2O =$$

$$= Ca(OH)_2 + Ca_2Al_2O_5 \cdot 20H_2O, \qquad (28)$$

$$\Delta H_р^\circ = -758.8, \quad \Delta G_р^\circ = -284.5;$$

$$(24 + 3 = 55): Ca_3Al_2O_6 + 30H_2O =$$

$$= Ca_3Al_2O_6 \cdot 30H_2O, \qquad (29)$$

$$\Delta H_р^\circ = -915.0, \quad \Delta G_р^\circ = -203.0;$$

$$(56 + 3 = 67): Ca_2Al_2O_5 \cdot 9H_2O + 11H_2O =$$

$$= Ca_2Al_2O_5 \cdot 20H_2O, \qquad (30)$$

$$\Delta H_р^\circ = -335.5, \quad \Delta G_р^\circ = -74.5.$$

Термохимический анализ реакций показывает, что скорость гидратации определяется протеканием реакций: (4), (5), (11), (12), (14), (15), (17), (18), (19), (21), (24), (25), (30). Остальные реакции протекают очень быстро.

При стехиометрической норме воды реакция взаимодействия протекает только по прямой 24–3 по следующим реакциям: (1), (3), (5), (7), (8), (10), (15), (16), (19), (20), (21), (22), (23), (25), (26), (27), (28), (29).

Таким образом, на основе триангуляции можно прогнозировать реакции гидратации алюминатов кальция. Соединения, обнаруженные при гидратации этих солей экспериментальным путем, являются теми же которые были предсказаны на основании триангуляции системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Румянцев П.Ф., Хотимченко В.С., Никущенко В.М.* Гидратация алюминатов кальция. Л.: Наука, 1974. 80 с.
2. Гидратация и твердение цементов // Тр. VI международного конгресса по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т. II. С. 224.
3. Цементы и их свойства. // Там же. 1976. Т. III. С. 358.
4. *Лепнев Э.Н., Клюсов А.А., Бакшутов В.С. и др.* // Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 10. С. 1872.
5. *Бобров Б.С.* // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 3. С. 542.
6. *Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т., Кокибасова Г.Т.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 808.
7. *Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т., Кокибасова Г.Т.* // Там же. 2000. Т. 74. № 6.
8. *Алдабергенов М.К., Трунин А.С., Балакаева Г.Т.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 5. С. 885.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1331–1333

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОКЛИННОГО $BaBiO_3$

© 2000 г. Л. А. Тифлова*, А. С. Монаенкова*, А. А. Попова*, Н. В. Барковский**

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

**Российская академия наук, Институт физики твердого тела, Черноголовка

Поступила в редакцию 11.06.99 г.

Стандартная энтальпия образования $BaBiO_3$ ($\Delta_f H^\circ_{298}$ = –940.1 ± 3.6 кДж/моль) определена методом калориметрии растворения. Образец $BaBiO_3$ получен путем твердофазного синтеза.

Двойные оксиды на основе элементов с переменной валентностью представляют собой многочисленный класс соединений, обладающих особыми физико-химическими свойствами. Синтезированный впервые в 1963 г. [1] $BaBiO_3$ является представителем перовскитов и содержит висмут в двух степенях окисления (+3 и +5) в соотношении 1 : 1. $BaBiO_3$ – первый перовскит, в структуре которого упорядочены ионы одного и того же элемента. Этот оксид обладает свойствами полупроводника и сегнетоэлектрика. Благодаря наличию ионов Bi^{5+} с окислительными свойствами $BaBiO_3$ нашел применение в органическом синтезе как катализатор селективного дегидрирования углеводородов, в частности, пропилена [2]. В последние годы интерес к $BaBiO_3$ проявился в связи с открытием сверхпроводимости в системе K–Ba–Bi–O [3]. Несмотря на широкий спектр физико-химических свойств $BaBiO_3$, в литературе полностью отсутствуют термодинамические характеристики этого двойного оксида. Цель настоящей работы – определение стандартной энтальпии образования моноклинного $BaBiO_3$. Стандартная энтальпия образования $BaBiO_3$ служит опорной величиной для оценки термодинамической устойчивости различных фаз в системах Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O.

В данной работе, которая является начальным этапом термодинамического исследования соединений в системах Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O, определена стандартная энтальпия образования $BaBiO_3$ путем измерения при 298.15 K энтальпии реакции $BaBiO_3$ и Bi_2O_3 с 1.07 н. соляной кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец $BaBiO_3$ синтезировали керамическим способом из стехиометрической смеси $Ba(NO_3)_2$ ("х. ч.") и Bi_2O_3 ("х. ч."), спрессованной в виде таблетки в алундовом тигле при 600°C в течение 72 ч с одной промежуточной гомогенизацией. Полученный продукт идентифицировали методами рентгенофазового (РФА), локального рентгеноспектрального (ЛРСА) и химического анализов (ХА). РФА выполняли на рентгеновской установке "Siemens D-500" с излучением $CuK_{\alpha 1}$ и монохроматором при 298 K. На рентгенограмме образца отсутствовали примесные фазы. Параметры ячейки с точностью ±0.005 Å соответствовали литературным данным для моноклинной фазы $BaBiO_3$ [4–7]. ЛРСА полированной таблетки $BaBiO_3$ выполняли на установке "Camebax" с системой сравнения "Link". Катионный состав соответствовал Ba : Bi = = 1.00 (2). Кислородный индекс в образце рассчитывали из результатов ХА по определению ионов Bi^{5+} иодометрическим титрованием. Формульный состав образца соответствовал $BaBiO_{3.00(1)}$.

В использованном в работе образце моноклинного Bi_2O_3 ("ос. ч.", ТУ 6-09-1853-72) содержались примеси (мас. %): Ca – 0.001, Mg – 0.001, Fe – 0.0005, Zn – 0.0005, Pb – 0.0005, Cu – 0.0003, Co – 0.0003, Mn – 0.0003, Ni – 0.0003, Cr – 0.0003, Ti – 0.0003, V – 0.0003, Ba – 0.0003, W – 0.0001, Na – 0.0001, Mo – 0.0001.

Измерения энтальпий реакций $BaBiO_3$ и Bi_2O_3 с 1.07 н. соляной кислотой проводили при 298.15 K в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой [8, 9]. Калориметрический сосуд (V = 80 см^3) и устройство для разбивания стеклянных ампул были изготовлены из титана. Подъем температуры в опыте измеряли медным термометром сопротивления (R_{298} = 223.90 Ом), термометрическая чувствительность схемы 3 × $\times 10^{-5}$ K на мм шкалы записывающего прибора КСП-4. При заполнении калориметрического сосуда 1.07 н. соляной кислотой (55.000 ± 0.003 г) тепловое значение калориметра, которое определяли электрическим способом, было найдено равным 344.55 ± 0.25 Дж/Ом.

