ISSN 0044-4537

Том 76, Номер 9 Сентябрь 2002




# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru



“НАУКА”
МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 76 № 9 2002 Сентябрь

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

*Главный редактор*
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, Г.Ф. Воронин, В.В. Громов (*заместитель главного редактора*), В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.А. Лопаткин, 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 (*ответственный секретарь*), С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Международный консультативный совет:

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

*Зав. редакцией* Н.М. Беленкина

*Адрес редакции*: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
e-mail: belenkina@mtu-net.ru

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

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 2002 г.

# СОДЕРЖАНИЕ

**Том 76, номер 9, 2002**

Вычисление энтальпий образования манганитов – материалов электронной техники
*Л. А. Резницкий, С. Е. Филиппова* 1543

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Фазовые равновесия и кривые открытой кристаллизации в системе $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ || $SO_4^{2-}$–$H_2O$ при 25°C
*О. В. Проскурина, А. В. Румянцев, Н. А. Чарыков* 1553

Термодинамические свойства и структура калийзамещенной формы натролита в области фазового перехода
*И. Е. Пауков, Ю. А. Ковалевская, Ю. В. Сереткин, И. А. Белицкий* 1560

Энтальпии испарения и образования производных фосфоновой и фосфористой кислот
*Е. В. Сагадеев, Ю. Г. Сафина* 1565

Термодинамические свойства сополимеров гликолида с этиленоксалатом и с dl-лактидом в области 0–350 K
*Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев, Т. Н. Овчинникова* 1572

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Особенности межмолекулярного переноса стерически экранированных протонов октафенилзамещенных тетраазапорфиринов в системе N-основание–бензол
*О. А. Петров* 1577

Окисление тугоплавких металлов и сплавов в присутствии активаторов, выделяющих HF
*В. И. Костиков, Ю. С. Нечаев, Г. Я. Кульга* 1583

Кинетика изотермического разложения селенитов сурьмы и висмута
*Л. Т. Влаев, Г. Г. Господинов, С. Д. Гениева* 1591

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Взаимодействия с растворителями линейных олигопиррольных соединений и их металлокомплексов
*Г. Б. Гусева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин, Е. В. Баланцева* 1595

Влияние упругих напряжений на стабильность твердых растворов Sb–As
*Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, Ю. М. Козлова* 1600

Взаимодействие лимонной кислоты с моно- и олигосахаридами
*И. В. Терехова, О. В. Куликов* 1605

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Ионный циклотронный резонанс в реакциях ионных кластеров оксида молибдена с аммиаком
*В. Б. Гончаров, Е. Ф. Фиалко* 1610

Построение моделей ионных жидкостей по дифракционным данным
*Д. К. Белащенко* 1618

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Влияние диспергирования на донорно-акцепторные свойства поверхности сегнетоэлектриков
*О. А. Черемисина, М. М. Сычев, С. В. Мякин, В. Г. Корсаков, В. В. Попов, Н. Ю. Арцутанов* 1629

Формирование и свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт
на основе диацетиленсодержащих соединений
*Г. К. Жавнерко, Г. Н. Супиченко, В. Е. Агабеков, К. Л. Мойсейчук, Е. А. Дикусар, М. О. Галлямов, И. В. Яминский* 1634

Теплоты адсорбции катионов металлов на силикагеле с ковалентно
закрепленной полиаспарагиновой кислотой
*П. А. Кебец, К. А. Кузьмина, П. Н. Нестеренко* 1639

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние спиртовых добавок к водным растворам солей на условия
ионного обмена и эффекты разделения катионов щелочных металлов
*И. А. Тихомиров, Г. С. Тихонов, В. А. Власов, Д. В. Савостиков* 1643

Биологически активные органические основания
в ион-парной тонкослойной хроматографии
*А. И. Жебентяев, А. М. Дробышевский, Н. А. Алексеев* 1647

Изучение термодиначеских свойств бинарных растворов нематический
4-*н*-октилоксифенил-4'-*н*-пентилоксибензоат–немезоморфный
компонент методом газожидкостной хроматографии
*Л. А. Онучак, И. М. Муханова, Е. П. Соколова, В. П. Гарькин* 1654

## МАТЕРИАЛЫ VIII ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА ПО ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕЗУ

Новые ионообменные и аффинные сорбенты на основе
полиэлектролитных комплексов хитозана
*Н. А. Самойлова, М. А. Краюхина, И. А. Ямсков* 1660

Адсорбция фосфат-ионов на поверхности феррогелей
*С. И. Печенюк, Ю. П. Исаева* 1666

Кинетические и структурные особенности модифицирования
полиакрилонитрилом полимерных кремнеземных сорбентов для ВЭЖХ
*Б. Д. Кабулов, С. В. Залялиева, О. Н. Рузимуродов, Г. З. Бекмирзаева, Д. Т. Сатыбалдыева, М. Ю. Юнусов, С. Ш. Рашидова* 1671

Сравнение сорбционных свойств пористых полистирольных сорбентов различного типа
*Л. Д. Белякова, А. М. Волощук, Л. М. Воробьева, Э. Курбанбеков, О. Г. Ларионов, М. П. Цюрупа, Л. А. Павлова, В. А. Даванков* 1674

Подвижность молекул воды и бензола в сверхсшитых полистирольных адсорбентах
*Р. Ш. Вартапетян, Е. В. Хозина, М. П. Цюрупа, В. А. Даванков* 1682

Физико-химические закономерности удерживания фенольных соединений
в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии
*Л. А. Онучак, Р. А. Минахметов, В. А. Куркин* 1691

Физико-химические особенности метода мицеллярной тонкослойной хроматографии
*Е. Г. Сумина, С. Н. Штыков, Н. В. Тюрина* 1697

Влияние структуры производных анилинхромтрикарбонила на их удерживание
в высокоэффективной жидкостной хроматографии
*Н. П. Макаренко, Т. И. Куликова, В. К. Черкасов, Я. И. Яшин* 1703

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотоутомляемость пленок сульфидов кадмия и цинка
*Г. Ф. Новиков, Ю. В. Метелева* 1708

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Растворимость кислорода в купрате (Bi,Pb)-2212
*Л. А. Андреев, О. Н. Петрова* 1711

Влияние электризации на локальные диссипативные процессы в полипропилене
*В. А. Ломовской, А. А. Ходяков, В. В. Громов* 1715

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние оксидов железа на кинетику термического разложения $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$
*А. А. Кабанов* 1719

Влияние солей щелочных металлов на электронные спектры поглощения пиридина в водных растворах
*Г. А. Абакумов, О. В. Козырева, Б. И. Поляков, Л. С. Чуйко* 1722

## ХРОНИКА

Владимир Вячеславович Болдырев (к семидесятипятилетию со дня рождения) 1725

Памяти И.С. Перелыгина (1937–2002) 1727

# Contents

**Vol. 76, No. 9, 2002**

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

Calculations of the Enthalpies of Formation of Manganite Materials for Electronic Engineering
*L. A. Reznitskii and S. E. Filippova* 1543

**CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY**

Phase Equilibria and Open Crystallization Curves in the $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ || $SO_4^{2-}$–$H_2O$ System at 25°C
*O. V. Proskurina, A. V. Rumyantsev, and N. A. Charykov* 1553

The Thermodynamic Properties and Structure of Potassium-Substituted Natrolite in the Phase Transition Region
*I. E. Paukov, Yu. A. Kovalevskaya, Yu. V. Seretkin, and I. A. Belitskii* 1560

The Enthalpies of Vaporization and Formation of Phosphonic and Phosphorous Acid Derivatives
*E. V. Sagadeev and Yu. G. Safina* 1565

The Thermodynamic Properties of Glycolide Copolymers with Ethylene Oxalate and dl-Lactide in the Temperature Range 0–350 K
*T. G. Kulagina, B. V. Lebedev, and T. N. Ovchinnikova* 1572

**CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS**

Characteristics of Intermolecular Transfer of Sterically Screened Protons of Octaphenyl-Substituted Tetraazaporphyrins in the N-Base–Benzene System
*O. A. Petrov* 1577

Oxidation of Refractory Metals and Alloys in the Presence of Activators Evolving Hydrogen Fluoride
*V. I. Kostikov, Yu. S. Nechaev, and G. Ya. Kul'ga* 1583

The Kinetics of Isothermal Decomposition of Antimony and Bismuth Selenites
*L. T. Vlaev, G. G. Gospodinov, and S. D. Genieva* 1591

**PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS**

Interactions of Linear Oligopyrrole Compounds and Their Metal Complexes with Solvents
*G. B. Guseva, E. V. Antina, M. B. Berezin, A. I. V'yugin, and E. V. Balantseva* 1595

The Influence of Elastic Stresses on the Stability of Sb–As Solid Solutions
*G. V. Semenova, T. P. Sushkova, and Yu. M. Kozlova* 1600

Interactions between Citric Acid and Mono- and Oligosaccharides
*I. V. Terekhova and O. V. Kulikov* 1605

**STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY**

An Ion Cyclotron Resonance Study of Reactions between Molybdenum Oxide Ionic Clusters and Ammonia
*V. B. Goncharov and E. F. Fialko* 1610

Constructing Models of Ionic Liquids from Diffraction Data
*D. K. Belashchenko* 1618

**PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA**

Dispersing Effects on the Donor–Acceptor Properties of the Surface of Ferroelectrics
*O. A. Cheremisina, M. M. Sychev, S. V. Myakin, V. G. Korsakov, V. V. Popov, and N. Yu. Artsutanov* 1629

Formation and Properties of Langmuir–Blodgett Films Prepared from Diacetylene-containing Compounds
*G. K. Zhavnerko, G. N. Supichenko, V. E. Agabekov, K. L. Moiseichuk, E. A. Dikusar, M. O. Gallyamov, and I. V. Yaminskii* 1634

The Heats of Adsorption of Metal Cations on Silica Gel with Covalently Fixed Polyaspartic Acid
*P. A. Kebets, K. A. Kuz'mina, and P. N. Nesterenko* 1639

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Effect of Alcohol Additives on the Ion Exchange and Separation of Alkali Metal Cations in Aqueous Salt Solutions
*I. A. Tikhomirov, G. S. Tikhonov, V. A. Vlasov, and D. V. Savostikov* 1643

Biologically Active Organic Bases as studied by Ion-Pair Thin-Layer Chromatography
*A. I. Zhebentyaev, A. M. Drobyshevskii, and N. A. Alekseev* 1647

A Study of Thermodynamic Properties of Nematic 4-*n*-Octyloxyphenyl-4'-*n*-pentyloxybenzoate–Nonmesomorphic Component Binary Solutions by Gas–Liquid Chromatography
*L. A. Onuchak, I. M. Mukhanova, E. P. Sokolova, and V. P. Gar'kin* 1654

## PROCEEDINGS OF VIII ALL-RUSSIA SYMPOSIUM ON LIQUID CHROMATOGRAPHY AND ELECTROPHORESIS

New Ion-Exchange and Affine Sorbents Based on Polyelectrolyte Chitosan Complexes
*N. A. Samoilova, M. A. Krayukhina, and I. A. Yamskov* 1660

Adsorption of Phosphate Ions on the Surface of Ferrogels
*S. I. Pechenyuk and Yu. P. Isaeva* 1666

Kinetic and Structural Features of the Modification of Silica Sorbents for HPLC with Polyacrylonitrile
*B. D. Kabulov, S. V. Zalyalieva, O. N. Ruzimurodov, G. Z. Bekmirzaeva, D. T. Satybaldyeva, M. Yu. Yunusov, and S. Sh. Rashidova* 1671

Comparison of the Sorption Properties of Porous Polystyrene Sorbents of Various Types
*L. D. Belyakova, A. M. Voloshchuk, L. M. Vorob'eva, E. Kurbanbekov, O. G. Larionov, M. P. Tsyurupa, L. A. Pavlova, and V. A. Davankov* 1674

Mobility of Benzene and Water Molecules in Highly Crosslinked Polystyrene Adsorbents
*R. Sh. Vartapetyan, E. V. Khozina, M. P. Tsyurupa, and V. A. Davankov* 1682

Physicochemical Regularities of Retention of Phenolic Compounds in Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography
*L. A. Onuchak, R. A. Minakhmetov, and V. A. Kurkin* 1691

Physicochemical Aspects of Thin-Layer Micellar Chromatography
*E. G. Sumina, S. N. Shtykov, and N. V. Tyurina* 1697

Effect of the Structure of Aniline Chromium Tricarbonyl Derivatives on Their HPLC Retention Characteristics
*N. P. Makarenko, T. I. Kulikova, V. K. Cherkasov, and Ya. I. Yashin* 1703

## PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Photofatigability of Cadmium and Zinc Sulfide Films
*G. F. Novikov and Yu. V. Meteleva* 1708

## OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Solubility of Oxygen in (Bi,Pb)-2212 Cuprate
*L. A. Andreev and O. N. Petrova* 1711

Effect of Electrification on Local Dissipative Processes in Polypropylene
*V. A. Lomovskoi, A. A. Khodyakov, and V. V. Gromov* 1715

## SHORT COMMUNICATIONS

Effect of Iron Oxides on the Kinetics of the Thermal Decomposition of $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$
*A. A. Kabanov* 1719

The Effect of Salts of Alkali Metals on Electronic Absorption Spectra of Pyridine in Aqueous Solutions
*G. A. Abakumov, O. V. Kozyreva, B. I. Polyakov, and L. S. Chuiko* 1722

## CHRONICLE

Vladimir Vyacheslavovich Boldyrev
(On His 75th Birthday) 1725

Igor' Sergeevich Perelygin (1937–2002) 1727

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1543–1552*

*УДК 546.763*

# ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МАНГАНИТОВ – МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

**© 2002 г. Л. А. Резницкий, С. Е. Филиппова**

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

Поступила в редакцию 10.01.2002 г.

Энтальпии образования манганитов разных структурных типов перовскита, шпинели, $K_2NiF_4$, фаз Раддлесдена–Поппера $A_3Mn_2O_7$ и $NaMn_7O_{12}$ вычислены с привлечением полиэдрического описания сложных оксидов и энтальпий изменения координации катионов. Проведен критический анализ экспериментальных калориметрических данных энтальпий образования некоторых манганитов.

Сложные многокомпонентные оксиды переходных металлов со структурами типа перовскита, шпинели, $K_2NiF_4$ и др. являются самыми распространенными материалами электронной техники. Они характеризуются широким диапазоном магнитных и электрических свойств; среди них имеются соединения с металлической проводимостью, высокотемпературные сверхпроводники, изоляторы, пьезо- и сегнетоэлектрики, магниторезистивные материалы, ферро- и антиферромагнетики, катодные материалы для электрохимических источников тока, соединения с большим магнетокалорическим эффектом, которые могут использоваться в качестве рефрижераторов при температуре ~20°C, электродные материалы для твердотопливных элементов, катализаторы и сенсоры газовой фазы.

Структурные, магнитные, электрические и электрохимические свойства сложных оксидов интенсивно исследуются. Однако сохраняется и увеличивается разрыв между быстрым накоплением знаний о перечисленных свойствах и сравнительно медленным темпом трудоемких термохимических исследований. Поэтому разработка методов приближенной оценки термодинамических свойств сложных оксидов и, в первую очередь, энтальпий образования остается актуальной задачей. Многоэлементные оксиды являются координационными соединениями, в которых нельзя выделить традиционных "катиона" и "аниона". Поэтому эффективные методы сравнительного расчета термодинамических свойств неорганических соединений, развитые в 50–60-е гг. М.Х. Карапетьянцем и В.А. Киреевым, основанные на сопоставлении свойств "традиционных" соединений неорганической химии, оказываются неприменимыми для координационных оксидов.

Выявление количественных корреляций между термодинамическими свойствами $\Delta H^{ox}$, $\Delta G^{ox}$ и $\Delta S^{ox}$ образования из простых оксидов и изменением координационного числа (КЧ) позволяет оценивать термодинамические свойства еще неизученных соединений перечисленных структурных типов. Кислородный координационный полиэдр (КП) является фрагментом кристаллической структуры, определяющим в основном термодинамические свойства соединений. Привлечение полиэдрического описания к априорной оценке свойств позволяет учитывать сравнительно небольшие изменения $\Delta H^{ox}$ и $\Delta S^{ox}$ из простых оксидов. В основе приближенного метода расчета лежит представление о трансферабельности (переносимости) структурных и термодинамических свойств КП. Система ионных радиусов Шеннона–Превитта – пример структурной трансферабельности, учитывающей зависимость радиуса иона от степени окисления и спинового состояния иона. Выбор КП в качестве фрагмента структуры позволяет рассматривать с единых позиций аморфное, стеклообразное, нанокристаллическое и кристаллическое состояние вещества.

Целью работы является вычисление энтальпий образования сложных манганитов разных структурных типов, критический анализ опубликованных немногочисленных калориметрических данных и сравнение вычисленных и экспериментальных энтальпий образования. Необходимые для расчетов величины $\Delta_f H_{298}$ оксидов заимствованы из справочника [1], представляющего в настоящее время наилучшую систему согласованных значений термических констант. Энтальпии изменения КЧ (М) систематизированы в [2] и для выбранных катионов приведены в табл. 1. Мы ограничимся лишь некоторыми примерами расчета $\Delta H^{ox}$ в каждой структурной группе манганитов, которые поясняют методику вычислений.

## СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ МАНГАНИТОВ И МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ОКСИДОВ

### *Манганиты $AMnO_3$ со структурой перовскита*

Манганиты лантанидов $LnMnO_3$ со структурой типа перовскита, допированные ионами щелочных и щелочноземельных металлов, являются объектом многочисленных исследований ввиду сложного сочетания магнитных и электрических свойств. Открытие гигантского магнетосопротивления в манганитах типа $Ln_{1-x}A_xMnO_3$, где A – щелочной или щелочноземельный металл, стимулировало исследования взаимосвязи между структурой и физическими свойствами. Гетеровалентное замещение $Ln^{3+}$ одновалентными катионами $Na^+$, $K^+$ или двухвалентными катионами $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$ в кубоктаэдрических A-местах решетки идеального перовскита $ABO_3$ приводит к появлению ионов $Mn^{4+}$ в октаэдрических B-местах. Следует отметить, однако, что КЧ сравнительно небольших трехвалентных ионов может уменьшаться до значений меньше 12, что учитывается в приближенных методах расчета. Материнским соединением, с которого удобно начать рассмотрение проблемы априорного расчета $\Delta H^{ox}$, является $LaMnO_3$, в котором крупные ионы $La^{3+}$ находятся в кубоктаэдрической подрешетке с КЧ = 12, ионы $Mn^{3+}$ в высокоспиновом состоянии $t_{2g}^3e_g^1$ – в октаэдрах $MnO_6$.