Результаты измерения энтальпии реакции $BaBiO_3$ и Bi_2O_3 с 1.07 н. HCl при 298.15 K

g, г	ΔR, Ом	Q, Дж	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	g, г	ΔR, Ом	Q, Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
$BaBiO_3$					Bi_2O_3			
0.17430	0.26577	91.571	207.16	205.92	0.10378	0.07400	25.497	114.48
0.05462	0.08303	28.608	206.53	205.29	0.11236	0.07857	27.071	112.26
0.18471	0.27623	95.175	203.18	201.94	0.11337	0.08036	27.688	113.80
0.19395	0.29265	100.83	205.00	203.76	0.10108	0.07089	24.425	112.59
0.21381	0.32419	111.70	206.00	204.76	0.10278	0.07256	25.001	113.34
			среднее 204.33 ± 1.93					среднее 113.29 ± 1.13

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения энтальпий реакций $BaBiO_3$ и Bi_2O_3 с 1.07 н. соляной кислотой приведены в таблице, где приняты обозначения: g – масса образца; ΔR – исправленный подъем температуры в опыте; Q – тепловой эффект, измеренный в опыте; ΔU и ΔH – изменения внутренней энергии и энтальпии соответственно. Доверительные интервалы рассчитаны с вероятностью 95%.

Поправки на теплоту, выделяющуюся при растворении хлора в реакции $BaBiO_3$ с соляной кислотой, на изменение внутренней энергии хлора с давлением $(\partial U/\partial p)_T$, на теплоту разбивания калориметрических ампул, на тепловой эффект испарения растворителя в свободный объем, на приведение величин энтальпий реакций к 298.15 K и на примеси в образцах растворенных веществ были пренебрежимо малы и не вводились. Заметим, что погрешности отдельных стадий эксперимента (определения теплового значения калориметра, взвешивания образцов веществ и растворителя, анализов веществ и др.) были также пренебрежимо малы по сравнению с ошибкой воспроизводимости результатов.

Расчет энтальпии образования $BaBiO_3$ проводили с использованием приведенного ниже термохимического цикла:

$$BaBiO_3(кр) + 6HCl(р\text{-}р) = BiCl_3(р\text{-}р) + BaCl_2(р\text{-}р) + (1/2)Cl_2(г) + 3H_2O(р\text{-}р), \quad \Delta H_1 = -204.33 \pm 1.93 \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

$$Bi_2O_3(кр) + 6HCl(р\text{-}р) = 2BiCl_3(р\text{-}р) + 3H_2O(р\text{-}р), \quad \Delta H_2 = -113.29 \pm 1.13 \text{ кДж/моль}, \quad (2)$$

$$BaO(кр) + 2HCl(р\text{-}р) = BaCl_2(р\text{-}р) + H_2O(р\text{-}р), \quad \Delta H_3 = -273.18 \pm 0.96 \text{ кДж/моль [10]}, \quad (3)$$

$$Ba(кр) + (1/2)O_2(г) = BaO(кр), \quad \Delta H_4 = -548.02 \pm 1.97 \text{ [10]}, \quad (4)$$

$$2Bi(кр) + (3/2)O_2(г) = Bi_2O_3(кр), \quad \Delta H_5 = -577.8 \pm 4.2 \text{ кДж/моль [11]}, \quad (5)$$

$$(1/2)Cl_2(г) + (1/2)H_2(г) + [H_2O] = HCl(р\text{-}р), \quad \Delta H_6 = -165.28 \pm 0.21 \text{ кДж/моль [11]}, \quad (6)$$

$$(1/2)O_2(г) + H_2(г) + [HCl(р\text{-}р)] = H_2O(р\text{-}р), \quad \Delta H_7 = -285.83 \pm 0.04 \text{ кДж/моль [11]}, \quad (7)$$

$$Bi(кр) + Ba(кр) + (3/2)O_2(г) = BaBiO_3(кр),$$
$$\Delta H_8 = \Delta_f H^0(BaBiO_3(кр), 298.15 \text{ K}) = -\Delta H_1 + (1/2)\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + (1/2)\Delta H_5 - \Delta H_6 + (1/2)\Delta H_7. \quad (8)$$

В этом цикле ΔH_1 и ΔH_2 – измеренные в настоящей работе энтальпии реакций $BaBiO_3$ и Bi_2O_3 с 1.07 н. HCl соответственно, ΔH_3–ΔH_7 – необходимые для расчета надежные литературные данные. Во всех реакциях (р-р) обозначает состояние раствора соединения в избытке 1.07 н. соляной кислоты. Энтальпия образования конечного раствора в реакции (1) равна сумме энтальпий образования конечных растворов в реакциях (2) и (3); энтальпией смешения солянокислых растворов хлоридов висмута и бария можно пренебречь, так как количество этих солей в растворах незначительно на фоне большого избытка соляной кислоты.

Расчет погрешности энтальпии образования проводили по формуле $\sigma = (\sum \sigma_i^2)^{1/2}$, где σ_i – погрешность всех промежуточных величин. Стандартная энтальпия образования $BaBiO_3$ найдена равной –940.1 ± 3.6 кДж/моль. Эта величина получена впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scholder R., Ganter K.-W., Glasser H., Merz G.* // Z. Anorg. All. Chem. 1963. B. 319. № 5–6. S. 375.
2. *Beyerlein R.A., Poeppelmeier K.R., Jacobson A.J.* Twenty-Third Annual Spring Symposium of the Pittsburgh-Cleveland Catalysis Society, Beach-Wood. Ohia, 1984. May 16–18. P. B-2.
3. *Mattheis L.F., Gyorgy E.M., Johnson D.W.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 3745.
4. *Cox D.E., Sleight A.W.* // Solid State Commun. 1976. V. 19. № 10. P. 969.
5. *Thornton G., Jacobson A.J.* // Acta Cryst. 1978. V. 34. P. 351.
6. *Chaillout C., Remeika J.P.* // Solid State Commun. 1985. V. 56. № 10. P. 829.
7. *Chaillout C., Santora A., Remeika J.P.* // Ibid. 1988. V. 65. № 11. P. 1363.
8. *Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Пашлова Е.Б.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
9. *Воробьев А.Ф., Бройер А.Ф., Скуратов С.М.* // Там же. 1967. Т. 41. № 3. С. 922.
10. *Fitzgibon G.C., Huber E.J., Holley H.A.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 577.
11. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1334–1336

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА *C*-МОДИФИКАЦИИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ПОЛУТОРАОКСИДА ЕВРОПИЯ

© 2000 г. Р. Ф. Балабаева*, И. А. Васильева, И. С. Сухушина**, А. Н. Рыбникова***

**Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Физический факультет*

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

Поступила в редакцию 01.07.99 г.

На основании экспериментальных значений $\overline{\Delta G^\circ_{O_2}}$, $\overline{\Delta H^\circ_{O_2}}$ и $\overline{\Delta S^\circ_{O_2}}$ для оксидов в области гомогенности $EuO_{1.5+x}$($0.0002 \le x \le 0.0009$) и интервале температур 1200–1300 K определен основной тип дефектов, ответственный за нестехиометрию, и оценены значения энергий образования и взаимодействия дефектов.

Ранее нами [1] были определены термодинамические свойства оксидов *C*-$EuO_{1.5+x}$, приведенные в табл. 1. На основании полученных результатов были построены зависимости $\overline{\Delta H^\circ_{O_2}}(x)$, $\overline{\Delta S^\circ_{O_2}}(x)$ и $\overline{\Delta S^\circ_{O_2}}(\overline{\Delta H^\circ_{O_2}})$ для оксидов в области гомогенности $EuO_{1.5+x}$. Анализируя ход зависимостей $\overline{\Delta H^\circ_{O_2}}(x)$ и $\overline{\Delta S^\circ_{O_2}}(x)$ в области составов $0.0002 \le x \le 0.0009$, можно сделать вывод о том, что энергетическими эффектами, связанными с возможным упорядочением дефектов, пренебречь нельзя. Монотонное изменение $\overline{\Delta S^\circ_{O_2}}(\overline{\Delta H^\circ_{O_2}})$ служит доказательством того, что внутри изученной области гомогенности не происходит смены типа дефектов.

В литературе отсутствуют данные о дефектной структуре нестехиометрической Eu_2O_3. В соответствии с общими представлениями о дефектных структурах полуторaоксидов с избытком кислорода, можно предположить, что основным типом дефектов по мере отклонения от стехиометрического состава будут либо вакансии атомов европия, либо атомы кислорода в междоузлиях. Квазихимический метод определения основного типа дефектов, ответственного за нестехиометрию в соединениях переменного состава [2, 3], не дал однозначного ответа на вопрос, какой из указанных выше типов дефектов является основным. Угловой коэффициент зависимости $\ln x$ от $\ln p_{O_2}$, определенный с большой погрешностью, не может служить точным критерием при определении основного типа дефектов. Кроме того, этот метод применим в случае малых отклонений от стехиометрического состава, где взаимодействием дефектов можно пренебречь. Критерием этого могут служить значения $\overline{\Delta H^\circ_{O_2}} \approx \text{const}$ в данной области составов. Поскольку величины $\overline{\Delta H^\circ_{O_2}}$ и $\overline{\Delta S^\circ_{O_2}}$ оксидов $EuO_{1.5000}$ и $EuO_{1.5002}$ (табл. 1) в пределах погрешности экспериментальных данных практически одни и те же, взаимодействием дефектов в области составов $0 \le x \le 0.0002$ можно пренебречь. С помощью модели, предложенной в [4], была определена степень собственного беспорядка $EuO_{1.5}$, равная $(0.7 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ в интервале 1200–1300 K.

Таблица 1. Термодинамические свойства оксидов *C*-$EuO_{1.5+x}$

T, K	$x = 0.0009$	$x = 0.0004$	$x = 0.0002$	$x = 0$
		$-\overline{\Delta G^\circ_{O_2}}$, кДж/моль		
1200	362.35	375.97	379.38	382.63
1300	341.23	355.84	360.38	363.20
±δ	0.86	0.82	0.82	0.82
		$-\overline{\Delta H^\circ_{O_2}}$, кДж/моль		
1200	662.4	669.7	650.4	657.0
1300	588.2	574.6	570.4	578.0
±δ	6.0	2.1	2.4	1.9
		$-\overline{\Delta S^\circ_{O_2}}$, Дж/(моль K)		
1200	250.0	244.7	225.9	230.3
1300	189.9	168.3	161.5	165.2
±δ	4.9	1.7	1.9	1.5

Для определения основного типа дефектов, ответственного за нестехиометрию $EuO_{1.5+x}$ в области составов $0.0002 \le x \le 0.0009$, был использован метод, предложенный в [5]. Авторы [5] вывели зависимости (y_i), связывающие активность кислорода с отклонением от стехиометрии (x), разные для каждого типа дефектов (вакансий металла или атомов кислорода в междоузлиях). Если один из дефектов преобладает, то соответствующая зависимость y_i должна быть линейной. Для $EuO_{1.5+x}$ эти зависимости y_1 и y_2 запишутся в виде

$$y_1 = \ln\left[p_{O_2}^{1/2}\left(\frac{1.5+x}{x}\right)^{1/1.5}\right] = \\ = \frac{1}{1.5kT}(\mu'_{EuO_{1.5}} + E^h_{Eu}) + \frac{Z_{Eu}E^{hh}_{Eu}}{3kT}\frac{x(3+x)}{(1.5+x)^2}, \quad (1)$$

$$y_2 = \ln\left[p_{O_2}^{1/2}\left(\frac{\alpha - x}{x}\right)\right] = \frac{E^i_O}{kT} + \frac{Z_O E^{ii}_O}{\alpha kT}x, \quad (2)$$

где $\mu'_{EuO_{1.5}}$ – энергия Гиббса идеального совершенного кристалла $EuO_{1.5}$; E^h_{Eu} и E^{hh}_{Eu} – энергии образования и взаимодействия вакансий Eu; E^i_O и E^{ii}_O – энергии образования и взаимодействия атомов кислорода в междоузлиях; Z_{Eu} – координационное число атома Eu в решетке; Z_O – координационное число атома кислорода в междоузлии; α – число междоузлий, приходящихся на узел решетки.

Если данный тип дефекта является основным, то соответствующая ему зависимость (1) или (2) будет линейной. Без применения математической статистики, как это делали ранее [5], трудно было установить, какой из линейных зависимостей лучше описываются экспериментальные данные. Для решения этого вопроса вычисляли коэффициенты корреляции r для зависимостей y_1 и y_2. Коэффициент корреляции r служит показателем силы связи между непрерывными переменными и может изменяться от –1 до +1 [6]. Если $r = \pm 1$, то корреляция является полной или абсолютной. Если $r = 0$, то корреляция между данными отсутствует. Если r принимает другие значения, связь между x и y является промежуточной между двумя крайними случаями – существованием определенного соотношения между x и y и полной независимостью этих переменных [6]. Значения коэффициентов корреляции, вычисленные по формуле

$$r = \sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \Big/ \left(\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2\right)^{1/2},$$

составляют –0.29 и –0.87 для зависимостей y_1 и y_2 при 1200 K (–0.23 и –0.88 при 1300 K) соответственно. На основании этого был сделан вывод о том, что экспериментальные данные лучше аппроксимируются линейной зависимостью y_2, а преобладающим типом дефектов в области составов $1.5002 \le x \le 1.5009$ и интервале температур 1200–1300 K являются атомы кислорода в междоузлиях. Этот вывод подтверждают и результаты рентгеновского исследования двух образцов C-EuO_x, окисленной формы на воздухе ($x = 1.522$) и восстановленной формы ($x = 1.476$). В табл. 2 приведены параметры кубических ячеек и их элементарные объемы. Видно, что объем кубической ячейки при переходе от восстановленной формы к окисленной немного увеличивается. Этого можно ожидать, исходя из расположения атомов в ячейке. Для кубической ячейки полуторных оксидов лантанидов не существует описания в терминах "плотнейшей шаровой упаковки". Атомы кислорода образуют октаэдрические пустоты, причем на один атом кислорода приходится одна октаэдрическая пустота [7]. Две трети пустот заняты лантанидом, а одна треть пустот свободна. Если предположить, что свободные пустоты по объему равны пустотам, занимаемым атомами лантанида, то при вхождении кислорода в свободные пустоты параметры ячейки могут незначительно увеличиться, так как радиус иона кислорода (1.36 Å) больше радиуса иона лантанида (1.09 Å).