Введение крупного иона $Na^+$ в $LaMnO_3$ золь–гель-методом приводит к составам $La_{1-x}Na_xMnO_3$ ($0.075 \le x \le 0.20$) в температурами Кюри $T_C$ от 190 до 340 K [3]. Эти составы характеризуются большим изменением магнитной части энтропии в низких магнитных полях и поэтому являются перспективными магнитными рефрижераторами при адиабатическом размагничивании даже при температурах ~20°C. Крупный ион натрия был введен в октаэдрические места, занимаемые марганцем [4]. Синтез $LaNa_{0.2}Mn_{0.8}O_3$ проводился в расплаве оксидов металлов в NaOH (степень окисления марганца 3.5$^+$, переход металл–полупроводник происходит при ~100 K). Введение Na в позиции Mn привело к сильному структурному разупорядочению вследствие большой разницы в ионных объемах $Na^+$ (4.44 Å$^3$), $Mn^{3+}$ (1.15 Å$^3$) и $Mn^{4+}$ (0.62 Å$^3$). Поскольку ионный радиус $Na^+$ для (1.39 Å) КЧ = = 12 близок к ионному радиусу $La^{3+}$ (1.36 Å), введение $Na^+$ в места $La^{3+}$ не приводит к сильному искажению структуры. Термохимия Na-замещенных манганитов лантана неизвестна.

Энтальпии образования соединений со структурой перовскита $ABO_3$ могут быть вычислены по "энтальпийному"

$$\Delta H^{ox}, \text{ кДж/моль} = -31.3 + 0.84\Sigma\delta H \qquad (1)$$

и "структурному" уравнению

$$\Delta H^{ox}, \text{ кДж/моль} = 2[-60 + 500(1 - t)] \qquad (2)$$

(эти эмпирические уравнения использовались ранее для расчетов энтальпий образования перовскитов из простых оксидов [2]), где $\Sigma\delta H$ – сумма энтальпий изменения КЧ катионов при образовании соединений из оксидов, $t = D(A–O)/\sqrt{2}\,D(B–O)$ – толерантный фактор соединения со структурой перовскита, $D$(A–O) и $D$(B–O) – расстояния металл–кислород в A- и B-подрешетках $ABO_3$. Для идеального перовскита $t = 1$, уменьшение толерантного фактора обычно приводит к уменьшению термохимической стабилизации двойного оксида относительно простых оксидов. Поэтому следует ожидать, что $\Delta H^{ox}(LaNa_{0.2}Mn_{0.8}O_3)$ будет сдвинута к меньшим отрицательным значениям по сравнению с $\Delta H^{ox}(La_{0.8}Na_{0.2}MnO_3)$; расчеты подтверждают это предположение (табл. 2).

Калориметрическое определение $\Delta H^{ox}(LaMnO_3)$ выполнено в единственном исследовании [5], хотя имеется несколько работ, в которых исследовались гетерогенные равновесия типа $LaMnO_3$ = = $MnO + 0.5La_2O_3 + 0.25O_2$ и вычислялись $\Delta_f H^\circ(T)$ $LaMnO_3$. Мы согласны с заключением авторов [5], что трудно оценить погрешность значений $\Delta_f H^\circ(T)$ вследствие накопления расчетных ошибок при использовании термодинамических функций веществ в этих равновесиях. Поэтому здесь и далее будут сравниваться расчетные и немногочисленные калориметрические данные. Введение Na в кубоктаэдрические позиции приводит к повышению энтальпийной стабилизации в сравнении с $LaMnO_3$ в большей степени, чем введение натрия в октаэдрические места.

**Таблица 1.** Энтальпии изменения КЧ ($n \longrightarrow n^*$) катионов $\delta H$(M), кДж/моль [2]

| Катион | $n \longrightarrow n^*$ | $\delta H$ |
|---|---|---|
| $La^{3+}$ | $7 \longrightarrow 9$ | –31 |
| | $7 \longrightarrow 12$ | –33 |
| $Nd^{3+}$ | $6O^{2-} + 2\square \longrightarrow 12$ | –19 |
| | $6O^{2-} + 2\square \longrightarrow 9$ | 4 |
| $Y^{3+}$ | $6O^{2-} + 2\square \longrightarrow 7$ | 45 |
| | $6O^{2-} + 2\square \longrightarrow 8$ | 71 |
| $Mn^{3+}$ | $6 \longrightarrow 5$ | 22.5 |
| $Ca^{2+}$ | $6 \longrightarrow 12$ | –56 |
| | $6 \longrightarrow 9$ | –50 |
| $Sr^{2+}$ | $6 \longrightarrow 12$ | –110 |
| $Na^+$ | $4 \longrightarrow 6$ | –4 |
| | $4 \longrightarrow 12$ | –213 |
| $Li^+$ | $4 \longrightarrow 6$ | –41.8 |

**Таблица 2.** Экспериментальные и расчетные $\Delta H^{ox}$ (кДж/моль) манганитов-перовскитов

| № | Изменение КЧ | $t$ | $\Sigma\delta H$ | $\Delta H^{ox}(1)$ | $\Delta H^{ox}(2)$ | $\Delta H^{ox}(1), (2)$ | $\Delta H^{ox}_{эксп}$ [5] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $LaMnO_3$ | | | | |
| 1 | $LaO_7 \longrightarrow LaO_{12}$ | 0.969 | −33 | −59 | −89 | −74 ± 15 | −74.8 |
| | $LaO_7 \longrightarrow LaO_9$ | 0.918 | −31 | −57 | −38 | −48 ± 10 | |
| | | | $La_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$ | | | | |
| 2 | $0.8(LaO_7 \longrightarrow LaO_{12})$<br>$0.2(NaO_4 \longrightarrow NaO_{12})$ | 0.995 | −69 | −89 | −115 | −102 ± 15 | |
| | | | $LaNa_{0.2}Mn_{0.8}O_3$ | | | | |
| 3 | $LaO_7 \longrightarrow LaO_{12}$<br>$0.2(NaO_4 \longrightarrow NaO_{12})$ | 0.923 | −34 | −60 | −43 | −52 ± 8 | |
| | | | $NdMnO_3$ | | | | |
| 4 | $Nd_{6O^{2-}+2\square} \longrightarrow NdO_{12}$ | 0.941 | −19 | −47 | −62 | −54 ± 7 | |
| | $Nd_{6O^{2-}+2\square} \longrightarrow NdO_9$ | 0.899 | 4 | −28 | −19 | −24 ± 5 | −48.5 |
| | | | $YMnO_3$ (гексагон.) | | | | |
| 5 | $Y_{6O^{2-}+2\square} \longrightarrow YO_7$<br>$MnO_6 \longrightarrow MnO_5$ | 0.828 | 67.5 | 25 | 50 | 38 ± 12 | −29.8 |
| | | | $YMnO_3$ (ф.в.д.) | | | | |
| 6 | $Y_{6O^{2-}+2\square} \longrightarrow YO_8$ | 0.848 | 71 | 28 | 32 | 30 ± 2 | |
| | | | $CaMnO_3$ | | | | |
| 7 | $CaO_6 \longrightarrow CaO_{12}$ | 1.023 | −56 | −78 | −138 | −108 ± 30 | 46.9 |
| | тип $GdFeO_3$: $CaO_6 \longrightarrow CaO_9$ | 0.963 | −50 | −73 | −83 | −78 ± 5 | |
| | | | $SrMnO_3$ | | | | |
| 8 | $SrO_6 \longrightarrow SrO_{12}$ | 1.061 | −110 | −124 | −175 | −150 ± 25 | 15.1 |

Обозначения: ф.в.д. – фаза высокого давления.

Вычисление $t$-факторов предпочтительнее проводить с использованием экспериментальных значений $D$(A–O) и $D$(B–O). При отсутствии экспериментальных данных расчет $t$ проводился суммированием ионных радиусов катионов и $O^{2-}$ в системе Шеннона–Превитта с учетом их КЧ. Использовались ионные радиусы $O^{2-}$: 1.38 Å для КЧ = 4 ($OA_4$) и 1.35 Å для КЧ = 2 ($OB_2$). Во многих публикациях часто используется величина 1.40 Å для КЧ ($O^{2-}$) = 6. В этом случае $t$-фактор сдвигается к меньшим значениям, что незначительно отражается на расчетах $\Delta H^{ox}$ (2), не изменяя общей тенденции.

В [5] также определены $\Delta H^{ox}$ других манганитов: $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, $La_{0.5}Ca_{0.5}O_3$, $NdMnO_3$, $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $YMnO_3$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Энтальпии образования из оксидов $CaMnO_3$ 46.9 кДж/моль и $SrMnO_3$ 15.1 кДж/моль получены экстраполяцией $\Delta H^{ox}$ твердых растворов с различным содержанием Ca и Sr на стехиометрические соединения. Авторы пришли к выводу, что манганиты $CaMnO_3$ и $SrMnO_3$ образуются из оксидов по эндотермическим реакциям. Расчет $\Delta H^{ox}$ этих соединений по (1) и (2) приводят к отрицательным значениям –108 и –150 кДж/моль соответственно (табл. 2). Анализ расхождения экстраполированных значений [5] и вычисленных $\Delta H^{ox}$ для $NdMnO_3$ и $YMnO_3$ представлен в табл. 2. Следует отметить, что лантанидное сжатие может приводить к уменьшению КЧ тяжелых лантанидов в A-подрешетке и уменьшению $t$-фактора, что отражается на $\Delta H^{ox}$ (2), а также к другим значениям $\delta H$(M). Во многих структурных исследованиях принимается КЧ($Ln^{3+}$) = 9, что может быть оправдано для ионов правее лантана в ряду лантанидов. Однако для "тяжелых" лантанидов Ho–Lu и Y полиэдрическое описание отличается от описания манганитов начала ряда [6]. Координационными полиэдрами в $YMnO_3$ (гексагон.) являются $YO_7$ и $MnO_5$, а в фазе высокого давления $YMnO_3$ (куб.) полиэдры $YO_8$ и $MnO_6$.

Кубическая фаза высокого давления $YMnO_3$ является перовскитоподобной, но КЧ(Y) = 8, а не 9, как принято в [5]. Высокое давление стабили-

**Таблица 3.** Состав, степень окисления $Mn^{n+}$, магнитный момент $\mu_B$ манганитов $Ln_{0.7}^{3+}A_{0.3}^{2+}Mn_{0.7}^{3+}Mn_{0.3}^{4+}O_3$ [8]

| № | $Ln_{0.7}^{3+}$ | $A_{0.3}^{2+}$ | $n^+$ | $\mu_B$ | $-\Delta H^{ox}(1)$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $La_{0.62}Pr_{0.08}$ | $Sr_{0.18}Ba_{0.12}$ | 3.30 | 3.74 | 73.0 |
| 2 | $La_{0.57}Nd_{0.13}$ | $Sr_{0.16}Ba_{0.14}$ | 3.32 | 3.71 | 70.7 |
| 3 | $La_{0.70}$ | $Ca_{0.11}Ba_{0.19}$ | 3.34 | 3.70 | 71.7 |
| 4 | $La_{0.27}Pr_{0.43}$ | $Sr_{0.10}Ba_{0.20}$ | 3.26 | 3.63 | 68.7 |
| 5 | $La_{0.48}Nd_{0.22}$ | $Ca_{0.07}Ba_{0.23}$ | 3.30 | 3.69 | 67.3 |

зирует более плотную фазу $YMnO_3$, в которой число анионов вокруг катионов увеличивается. Повышение давления влияет на длину связей $D$(A–O) и $D$(B–O) и способствует большей стабильности кубической упаковки слоев по сравнению с гексагональной [7]. $YMnO_3$ (гексагон.) синтезируется керамическим методом при обычным условиях. В табл. 2 приведены различные варианты вычисления $\Delta H^{ox}$ для $NdMnO_3$ и $YMnO_3$, анализ расхождений вычисленных и калориметрических значений $\Delta H^{ox}$ см. ниже.

*Совместимость энтальпийного и структурного уравнений приближенного расчета энтальпий образования из оксидов*

Магнитные и резистивные свойства $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Ca, Sr, Ba, Pb) изучаются во многих лабораториях. Установлено, что физические свойства манганитов во многом зависят от среднего радиуса катионов $\langle r_A \rangle$ в A-подрешетке структуры перовскита.

Наибольшее прикладное значение имеют манганиты с $x \cong 0.3$, для которых температура перехода изолятор–металл и $T_C$ сильно зависят от $\langle r_A \rangle$. Можно подобрать катионы таким образом, чтобы $\langle r_A \rangle$ был различным при сохранении постоянного КЧ по кислороду и таким образом влиять на магнеторезистивные свойства. Поэтому представляет интерес выявить влияние постоянного среднего радиуса и фиксированной степени окисления марганца на $\Delta H^{ox}$ по уравнениям (1), (2). Следует использовать экспериментальные данные о физических свойствах манганитов из одной публикации для элиминирования возможных особенностей синтеза и методов исследования. Гетеровалентное замещение ионов $Ln^{3+}$ ионами $(Ca, Sr)^{2+}$ приводит к появлению эквивалентного количества ионов $Mn^{4+}$ в B-подрешетке (общая формула соединений – $Ln_{0.7}^{3+}A_{0.3}^{2+}Mn_{0.7}^{3+}Mn_{0.3}^{4+}O_3$ ).

В табл. 3 приведены свойства типичных $Ln_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ с $\langle r_A \rangle = 1.26$ Å для КЧ = 9 по [8]; толерантный фактор $t = 0.95$ для этих составов, средняя степень окисления марганца $3.30 \pm 0.02$, средний магнитный момент равен $3.69 \pm 0.03\mu_B$. Энтальпия ($\Delta H^{ox}$), вычисленная по "структурному" уравнению (2), равна –70 кДж/моль. Значения $\Delta H^{ox}$ (1) для манганитов приведены в табл. 3; среднее значение $\Delta H^{ox} = -70.3 \pm 1.8$ кДж/моль совпадает с вычисленным по (2). Существенные ошибки в ранее вычисленных $\delta H$(M), приведенных в [2], привели бы к бóльшим расхождениям в расчетах $\Delta H^{ox}$ (1). Сходимость результатов расчетов подтверждает предположение об инвариантности термохимических свойств КП, использованного при выводе уравнений (1), (2).

*Манганиты $A_2MnO_4$ со структурой типа $K_2NiF_4$.*

Энтальпии образования манганитов этого структурного типа с КЧ(A) = 9 и КЧ(Mn) = 6 экспериментально не определялись. Однако они необходимы для оценки $\Delta H^{ox}$ фаз $A_3Mn_2O_7$ Раддлесдена–Поппера, которые обладают магнеторезистивными свойствами. Эти двойные оксиды принадлежат к слоистым соединениям, $AO(ABO_3)_n$-фазам Раддлесдена–Поппера, в которых происходит чередование вдоль оси $c$ элементарной ячейки перовскита с ячейкой каменной соли. При $n = 1$ образуются соединения типа $A_2BO_4$; при $n = 2$ – соединения $A_3B_2O_7$, в которых слой типа каменной соли приходится на два слоя со структурой типа перовскита и т.д., при $n = \infty$ – соединения типа перовскита $ABO_3$.

Совместное влияние $\delta H$(M) катионов и отклонения от толерантного фактора $t = D(A–O)/\sqrt{2}\,D(B–O)$ на энтальпию образования никелатов $La_{2-x}A_xNiO_{4-y}$ (A = Sr, Ba) со структурой $K_2NiF_4$ было рассмотрено в [9]. Учет обоих факторов привел к оптимальной аппроксимации термохимических данных уравнением вида

$$\Delta H^{ox} = A + B\Sigma\delta H + c(1 - t). \quad (3)$$

В [10] приведено уравнение

$$\Delta H^{ox}\ (\pm 2.6\ \text{кДж/моль}) = 23.57 + 0.98\Sigma\delta H - 113.2(1 - t), \quad (4)$$

которое выведено с использованием $\Delta H^{ox}$ для $Sr_2TiO_4$, $LaSrAlO_4$, $LaSrGaO_4$, $La_2CuO_4$. Уравнение (4) использовано для вычисления $\Delta H^{ox}$ мангани-

**Таблица 4.** Энтальпия образования ($\Delta H^{ox}$, кДж/моль) манганитов типа $K_2NiF_4$

| № | Манганит | Изменение КЧ | $t$ | $-\Sigma\delta H$ | $-\Delta H^{ox}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $Ca_2Mn^{4+}O_4$ | $CaO_6 \longrightarrow CaO_9$ | 0.958 | 100 | 81 |
| 2 | $Sr_2Mn^{4+}O_4$ | $SrO_6 \longrightarrow SrO_9$ | 0.996 | 180 | 152 |
| 3 | $LaSrMn^{3+}O_4$ | $LaO_7 \longrightarrow LaO_9$<br>$SrO_6 \longrightarrow SrO_9$ | 0.935 | 121 | 102 |
| 4 | $La_{0.8}Sr_{1.2}Mn^{3.33+}_{0.6}Rh^{3+}_{0.4}O_4$ [11] | $0.8(LaO_7 \longrightarrow LaO_9)$<br>$1.2(SrO_6 \longrightarrow SrO_9)$ | 0.945 | 133 | 113 |

**Таблица 5.** Энтальпии образования ($\Delta H^{ox}$, кДж/моль) манганитов $A_3Mn_2O_7$

| № | Манганит | Изменение КЧ | $-\Sigma\delta H$ | $\Delta H^{ox}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $Ca_3Mn_2O_7$ | $CaO_6 \longrightarrow CaO_{12}$<br>$2(CaO_6 \longrightarrow CaO_9)$ | 156 | $-108 - 81 = -189$ |
| 2 | $Sr_3Mn_2O_7$ | $SrO_6 \longrightarrow SrO_{12}$<br>$2(SrO_6 \longrightarrow SrO_9)$ | 290 | $-150 - 152 = 302$ |
| 3 | $La_{1.4}Sr_{1.2}Ca_{0.4}Mn_2O_7$ [12] | $SrO_6 \longrightarrow SrO_{12}$<br>$0.2(SrO_6 \longrightarrow SrO_9)$<br>$1.4(LaO_7 \longrightarrow LaO_9)$<br>$0.4(CaO_6 \longrightarrow CaO_9)$ | 191 | $-150 - 68 = -218$ |

Примечание. $\Sigma\Delta H^{ox}$ ($AMnO_3 + A_2MnO_4$) = $\Delta H^{ox}$ ($A_3Mn_2O_7$).