Таблица 2. Параметр кубической ячейки ($a \pm 0.00113$ Å) и ее элементарный объем ($V \pm 0.003$ Å^3)

C-Eu_2O_3	a	V
Окисленный	10.86525 (10.866)	80.168 (80.25)
Восстановленный	10.86458	80.153

Примечание. В скобках указаны данные [7].

Значение E^{ii}_O было оценено по температуре, определенной из фазовой диаграммы системы Eu–O (для $x = 0.0009$) и принятой нами за $T_{кр} = 1330$ K [1]. Выше этой температуры мы переходим в область существования B-Eu_2O_3. Значение $E^{ii}_O = -2RT_{кр} \approx -22$ кДж/моль.

Для оценки энергии образования атомов кислорода в междоузлиях (E^i_O) была использована модель Андерсона, усовершенствованная в работе [8]. Авторами [8] было показано, что

$$-\overline{\Delta G_{O_2}} + 2RT\{\ln[x/(\alpha - x)] - \ln q_i\} + \\ + RT\ln(kTQ) + D_{O_2} = 2E^i_O + 2(x/\alpha)E^{ii}_O, \quad (3)$$

где $RT\ln(kTQ)$ – функция энергии Гиббса кислорода при T, $kTQ = 3.4T^{7/2}\dfrac{\exp(2201.26/T)}{\exp(2201.26/T - 1)}$, D_{O_2} – энергия диссоциации кислорода при 0 K, равная 117.96 ккал/моль, $\ln q_i$ – колебательный вклад ионов кислорода в междоузлиях в функцию рас-

пределения кристалла, который определяли из экспериментальных значений $\overline{\Delta S^{\circ}_{O_2}}$, приведенных в табл. 1, и уравнения

$$-\overline{\Delta S^{\circ}_{O_2}} = S^{\circ}_T + \\ + 2R\{\ln[x/(\alpha - x)] - \ln q_i - T(d\ln q_i/dT)\},$$

где S°_T – абсолютная энтропия кислорода [9], $\alpha = 1$.

Значение E^i_O было определено из линейных изотерм $y = y(x)_T$ в интервале 1200–1300 K, где y – левая часть уравнения (3) (за стандартное состояние был принят идеальный газообразный атом кислорода при данной температуре). Среднее значение E^i_O составляет – 560 кДж/моль, что согласуется с величиной энергии образования, оцененной согласно методу, предложенному в работе [10], и равной -530 ± 40 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sukhushina I., Vasiljeva I., Balabajeva R.* // J. Chem. Phys. 1998. № 95. P. 159.
2. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969.
3. *Кофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975.
4. *Anderson J.S.* // Proc. Roy. Soc. A. 1946. V. 185. P. 69.
5. *Lightstone J.B., Libowitz G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. P. 1025.
6. *Бейли Н.* Статистические методы в биологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
7. *Rard J.A.* // Chem. Rev. 1985. V. 85. № 6. P. 555.
8. *Thorn R.J., Winslow G.H.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 7. P. 2636.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. 1978. Т. 1. Кн. 2. С. 18.
10. *Балабаева Р.Ф., Васильева И.А.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 2. С. 500.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1337–1338

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.5;541.66

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ СИНТЕТИЧЕСКИМ Ca-ШАБАЗИТОМ

© 2000 г. Ш. Д. Осман-заде, Т. О. Гахраманов, Дж. И. Мирзаи, Э. И. Ахмедов

Бакинский государственный университет им. М.А. Расул-заде

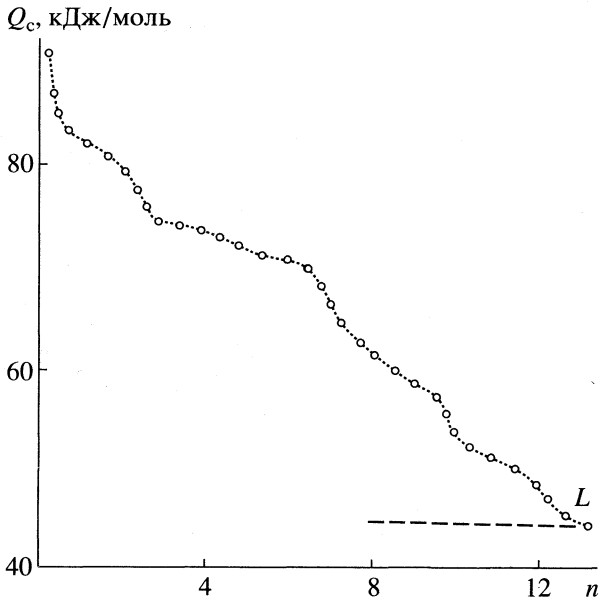
Поступила в редакцию 01.07.99 г.

При 303 K получена ступенчатая изотерма дифференциальных теплот сорбции паров воды (Q_c) Ca-шабазитом. Исходя из кратности числа молекул H_2O, фиксируемых на первых четырех энергетических ступенях изотермы Q_c, суммарному числу катионов в элементарной ячейке сделан вывод об энергетической и позиционной равноценности всех ионов Ca^{2+} в Ca-шабазите. На основании анализа сорбционно-калориметрических данных сделан однозначный выбор в пользу одного из пяти предложенных ранее в соответствии с результатами рентгеноструктурных исследований вариантов распределения Ca и H_2O по некаркасным позициям. Согласно выбранному варианту ионы Ca^{2+} распределены по одной, а молекулы H_2O – по четырем позициям.

Достоверность интерпретации кривых дифференциальных теплот сорбции паров воды (изотерм Q_c) цеолитами определяется надежностью структурных данных о позициях катионов и молекул воды. Для ряда цеолитов подобные структурные данные, полученные различными авторами, не согласуются между собой. Так, для Ca-шабазита предложено от одной до трех позиций для ионов Ca^{2+} и от одной до шести позиций для H_2O [1–5]. Указанные разночтения могут быть обусловлены тем, что большинство исследованных образцов Ca-шабазита содержало заметные количества других катионов (Na, K, Sr, Fe). Однако обращает на себя внимание тот факт, что во всех этих работах получен весьма сходный суммарный набор некаркасных позиций, и различия в основном сводятся к тому, какому из двух компонентов (Ca^{2+} или H_2O) приписывается та или иная позиция. В [4] отмечается, что различные варианты распределения Ca^{2+} и H_2O по некаркасным позициям приводят к весьма близким по сходимости результатам, т.е. нет уверенности в правильной дифференциации этих позиций. Отмеченные выше особенности позволяют предполагать, что в данном случае дополнительная информация может быть получена из анализа изотермы Q_c для этого цеолита. Задача сводится к решению вопроса о том, какой из предложенных вариантов распределения позиций Ca^{2+} и H_2O наиболее согласуется с результатами сорбционно-калориметрических измерений.