тов со структурой $K_2NiF_4$ (табл. 4). В соединении 4 ионы $Mn^{3+}$ (ВС) и $Rh^{3+}$ (НС) находятся в слабо искаженном октаэдрическом окружении ионов $O^{2-}$ ($D$(Mn/Rh–O) = 1.985 Å).

### *Манганиты типа $A_3Mn_2O_7$*

Соединения $A_3MnO_7$ можно представить состоящими из блоков $AMnO_3$ и $A_2MnO_4$, А – крупный катион, имеющий КЧ = 12 и 9; ионы Mn находятся в октаэдрах $MnO_6$. Энтальпии образования этих соединений вычисляются суммированием $\Delta H^{ox}(AMnO_3)$ + + $\Delta H^{ox}(A_2MnO_4)$. Экспериментальные термохимические данные по $\Delta_f H_{298}$ титанатов в системе $CaO–TiO_2$ известны только для $CaTiO_3$ и $Ca_3Ti_2O_7$ [1]; $\Delta_f H_{298}$ для $Ca_2TiO_4$ не определена, но может быть вычислена по (4) ($\Delta H^{ox}(Ca_2TiO_4) = -82.8$ кДж/моль). Суммирование $\Delta H^{ox}_{эксп.}(CaTiO_3) = -80.5$ и $\Delta H^{ox}_{выч.}(Ca_2TiO_4) = -82.8$ кДж/моль приводит к $\Delta H^{ox}(Ca_3Ti_2O_7) = -163.3$ кДж/моль, – величине близкой к $\Delta H^{ox}_{эксп.} = -154.8$ кДж/моль. Таким образом, применение аддитивности представляется оправданным для приближенного расчета $\Delta H^{ox}(A_3Mn_2O_7)$ (табл. 5).

Структуру манганита $La_{1.4}Sr_{1.2}Ca_{0.4}Mn_2O_7$ можно представить как сочетание блоков $SrMnO_3$ со структурой перовскита (наиболее крупный ион $Sr^{2+}$ входит в кубоктаэдры $SrO_{12}$) и $La_{1.4}Sr_{0.2}Ca_{0.4}MnO_4$ со структурой типа $K_2NiF_4$ ($\Delta H^{ox}(SrMnO_3)$ = = –150 кДж/моль). Расчет парциального вклада фрагмента типа $K_2NiF_4$ проводится по уравнению (4). Фактор $t$ = 0.895 вычислен с использованием $D$(Mn–O) = 1.96 Å, $D$(A2–O) = 2.63 Å для крупных ионов А2 в девятивершинниках $A2O_9$. По данным [12] среднее расстояние $D$(A1–O) = 2.75 Å. Это расстояние близко к сумме ионных радиусов $Sr^{2+}$(1.44 Å) и $O^{2-}$(1.38 Å) для КЧ($O^{2-}$) = 4 в структуре перовскита, что дает основание для выбора в качестве перовскитного фрагмента $SrMnO_3$. Средний ионный радиус $\langle r_{A2} \rangle$ = 1.22 Å, и сумма ионных радиусов 1.22 Å + 1.38 Å = 2.60 Å близка к $D$(A2–O) = 2.63 Å [12]. Нами вычислена величина $\Delta H^{ox}(La_{1.4}Sr_{0.2}Ca_{0.4}MnO_4) = -68$ кДж/моль, так что $\Delta H^{ox}(La_{1.4}Sr_{1.2}Ca_{0.4}Mn_2O_7) = -150 - 68 =$ = –218 кДж/моль. Основной вклад в значение $\Delta H^{ox}$ вносит величина $\Sigma\delta H$ катионов, составляющая 80–90% от $\Delta H^{ox}$.

### *Манганиты $AMn_2O_4$ со структурой шпинели*

Этот класс соединений наиболее полно изучен калориметрическими методами. Характерной особенностью манганитов с высоким содержанием ионов $Mn^{3+}$ в октаэдрах $MnO_6$ является тетрагональное искажение полиэдров вследствие эффекта Яна–Теллера. Искажения приводят к вытянутому октаэдру с тетрагональной симметрией, $c > a$. Кооперативное упорядочение искаженных окта-

эдров понижает симметрию манганитов-шпинелей от кубической до тетрагональной при понижении температуры ниже температуры упорядочения $T_{tr}$.

Некоторые манганиты со структурой обращенной шпинели содержат заметное количество ионов $Mn^{3+}$ в тетраэдрах $MnO_4$ в A-подрешетке шпинели. В этом случае искажения тетраэдров $MnO_4$ приводят к $c < a$, искажения полиэдров гасят друг друга и шпинель остается кубической [13–15]. Обозначим $c/a = t$. В [16] выведено уравнение для вычисления $\Delta H^{ox}$ манганитов-шпинелей:

$$\Delta H^{ox}, \text{ кДж/моль} = -22.7 + 0.46\Sigma\delta H - 83.3(1 - t), \quad (5)$$

которое описывает экспериментальные данные [1] со средним отклонением ±4.8 кДж/моль. Однопараметрическое уравнение $\Delta H^{ox} = -37.6 + 0.65\Sigma\delta H$ приводит к большему отклонению – ±6.1 кДж/моль. При выводе (5) использовались $\Delta H^{ox}$, полученные для хорошо охарактеризованных соединений с известным катионным распределением по A- и B-подрешеткам в структуре шпинели при 298 K для $AMn_2O_4$ (A = Mg, Co, Zn, Cd, Mn, Ni, Cu). Уравнение (5) используется ниже для вычисления энтальпий образования Li-Mn-O-шпинелей, важных в прикладном отношении.

### *Термодинамические свойства шпинелей $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$, $Li_{0.5}Mn_2O_4$ и $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$*

Манганиты лития со структурой кубической шпинели являются перспективными электродными материалами в химических источниках тока. Публикуется множество работ по электрохимическим и структурным исследованиям этих соединений, однако нет сообщений о термодинамических свойствах Li–Mn–O-шпинелей и их производных с частичным замещением Mn на Li, Cr, Fe, Co, Ni и другие переходные металлы.

В стехиометрическом соединении $Li[Mn_2]O_4$ литий занимает тетраэдрические места в структуре кубической шпинели, марганец находится в октаэдрах $MnO_6$. Избыточные атомы лития могут замещать атомы марганца в октаэдрах. При температуре ~280 K $LiMn_2O_4$ претерпевает фазовый переход в орторомбическую модификацию, который вызван кооперативным упорядочением октаэдров $Mn^{3+}O_6$. Фазовый переход ухудшает электрохимические характеристики Li-батарей. Подавление фазового перехода производится частичным замещением $Mn^{3+}$ катионами переходных металлов и лития; шпинель остается кубической при понижении содержания $Mn^{3+}$.

Электрохимический процесс в обратимых Li-элементах – химических источниках тока – представляется реакцией делитирования $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4 = Li + Li_xMn_{2-x}O_4$. Стабильность шпинелей $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ вычислена ab initio в виде $\Delta G(x)$ реакций делитирования по разности энергий валентных электронов в соединениях с разной степенью замещения марганца при вхождении лития в октаэдрические места структуры шпинели [17]. Атомы Li электрохимически активны только в тетраэдрических 8*a*-местах структуры шпинели. Полное удаление лития из 8*a*-мест приводит к образованию λ-$MnO_2$ со структурой шпинели и той же пространственной группой $Fd3m$, что и $Li[Mn_2]O_4$.

Избыточные атомы лития занимают октаэдрические 16*c*-места, оставляя 16*d*-места марганца частично свободными. Манганиты с повышенным содержанием лития обладают лучшими электрохимическими свойствами. Энергетическая разность октаэдрических 16*c*- и 16*d*-мест в теоретических расчетах электронной плотности является малой разностью больших величин энергии кристаллической решетки, свойства Li–Mn–O-шпинелей определяются условиями синтеза и не всегда воспроизводятся [18]. Поэтому представляет интерес вычисление $\Delta H^{ox}$ шпинелей различного состава с учетом полиэдрического описания строения по (5).

Следует отметить, что в [19] было проведено комплексное исследование работы гальванического элемента $Li/Li_xMnO_2$ с фиксированием тепловых эффектов на электродах методом ДСК. В процессе заряда или разряда скорость изменения тепла, фиксируемого в калориметре, определяется изменением энтропии при реакции внедрения лития в слоистую структуру γ-$MnO_2$ и необратимыми процессами, приводящими к гистерезису. Однако авторы [19] не привели каких-либо термохимических расчетов реакции внедрения Li в γ-$MnO_2$, ограничившись указанием на роль тепловых процессов в циклах заряд/разряд.

При образовании $Li[Mn_2]O_4$ из оксидов по реакции $0.5Li_2O + 0.5Mn_2O_3 + MnO_2 = Li[Mn^{3+}Mn^{4+}]O_4$ сохраняются координационные полиэдры $Li^+$, $Mn^{3+}$ и $Mn^{4+}$, характерные в их оксидах при 298 K, т.е. 4 для Li ($LiO_4$ – тетраэдр), и 6 – октаэдр – для $Mn^{3+}$, $Mn^{4+}$. Манганит $Li[Mn_2]O_4$ при 298 K является кубической шпинелью, $t = 1$, $\Sigma\delta H = 0$ и $\Delta H^{ox} = -22.7$ кДж/моль.

Образование кубических шпинелей с избытком лития $Li[Li_xMn_{2-x}]O_4$ приводит к увеличению средней степени окисления марганца. Энтальпия изменения КЧ ($LiO_4 \longrightarrow LiO_6$) равна –41.8 кДж/моль. Энтальпии образования $\Delta_f H_{298}$ ($Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$) вычислены с использованием расчетных значений $\Delta H^{ox}$ и $\Delta_f H_{298}$ для $Li_2O$, $Mn_2O_3$ и $MnO_2$ [1] и приведены в табл. 6.

При окислении $LiMnO_2$ при невысоких температурах образуется кубическая шпинель

$Li[Li_{1/3}Mn^{4+}_{5/3}]O_4$ [20]. Образование шпинели, не содержащей $Mn^{3+}$, исключает эффект Яна–Теллера, вызывающий искажение октаэдров $Mn^{3+}O_6$, которое препятствует обратимости электрохимических процессов в многократном циклировании при температурах ~20°C.

Энтальпия литирования λ-$MnO_2$ без изменения кубической структуры этой шпинельной модификации $Li + 2\lambda\text{-}MnO_2 = Li[Mn_2]O_4$ вычисляется по уравнению $\Delta_r H_{298} = \Delta_f H_{298}(LiMn_2O_4) - 2\Delta_f H_{298}(\lambda\text{-}MnO_2)$. Величина $\Delta_f H_{298}$ (λ-$MnO_2$) не определена, но известна $\Delta_f H_{298}$(β-$MnO_2$) – пиролюзита (структурный тип рутила $TiO_2$, пространственная группа $P4_2/mmm$, координационный полиэдр $MnO_6$ – октаэдр). Энтальпия превращения $\lambda \longrightarrow \beta$ неизвестна. Диоксид марганца существует в нескольких полиморфных модификациях с различным сочетанием октаэдров $MnO_6$. Энтальпия превращения γ-$MnO_2$ (рамсделлит) в β-$MnO_2$ (пиролюзит) равна $-5.4 \pm 3.1$ кДж/моль [21, 22]. Энтальпии полиморфных превращений без изменения КЧ(М) невелики по сравнению с $\Delta_f H_{298}$ оксидов. Поэтому $\Delta_r H = -279$ кДж реакции литирования вычислена с использованием $\Delta_f H_{298}$ (β-$MnO_2$).

Энтропия $S_{298}(LiMn_2O_4)$ вычислена по сумме энтропий $0.5(S_{298}(Li_2O) + S_{298}(Mn_2O_3)) + S_{298}(MnO_2) =$ = 128 Дж/(К моль); так как КЧ катионов не изменяется, то в таких случаях величина $\Delta_r S$ близка к нулю. Изменение энергии Гиббса в реакции $Li + 2\alpha\text{-}Mn + 2O_2 = LiMn_2O_4$ равно $\Delta_r G_{298} = \Delta_r H_{298} - 298\Delta_r S_{298} = -1210$ кДж/моль. Аналогичные расчеты проведены и для $Li_{0.5}Mn_2O_4$: $S_{298}$ ($Li_{0.5}Mn_2O_4$) = = 117 Дж/(К моль) – табл. 7. Близость $\Delta_r S_{298}$ реакций образования шпинелей является следствием основного вклада в эту величину энтропии убыли 2-х молей $O_2$ – 410 Дж/(К моль).

Последовательное замещение марганца литием является эндотермической реакцией $LiMn_2O_4 + xLi = Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4 + xMn$ с небольшой энтальпией 4.8–25.2 кДж, вычисляемой по данным табл. 6.

Стехиометрический манганит $LiMn_2O_4$ претерпевает переход из высокотемпературной кубической модификации в орторомбическую при 280 K при охлаждении. Ниже 280 K сопротивление резко возрастает, что нежелательно для электрохимических процессов [23, 24]. Введение 3*d*-металлов ($Cr^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Co^{3+}$, $Ni^{2+}$) в $LiMn_2O_4$ с частичным замещением Mn стабилизирует кубическую шпинель, так как сопровождается повышением средней степени окисления Mn и/или уменьшает содержание $Mn^{3+}$ при введении трехвалентных катионов. Энтальпии образования 3*d*-шпинелей вычисляются методами приближенного расчета. Введение даже 1% $Ni^{2+}$ при замещении Mn повышает качества электродов и подавляет превращение. Ограничимся одним примером, рассмотренным в [23]. Координация всех катионов в Ni-замещенном манганите та же, что и в простых оксидах, $\Delta H^{ox}_{выч.} = -22.7$ кДж/моль для $Li[Ni_xMn_{2-x}]O_4$ при $x = 0.1$–$0.4$. Распределение ионов $Ni^{2+}$, $Mn^{3+}$ и $Mn^{4+}$ в В-подрешетке статистическое, энтальпия упорядочения отсутствует; энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}$) $Li[Ni_{0.1}Mn_{0.9}]O_4$ и $Li[Ni_{0.4}Mn_{1.6}]O_4$ равны: –1302 и –1243 кДж/моль соответственно. Введение $Co^{2+}$ также уменьшает содержание $Mn^{3+}$ и подавляет эффект Яна–Теллера [25]. Энтальпия образования $\Delta_f H_{298}(Li[Co_{0.1}Mn_{1.9}]O_4) = -1302$ кДж/моль совпадает с $\Delta_f H_{298}(Li[Ni_{0.1}Mn_{1.9}]O_4)$ вследствие близости значений $\Delta_f H_{298}$ для NiO (–239.7) и CoO (–238.9 кДж/моль) [1].

**Таблица 6.** Энтальпии образования шпинелей $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (кДж/моль)

| Соединение | $-\Delta H^{ox}$ | $-\Delta_f H_{298}$ |
|---|---|---|
| $Li[Mn_2]O_4$ | 22.7 | 1322.0 |
| $Li[Li_{0.0625}Mn^{3.58+}_{1.9375}]O_4$ | 23.9 | 1317.2 |
| $Li[Li_{0.125}Mn^{3.67+}_{1.875}]O_4$ | 25.1 | 1312.9 |
| $Li[Li_{0.25}Mn^{3.86+}_{1.76}]O_4$ | 27.5 | 1303.4 |
| $Li[Li_{0.333}Mn^{4+}_{1.667}]O_4$ | 29.1 | 1296.8 |

**Таблица 7.** Энтальпии, энергии Гиббса (кДж/моль) и энтропии (Дж/(К моль)) реакций образования Li–Mn–O-шпинелей

| Реакция | $-\Delta_r H_{298}$ | $-\Delta_r G_{298}$ | $-\Delta_r S_{298}$ |
|---|---|---|---|
| $Li + 2\beta\text{-}MnO_2 = LiMn_2O_4$ | 279 | 275 | 13.7 |
| $Li + 2\alpha\text{-}Mn + 2O_2 = LiMn_2O_4$ | 1322 | 1210 | 375 |
| $0.5Li + 2\alpha\text{-}Mn + 2O_2 = Li_{0.5}Mn_2O_4$ | 1194 | 1083 | 371 |

### *Энтальпии образования перовскитоподобных соединений типа $NaMn_7O_{12}$*

В сложных оксидах, содержащих $Mn^{3+}$, наиболее часто встречаются октаэдр $MnO_6$, реже тригональная бипирамида $MnO_5$ и тетраэдр $MnO_4$. Сложный оксид $NaMn_7O_{12}$ (куб., пр. гр. $Im3$) с перовскитоподобным окружением катионов ионами кислорода был синтезирован при 80 кбар и 1000°C в [26]. Атомы Na и часть Mn1 находятся в кристаллографически неэквивалентных позициях в А-подрешетке структуры перовскита $ABO_3$, КЧ(Na) = 12 – икосаэдр $NaO_{12}$. Координационный полиэдр трех атомов Mn1 сформирован из трех взаимоперпендикулярных прямоугольников, состоящих из атомов кислорода; расстояния Mn–O

**Таблица 8.** Расстояния катион–кислород ($r$, Å), в $NaMn_7O_{12}$ ($a$ = 7.304 Å) и $CaFe_3Ti_4O_{12}$ ($a$ = 7.467 Å) [26, 28]

| M–O | $r$, Å | M–O | $r$, Å |
|---|---|---|---|
| $NaMn_7O_{12}$ | | $CaFe_3Ti_4O_{12}$ | |
| Na–O* | 2.649 | Ca–O* | 2.646 |
| Mn1–O | 1.909 | Fe–O | 2.038 |
| Mn1–O | 2.686 | Fe–O | 2.770 |
| Mn1–O | 3.256 | Fe–O | 3.244 |
| Mn2–O** | 1.946 | Ti–O** | 1.962 |

Примечание. Символы * и ** соответствуют 12-ти и 6-ти кратной координации атомов соответственно, остальные расстояния – для 4-х кратной координации.

приведены в табл. 8. Остальные четыре атома Mn2 находятся в B-местах – правильных октаэдрах $Mn2O_6$. Распределение катионов $(Na^+Mn_3^{3+})[Mn_2^{3+}Mn_2^{4+}]O_{12}$, $Mn^{3+}$ соответствует высокоспиновому состоянию $t_{2g}^3e_g^1$. Квадратное окружение трех атомов Mn(1) формируется четырьмя атомами O на расстоянии 1.909 Å, следующие четыре атома O удалены на ~0.78 Å (40% $D$(Mn–O) в первом квадрате) и оставшиеся четыре атома O находятся на еще большем удалении ~1.35 Å (70% $D$(Mn–O) в первом квадрате). Большое удаление восьми атомов O сильно ослабляет их взаимодействие с Mn1 и в последних публикациях принимается плоскоквадратная координация $Mn^{3+}$ в соединениях типа $NaMn_7O_{12}$.

Перовскитоподобные соединения $CMn_7O_{12}$ (C = = Ca, Cd, Sr, La, Nd) с катионным распределением $(C^{2+}Mn_3^{3+})[Mn_3^{3+}Mn^{4+}]O_{12}$ и $(C^{3+}Mn_3^{3+})[Mn_4^{3+}]O_{12}$ были синтезированы в [27]. Катионы в A-местах упорядочены. Упорядоченная фаза высокого давления $CaFe_3^{2+}Ti_4^{4+}O_{12}$ синтезирована в [28]. Это единственное соединение типа $NaMn_7O_{12}$, для которого определена величина $\Delta H^{ox}$ [29]. Термохимические данные [29] использованы в [30] для вычисления энтальпии изменения КЧ($Fe^{2+}O_6$ ⟶ ⟶ $Fe_{O_4}^{2+}$, кв) в $CaFe_3Ti_4O_{12}$ на расстоянии $D$(Fe–O) = = 2.038 Å в первом квадрате. Следующие атомы O удалены от атомов Fe на 36 и 60% от расстояния в первом квадрате. Вычисление $\delta H$($Mn^{3+}O_6$ ⟶ ⟶ $Mn^{3+}O_4$, кв) при переходе в квадратное окружение в A-местах открывает возможность оценки $\Delta H^{ox}$ манганитов данного структурного типа. Реакцию образования $NaMn_7O_{12}$ в расчете на 2 г-ат металла в формуле $ABO_3$ можно записать следующим образом:

$$0.125Na_2O + 0.625Mn_2O_3 + 0.5MnO_2 =$$
$$= (Na_{0.25}^+Mn_{0.75}^{3+})[Mn_{0.5}^{3+}Mn_{0.5}^{4+}]O_3.$$

Энтальпийное уравнение (1) можно использовать для вычисления $\delta H$($MnO_6$ ⟶ $MnO_4$, кв), если известен $t$-фактор соединения, вычисленный по расстояниям $D$(A–O) и $D$(B–O). В манганите $NaMn_7O_{12}$ имеется набор расстояний Mn–O в A-местах, сильно различающихся по длине. Энергия взаимодействия ионов $E \sim r^{-1}$, а сила взаимодействия между ионами $F \sim r^{-2}$, $r$ – межионное расстояние; кулоновское взаимодействие между ионами $Mn^{3+}$ и $O^{2-}$ быстро уменьшается с увеличением расстояния Mn–O во второй и третьей координационных сферах. Первая координационная сфера – квадрат – также экранирует взаимодействия $Mn^{3+}$ и $Fe^{2+}$ с ионами $O^{2-}$ из второй и третьей координационной сферы. При таком упрощении доминирующее влияние на числитель уравнения $t = D(A–O)/\sqrt{2}\,D(B–O)$ должно оказывать расстояние "крупный катион–кислород" для КЧ = 12. Полагая совместимость "энтальпийного" и "структурного" уравнений (1), (2), для расчета $\Delta H^{ox}(ABO_3)$ можно записать

$$\Delta H^{ox}, \text{ кДж/моль} = -31.3 + 0.84\Sigma\delta H =$$
$$= 2[-60 + 500(1 - t)].$$

Толерантный фактор $t$ = 0.909 для $CaFe_3Ti_4O_{12}$ вычислен по калориметрическим данным подстановкой $\Delta H^{ox}$. Далее, $D$(A–O) = $0.909\sqrt{2} \times 1.962$ = = 2.522 Å ≈ 0.95$D$(Ca–O); $D$(Ti–O) = 1.962 Å в B-подрешетке. Таким образом, "эффективное" расстояние Ca–O равно 0.95$D$(Ca–O). Близость расстояний $D$(Ca–O) и $D$(Na–O) в $CaFe_3Ti_4O_{12}$ и $NaMn_7O_{12}$ является следствием диагонального сходства ионных радиусов $Na^+$ (1.39 Å) и $Ca^{2+}$ (1.34 Å). Эффективное расстояние $D$(A–O) в $NaMn_7O_{12}$ равно ≈0.95$D$(Na–O) (2.517 Å) и $t$ = 2.517/($\sqrt{2}$ × × 1.946) = 0.915. Подстановка $t$ = 0.915 в (2) приводит к величине $\Delta H^{ox}$ = –35 кДж/моль для $Na_{0.25}Mn_{1.75}O_3$ или –140 кДж/моль для $NaMn_7O_{12}$. Энтальпия изменения КЧ($Mn^{3+}O_6$ ⟶ $Mn^{3+}O_4$, кв) вычисляется после подстановки энтальпий в "энтальпийное" уравнение (1)

$$-35 \text{ кДж} = -31.3 +$$
$$+ 0.84\{0.25(-213) + 0.75\delta H(Mn^{3+})\};$$

$\delta H(Mn^{3+})$ = 65 кДж/моль, переход $Mn^{3+}O_6$ ⟶ ⟶ $Mn^{3+}O_4$(кв.) является эндотермическим процессом. Отрицательное значение $\delta H$($NaO_4$ ⟶ ⟶ $NaO_{12}$) = –213 кДж/моль перекрывает $\delta H(Mn^{3+})$ и приводит к энтальпийной стабилизации $NaMn_7O_{12}$. Ниже вычислены $\Delta H^{ox}$ (кДж/моль) других манганитов ($MeMn_7O_{12}$):

| Me | Ca | Sr | Cd | La | Nd |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H^{ox}$ | –8 | –53 | 51 | 11 | 23 |

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Большинство манганитов различных структурных типов образуется из оксидов по экзотермическим реакциям вследствие отрицательных значений $\delta H$(M) катионов щелочных, щелочноземельных металлов и лантанидов при увеличении КЧ. Однако налицо расхождение по знаку $\Delta H^{ox}_{выч}$ и $\Delta H^{ox}_{эксп}$ для $CaMnO_3$, $SrMnO_3$ и $YMnO_3$ [1]. Эндотермические энтальпии образования ($\Delta H^{ox}$) $CaMnO_3$ и $SrMnO_3$ (46.9 и 15.1 кДж/моль соответственно) были получены в [5] экстраполяцией $\Delta H^{ox}_{эксп}$ для $YMnO_3$, $(La, Ca)_{0.5}MnO_3$, $(Y, Ca)_{0.5}MnO_3$, $NdMnO_3$, $(Nd, Ca)_{0.5}MnO_3$, $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, $(La, Sr)_{0.5}MnO_3$ на стехиометрические $CaMnO_3$ и $SrMnO_3$. Авторы [5] приняли КЧ($Ln^{3+}$) = 9 во всех манганитах. Однако структура $YMnO_3$, как и структуры других манганитов конца ряда редкоземельных элементов от Ho до Lu отлична от структуры перовскита [6]. Полиэдрическое описание $YMnO_3$ $YO_7$, $MnO_5$ существенно отличается от $LnO_{12(9)}$, $MnO_6$ для манганитов начала ряда от La до Nd. Если предположить, что уравнения (1), (2) можно распространить на $YMnO_3$, то $t$ = 0.828 вычисляется по величине $D$(Mn–O) = 1.974 Å из данных для $LuMnO_3$ и $D$(Y–O) = 2.31 Å для КЧ(Y) = 7; $\Delta H^{ox}(2)$ = 50 кДж/моль для $YMnO_3$, т.е. соединение образуется из оксидов с эндоэффектом. Помимо $YMnO_3$(гексагон.) известна перовскитоподобная фаза высокого давления с полиэдрами $YO_8$, $MnO_6$ [7]. Расчет $\Delta H^{ox}$ этой модификации приводит к величине 20 ± 8 кДж/моль. Таким образом, $\Delta H^{ox}_{выч} > 0$ для обоих модификаций, различающихся КП, что согласуется с большим отклонением $t$ от 1. Вероятно, что термодинамическая стабилизация $YMnO_3$ определяется энтропийным фактором. Авторы [5] обратили внимание на эндотермичность $(Y, Ca)_{0.5}MnO_3$ по отношению к простым оксидам ($\Delta H^{ox}$ = 9.4 кДж/моль) и объяснили это относительно малым размером иона иттрия. Но тем более должен быть эндотермичным $YMnO_3$, в котором содержание Y вдвое больше и $\langle r_A \rangle$ соответственно меньше. Эндотермические значения $\Delta H^{ox}$ для $CaMnO_3$ и $SrMnO_3$, вообще говоря, противоречат общехимическим представлениям об эффектах кислотно-основного взаимодействия оксидов щелочноземельных и $d$-переходных металлов. Оксиды $TiO_2$ и $MnO_2$ со структурой рутила имеют слабокислый характер и следует ожидать экзотермической реакции образования титанатов и манганитов Ca и Sr из простых оксидов. Действительно, значения $\Delta H^{ox}$ перовскитов $CaTiO_3$ и $SrTiO_3$ равно –80.5 и –136 кДж/моль соответственно [1], КЧ(Ti) = 6. Величины $\Delta H^{ox}_{выч}$ для $CaMnO_3$ (–108) и $SrMnO_3$ (–150 кДж/моль) также отрицательны, а сдвиг их в сторону более отрицательных значений по сравнению с титанатами объясняется усилением кислотных свойств $MnO_2$ по сравнению с изоморфным $TiO_2$. Молибдаты-перовскиты $CaMoO_3$ и $SrMoO_3$ также образуются из оксидов по экзотермическим реакциям, $\Delta H^{ox}$ = –80 и –84 кДж/моль соответственно [30]; $MoO_2$ имеет структуру рутила и КЧ(Mo) = 6 сохраняется в молибдатах. Лишь для $LaMnO_3$ и $NdMnO_3$ значения $\Delta H^{ox}_{выч}$ близки к $\Delta H^{ox}_{эксп}$.

2. Авторы [5] полагают, что окисление $Mn^{3+}$ входящего в состав манганитов, до $Mn^{4+}$ сопровождается экзоэффектом, в 5 (!) раз превышающим экзоэффект реакции окисления $0.5Mn_2O_3$ до $MnO_2$ (–185 и –37 кДж/моль соответственно). Соотношение этих чисел представляется нереальным.

3. Вычисленные энтальпии реакции литирования относятся к β-$MnO_2$. Использование λ-$MnO_2$, по-видимому, сдвинет $\Delta_r H$ реакции литирования на 5–7 кДж/моль к менее отрицательному значению.

4. Энтальпии образования Li-шпинелей $Fe[Li_{0.5}Fe_{1.5}]O_4$ и $Li_{0.5}Al_{2.5}O_4$ из оксидов равны –36 и –27 кДж/моль соответственно). Энтальпия образования $\Delta_f H_{298}$ $Fe[Li_{0.5}Fe_{1.5}]O_4$ включает энтальпию упорядочения ионов $Li^+$ и $Fe^{3+}$ в B-подрешетке при 1010 K ($\Delta H$ = –8.8 кДж/моль) [31, 32]. В отсутствие упорядочения $\Delta H^{ox}(Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4) \approx -36 - (-8.8) \approx -27$ кДж/моль. Вычисленное значение $\Delta H^{ox}(Li[Mn_2]O_4$ = –22.7 кДж/моль близко к $\Delta H^{ox}$ других литиевых шпинелей.

Авторы признательны редактору РЖ Химия О.А. Полонской-Буслаевой и в.н.с. ТЕРМОЦЕНТРА ИВТАН Г.А. Бергману за помощь в подборе библиографии по свойствам манганитов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982.
2. *Резницкий Л.А.* Кристаллоэнергетика оксидов. Изд. 2-е. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.
3. *Zhong W., Chen W., Ding W. et al.* // Sol. St. Commun. 1998. V. 106. № 1. P. 55.
4. *Washburn N.R., Stacy A.M., Portis A.M.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. № 7. P. 1447.
5. *Lamberty C., Navrotsky A., Rao C.N. et al.* // J. Sol. St. Chem. 1999. V. 145. № 1. P. 77.
6. *Yakel H.L., Koehler W.C., Bertaut E.F. et al.* // Acta Cryst. 1963. V. 16. № 10. P. 957.

7. Препаративные методы в химии твердого тела / Под ред. П. Хагенмюллера. М.: Мир, 1976. С. 24–28.
8. *Rodrigues-Martinez L.M., Ehrenberg H., Attfield J.P.* // J. Sol. St. Chem. 1999. V. 148. № 1. P. 20.
9. *Резницкий Л.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1033.
10. *Резницкий Л.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 8.
11. *Battle P.D., Burbey J.C., Cussen E.J. et al.* // Chem. Commun. 1999. P. 1977.
12. *Chi E.O., Kwon Y.U., Kim J.T.* // Sol. St. Commun. 1999. V. 110. P. 569.
13. *Гуденаф Д.* Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 325 с.
14. *Крупичка С.* Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 1. 353 с.
15. *Балакирев В.Ф., Баркасов В.П., Голиков Ю.В. и др.* Манганиты. Равновесные и метастабильные состояния. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 2000. 297 с.
16. *Резницкий Л.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 384.
17. *Berg H., Goransson K., Nolang B. et al.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. № 6. P. 1437.
18. *Thackeray M.M., A de Kock, Rossouw M.H. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. P. 363.
19. *Murray J.J., Sleigch A.K., McKinnon W.R.* // Electrochem. Acta. 1991. V. 36. № 3/4. P. 489.
20. *Карелин В.В., Горшков В.С., Блиновский Я.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2153.
21. *Fritsch S., Post J.E., Navrotsky A. et al.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 13. P. 2613.
22. *Fritsch S., Post J.E., Skib S.L. et al.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 2. P. 474.
23. *Lavela P., Sanchez L., Tirado J.L. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. № 11. P. 2162.
24. *Basu R., Felser C., Maignan A. et al.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. № 8. P. 1921.
25. *Shen Chin-Huang, Gundakaram Ravi, Liu Ru-Shi et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. № 1. P. 37.
26. *Marezio M., Derier P.D., Chenavas J. et al.* // J. Sol. St. Chem. 1973. V. 6. № 1. P. 16.
27. *Bochu B., Chenavas J., Joubert J.C. et al.* // Ibid. 1974. V. 11. № 2. P. 88.
28. *Lainenweber K., Linton J., Navrotsky A. et al.* // Phys. Chem. Minerals. 1995. V. 22. P. 251.
29. *Linton J., Navrotsky A., Fei Y.* // Ibid. 1998. V. 25. P. 591.
30. *Резницкий Л.А.* // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24. № 2. С. 391.
31. *Резницкий Л.А., Метлин Ю.Г., Филиппова С.Е.* // Неорган. материалы. 1980. Т. 16. № 5. С. 942.
32. *Резницкий Л.А.* // Химическая термодинамика и равновесия. Итоги науки и техники. ВИНИТИ АН СССР, 1978. Т. 4. С. 79.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1553–1559

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

# ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИВЫЕ ОТКРЫТОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ || $SO_4^{2-}$–$H_2O$ ПРИ 25°C

© 2002 г. О. В. Проскурина*, А. В. Румянцев**, Н. А. Чарыков*

* Санкт-Петербургский государственный технологический институт

** Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 05.07.2001 г.

При 25°C экспериментально изучены фазовые равновесия жидкость–твердый раствор, а также кривые открытой кристаллизации при изотермическом испарении растворителя в четвертой системе $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ || $SO_4^{2-}$ – $H_2O$, в которой образуется непрерывное поле твердых растворов $Mg_xNi_yZn_{1-x-y}SO_4 \cdot 7H_2O$. С привлечением модели Питцера рассчитаны энергия Гиббса образования таких твердых растворов и фазовая диаграмма указанной системы. Предложен алгоритм расчета и произведен сам расчет кривых открытой кристаллизации.

Ранее [1, 2] нами были опубликованы литературный обзор и дополнительные экспериментальные данные по фазовым равновесиям в трех тройных водно-солевых системах, содержащих сульфаты магния, никеля и цинка, а также расчет энергии Гиббса образования кристаллизующихся в них твердых растворов и самих изотерм (25°C) растворимости. Уже после опубликования [1] мы обнаружили в литературе еще одну публикацию, посвященную исследованию растворимости в системе $Mg^{2+}$, $Zn^{2+}$ || $SO_4^{2-}$ – $H_2O$ при 25°C – [3], однако учет этих данных (имеющих, кстати, аномально большой разброс) совершенно не изменяет полученные в [1] результаты.

Цель настоящей работы – подтверждение предположения о кристаллизации в четверной системе $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ || $SO_4^{2-}$ – $H_2O$ непрерывного поля тройных твердых растворов, покрывающего весь концентрационный треугольник; экспериментальное изучение в указанной системе фазовых равновесий жидкость–твердый раствор и кривых открытой кристаллизации при изотермическом испарении растворителя; термодинамический расчет указанных величин. Кривые открытой кристаллизации использованы для подтверждения полученных в [4] теоретических результатов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали перекристаллизованные реактивы $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ марки "х.ч.", а также дистиллированную воду. Как и в случае тройных подсистем, фазовые равновесия жидкость–твердый раствор изучали методом "изотермического снятия пересыщения" (подробности нашей методики изложены в [1]; температура составляла 25.00 ± 0.01°C). Анализ отобранных образцов проводился по методикам, использованным при изучении тройных подсистем [1, 2] и протестированным на четверных смесях заданного состава. Суммарное содержание солевых компонентов определяли прокаливанием при 420°C в течение 3 ч (после упаривания образца при 95°C), содержание никеля – осаждением его диметилглиоксимом [5] (после добавления твердого $NH_4Cl$ [2]). Цинк определяли титрованием гексацианоферратом (II) калия [1, 6] в фильтрате после осаждения никеля (непосредственному титрованию пробы мешает зеленая окраска ионов $Ni^{2+}$), а содержание магния – по разности. Во всех случаях использовали три–пять параллельных образцов. Погрешность анализа составляла 1–2%.