В настоящей работе была измерена изотерма Q_c для Ca-формы синтетического шабазита (Ca-G), состав элементарной ячейки которого приблизительно соответствовал формуле: $Ca_{1.9}Al_{3.9}Si_{8.1}O_{24} \cdot 12.6H_2O$. Измерения проводились при 303 K при помощи микрокалориметра типа Кальве.

На изотерме Q_c (рисунок) Ca-шабазита наблюдаются пять ступеней. Первой ступени ($Q_c \approx 83$ кДж/моль) предшествует начальный узкий наклонный участок с более высокими значениями Q_c(92–85 кДж/моль). Включая начальный участок и переходную область между первой и второй ступенями, на этой стадии в элементарной ячейке Ca-шабазита фиксируется ~1.9 молекул H_2O или 1 молекула H_2O на каждый ион Ca^{2+}. На последующих трех ступенях со средними величинами $Q_c \approx 76$, 70.5 и 61 кДж/моль соответственно в элементарной ячейке цеолита последовательно



Изотерма дифференциальных теплот сорбции паров воды Ca-шабазитом; L – теплота конденсации, n – число молекул воды на элементарную ячейку.

фиксируются 1.85; 3.85 и 1.95 молекул H_2O или соответственно 1, 2 и 1 молекула H_2O на каждый ион Ca^{2+}. Кратность числа молекул воды суммарному числу катионов в элементарной ячейке свидетельствует о том, что после завершения первой ступени ионы Ca^{2+} становятся энергетически равноценными и остаются таковыми на трех последующих ступенях. Это дает основание предполагать структурную (позиционную) равноценность катионов.

Полученная изотерма Q_c соответствует варианту распределения позиций H_2O и Ca^{2+} в Са-шабазите, предложенному в работе [1], согласно которому, все ионы Ca^{2+} занимают одну позицию в глубине большой полости, несколько смещенную от тройной оси. В координацию каждого иона Ca^{2+} входят 3 молекулы H_2O (1) и 2 молекулы H_2O (4), причем две последние располагаются в общей координации двух соседних ионов Ca^{2+}. Молекулы H_2O (2) и H_2O (3) находятся вне координации катионов и полностью заполняют все позиции у шестичленных (2 позиции) и восьмичленных колец (3 позиции). С учетом рассмотренного выше, первые три ступени на изотерме Q_c Са-шабазита следует приписать локализации молекул воды в окружении ионов Ca^{2+}. По мере роста числа молекул в окружении ионов Ca^{2+} последние должны смещаться вглубь большой полости. Две последние ступени, вероятно, обусловлены локализацией двух молекул H_2O у шестичленных колец (2 молекулы H_2O на ячейку), а затем у восьмичленных колец (3 молекулы H_2O на ячейку), что вполне согласуется с протяженностью этих ступеней на изотерме Q_c (соответственно 1.95 и 3 молекулы H_2O на ячейку).

Полученную изотерму Q_c для Са-шабазита нельзя удовлетворительно интерпретировать на основании других предложенных вариантов распределения Ca^{2+} и H_2O по некаркасным позициям [2–5]. В указанных работах ионы Ca^{2+} явно неравномерно распределены по двум [4] и даже по трем позициям [2, 3], которые также сильно различаются по своему гидратному окружению. В этих случаях нельзя ожидать появления на изотерме Q_c энергетических ступеней, по своей протяженности кратных суммарному числу катионов в элементарной ячейке. Согласно изотерме, в элементарной ячейке гидратированного Са-шабазита содержится 12.6 молекул воды, что также удовлетворительно согласуется с данными работы [1] ($13H_2O$). Во всех остальных цитированных работах [2–5] были получены явно заниженные количества этих молекул. Последнее может быть результатом того, что позиции, занимаемые молекулами воды, были приписаны ионам кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith J.V., Rinaldi F., Dent-Glesser L.S.* // Acta Cryst. 1963. V. 16. P. 45.
2. *Calligaris M., Nardin C., Randaccio L.* // Ibid. 1982. V. B38. P. 602.
3. *Mazzi F., Galli F.* // News Jahrb. Mineral. Mh. 1983. H. 10. P. 461.
4. *Белоконева Е.А., Максимов Б.А., Верин И.А. и др.* // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 5. С. 874.
5. *Бутикова И.К., Шепелев Ю.Ф., Смолин Ю.И.* // Там же. 1993. Т. 38. № 4. С. 68.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1339–1342

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 538.27:541.1

СЕЛЕКТИВНАЯ ДВУМЕРНАЯ ОБМЕННАЯ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ

© 2000 г. Ю. Е. Черныш, Б. С. Лукьянов, Г. С. Бородкин, В. Ю. Вдовиченко, С. Е. Кривоносов, Н. В. Станкевич

Научно-исследовательский институт физической и органической химии Ростовского государственного университета

Поступила в редакцию 23.04.99 г.

Продемонстрирована методика подавления намагниченности когерентного переноса, позволяющая использовать 2М-обменную спектроскопию для изучения обменных процессов. Согласно этой методике возбуждается лишь одно ядро связанной спиновой системы, претерпевающей химический обмен, так называемое мультиплетно-селективное возбуждение или MUSEX (MUltiplet Selective EXcitation). При таком типе возбуждения спиновая система ведет себя в общем случае как несвязанная система с многопозиционным обменом.

Предлагаемая нами новая методика[1] на основе мультиплетно-селективного возбуждения или MUSEX (MUltiplet Selective EXcitation) для связанных спиновых систем позволяет изучать процессы молекулярной динамики для решения обменных задач методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Данная методика является общим подходом к обменной спектроскопии ЯМР или EXSY (EXchange SpectroscopY). Существуют 32 варианта такого эксперимента в зависимости от комбинации селективных и неселективных импульсов в трехимпульсной последовательности, каждый из которых решает конкретную проблему динамического ЯМР.

В настоящее время существует достаточное число экспериментов (ЯМР), посвященных исследованию молекулярного поведения в жидкостях или в твердых телах [2–8]. С нашей точки зрения, все они ограничены конкретными импульсными последовательностями. Мы полагаем, что настало время исследовать ряд существующих трехимпульсных методик как единое целое. Поэтому мы хотели бы предложить новый общий подход к EXSY-спектроскопии ЯМР.

В связи с этим предлагается операторный формализм для описания связанных спиновых систем в случае их MUSEX-возбуждения, позволяющий сохранять не только информацию относительно наличия реальных скалярных связей рассматриваемой системы, но и подавлять эффекты когерентного переноса в ней, комбинируя неселективное и селективное возбуждения связанных ядер в ЯМР-экспериментах для однозначного отнесения резонансных сигналов в сложных спектрах ЯМР [6].