Состав твердого раствора, выраженный в массовых процентах безводных компонентов системы ($C_1^{(x)}$, $C_2^{(x)}$, $C_3^{(x)}$), определяли по методу "мокрых остатков" Шрейнемакерса – как точку пересечения прямой, проведенной через фигуративные точки составов жидкой фазы ($C_1^{(l)}$, $C_2^{(l)}$, $C_3^{(l)}$) и "мокрого остатка" ($C_1^{(w)}$, $C_2^{(w)}$, $C_3^{(w)}$):

$$\frac{C_1^{(x)} - C_1^{(l)}}{C_1^{(w)} - C_1^{(l)}} = \frac{C_2^{(x)} - C_2^{(l)}}{C_2^{(w)} - C_2^{(l)}} = \frac{C_3^{(x)} - C_3^{(l)}}{C_3^{(w)} - C_3^{(l)}} \quad (1)$$

и плоскости, проходящей через фигуративные точки семиводных сульфатов магния, никеля и цинка ($C_1^{(h)}$, 0, 0), (0, $C_2^{(h)}$, 0) и (0, 0, $C_3^{(h)}$):

$$\frac{C_1^{(x)}}{C_1^{(h)}} + \frac{C_2^{(x)}}{C_2^{(h)}} + \frac{C_3^{(x)}}{C_3^{(h)}} = 1 \quad (2)$$

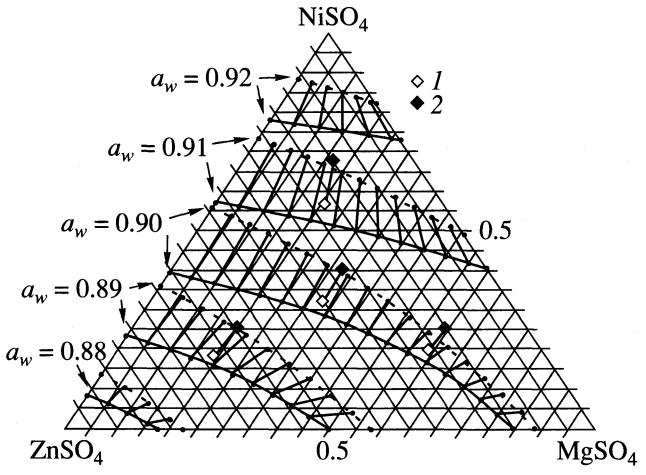



**Рис. 1.** Проекция фазовой диаграммы системы $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ || $SO_4^{2-}$ – $H_2O$ на плоскость солевых компонентов (25°C). Изоактиваты воды (расчет с шагом 0.01) на поверхности ликвидуса (сплошные кривые) и соответствующие им составы твердых растворов (пунктир); *1*, *2* – экспериментальные данные (*1* – жидкая фаза, *2* – твердая).

с последующим пересчетом в мольные доли гептагидратов. При расчетах использовались следующие значения молекулярных масс (ИЮПАК-93): $MgSO_4$ – 120.367, $NiSO_4$ – 154.755, $ZnSO_4$ – 161.452, $H_2O$ – 18.0148.

Поскольку процессы открытой кристаллизации при изотермическом испарении растворителя в многокомпонентных водно-солевых системах с твердыми растворами ранее не изучались, первый этап их исследования состоял в разработке подходящей экспериментальной процедуры.

Разработана и собрана установка, представляющая собой два сообщающихся сосуда ⊥-образной формы (с полезным объемом около 50 мл каждый), помещаемые на термостатируемые качели, и снабженные устройством для создания в системе разрежения. В один сосуд наливался исследуемый раствор, а другой – концентрированная серная кислота. Теоретически, подобная конструкция должна хорошо подходить для исследования изотермо-изобарических процессов открытого испарения, движущей силой которых является понижение активности растворителя. Как показали первые опыты, скорость потери растворителя исследуемым раствором оказалась весьма мала (~100 мг/ч) при остаточном давлении в установке ~20 мм рт. ст., в то время как из-за малого наклона нод в системе $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ || $SO_4^{2-}$ – $H_2O$ требовалось удаление несравненно больших количеств воды (порядка десятков и даже сотен граммов). Мы остановили свой выбор на установке, представляющей собой литровую колбу с раствором, помещенную в термостат (25.00 ± 0.05°C) на специальном устройстве для непрерывного встряхивания раствора и подключенную к вакуумному насосу, обеспечивающему постоянное удаление паров растворителя. Отметим, что неплохие результаты получались и при использовании обычного роторного испарителя.

Сначала методом "изотермического снятия пересыщения" в колбе готовили насыщенный раствор (300–700 г) с небольшим избытком твердой фазы. После встряхивания колбы в термостате для доустановления равновесия проводили отбор проб исходной жидкой фазы. Далее с помощью водоструйного насоса удаляли воду (в количестве ~10–15% от массы раствора). После установления равновесия путем встряхивания в течение нескольких часов и отбора жидкой фазы на анализ, выпавшую кристаллическую фазу отфильтровывали. Процедуры откачки воды, встряхивания, отбора проб и удаления твердой фазы повторяли несколько раз (насколько позволяло количество оставшегося раствора). Состав твердой фазы в этих опытах не изучали, поскольку использованная процедура не обеспечивает однородности состава кристаллов от центра к периферии.

**Таблица 1.** Непосредственные экспериментальные данные по фазовым равновесиям в системе $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ || $SO_4^{2-}$ – $H_2O$ при 25°C

| Точка | Жидкая фаза, мас. % | | | "Мокрый остаток", мас. % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $MgSO_4$ | $NiSO_4$ | $ZnSO_4$ | $MgSO_4$ | $NiSO_4$ | $ZnSO_4$ |
| 1 | 5.108 | 18.02 | 7.458 | 6.664 | 31.55 | 8.461 |
| 2 | 8.413 | 10.64 | 12.24 | 12.63 | 19.54 | 14.91 |
| 3 | 5.047 | 6.204 | 22.27 | 7.409 | 11.71 | 28.20 |
| 4 | 15.76 | 6.540 | 7.440 | 24.95 | 13.38 | 9.070 |

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по составам сосуществующих жидкой и твердой фаз при 25°C представлены в табл. 1 (их пересчет в мольные доли компонентов твердой фазы в табл. 2) и на рис. 1. Поскольку избыточные функции всех бинарных твердых растворов, кристаллизующихся в тройных подсистемах, могут быть описаны в рамках модели регулярных растворов [1, 2], логично предположить, что и избыточные функции твердого раствора $Mg_xNi_yZn_{1-x-y}SO_4 \cdot 7H_2O$ могут быть описаны в рамках той же модели. С целью проверки этого предположения мы рассчита-

ли в экспериментальных точках энергию Гиббса образования тройного твердого раствора [7]

$$\Delta G^{\text{full}} = RT\left[\sum_{i=1}^{3} x_i^{(s)}(\ln a_i^{(l)} - \ln \text{ПР}_i) + 7\ln a_{H_2O}^{(l)}\right] \quad (3)$$

и

$$\Delta G^{ex} = \Delta G^{\text{full}} - RT\sum_{i=1}^{3} x_i^{(s)} \ln x_i^{(s)}, \quad (4)$$

где индексы (l) и (s) – относятся к жидкой и твердой фазам соответственно; индекс $i$ при суммировании означает в случае жидкой фазы $MgSO_4$, $NiSO_4$ и $ZnSO_4$, а в случае твердой – $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; $x$ – мольная доля кристаллогидрата в твердом растворе, $a$ – активность компонента в жидкой фазе; ПР – термодинамическое (вычисленное с учетом коэффициентов активности) произведение растворимости соответствующего кристаллогидрата, $R$ – универсальная газовая постоянная, $T$ – абсолютная температура.

Жидкую фазу моделировали с помощью уравнений Питцера [8], хорошо зарекомендовавших себя при обработке данных по тройным подсистемам, при этом использовали те же, что и в предыдущих работах [1, 2] наборы бинарных и тройных параметров[1] (модель Питцера подразумевает, что расчет избыточных функций растворов с числом компонентов более трех не требует каких-либо дополнительных параметров). При этом во всех последующих расчетах были приняты соответствующие "правильным" величинам растворимости значения ln ПР: –4.250 для $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, –5.087 для $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и –4.280 для $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ [1, 2]. Результаты расчета $\Delta G^{ex}$ представлены в табл. 3. Там же приведены результаты расчета по

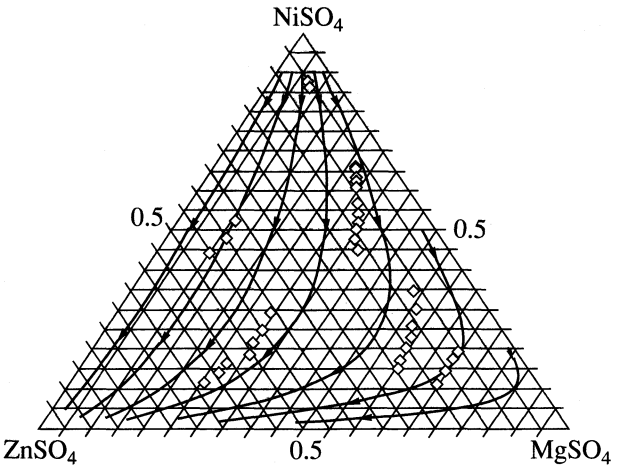



**Рис. 2.** Расчетные (линии) и экспериментальные (наборы точек) кривые открытой изотермической (25°C) кристаллизации в системе $Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} \parallel SO_4^{2-} - H_2O$.

моделям регулярных растворов без учета параметра тройных взаимодействий:

$$\Delta G^{reg} = W_{Mg-Ni}x_{Mg}x_{Ni} + W_{Mg-Zn}x_{Mg}x_{Zn} + W_{Ni-Zn}x_{Ni}x_{Zn}, \quad (5)$$

где $W_{Mg-Ni} = 0.72$, $W_{Mg-Zn} = 0.15$ и $W_{Ni-Zn} = 0.358$ кДж/моль [1, 2]. Как видно из табл. 3, средняя величина разности $\Delta G^{ex} - \Delta G^{reg}$ представляет собой статистический нуль (0.002 ± 0.023 кДж/моль), поэтому параметр тройных взаимодействий $W_{Mg-Ni-Zn}$ при дальнейших расчетах был принят равным нулю.

*Расчет фазовой диаграммы четверной системы.* При наличии аналитических зависимостей для коэффициентов активности компонентов в сосуществующих фазах (в нашем случае – модели Питцера для жидкой фазы и модели регулярных растворов для твердой) такой расчет может быть сведен к решению системы уравнений, вытекающих из условий фазового и химического равновесия [7]:

$$\begin{cases} \ln a^{(s)}_{MgSO_4\cdot 7H_2O}(x_i^{(s)}) = \ln a^{(l)}_{MgSO_4}(m_i^{(l)}) + 7\ln a^{(l)}_{H_2O}(m_i^{(l)}) - \ln \text{ПР}_{MgSO_4\cdot 7H_2O}, \\ \ln a^{(s)}_{NiSO_4\cdot 7H_2O}(x_i^{(s)}) = \ln a^{(l)}_{NiSO_4}(m_i^{(l)}) + 7\ln a^{(l)}_{H_2O}(m_i^{(l)}) - \ln \text{ПР}_{NiSO_4\cdot 7H_2O}, \\ \ln a^{(s)}_{ZnSO_4\cdot 7H_2O}(x_i^{(s)}) = \ln a^{(l)}_{ZnSO_4}(m_i^{(l)}) + 7\ln a^{(l)}_{H_2O}(m_i^{(l)}) - \ln \text{ПР}_{ZnSO_4\cdot 7H_2O}. \end{cases} \quad (6)$$

В полном соответствии с бивариантностью рассматриваемого равновесия это система трех уравнений с пятью неизвестными – $m_i^{(l)}$ ($i$ = $MgSO_4$, $NiSO_4$, $ZnSO_4$) и $x_i^{(s)}$ (поскольку $\sum x = 1$, $i$ – любая пара из набора $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$).

[1] Опубликованный в [9] набор бинарных параметров для системы $ZnSO_4$–$H_2O$ не был использован из соображений совместимости с предыдущими расчетами.

**Таблица 2.** Сопоставление экспериментальных (э, нумерация соответствует табл. 1) и расчетных (р, см. текст) составов сосуществующих фаз в системе $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ || $SO_4^{2-}$ – $H_2O$ при 25°C. В скобках приведены модули относительных отклонений (%)

| Точка | Жидкая фаза, моляльности | | | Твердая фаза, мол. доли | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $MgSO_4$ | $NiSO_4$ | $ZnSO_4$ | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| 1э | 0.6114 | 1.678 | 0.6655 | 0.1698 | 0.6774 | 0.1528 |
| 1р | 0.6136 (0.2) | 1.684 (0.2) | 0.6679 (0.2) | 0.1584 (3.4) | 0.7026 (1.9) | 0.1390 (4.5) |
| | 0.6458 (2.8) | 1.614 (1.9) | 0.7240 (4.4) | 0.1698 (0.0) | 0.6774 (0.0) | 0.1528 (0.0) |
| 2э | 1.017 | 1.001 | 1.103 | 0.3240 | 0.4068 | 0.2692 |
| 2р | 1.019 (0.1) | 1.003 (0.1) | 1.105 (0.1) | 0.3110 (2.0) | 0.4299 (2.8) | 0.2591 (1.9) |
| | 1.049 (1.6) | 0.9490 (2.6) | 1.139 (1.6) | 0.3240 (0.0) | 0.4068 (0.0) | 0.2692 (0.0) |
| 3э | 0.6307 | 0.6030 | 2.075 | 0.1995 | 0.2620 | 0.5385 |
| 3р | 0.6292 (0.1) | 0.6016 (0.1) | 2.070 (0.1) | 0.2088 (2.3) | 0.2679 (1.1) | 0.5233 (1.4) |
| | 0.5992 (2.5) | 0.5869 (1.3) | 2.122 (1.1) | 0.1995 (0.0) | 0.2620 (0.0) | 0.5385 (0.0) |
| 4э | 1.863 | 0.6015 | 0.6559 | 0.5917 | 0.2548 | 0.1535 |
| 4р | 1.854 (0.2) | 0.5986 (0.2) | 0.6527 (0.2) | 0.6042 (1.1) | 0.2405 (2.8) | 0.1553 (0.6) |
| | 1.824 (1.0) | 0.6321 (2.5) | 0.6461 (0.7) | 0.5917 (0.0) | 0.2548 (0.0) | 0.1535 (0.0) |

Таким образом, при расчете точки мы должны ввести два каких-либо дополнительных условия: например, задать мольные доли компонентов в твердой фазе, или доли компонентов в солевом остатке жидкой фазы (индексы Йенеке), или одну из этих величин плюс водность (индекс растворителя), или активность воды и т.д. Для того чтобы проверить соответствие расчета эксперименту, мы рассчитали состав сосуществующих фаз при: а) задании индексов Йенеке солевых компонентов в жидкой фазе равным индексам Йенеке в экспериментальных точках (табл. 2, первые строки расчетных данных), б) задании мольных долей кристаллогидратов в твердой фазе равным мольным долям в экспериментальных точках (табл. 2, вторые строки расчетных данных). Только для одной точки отклонения расчетных данных от экспериментальных достигают 4.5%, а для остальных составляют 1–2%, что, учитывая погрешность экстраполяции состава твердой фазы методом Шрейнемакерса, является превосходным результатом.

**Таблица 3.** Полная ($\Delta G^{full}$) и избыточная ($\Delta G^{ex}$) энергии Гиббса (кДж/моль) образования твердого раствора $Mg_xNi_yZn_{1-x-y}SO_4 \cdot 7H_2O$, расчет в экспериментальных точках (нумерация соответствует табл. 1)

| Точка | $-\Delta G^{full}$ | $\Delta G^{ex}$ (3), (4) | $\Delta G^{reg}$ (5) | $\Delta G^{ex} - \Delta G^{reg}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2.011 | 0.101 | 0.124 | –0.023 |
| 2 | 2.553 | 0.135 | 0.147 | –0.012 |
| 3 | 2.375 | 0.118 | 0.104 | +0.014 |
| 4 | 2.183 | 0.163 | 0.136 | +0.027 |

При расчете фазовой диаграммы (рис. 1) на систему уравнений (6) накладывалось дополнительное условие $a_w$ = const, и задавался один из индексов Йенеке солевых компонентов в жидкой фазе. Из рис. 1 также видно, что направления и длины расчетных нод хорошо соответствуют экспериментальным.

Согласно выведенным в [4] закономерностям, кривые открытой изотермической кристаллизации всегда идут в направлении уменьшения активности растворителя. Таким образом, в рассматриваемой системе следует ожидать наличие кривых открытой кристаллизации, выходящих из угла концентрационного треугольника вблизи фигуративной точки $NiSO_4$ ($a_w$ = 0.929), огибающих фигуративную точку $MgSO_4$ ($a_w$ = 0.904) и приходящих в угол, соответствующий фигуративной точке $ZnSO_4$ ($a_w$ = 0.874).

Экспериментальные данные по кривым открытой изотермической (25°C) кристаллизации представлены в табл. 4 и на рис. 2 (в виде проекции на плоскость солевых компонентов). На рис. 2 также представлены рассчитанные кривые открытой кристаллизации. При разработке алгоритма расчета возникли неожиданные сложности. Сначала была сделана попытка использовать наиболее очевидный алгоритм – прямое сочетание условий материального баланса с (6). По заданной массе насыщенного раствора (т.е. такого, концентрации солевых компонентов которого удовлетворяют (6) при некоторых значениях $x_i^{(s)}$) рассчитывали содержание в нем чисел молей всех безводных солей ($N_1^\circ$, $N_2^\circ$, $N_3^\circ$) и растворителя ($N_w^\circ$).

**Таблица 4.** Экспериментальные составы жидкой фазы вдоль кривых открытой изотермической (25°C) кристаллизации в системе $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ || $SO_4^{2-}$ – $H_2O$

| Точки | Мас. % | | | Индексы Йенеке | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $MgSO_4$ | $NiSO_4$ | $ZnSO_4$ | $MgSO_4$ | $NiSO_4$ | $ZnSO_4$ | $H_2O$ |
| | | | | Кривая № 1 | | | |
| 0 | 1.620 | 26.31 | 1.664 | 0.06946 | 0.8773 | 0.05319 | 20.171 |
| 1 | 1.794 | 26.14 | 1.813 | 0.07643 | 0.8660 | 0.05758 | 19.998 |
| | | | | Кривая № 2 | | | |
| 0 | 2.678 | 16.90 | 12.31 | 0.1071 | 0.5258 | 0.3671 | 18.211 |
| 1 | 2.856 | 15.58 | 13.57 | 0.1138 | 0.4830 | 0.4032 | 18.105 |
| 2 | 2.469 | 14.43 | 15.43 | 0.09799 | 0.4455 | 0.4565 | 17.945 |
| | | | | Кривая № 3 | | | |
| 0 | 6.560 | 20.75 | 2.241 | 0.2692 | 0.6622 | 0.06857 | 19.319 |
| 1 | 6.620 | 20.56 | 2.383 | 0.2714 | 0.6558 | 0.07284 | 19.294 |
| 2 | 6.925 | 19.94 | 2.749 | 0.2829 | 0.6334 | 0.08372 | 19.212 |
| 3 | 7.012 | 19.65 | 2.950 | 0.2863 | 0.6240 | 0.08978 | 19.199 |
| 4 | 7.249 | 19.27 | 3.190 | 0.2945 | 0.6089 | 0.09661 | 19.078 |
| 5 | 7.801 | 18.11 | 3.782 | 0.3157 | 0.5702 | 0.1141 | 19.010 |
| 6 | 8.285 | 17.40 | 4.146 | 0.3326 | 0.5434 | 0.1241 | 18.819 |
| 7 | 8.524 | 16.68 | 4.616 | 0.3418 | 0.5202 | 0.1380 | 18.803 |
| 8 | 8.754 | 15.91 | 5.175 | 0.3503 | 0.4953 | 0.1544 | 18.706 |
| 9 | 9.050 | 15.37 | 5.529 | 0.3601 | 0.4758 | 0.1640 | 18.624 |
| | | | | Кривая № 4 | | | |
| 0 | 7.562 | 9.808 | 14.29 | 0.2926 | 0.2952 | 0.4122 | 17.670 |
| 1 | 7.792 | 8.394 | 15.75 | 0.2990 | 0.2505 | 0.4505 | 17.449 |
| 2 | 7.854 | 7.333 | 17.09 | 0.2987 | 0.2169 | 0.4884 | 17.208 |
| 3 | 8.102 | 6.410 | 17.92 | 0.3064 | 0.1885 | 0.5051 | 17.072 |
| 4 | 7.234 | 5.636 | 19.86 | 0.2738 | 0.1659 | 0.5603 | 17.010 |
| 5 | 7.207 | 4.808 | 21.03 | 0.2707 | 0.1404 | 0.5889 | 16.800 |
| 6 | 6.833 | 4.024 | 22.53 | 0.2554 | 0.1170 | 0.6276 | 16.635 |
| | | | | Кривая № 5 | | | |
| 0 | 13.760 | 11.62 | 3.838 | 0.5362 | 0.3523 | 0.1115 | 18.429 |
| 1 | 13.668 | 11.42 | 4.054 | 0.5345 | 0.3473 | 0.1182 | 18.516 |
| 2 | 14.466 | 10.07 | 4.679 | 0.5611 | 0.3037 | 0.1353 | 18.334 |
| 3 | 14.976 | 8.662 | 5.636 | 0.5779 | 0.2600 | 0.1621 | 18.235 |
| 4 | 15.262 | 7.811 | 6.252 | 0.5870 | 0.2337 | 0.1793 | 18.163 |
| 5 | 15.529 | 6.929 | 7.200 | 0.5908 | 0.2050 | 0.2042 | 17.880 |
| 6 | 15.798 | 5.830 | 8.176 | 0.5978 | 0.1716 | 0.2306 | 17.747 |
| 7 | 16.074 | 5.347 | 8.590 | 0.6034 | 0.1561 | 0.2404 | 17.556 |
| | | | | Кривая № 6 | | | |
| 0 | 18.454 | 6.623 | 3.800 | 0.6980 | 0.1948 | 0.1072 | 17.974 |
| 1 | 18.296 | 5.924 | 4.451 | 0.6977 | 0.1757 | 0.1265 | 18.175 |
| 2 | 18.258 | 4.904 | 5.549 | 0.6966 | 0.1445 | 0.1578 | 18.174 |
| 3 | 18.497 | 3.783 | 6.808 | 0.6976 | 0.1110 | 0.1914 | 17.869 |

Примечание. Нумерация точек соответствует этапам удаления растворителя, точки 0 характеризуют состав исходного раствора.

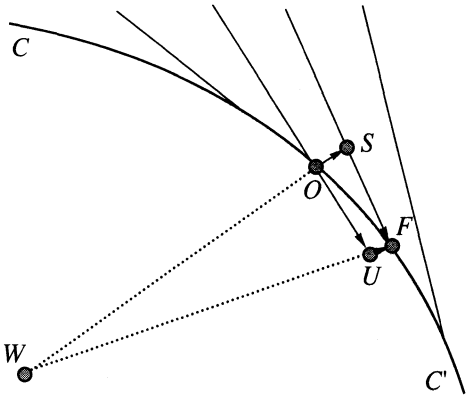



**Рис. 3.** Геометрическая иллюстрация двух алгоритмов расчета кривой открытой кристаллизации ($CC'$); $W$ – фигуративная точка растворителя, $O$ и $F$ – исходного и конечного насыщенных растворов соответственно; $S$ – пересыщенного раствора после "испарения" растворителя (шаг 1 первого алгоритма), $U$ – ненасыщенного раствора после "удаления" компонентов (шаг 1 второго алгоритма). Прямые – ноды жидкий–твердый раствор. Пространственный рисунок спроецирован на плоскость и несколько искажен.

Затем из этого раствора "испаряли" $dN_w^{(v)}$ моль воды, получая тем самым пересыщенный раствор, распадающийся далее на жидкую (l) и твердую фазы (s). Уравнения материального баланса в этом процессе имеют следующий вид:

$$\begin{cases} N_i^{(l)} + N_i^{(s)} = N_i^\circ \quad (i = 1, \ldots, 3), \\ N_w^{(l)} + 7(N_1^{(s)} + N_2^{(s)} + N_3^{(s)}) = N_w^\circ - dN_w^{(v)}. \end{cases} \tag{7}$$

Поскольку образовавшиеся жидкий и твердый растворы должны находиться в равновесии друг с другом, к четырем уравнениям системы (7) добавляются три уравнения системы (6), и семь неизвестных – $N_i^{(l)}$, $N_w^{(l)}$ и $N_i^{(s)}$ – становятся однозначно определенными (на самом деле, пользуясь линейностью первых трех уравнений системы (7), легко свести минимизационную задачу к четырем переменным, например, к трем моляльностям солевых компонентов в жидкой фазе и $N_w^{(l)}$). Далее "выпавшую" твердую фазу отбрасывали, а из жидкого насыщенного раствора известной массы вновь "испаряли" $dN_w^{(v)}$ моль воды. Однако нам не удалось надежно реализовать этот очевидный алгоритм практически, несмотря на многочисленные попытки изменения минимизационной процедуры, смены набора искомых величин и т.д. Чаще всего это было связано с наложенным на оптимизационную задачу неявным условием $x_i^{(s)} < 1$. В результате мы адаптировали к нашей задаче другой алгоритм, использованный в [10, 11].

Из насыщенного раствора заданного состава и массы (т.е. раствора с известным числом молей компонентов – $N_1^\circ$, $N_2^\circ$, $N_3^\circ$ и $N_w^\circ$) "удаляли" смесь всех компонентов, такую, что она содержала $dN$ молей солевых компонентов и была эквивалентна по своему составу твердому раствору ($x_i^{(s)}$), равновесному с исходным жидким. В результате получали ненасыщенный раствор, содержащий $N_i^{(l)}$ молей солевых компонентов и $N_w^{(l)}$ молей воды:

$$\begin{cases} N_i^{(l)} = N_i^\circ - x_i^{(s)} dN \quad (i = 1, \ldots, 3), \\ N_w^{(l)} = N_w^\circ - 7dN. \end{cases} \tag{8}$$

Из полученного ненасыщенного раствора (известного состава – $m_1^{(l)}$, $m_2^{(l)}$, $m_3^{(l)}$) "отгоняли" ровно такое количество растворителя, что он остановился насыщенным, но выпадение твердой фазы еще не наступало. Математически этот процесс означает нахождение новых концентраций солевых компонентов – $m_1^{(sat)}$, $m_2^{(sat)}$, $m_3^{(sat)}$ – путем решения системы уравнений (6) с двумя наложенными на нее условиями – постоянством индексов Йенеке солевых компонентов:

$$\left[ Y_i^{(sat)} \equiv m_i^{(sat)} \Big/ \sum_{k=1}^{3} m_k^{(sat)} \right] = \left[ Y_i^{(l)} \equiv m_i^{(l)} \Big/ \sum_{k=1}^{3} m_k^{(l)} \right] \quad (i = 1, \ldots, 3) \tag{9}$$

(поскольку $\sum Y_i = 1$, только два уравнения системы (9) независимы). Для решения этой задачи мы использовали метод Ньютона с конечно-разностной аппроксимацией производных [12], причем в качестве начальных приближений брались концентрации в ненасыщенном растворе, и итерационный процесс всегда сходился за один–три шага. Из полученного в результате насыщенного раствора вновь "удаляли" смесь компонентов и т.д. Как показали тесты, задание $dN$ в пределах от $10^{-2}$ до $10^{-5}$ давало одинаковые результаты, поэтому в окончательных расчетах использовался шаг $dN = 10^{-3} N_{ZnSO_4}^{(l)}$.

Изложенные алгоритмы в действительности представляют собой конечные приближения к дифференциальной кривой открытой кристаллизации с разных сторон и при достаточно малом шаге полностью равноправны (рис. 3). Расчетные кривые открытой кристаллизации хорошо согла-

суются с экспериментальными, за исключением последних точек на "длинных" экспериментальных кривых (рис. 2). Это, вероятно, связано с тем, что в условиях наших опытов при малых объемах оставшейся жидкой фазы не соблюдалось требование удаления выкристаллизовавшегося твердого раствора из сферы фазового равновесия, и между двумя фазами происходили обменные процессы.

Полученные в настоящей работе результаты убедительно подтверждают сделанный в [4] вывод о том, что при использовании сокращенного по растворителю концентрационного пространства кривые открытой изотермической кристаллизации топологически эквивалентны (изоморфны) кривым других открытых фазовых процессов (открытое испарение из смеси жидкостей, открытая кристаллизация из расплавов) в полном концентрационном пространстве (число компонентов системы в первом случае должно быть на единицу больше). При этом топологический изоморфизм распространяется не только на общетермодинамические закономерности, но и на технические детали, такие как алгоритмы расчета. Действительно, для диаграмм изотермической открытой кристаллизации из растворов топологическим аналогом температуры на диаграммах открытой кристаллизации из расплавов является активность воды (или водность, поскольку эти две величины в рассматриваемом процессе изменяются симбатно [4]). Это означает, что алгоритм расчета кривых открытой кристаллизации из расплавов, приведенный в [10], и второй алгоритм, использованный в данной работе, представляют собой единый метод расчета.

Работа выполнена при частичной поддержке Совета по грантам Президента РФ (код проекта № 00-15-99334).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Проскурина О.В., Пучков Л.В., Румянцев А.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 218.
2. *Проскурина О.В., Мальцева Э.С., Румянцев А.В., Пучков Л.В.* // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 407.
3. *Шевчук В.Г., Кость Л.Л.* // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. № 4. С. 1069.
4. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В., Проскурина О.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1001.
5. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ. М.: Высш. школа, 1968. 496 с.
6. *Коростелев П.П.* Титрометрический и гравиметрический анализ в металлургии. Справочник. М.: Металлургия, 1985. 320 с.
7. *Румянцев А.В.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 10. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996. С. 153.
8. *Pitzer K.S.* Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, 1991. P. 75.
9. *Albright J.G., Rard J.A., Serna S. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2000. V. 32. P. 1447.
10. *Баранов А.Н., Литвак А.М., Моисеев К.Д. и др.* // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 5. С. 976.
11. *Чарыков Н.А., Пучков Л.В., Шведов Д.Н. и др.* // Геохимия. 1992. № 6. С. 901.
12. *Бахвалов Н.С.* Численные методы. М.: Наука, 1973. 631 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1560–1564*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 549.67:536.631*

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА КАЛИЙЗАМЕЩЕННОЙ ФОРМЫ НАТРОЛИТА В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

**© 2002 г. И. Е. Пауков*, Ю. А. Ковалевская*, Ю. В. Сереткин**, И. А. Белицкий****

*Российская академия наук, Сибирское отделение,*

** Институт неорганической химии, Новосибирск*

*** Институт минералогии и петрографии, Новосибирск*

*E-mail: paukov@casper.che.nsk.su*

Поступила в редакцию 18.09.2001 г.

В адиабатическом калориметре в температурном интервале 7.4–302 K исследованы термодинамические свойства калийзамещенной формы природного цеолита натролита. Экспериментальные значения теплоемкости, а также рассчитанные при некоторых выбранных температурах величины основных термодинамических функций сведены в таблицы. Обнаружен фазовый переход I рода при $T_{пер}$ = 250.32 K. Определены энтальпия и энтропия перехода, равные соответственно 5263 ± ± 41 Дж/моль и 21.02 ± 1.2 Дж/(K моль). Проведены структурные исследования при температурах ниже и выше $T_{пер}$. Обсужден возможный механизм фазового перехода.

Натролит $Na_{16}[Al_{16}Si_{24}O_{80}] \cdot 16H_2O$ относится к числу наиболее распространенных полигенных цеолитов, встречающихся в гидротермальных, вулканогенно-осадочных и осадочных образованиях земной коры. Его разновидности обычно имеют состав, близкий к приведенной выше формуле с идеальной стехиометрией. Атомы Al и Si упорядоченно распределены по кристаллу, который имеет ромбическую симметрию с пространственной группой *Fdd*2 [1].

Известно, что замещение ионов натрия в каналах натролита на другие ионы приводит к существенному изменению физико-химических свойств [2]. В частности, замена натрия на таллий приводит к появлению при 252 K аномалии теплоемкости, свидетельствующей о фазовом переходе, повидимому, I рода [3]. По спектрам ЯМР $^1H$, $^{203}Tl$, $^{205}Tl$ в области фазового перехода наблюдалось резкое изменение диффузионной подвижности молекул воды и внекаркасных катионов, отнесенное в [3] к структурному превращению типа упорядочения–разупорядочения внекаркасной подрешетки. Аналогичный эффект резкого увеличения подвижности воды наблюдался по спектрам ЯМР при замещении натрия на калий [2]. Кроме того, такое замещение сопровождается увеличением объема элементарной ячейки на 10% [4] при сохранении топологии каркаса.

В работе [5] был исследован образец натролита со степенью замещения натрия на калий ~50%. Он представлял собой двухфазную смесь незамещенного натролита и его калийзамещенной формы (K-натролита). По данным [5] содержание воды в K-натролите было нами оценено в 24 молекулы на элементарную ячейку, а в фазе незамещенного натролита – в 16 молекул. Необходимо отметить, что данные по содержанию воды в K-натролите в литературе весьма противоречивы. В работе [6] содержание $H_2O$ в K-натролите найдено равным 12.6 молекул на элементарную ячейку. В дальнейшем те же авторы [4] при определении структуры K-натролита сообщают, что содержание воды равно 16. В работе [7] без приведения результатов химического анализа сообщается о содержании воды в K-натролите, равном 16 молекул на молекулярную ячейку, аналогично природному натролиту.

Термодинамические свойства натролита при низких температурах были изучены в работе [8], и каких-либо аномалий в зависимости этих свойств от температуры отмечено не было. Низкотемпературные исследования K-натролита в литературе отсутствуют. Представляет определенный интерес исследование термодинамических и структурных свойств K-натролита при низких температурах, поскольку по аналогии с таллийзамещенной формой натролита (Tl-натролит) в этой катионзамещенной форме можно было также ожидать появление фазового перехода близкой природы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный образец природного натролита (Хибины) представлял собой оптически прозрачный монокристалл. Его химический состав, определенный рентгенофлуоресцентным методом, мо-

жет быть представлен следующей формулой: $Na_{1.81}Ca_{0.03}Mg_{0.09}Al_{2.05}Si_{2.95}O_{10} \cdot 2.05H_2O$, $Z = 8$. Содержание воды определено по потере массы при прокаливании при 900°C в течение 30 мин. Определенные нами параметры элементарной ячейки $a = 18.289(4)$ Å, $b = 18.639(5)$ Å, $c = 6.582(2)$ Å, $V = 2244(1)$ Å$^3$ хорошо согласуются с литературными данными [1]. По критерию разности параметров элементарной ячейки $b - a$ [9] данный образец характеризуется полной упорядоченностью каркасных катионов Al и Si.

Для получения K-натролита образец измельчался до частиц с размером <0.2 мм. Измельченный натролит в количестве 7 г помещался в сосуд с 300 г сухой соли KCNS. Замещение проводилось в расплаве соли при 200 ± 5°C в течение 10 суток. Полученный K-натролит несколько раз промывался горячей дистиллированной водой, а затем выдерживался в автоклаве в дистиллированной воде 1 сутки при 130°C. Подсушенный на воздухе образец хранился в эксикаторе над насыщенным раствором соли KBr при влажности 81%. По данным термогравиметрии, содержание воды в K-натролите после автоклавирования составляло ~24 молек. $H_2O$ на элементарную ячейку. При выдержке воздушно сухого образца на воздухе в течение суток содержание воды в нем уменьшается до 17.5–18 молекул. Скорее всего, этим объясняется расхождение данных о содержании воды в K-натролите, полученных нами и в работе [6].

Элементная формула образца получена по результатам рентгенофлуоресцентного анализа, а содержание воды определено по потере массы при прокаливании образца до 750°C методом термогравиметрии (TG-50, Mettler): $(K_{1.86}Na_{0.01}Ca_{0.04}Mg_{0.01})[Al_{1.96}Si_{3.04}O_{10}] \cdot 2.72H_2O$, $Z = 8$. Молекулярная масса равна 422.058 г. По данным порошковой рентгенографии, параметры его псевдоромбической элементарной ячейки равны: $a = 19.228(1)$ Å, $b = 19.708(1)$ Å, $c = 6.4661(4)$ Å, $V = 2450.3(2)$ Å$^3$. Таким образом, полученный образец K-натролита при сохранении общей топологии каркаса и, несомненно, исходной упорядоченности пространственного распределения каркасных катионов Al и Si характеризуется значительно бóльшими, чем у исходного натролита, параметрами элементарной ячейки и соответствующим увеличением ее объема на 9%. При этом в нем значительно увеличивается и количество молекул воды.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость K-натролита была исследована в температурном интервале 7.41–302.08 K с использованием низкотемпературного вакуумного адиабатического калориметра [10]. Масса образца составляла 3.2459 г. Заполнение калориметрической ампулы теплообменным гелием проводилось по схеме, описанной в [11]. Однако, как показали результаты взвешиваний ампулы после заполнения гелием, далеко не весь воздух, находящийся первоначально в ампуле, был замещен на гелий. Вероятно, неполное замещение воздуха гелием было связано с мелкодисперсностью образца калиевого натролита. Соотношение объемов воздуха и гелия, находившихся в ампуле при измерениях теплоемкости образца, по нашей оценке, составило 3/1.9. В связи с этим вводились поправки на $C_V$ гелия и воздуха. Суммарная поправка составила ~30% при 7 K, 0.74% при 70 K и 0.1% при 300 K.