В нашей работе [9] в рамках изучения молекулярных динамических процессов методом ЯМР рассмотрена модель ZZ-спинового обмена в явном виде для связанных спиновых систем в случае MUSEX-возбуждения, на примере которой показаны преимущества MUSEX-модели, рассчитанной на основе операторного формализма, развитого в [2].

Описываемый здесь новый эксперимент использует трехимпульсную последовательность (таблица) как комбинацию неселективных и мультилетно-селективных импульсов, который в дальнейшем будет называться как MUSEX EXSY-эксперимент, включающий в себя одновременно корреляционный (COSY) и обменный (EXSY) методы спектроскопии ЯМР, в котором представлены все виды комбинаций неселективных и мультиплетно-селективных импульсов. В таком эксперименте представлены 32 комбинации, каждая из которых решает определенную проблему. Здесь мы обсуждаем только наблюдаемые операторные члены для случая двух связанных спинов как результат расчета их на основе MUSEX-операторного формализма [10] для приводимых ниже последовательностей.

Рассмотрим последовательность типа A: $[90^\circ_x - t_1 - 90^\circ_x(A) - t_m - 90^\circ_x(A)]_n$. Здесь первый импульс является неселективным, а второй и третий возбуждают селективно только ядро A. Следует отметить, что первая пара импульсов в этой последовательности является фактически MUSEX COSY-экспериментом [11], в котором после второго селективного импульса относительно ядра A остающиеся поперечные компоненты продолжают прецессировать на тех же самых частотах как и в периоде t_1, а продольные компоненты претерпевают обменные процессы (если они имеют место) в течение времени t_m. После этого обе компоненты регистрируются третьим селективным

[1] Предыдущее сообщение см. [1].

Наблюдаемые Y-компоненты оператора плотности на стадии t_2, представленные схематически в виде двумерного спектра для двух связанных ядер

Диагональные пики для ядра A		Диагональные пики для ядра B	
$I_{Ay}C_{A1}C_{AB1}C_{A2}C_{AB2}$	●● ●●	$-I_{By}C_{B1}C_{AB1}C_{Am}C_{ABm}C_{B2}C_{AB2}$	○○ ○○
$I_{Ay}C_{A1}S_{AB1}C_{Am}C_{ABm}C_{A2}S_{AB2}$	○● ●○	$-I_{By}C_{B1}S_{AB1}C_{Am}C_{Bm}C_{A2}S_{AB2}$	●○ ○●
$I_{Ay}S_{A1}C_{AB1}C_{Am}C_{ABm}S_{A2}C_{AB2}$	●● ●●	$I_{By}S_{B1}C_{AB1}C_{Bm}C_{ABm}C_{B2}C_{AB2}$	●● ●●
$I_{Ay}S_{A1}S_{AB1}S_{A2}S_{AB2}$	○● ●○	$I_{By}S_{B1}S_{AB1}C_{Am}C_{Bm}S_{B2}S_{AB2}$	○● ●○
$-I_{Ay}C_{A1}S_{AB1}S_{Am}S_{ABm}S_{A2}C_{AB2}$	●○ ●○	$I_{By}C_{B1}C_{AB1}S_{Bm}C_{ABm}S_{B2}C_{AB2}$	●● ●●
$-I_{Ay}S_{A1}C_{AB1}S_{Am}S_{ABm}C_{A2}S_{AB2}$	○○ ●●	$I_{By}C_{B1}S_{AB1}C_{Am}S_{Bm}S_{A2}S_{AB2}$	●○ ○●
		$I_{By}S_{B1}C_{AB1}S_{Bm}C_{ABm}C_{B2}C_{AB2}$	●● ●●
		$I_{By}S_{B1}S_{AB1}C_{Am}S_{Bm}C_{B2}C_{AB2}$	●○ ○●

Обозначения: $C_{A1(2)B(1(2))} = \cos\Omega_{A(B)}t_{1(2)}$, $C_{A(B)m} = \cos\Omega_{A(B)}t_m$, $C_{AB1(2)} = \cos\pi J_{AB}\tau_{1(2)}$, $C_{ABm} = \cos\pi J_{AB}\tau_m$, $S_{A1(2)(B1(2))} = \sin\Omega_{A(B)}t_{1(2)}$, $S_{A(B)} = \sin\Omega_{A(B)}t_m$, $S_{AB1(2)} = \sin\pi J_{AB}\tau_{1(2)}$, $S_{ABm} = \sin\pi J_{AB}\tau_m$, $I_{A(B)y}$ – фазовая намагниченность.

90°-импульсом. Оператор плотности в дальнейшем может быть описан так: (σ_0, σ_1, σ_2 из [2], σ_3, σ_4 из [11]):

$$\sigma_4 \downarrow \left(\frac{\pi}{2}\right)I_{Ax} + \Omega_A t_2 I_{Az} + \Omega_B t_2 I_{Bz} + \pi J_{AB} t_2 2I_{Az}I_{Bz},$$

$$\sigma_5^{\text{набл}} = \frac{1}{4}I_{Ay}[\cos(\Omega_A - \pi J_{AB})t_1 +$$

$$+ \cos(\Omega_A + \pi J_{AB})t_1][\cos(\Omega_A - \pi J_{AB})t_2 +$$

$$+ \cos(\Omega_A + \pi J_{AB})t_2] + \frac{1}{8}I_{Ay}[\sin(\Omega_A - \pi J_{AB})t_1 -$$

$$- \sin(\Omega_A + \pi J_{AB})t_1][\cos(\Omega_A - \pi J_{AB})t_m +$$

$$+ \cos(\Omega_A + \pi J_{AB})t_m][\sin(\Omega_A - \pi J_{AB})t_2 -$$

$$- \sin(\Omega_A + \pi J_{AB})t_2] - \frac{1}{8}I_{Ay}[\sin(\Omega_A - \pi J_{AB})t_1 -$$

$$- \sin(\Omega_A + \pi J_{AB})t_1][\cos(\Omega_A - \pi J_{AB})t_m -$$

$$- \cos(\Omega_A + \pi J_{AB})t_m][\sin(\Omega_A - \pi J_{AB})t_2 +$$

$$+ \sin(\Omega_A + \pi J_{AB})t_2] + \frac{1}{8}I_{Ay}[\sin(\Omega_A - \pi J_{AB})t_1 +$$

$$+ \sin(\Omega_A + \pi J_{AB})t_1][\cos(\Omega_A - \pi J_{AB})t_m +$$

$$+ \cos(\Omega_A + \pi J_{AB})t_m][\sin(\Omega_A - \pi J_{AB})t_2 +$$

$$+ \sin(\Omega_A + \pi J_{AB})t_2] - \frac{1}{8}I_{Ay}[\sin(\Omega_A - \pi J_{AB})t_1 +$$