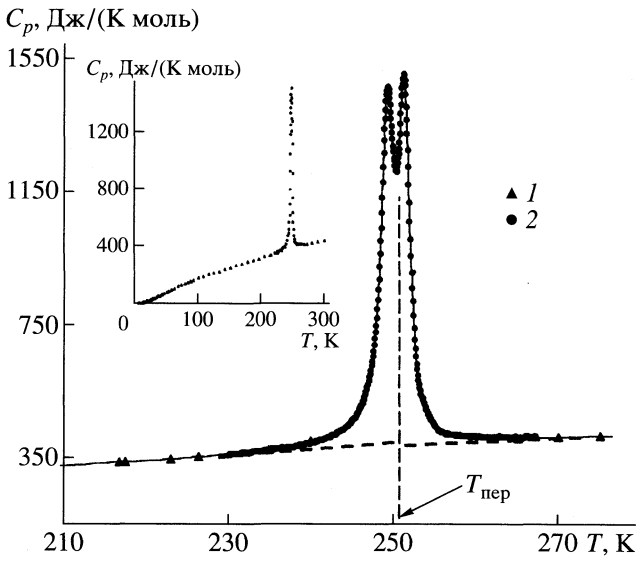



**Рис. 1.** Зависимость $C_p(T)$ K-натролита в области фазового перехода; *1* – экспериментальные точки, полученные методом ступенчатого нагрева, *2* – результаты термограммы. На вставке – общий вид зависимости $C_p(T)$.

Экспериментальные значения теплоемкости, приведенные в табл. 1, были получены методом ступенчатого нагрева. Вблизи 250 K было обнаружено аномальное возрастание теплоемкости, указывающее на фазовый переход. Для получения подробных термодинамических данных в окрестности температуры фазового перехода ($T_{пер}$) были получены в адиабатических условиях две термограммы со скоростью нагрева ~ 0.2 K/мин в интервалах 227–267 и 245–255 K. Рассчитанные по данным первой термограммы значения теплоемкости вместе с экспериментальными точками, полученными ступенчатым нагревом в окрестности $T_{пер}$, приведены на рис. 1. Пик теплоемкости в самой верхней части расщепляется на два близко лежащих максимума при 249.32 ± 0.06 и 251.32 ± ± 0.06 K. Приведенные погрешности учитывают несовпадение пиков по данным двух термограмм и величину температурного шага термограмм.

**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплоемкости калиевого натролита, Дж/(К моль)

| $T$, K | $C_p^\circ$ | $T$, K | $C_p^\circ$ | $T$, K | $C_p^\circ$ | $T$, K | $C_p^\circ$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7.41 | 0.3268 | 18.66 | 10.93 | 74.24 | 126.3 | 216.79 | 336.5 |
| 7.43 | 0.2951 | 20.13 | 13.03 | 79.39 | 136.7 | 217.47 | 337.5 |
| 9.07 | 0.8482 | 21.83 | 16.01 | 84.52 | 146.5 | 223.06 | 347.2 |
| 9.35 | 0.9505 | 23.77 | 19.47 | 89.52 | 155.7 | 226.29 | 352.4 |
| 9.56 | 1.005 | 25.67 | 23.17 | 94.30 | 164.4 | 234.93 | 372.1 |
| 10.88 | 1.914 | 27.56 | 26.97 | 100.86 | 175.7 | 239.98 | 397.7 |
| 11.02 | 1.942 | 29.41 | 30.78 | 109.51 | 189.3 | 244.98 | 497.2 |
| 11.04 | 2.017 | 31.67 | 35.77 | 117.71 | 201.9 | 249.86 | 1196.9 |
| 11.36 | 2.334 | 34.39 | 41.12 | 126.05 | 214.1 | 254.86 | 453.1 |
| 12.48 | 3.555 | 37.10 | 47.40 | 134.55 | 226.2 | 260.03 | 411.8 |
| 12.55 | 3.297 | 40.22 | 54.77 | 143.15 | 238.1 | 265.12 | 408.4 |
| 12.71 | 3.449 | 43.77 | 62.56 | 152.72 | 251.3 | 270.11 | 411.3 |
| 12.91 | 4.101 | 47.20 | 70.26 | 161.60 | 263.6 | 275.15 | 413.2 |
| 13.91 | 5.057 | 50.89 | 78.46 | 170.61 | 275.9 | 282.71 | 421.0 |
| 14.09 | 4.933 | 54.94 | 87.26 | 179.78 | 288.2 | 292.26 | 428.0 |
| 15.33 | 6.777 | 58.97 | 95.75 | 188.89 | 299.7 | 301.72 | 436.4 |
| 15.63 | 6.383 | 63.93 | 105.8 | 198.02 | 310.8 | 302.08 | 436.8 |
| 17.22 | 8.985 | 69.05 | 116.0 | 207.34 | 324.2 | | |

Среднее значение 250.32 K, равное полусумме температур максимумов, было принято за $T_{пер}$. Термограммы охлаждения показали, что при охлаждении наблюдается гистерезис $T_{пер}$ (~15–20 K). Это свидетельствует о том, что обнаруженный переход может быть отнесен к фазовым переходам I рода.

Экспериментальная зависимость $C_p(T)$ была сглажена сплайн-функциями в интервалах 7–220 и 270–302 K. Отклонения от регулярного хода зависимости $C_p(T)$ в окрестности точки фазового перехода наблюдаются в интервале 220–270 K. Регулярные зависимости $C_p(T)$ ниже и выше $T_{пер}$, на основе которых рассчитывались величины абсолютной энтропии, разности энтальпий и приведенный потенциал Гиббса, получены графической экстраполяцией экспериментальных кривых $C_p(T)$ к $T_{пер}$ снизу от 220 K и сверху от 270 K (на рисунке показаны штриховыми линиями). Результаты этих расчетов с учетом величин изменения энтальпии ($\Delta H_{пер}$) и энтропии ($\Delta S_{пер}$) при фазовом переходе, а также сглаженные величины $C_p$ при некоторых выбранных температурах представлены в табл. 2. Величина $\Delta H_{пер}$ определялась трижды: 2 раза в специально проведенных для этого калориметрических опытах, а также интегрированием зависимости $C_p(T)$, полученной по результатам одной из термограмм. Среднее из трех определений составляет $\Delta H_{пер} = 5263 \pm 41$ Дж/моль, соответственно величина энтропии перехода равна $\Delta S_{пер} = 21.02 \pm 1.2$ Дж/(К моль). Точность величин, представленных в табл. 2 при 298.15 K, оценена с учетом разброса экспериментальных точек, введения поправок на теплоемкость находившихся в калориметрической ампуле воздуха и гелия, результатов измерений стандартного вещества (бензойной кислоты), а также погрешностей, связанных с экстраполяциями зависимостей $C_p(T)$ ниже и выше $T_{пер}$ к этой температуре.

Обращает на себя внимание расщепление пика теплоемкости вблизи фазового перехода (рис. 1). Можно предположить, что имеют место два последовательно протекающих процесса, относящихся к двум различным по составу и структуре фазам, содержащимся в образце. Это предположение основано на том, что наш образец K-натролита не полностью насыщен водой и, следовательно, может содержать два сорта ячеек. Действительно, как видно из его формулы, содержание воды составляет 2.7 молекулы на формульную единицу, в то время как полностью заполненная водой ячейка должна содержать 3 молекулы воды согласно [12]. Из этого следует, что возможно образование структуры с доменами, отличающимися содержанием $H_2O$ (3 и 2 молекулы на формульную единицу).

С целью выяснения механизма обнаруженного фазового перехода проведено исследование структуры K-натролита при температурах выше и ниже точки фазового перехода. Уточнение кристаллической структуры K-натролита при комнатной

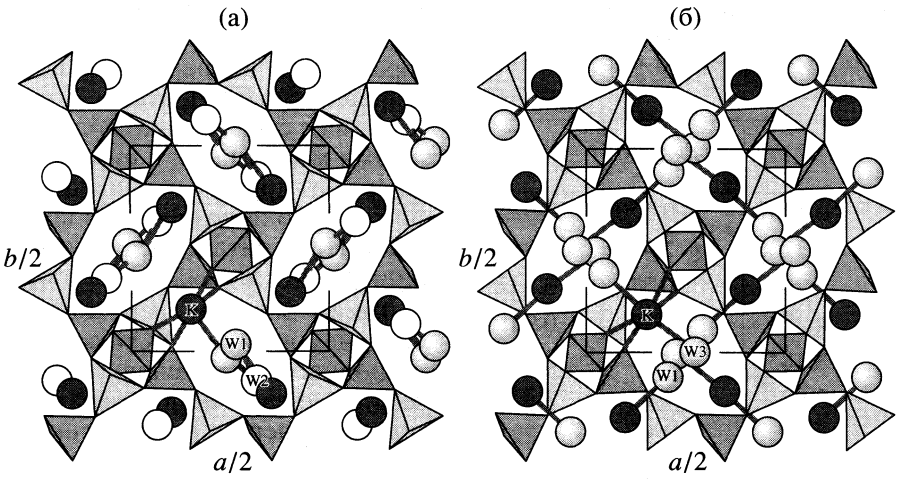



**Рис. 2.** Структура K-натролита в проекции вдоль *c*-оси: а – фаза I, б – фаза II. Светлым тоном выделены Al-тетраэдры, темным – Si-тетраэдры. Показано полуоктаэдрическое (а) и октаэдрическое (б) координационное окружение позиций калия. Белыми кружками обозначены модельные позиции $H_2O$ (W2) с заселением ≤0.5. В одном из каналов (а) выделен локальный ассоциат из трех молекул $H_2O$; симметрично размноженная W2-позиция в этом канале опущена.

температуре (фаза I) было проведено методом Ритвельда по программе GSAS [13] в пространственной группе *Fdd*2. Результаты этого уточнения близки к данным [4], полученным с использованием порошковой рентгенографии. Обнаружено, что из 21.8 молекул $H_2O$ в элементарной ячейке нашего образца K-натролита 16 расположены вблизи центра каналов в позиции W1. Позиции, отвечающие оставшимся 5.8 молекулам $H_2O$, не зафиксированы нашим рентгенографическим экспериментом. Катионы $K^+$, расположенные в восьмичленных кольцах каркаса, координированы четырьмя атомами кислорода на расстояниях K–O, равных 2.6–3.1 Å, и лишь одной молекулой $H_2O$, дополняющей координацию катиона до полуоктаэдрической, на расстоянии $K–O_w$, составляющем 2.97 Å. Остальные расстояния $K–O_w$ больше 3.8 Å. Присутствие малоинтенсивных рефлексов на дифрактограмме, запрещенных в пространственной группе *Fdd*2, свидетельствует о реальном понижении симметрии структуры ниже ромбической. Изменение позиции и координации катионов в K-натролите по сравнению с природным натролитом приводит к изменению координации молекул воды, в частности, возникновению взаимодействия $H_2O–H_2O$.

По нашим модельным представлениям, в структуре K-натролита дополнительные позиции W2 молекул $H_2O$, обеспечивающие размещение избыточной по сравнению с природным натролитом воды, расположены между трансляционно эквивалентными по [001] позициями катионов. Аналогичная модель распределения молекул $H_2O$ в структуре Tl-натролита была предложена в работе [3]. Фрагмент структуры K-натролита в проекции вдоль *c*-оси приведен на рис. 2а. Модельная позиция W2 не имеет контактов с катионами и связана лишь с молекулами $H_2O$, образуя в дополнение к одиночным молекулам $H_2O$ ассоциат из трех молекул с расстояниями W1–W2 около 3 Å.

Уточнение структуры низкотемпературной фазы K-натролита (фаза II) было проведено при 215 K в пространственной группе *Fdd*2 методом Ритвельда по программе GSAS. Получены следующие параметры элементарной ячейки: $a$ = 19.115(1) Å, $b$ = = 19.663(1) Å, $c$ = 6.4710(5) Å, $V$ = 2432.2(2) Å$^3$. Обнаружено, что по сравнению с фазой I объем элементарной ячейки уменьшился на 0.7%. Согласно полученным нами данным с использованием термомеханического анализа (TMA-40, Mettler), при фазовом переходе объем образца уменьшается на 0.8%, что находится в соответствии с результатами рентгеноструктурного определения. Столь небольшое изменение объема предполагает и небольшие деформации алюмокремнекислородного каркаса. Структура низкотемпературной фазы в проекции вдоль оси *c* представлена на рис. 2б. Катионы $K^+$ практически не меняют своих положений, оставаясь в восьмичленном кольце каркаса примерно на тех же расстояниях до атомов кислорода каркаса, что и в фазе I. Основные изменения зафиксированы в расположении позиций $H_2O$. Локализованная в структуре фазы I позиция W1 с заселенностью ~1 сдвинута от центра канала. Этот сдвиг приводит к удлинению расстояния $K–O_w$ до 3.56 Å (т.е. фактически к разрыву связи) для катиона из этого же канала и образованию связи $K–O_w$ (3.04 Å) с катионом из соседнего канала. Расстояния W1–W1 увеличены до 3.9 Å, т.е. эти молекулы изолированы друг от друга. Обнаружена новая позиция $H_2O$ (W3) с заселением ~0.4. Она расположена вблизи центра канала примерно на равных расстояниях от двух эквивалентных позиций W1, размноженных винтовой

**Таблица 2.** Теплоемкость, энтропия (Дж/(К моль)), изменение энтальпии (Дж/моль) и приведенный потенциал Гиббса (Дж/(К моль)) калиевого натролита при некоторых температурах

| $T$, K | $C_p^\circ$ | $S°(T)$ | $H°(T)–H°(0)$ | $Ф°(T)$ |
|---|---|---|---|---|
| 7.41 | 0.308 | 0.103 | 0.570 | 0.0257 |
| 10 | 1.240 | 0.310 | 2.420 | 0.0678 |
| 15 | 6.350 | 1.704 | 20.51 | 0.337 |
| 20 | 12.90 | 4.379 | 67.77 | 0.991 |
| 25 | 21.84 | 8.183 | 153.8 | 2.030 |
| 30 | 32.03 | 13.05 | 288.2 | 3.448 |
| 35 | 42.74 | 18.79 | 474.9 | 5.221 |
| 40 | 54.04 | 25.23 | 716.7 | 7.313 |
| 45 | 65.36 | 32.25 | 1015 | 9.689 |
| 50 | 76.48 | 39.71 | 1370 | 12.32 |
| 60 | 97.81 | 55.57 | 2243 | 18.19 |
| 70 | 118.0 | 72.17 | 3322 | 24.71 |
| 80 | 137.8 | 89.23 | 4602 | 31.70 |
| 90 | 156.6 | 106.6 | 6075 | 39.06 |
| 100 | 174.1 | 124.0 | 7729 | 46.68 |
| 120 | 205.3 | 158.5 | 11530 | 62.45 |
| 140 | 233.8 | 192.3 | 15920 | 78.60 |
| 160 | 261.4 | 225.4 | 20880 | 94.88 |
| 180 | 288.1 | 257.7 | 26370 | 111.2 |
| 200 | 314.0 | 289.4 | 32390 | 127.4 |
| 220 | 342.1 | 320.6 | 38950 | 143.6 |
| 240 | 368.3 | 351.4 | 46040 | 144.9 |
| 250.32 | 382.4 | 367.3 | 49920 | 146.4 |
| 250.32 | 394.0 | 388.3 | 55180 | 146.4 |
| 260 | 402.0 | 403.4 | 59030 | 146.7 |
| 280 | 418.4 | 433.8 | 67230 | 148.8 |
| 300 | 434.8 | 463.2 | 75770 | 152.7 |
| 302.08 | 436.7 | 466.2 | 76670 | 153.2 |
| 298.15 | 433.3 ± 0.6 | 460.5 ± 0.6 | 74960 ± 120 | 152.3 ± 0.3 |

осью. Расстояние $H_2O$–K для позиции W3 составляет 3.19 Å. Эта позиция дополняет координационное окружение $K^+$ до почти правильного октаэдра.

Сравнение структуры K-натролита ниже и выше $T_{пер}$ показывает, что перестройка структуры при фазовом переходе практически не затрагивает алюмокремнекислородный каркас. Молекулы воды, находящиеся в фазе I на расстояниях ~3 Å и образующие непрерывную цепочку в канале по направлению [001], в фазе II занимают новые положения с существенно бóльшими (3.9 Å) расстояниями между ними и становятся изолированными друг от друга. Координация калия, не изменившего своего положения, из полуоктаэдрической с одним $H_2O$-контактом для фазы I становится октаэдрической с двумя $H_2O$-контактами для фазы II.

Таким образом, переход сопровождается изменением позиций $H_2O$ и соответственно координационного окружения катионов. В свою очередь, изменение положений молекул воды приводит к изменению направлений H-векторов, т.е. к перестройке H-связей молекул воды. По-видимому, переход в K-натролите аналогичен таковому в Tl-натролите, т.е. такая перестройка должна приводить к ориентационному упорядочению H-векторов в структуре низкотемпературной фазы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-05-65305) и Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (грант REC-008).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gottardi G., Galli E.* Natural Zeolites. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1985.
2. *Belitsky I.A., Gabuda S.P.* // Chemie der Erde. 1968. Bd. 27. Hf. 1. S. 79.
3. *Панич А.М., Белицкий И.А., Мороз Н.К. и др.* // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 1. С. 67.
4. *Yamazaki A., Kamioka K., Matsumoto H., Otsuka R.* Rikogaku Kenkyusho Hokoku, Waseda Daigaku, 1987. P. 40.
5. *Белицкий И.А.* // Записки Всес. минералог. общества. 1972. Сер. 2. Ч. 101. Вып. 1. С. 52.
6. *Yamazaki A., Otsuka R., Nishido H.* // Thermochimica Acta. 1986. V. 109. P. 237.
7. *Baur W.H., Kassner D., Kim Ch.-H., Sieber N.H.W.* // Eur. J. Mineral. 1990. V. 2. P. 761.
8. *Johnson G.K., Flotow H.E., O'Hare P.A.G., Wise W.S.* // Amer. Miner. 1983. V. 68. P. 1134.
9. *Alberti A., Vezzalini G.* // Acta Cryst. 1981. V. B37. P. 781.
10. *Bessergenev V.G., Kovalevskaya Yu.A., Paukov I.E. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 1992. V. 24. P. 85.
11. *Пауков И.Е., Белицкий И.А., Фурсенко Б.А., Ковалевская Ю.А.* // Геохимия. 1997. № 10. С. 1070.
12. *Meneghinello E., Martucci A., Alberti A., Di Renzo F.* // Micropor. Mesopor. Mater. 1999. V. 30. P. 89.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1565–1571*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 541.11 + 547.26'118*

# ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОНОВОЙ И ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТ

**© 2002 г. Е. В. Сагадеев*, Ю. Г. Сафина****

**Казанская государственная архитектурно-строительная академия*

***Казанский государственный технологический университет*

*E-mail: sagadeev@ksaba.ru*

Поступила в редакцию 02.10.2001 г.