$$+ \sin(\Omega_A + \pi J_{AB})t_1][\cos(\Omega_A - \pi J_{AB})t_m -$$

$$- \cos(\Omega_A + \pi J_{AB})t_m][\sin(\Omega_A - \pi J_{AB})t_2 -$$

$$- \sin(\Omega_A + \pi J_{AB})t_2] + \frac{1}{4}I_{Ay}[\cos(\Omega_A - \pi J_{AB})t_1 -$$

$$- \cos(\Omega_A + \pi J_{AB})t_1][\cos(\Omega_A - \pi J_{AB})t_2 -$$

$$- \cos(\Omega_A + \pi J_{AB})t_2] + \frac{1}{8}I_{By}[\cos(\Omega_B - \pi J_{AB})t_1 +$$

$$+ \cos(\Omega_B + \pi J_{AB})t_1][\sin(\Omega_B - \pi J_{AB})t_m -$$

$$- \sin(\Omega_B + \pi J_{AB})t_m][\sin(\Omega_B - \pi J_{AB})t_2 +$$

$$+ \sin(\Omega_B + \pi J_{AB})t_2] - \frac{1}{8}I_{By}[\sin(\Omega_B - \pi J_{AB})t_1 -$$

$$- \sin(\Omega_B + \pi J_{AB})t_1][\cos(\Omega_A - \Omega_B)t_m +$$

$$+ \cos(\Omega_A + \Omega_B)t_m][\cos(\Omega_B - \pi J_{AB})t_2 -$$

$$- \cos(\Omega_B + \pi J_{AB})t_2] + \frac{1}{8}I_{By}[\sin(\Omega_B - J_{AB})t_1 +$$

$$+ \cos(\Omega_B + J_{AB})t_1][\cos(\Omega_B - \pi J_{AB})t_m +$$

$$+ \cos(\Omega_B + \pi J_{AB})t_m][\sin(\Omega_B - J_{AB})t_2 +$$

$$+ \sin(\Omega_B + \pi J_{AB})t_2] + \frac{1}{8}I_{By}[\sin(\Omega_B - \pi J_{AB})t_1 +$$

$$+ \sin(\Omega_B + J_{AB})t_1][\sin(\Omega_B - \pi J_{AB})t_m +$$

$$+ \sin(\Omega_B + \pi J_{AB})t_m][\cos(\Omega_B - \pi J_{AB})t_2 +$$

$$+ \cos(\Omega_B + \pi J_{AB})t_2] + \frac{1}{8}I_{By}[\cos(\Omega_B - \pi J_{AB})t_1 -$$

$$- \cos(\Omega_B + \pi J_{AB})t_1][\cos(\Omega_A - \Omega_B)t_m +$$

$$+ \cos(\Omega_A - \Omega_B)t_m][\cos(\Omega_B - \pi J_{AB})t_2 +$$

$$+\cos(\Omega_B - \pi J_{AB})t_2] + \frac{1}{8} I_{By}[\cos(\Omega_B - \pi J_{AB})t_1 -$$

$$-\cos(\Omega_B + \pi J_{AB})t_1][\sin(\Omega_A - \Omega_B)t_m -$$

$$-\sin(\Omega_A + \Omega_B)t_m] \times$$

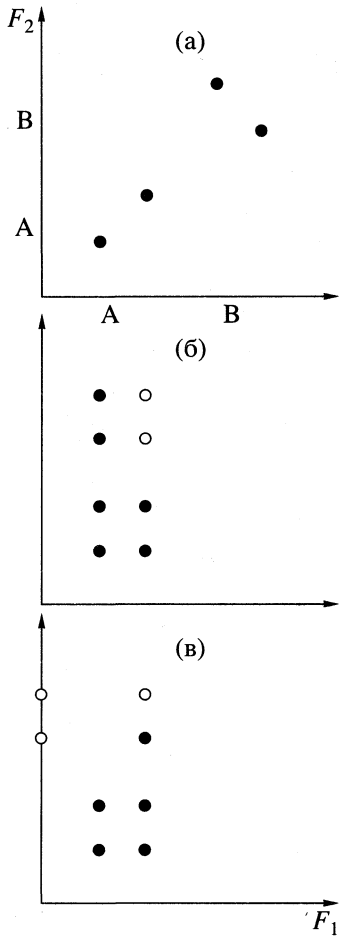
$$\times[\sin(\Omega_B - \pi J_{AB})t_2 - \sin(\Omega_B + \pi J_{AB})t_2].$$

Фурье-преобразование $\sigma_5^{\text{набл}}$ регистрируется в двумерном спектре в виде их суперпозиции. В таблице представлены наблюдаемые переменные оператора плотности, описывающего поведение двух связанных ядер в течение периода прецессии t_2. Общий спектр для обоих ядер A и B показан на рисунке. Как видно из таблицы, двумерные кросс-пики в этом случае значительно упрощаются в зависимости от значения коэффициентов смешивания. Такой спектр может оказаться полезным для исследования обменных процессов, протекающих в многоспиновых системах, особенно в системах с перекрывающимися и перекрещивающимися спектральными пиками, поскольку такие спектры становятся достаточно разгруженными относительно кросс-пиков. Поэтому их можно использовать для получения лучшего доказательства динамики исследуемой молекулы. Структура диа- и кросс-пиков становится приемлемой для наблюдения обменных процессов. Кроме того, после возбуждения любого случайного процесса обмена появляются обменные линии в диа-пиках, иными словами, восстанавливается их квадратная структура.

Последовательность типа B: $[90_x^\circ(A) - t_1 - 90_x^\circ - t_m - 90_x^0(A) - t_2]_n$. Для системы AB наблюдаемые переменные могут быть представлены подобно случаю A. Мы получим уникальную картину 2M-спектра (рисунок, б), который фактически является одной из двух симметричных половин стандартного COSY-спектра.

Последовательность типа C: $[90_x^\circ(A) - t_1 - 90_x^\circ(A) - t_m - 90_x^\circ - t_2]_n$. 2M-спектр для этого случая изображен на рисунке, в. Как и следовало ожидать, спектр снова вырождается, но структура кросс-пиков отличается от случая A/B.

Таким образом, все последовательности следует рассматривать как единый MUSEX EXSY-метод, который обладает рядом преимуществ по сравнению со стандартной EXSY-методикой. Очевидно, что отнесение резонансных сигналов для сложных спектров ЯМР становится простым и однозначным. Большое преимущество MUSEX-метода заключается в том, что он может быть легко использован на практике для изучения многоспиновых систем и наблюдения процессов, протекающих в них на любом спектрометре, программное обеспечение которого позволяет создавать последовательности типа DANTE (Delays Alternating with Nutations for Tailored Excitation), с селективным возбуждением мультиплетных резонансных сигналов.



Варианты MUSEX EXSY-эксперимента: а – NSP–SP(A)–SP(A), б – SP(A)–NSP–SP(A), в – SP(A)–SP(A)–NSP; 90_x° – неселективный импульс; 90_x° (A) – селективный импульс, возбуждающий ядро A. Зачерненные кружки означают положительную интенсивность, пустые – отрицательную.

Метод особенно полезен при решении неоднозначности в определении механизмов путей обмена. Кроме того, при изучении медленно протекающих динамических процессов на основе усреднения скалярной спиновой связи 2M MUSEX EXSY-эксперимент непосредственно применим к "Аккордеонному" эксперименту [12] для прямого измерения констант скорости обмена мультиплетных линий с равными релаксационными скоростями. И, как обычно, следует принимать во внимание преимущества этого эксперимента благодаря его селективной природе.

Настоящая работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-33364).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chernysh Yu.E., Stankevich N.V., Vdovichenko V.Yu. et al.* // Appl. Magn. Reson. 1999. V. 16. № 3.
2. *Sorensen O.W., Eich G.W., Levitt M.H. et al.* // Prog. NMR. Spectrosc. 1983. V. 16. P. 163.
3. *Morris G.A., Freeman R.* // J. Magn. Reson. 1978. V. 29. № 3. P. 433.
4. *Levit M.H., Freeman R.* // Ibid. 1979. V. 33. № 2. P. 473.
5. *Bax A., Freeman R.* // Ibid. 1981. V. 44. № 3. P. 542.
6. *Turner D.L.* // Prog. NMR. Spectrosc. 1985. V. 17. P. 281.
7. *Wallace Brey S.* Pulsed Methods in 1D and 2D Liquid-Phase NMR / Ed. Dep. of Chem. Univ. of Florida. Gainesville. Acad. Press. Inc., 1988.
8. *Freeman R.* Spin Choreography. Basic Steps in High Resolutions NMR. Oxford; N.Y.; Tokyo: Oxford University Press, 1998. P. 391.
9. *Черныш Ю.Е., Вдовиченко В.Г., Лукьянов Б.С. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1705.
10. *Chernysh Yu.E., Borodkin G.S., Sukholenko E.V., Nivorozhkin L.E.* // J. Magn. Reson. 1992. V. 96. P. 131.
11. *Chernysh Yu.E., Sukholenko E.V., Borodkin G.S., Nivorozhkin L.E.* // Appl. Magn. Reson. 1993. V. 4. P. 69.
12. *Bodenhausen G., Ernst R.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 5. P. 1304.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 7, с. 1343–1344

ХРОНИКА

ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ТАТЕВСКИЙ (1914–1999)



25 сентября 1999 г. скончался профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ Владимир Михайлович Татевский – создатель крупной отечественной школы специалистов в области молекулярной спектроскопии, строения молекул и теоретической химии, автор более 350 научных публикаций, в том числе 11 монографий.

Выпускник химического факультета МГУ, он начал работать на кафедре физической химии факультета в 1943 г., в 1951 г. защитил докторскую диссертацию. В 1948 г. В.М. Татевский организовал на кафедре лабораторию молекулярной спектроскопии. Возглавляя университетскую Комиссию по оптическому оборудованию при строительстве нового здания МГУ на Ленинских горах, В.М. Татевский принимал большое участие в разработке нового спектрального оборудования и приборов для оптических исследований для ряда факультетов университета. Он проводил большую научно-организационную работу и в последующие годы, будучи заместителем декана по научной работе, членом Ученого совета факультета, членом различных комиссий по оснащению факультета приборами и оборудованием для научных исследований.

В 1949–50 гг. В.М. Татевским начаты работы по развитию классической теории химического строения и методов расчета свойств молекул и веществ на этой основе. В 50-е годы им совместно с сотрудниками устанавливается ряд важных закономерностей, определяющих характеристичность частот и интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния для определенных структур фрагментов молекул органических соединений. В эти же годы в лаборатории под его руководством выполняются спектральные исследования для ряда отраслевых институтов, он также оказывает помощь в организации спектральных лабораторий в ЦИАТИМе и ИРЭА.

После переезда (1953 г.) в новое здание МГУ в лаборатории молекулярной спектроскопии под руководством В.М. Татевского развернулись работы по новым для того времени научным направлениям: теория и расчет колебаний молекул, экспериментальные и теоретические исследования электронно-колебательно-вращательных спектров двухатомных и простейших многоатомных молекул, интерпретация и обоснование понятий классической теории химического строения, в том числе на основе квантовой механики, разработка новых методов расчета свойств молекул и веществ, неэмпирические расчеты электронной структуры малоатомных молекул.

Следует отметить, что еще в 40–50-е годы В.М. Татевским были начаты работы по статистической термодинамике равновесий изотопного обмена, имевшие в то время важное прикладное значение, по аналитической динамике, поворотной изомерии, по теории систем линейных неравенств.

В.М. Татевский выделялся широтой научных интересов и практической направленностью многих своих работ. По правительственным постановлениям под его руководством на факультете многие годы велась широкомасштабная работа по поиску и созданию новых ракетных топлив, по прогнозированию строения и физико-химических свойств многих новых классов неорганических и органических соединений. За эти работы в 1957 г. он был награжден орденом Трудового Красного Знамени.

Талантливый педагог, В.М. Татевский создал оригинальный курс лекций "Строение молекул", который он читал на химическом факультете с 1949 г., постоянно совершенствуя его. На основе этого курса в 1977 г. была издана книга "Строе-

ние молекул", на долгие годы ставшая базовым учебником по строению молекул во многих университетах страны. За годы работы в университете В.М. Татевский вырастили большую плеяду ученых, более 40 его учеников стали кандидатами наук, 17 из них защитили докторские диссертации. Под его редакций был переведен ряд важных для развития спектроскопии в нашей стране монографий, прежде всего – монография Нобелевского лауреата Г. Герцберга по электронным спектрам и строению многоатомных молекул.

В.М. Татевскому всегда были присущи четкая научная и жизненная позиция, живой интерес к общественной жизни и к тем событиям, которые происходили в стране. Он был председателем общества "Знание" на химическом факультете МГУ, заместителем декана химического факультета по научной работе, многие годы являлся заместителем главного редактора секции "Химия" Вестника Московского университета. Награжден рядом медалей и почетных грамот высшего уровня. В 1975 г. он был удостоен почетного звания "Заслуженный деятель науки и техники РСФСР", с 1997 г. – почетный профессор Московского университета. До последних дней он продолжал активно участвовать в научной жизни лаборатории строения и квантовой механики молекул и кафедры физической химии, в том числе при обсуждении и разработке современных проблем химической науки.

Светлая память о В.М. Татевском – выдающемся ученом и педагоге, внесшим крупный вклад в развитие теоретических проблем современной химии и экспериментальных методов молекулярной спектроскопии, надолго сохранится в сердцах его многочисленных учеников и всех тех, кому довелось работать вместе с ним.

В.М. Грязнов,
Ю.А. Пентин,
Н.Ф. Степанов

Сдано в набор 21.01.2000 г. Подписано к печати 12.05.2000 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.8 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.0
Тираж 399 экз. Зак. 3665

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6