Проанализированы экспериментальные значения энтальпий испарения и образования более 50 производных фосфоновых и фосфористых кислот. Вычислены групповые вклады для расчета энтальпий испарения и образования производных четырехкоординированного атома фосфора.

Известно, что производные тетракоординированного атома фосфора с двумя связями P–O не только относятся к числу наиболее устойчивых и распространенных фосфорорганических производных, но и обладают набором практически полезных свойств [1–3]. Обнаружение закономерностей их проявления невозможно без знания определенных количественных характеристик реакционной способности соединений и, в частности, термохимических параметров парообразования и образования, находящихся в прямой зависимости от энергии связей. Однако получение прямых термохимических данных в фосфорорганической химии связано с экспериментальными трудностями, а в большом числе случаев невозможно. Поэтому важно иметь способы теоретического расчета термохимических характеристик. Количество фундаментальных работ такого плана невелико [4–7] (что связано прежде всего с недостатком экспериментальных термохимических данных) и касаются они в основном "классических" органических соединений. Для фосфорорганических соединений такие исследования начаты сравнительно недавно [8].

В данной работе предпринята попытка собрать и проанализировать известные к настоящему времени экспериментальные результаты определения энтальпий парообразования и образования производных тетракоординированного фосфора с двумя связями P–O: алкилфосфоновых кислот, их эфиров и галогенангидридов, а также диалкилфосфористых кислот. Как было показано в [9], диалкилфосфиты также находятся в форме с четырехкоординированным атомом фосфора (как в растворах, так и в газовой фазе).

В табл. 1 собраны указанные производные P(IV) – все те, для которых удалось найти соответствующие экспериментальные данные:

$(CH_3O)_2P(O)H$ (1)

$(C_2H_5O)_2P(O)H$ (2)

$(н\text{-}C_3H_7O)_2P(O)H$ (3)

$(изо\text{-}C_3H_7O)_2P(O)H$ (4)

$(C_6H_5O)_2P(O)H$ (5)

$(ClCH_2CH_2O)_2P(O)H$ (6)

$[OCH(CH_3)CH_2O]P(O)H$ (7)

$[OCH(CH_3)CH(CH_3)O]P(O)H$ (8)

$[OC(CH_3)_2C(CH_3)_2O]P(O)H$ (9)

$[O(CH_2)_3O]P(O)H$ (10)

$[OCH(CH_3)(CH_2)_2O]P(O)H$ (11)

$[OCH_2C(CH_3)_2CH_2O]P(O)H$ (12)

$[O(о\text{-}C_6H_4)(о\text{-}C_6H_4)O]P(O)H$ (13)

$(HO)_2P(O)CH_3$ (14)

$(HO)_2P(O)C_2H_5$ (15)

$(HO)_2P(O)(CH_2)_9CH_3$ (16)

$(HO)_2P(O)C_6H_5$ (17)

$(HO)(изо\text{-}C_3H_7O)P(O)CH_3$ (18)

$(CH_3O)_2P(O)CH_3$ (19)

$(C_2H_5O)_2P(O)CH_3$ (20)

$(C_2H_5O)_2P(O)C_2H_5$ (21)

$(н\text{-}C_3H_7O)_2P(O)CH_3$ (22)

$(изо\text{-}C_3H_7O)_2P(O)C_2H_5$ (23)

$(C_6H_5O)_2P(O)CH_3$ (24)

$(ClCH_2CH_2O)_2P(O)CH_3$ (25)

$[O(CH_2)_2O]P(O)CH_3$ (26)

$[OCH(CH_3)CH_2O]P(O)CH_3$ (27)

$[OCH(CH_3)CH(CH_3)O]P(O)CH_3$ (28)

$[OC(CH_3)_2C(CH_3)_2O]P(O)CH_3$ (29)

$[O(CH_2)_3O]P(O)CH_3$ (30)

$[OCH(CH_3)(CH_2)_2O]P(O)CH_3$ (31)

$[OCH_2C(CH_3)_2CH_2O]P(O)CH_3$ (32)

$[O(o\text{-}C_6H_4)(o\text{-}C_6H_4)O]P(O)CH_3$ (33)
$(C_6H_5O)_2P(O)CH(C_6H_5)_2$ (34)
$[OCH(CH_3)CH(CH_3)O]P(O)CH(C_6H_5)_2$ (35)
$[OC(CH_3)_2C(CH_3)_2O]P(O)CH(C_6H_5)_2$ (36)
$[OCH_2C(CH_3)_2CH_2O]P(O)CH(C_6H_5)_2$ (37)
$(изо\text{-}C_3H_7O)ClP(O)CH_3$ (38)
$Cl_2P(O)CH_3$ (39)
$Cl_2P(O)C_2H_5$ (40)
$(C_2H_5O)_2P(O)CH(C_6H_5)NHCH_3$ (41)
$(н\text{-}C_3H_7O)_2P(O)CH(C_6H_5)NHCH_3$ (42)
$(изо\text{-}C_3H_7O)_2P(O)CH(C_6H_5)NHCH_3$ (43)
$(н\text{-}C_5H_{11}O)_2P(O)\{[цикло\text{-}C(CH_2)_4]NHCH_2C_6H_5\}$ (44)
$(н\text{-}C_5H_{11}O)_2P(O)\{[цикло\text{-}C(CH_2)_5]NHCH_2C_6H_5\}$ (45)
$(C_2H_5O)_2P(O)C(CH_3)_2NHCH_2C_6H_5$ (46)
$(C_2H_5O)_2P(O)C(CH_3)_2NH(изо\text{-}C_3H_7)$ (47)
$[OCH(CH_3)CH(CH_3)O]P(O)CH\{N[(CH_2)_2O(CH_2)_2]\}CH(CH_3)_2$ (48)
$[OCH_2C(CH_3)_2CH_2O]P(O)CH\{N[(CH_2)_2O(CH_2)_2]\}CH(CH_3)_2$ (49)
$[OCH(CH_3)CH(CH_3)O]P(O)C\{N[(CH_2)_2O(CH_2)_2]\}(CH_3)C_6H_5$ (50)
$[OCH_2C(CH_3)_2CH_2O]P(O)C\{N[(CH_2)_2O(CH_2)_2]\}(CH_3)C_6H_5$ (51)
$(C_2H_5O)_2P(O)CH\{N[(CH_2)_2O(CH_2)_2]\}CH(CH_3)_2$ (52)
$(CH_3O)_2P(O)CH(CH{=}CHCH_3)NH(цикло\text{-}C_6H_{11})$ (53)
$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2OH$ (54)
$(н\text{-}C_3H_7O)_2P(O)CH_2OH$ (55)
$(изо\text{-}C_3H_7O)_2P(O)CH_2OH$ (56)
$(C_2H_5O)_2P(O)CH(CH_3)OH$ (57)
$(C_2H_5O)_2P(O)CH(C_2H_5)OH$ (58)
$(C_2H_5O)_2P(O)CH(C_6H_5)OH$ (59)

Значения энтальпий испарения (табл. 1) были получены либо на основе измерения давления пара [13] (прямым методом), либо косвенным методом, разработанным Б.Н. Соломоновым с сотр. [20], – по молекулярной рефракции и энтальпиям растворения соединений в инертных растворителях (алкане или тетрахлорметане)

$$\Delta_v H = \Delta_{sol} H + a + bMR_D,$$

где $\Delta_v H$ и $\Delta_{sol} H$ – соответственно энтальпии испарения и растворения соединения, кДж/моль; $MR_D$ – молекулярная рефракция соединения.

В случае имеющих весьма высокие температуры кипения или легко разлагающихся при нагревании фосфорорганических производных второй способ следует считать более предпочтительным, поскольку ранее было показано [21], что с ростом молекулярной массы исследуемых соединений происходит постепенное занижение энтальпии испарения, полученной на основе измерения давления паров.

Расчет энтальпии испарения соединений можно проводить по аддитивной схеме [7]:

$$Y = m_1X_1 + m_2X_2 + \ldots + m_iX_i,$$

где $m_i$ – число фрагментов $i$-го вида в молекуле; $X_i$ – инкремент, описывающий групповой вклад $i$-го фрагмента.

Для практического использования этого уравнения в целях нахождения стандартной энтальпии испарения $\Delta_v H°$ органических соединений различных классов ранее был создан набор инкрементов [7]. В случае производных фосфора трудности применения данного подхода связаны с практически полным отсутствием в литературе инкрементов фосфорсодержащих молекул. Возможность расчета Р-групповых вкладов в энтальпию испарения органических производных фосфора лимитируется, в свою очередь, недостатком экспериментальных данных, а в ряде случаев – и большими ошибками их определения.

Большая часть собранных в табл. 1 экспериментальных результатов определения энтальпий испарения (такие данные помечены в таблице звездочкой) была использована для оценки неизвестных ранее групповых вкладов фосфорсодержащих фрагментов молекул в энтальпию испарения соединений (табл. 2). Значение каждого группового вклада постоянно независимо от того, в линейной, разветвленной или циклической молекуле находится данная группа. В табл. 2 для каждого инкремента также приведены статистические параметры их определения – число реперных точек $n$ и стандартное отклонение $\sigma$. Обозначения инкрементов даны согласно символике Бенсона–Басса [4–6], в соответствии с которой, для группы атомов вначале записывают ее центральный атом, а затем в скобках его окружение. Так, запись $C–(C)(H)_3$ означает, что атом углерода связан с тремя атомами водорода и другим атомом углерода, т.е. это метильная группа $CH_3$, связанная с углеродом; $C–(C)_2(H)_2$ означает атом углерода, связанный с двумя атомами углерода и двумя атомами водорода, т.е. $CH_2$-группу в середине углеродной цепи и т.д. Атомы углерода с двойной, тройной связью и атомы углерода бензольного кольца обозначают $C_d$, $C_t$ и $C_b$ соответственно [6].

Для сходных по строению фосфорорганических производных во внимание принимали лишь те значения инкрементов, которые обеспечивали достаточно высокую сходимость в каждом ряду (значения, полученные по экспериментальным данным для двух и тем более одного соединения, рассматривались как оценочные), что свидетельствовало и о корректности термохимических экспериментов, и об отсутствии мешающего влияния других про-

**Таблица 1.** Экспериментальные и расчетные энтальпии испарения и образования производных четырехкоординированного атома фосфора, кДж/моль (I – газовая фаза, II – конденсированное состояние)

| № | $\Delta_v H°$ | | $-\Delta_f H°$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | опыт | расчет | I (опыт) | I (расчет) | II (опыт) | II (расчет) |
| | | | Фосфористые кислоты | | | |
| 1 | 39.5[а]* | 39.5 | – | 811.9 | – | 851.4 |
| 2 | 49.3[б] | 45.7 | 877.4[б] | 883.0 | 926.7[б] | 928.7 |
| | 49.5[а]* | | | 877.4[в] | | |
| 3 | 57.0[а]* | 55.2 | – | 924.4 | – | 979.6 |
| 4 | 51.3[а]* | 50.0 | – | 954.8 | – | 1004.8 |
| 5 | 82.1[а] | 86.7 | – | 604.5 | – | 691.2 |
| 6 | 65.7[а] | 67.9 | – | 929.2 | – | 997.1 |
| 7 | 39.8[г]* | 41.6 | 806.0 ± 33.0[г]* | 809.4 | 845.8[г] | 851.0 |
| 8 | 43.1[г]* | 43.8 | 866.0 ± 28.0[г]* | 845.3 | 909.1[г] | 889.1 |
| 9 | 67.3[а] | 49.5 | – | 926.3 | – | 975.8 |
| 10 | 32.1[г] | 44.2 | 845.0 ± 35.0[г] | 815.2 | 877.1[г] | 859.4 |
| 11 | 60.7[г] | 46.4 | 844.0 ± 31.0[г]* | 851.1 | 904.7[г] | 897.5 |
| 12 | 60.3[г] | 49.8 | 867.0 ± 45.0[г]* | 876.7 | 927.3[г] | 926.5 |
| 13 | 95.9[а] | 106.1 | – | 590.6 | – | 696.7 |
| | | | Фосфоновые кислоты и фосфонаты | | | |
| 14 | 48.1[д]* | 46.9 | 1006.3 ± 26.4[д] | 1002.4 | 1054.4 ± 25.9[д] | 1049.3 |
| | | | | 1002.5[в] | | |
| 15 | 50.6[д]* | 51.7 | 1007.9 ± 14.6[д] | 1016.6 | 1058.5 ± 14.2[д] | 1068.3 |
| | | | | 1016.7[в] | | |
| 16 | – | 89.9 | – | 1182.3 | 1235.9 ± 14.2[е] | 1272.2 |
| 17 | – | 71.4 | – | 826.8 | 889.5 ± 10.9[ж] | 898.2 |
| 18 | 60.7[з] | 51.7 | – | 1014.4 | – | 1066.1 |
| | | | | 1014.2[в] | | |
| 19 | 42.4[а] | 45.9 | – | 833.4 | – | 929.3 |
| 20 | 56.5[д] | 52.1 | 969.8 ± 27.6[д] | 954.5 | 1026.3 ± 27.2[д] | 1006.6 |
| | 52.2[а]* | | | 954.4[в] | | |
| 21 | 56.0[а]* | 56.8 | – | 968.8 | – | 1025.6 |
| 22 | 61.6[а]* | 61.6 | – | 996.0 | – | 1057.6 |
| 23 | 60.7[д] | 61.2 | 1056.0 ± 17.1[д] | 1040.6 | 1116.7 ± 16.3[д] | 1101.8 |
| | | | | 1040.5[в] | | |
| 24 | 84.2[а] | 93.1 | – | 676.1 | – | 769.2 |
| 25 | 67.4[а] | 74.2 | – | 1000.7 | – | 1074.9 |
| 26 | 46.0[и]* | 45.8 | 874.0 ± 32.0[и] | 845.1 | 920.0[и] | 890.9 |
| 27 | 50.6[а]* | 48.0 | 911.0 ± 29.0[и] | 881.0 | 961.6[и] | 929.0 |
| 28 | 49.8[а]* | 50.1 | 962.0 ± 29.0[и] | 916.9 | 1011.8[и] | 967.0 |
| 29 | 53.9[а]* | 55.8 | 1006.0 ± 25.0[и] | 997.9 | 1059.9[и] | 1053.7 |
| 30 | 40.6[а] | 50.5 | 901.0 ± 30.0[и] | 886.7 | 941.6[и] | 937.2 |
| 31 | 39.9[и] | 52.7 | 926.0 ± 31.0[и] | 922.6 | 965.9[и] | 975.3 |
| 32 | 72.0[а] | 56.2 | 960.0 ± 32.0[и] | 948.3 | 1032.0[и] | 1004.5 |
| 33 | 94.9[а] | 112.5 | – | 662.2 | – | 774.7 |
| 34 | – | 149.5 | 471.9* | 457.7 | – | 607.2 |
| 35 | – | 106.6 | 746.4* | 698.5 | – | 805.1 |
| 36 | – | 112.3 | 811.5* | 779.5 | – | 891.8 |
| 37 | – | 112.6 | 720.9* | 729.9 | | 842.5 |

**Таблица 1.** Окончание

| № | $\Delta_v H°$ | | $-\Delta_f H°$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | опыт | расчет | I (опыт) | I (расчет) | II (опыт) | II (расчет) |
| | | | Хлорангидриды фосфоновой кислоты | | | |
| 38 | 58.6[з]* | 58.6 | 797.1[в]* | 797.2<br>797.1[в] | 855.7[к] | 855.8 |
| 39 | 62.3[д]* | 62.3 | 556.9 ± 26.4[д]* | 556.8<br>556.9[в] | 619.2 ± 25.9[д] | 619.1 |
| 40 | 42.7[д] | 67.1 | 570.7 ± 14.6[д]* | 571.0<br>571.1[в] | 613.4 ± 13.8[д] | 638.1 |
| | | | α-Аминофосфонаты | | | |
| 41 | 89.4 | 93.2 | – | 819.8 | – | 913.0 |
| 42 | 99.3* | 102.7 | – | 861.2 | – | 963.9 |
| 43 | 94.2* | 97.5 | – | 891.6 | – | 989.1 |
| 44 | 138.7 | 138.1 | – | 978.9 | – | 1117.0 |
| 45 | 143.4 | 142.9 | – | 1020.5 | – | 1163.4 |
| 46 | 103.2 | 102.7 | – | 881.2 | – | 983.9 |
| 47 | 80.0* | 80.5 | – | 1051.8 | – | 1132.3 |
| 48 | 99.2[а] | 87.6 | 1070.1[л] | 1105.1 | 1169.3[к, л] | 1192.7 |
| 49 | 99.0[а] | 93.6 | 1030.7[м] | 1136.5 | 1129.7[к, м] | 1230.1 |
| 50 | 96.3[н] | 104.9 | 952.3* | 954.5 | 1048.6[к] | 1059.4 |
| 51 | 107.0[н] | 111.0 | 930.6* | 985.9 | 1037.6[к] | 1096.9 |
| 52 | 88.4[а]* | 89.5 | 1037.0[м] | 1142.7 | 1125.4[к, м] | 1232.2 |
| 53 | 89.8[о] | 94.9 | 903.9* | 890.0 | 993.7[к] | 984.9 |
| | | | α-Гидроксифосфонаты | | | |
| 54 | 48.3* | 48.7 | – | 1106.4 | – | 1155.1 |
| 55 | 58.2* | 58.2 | – | 1147.8 | – | 1206.0 |
| 56 | 52.8* | 53.0 | – | 1178.2 | – | 1231.2 |
| 57 | 50.8* | 50.8 | – | 1142.3 | – | 1193.1 |
| 58 | 55.8* | 55.6 | – | 1163.0 | – | 1218.6 |
| 59 | 75.1* | 75.3 | – | 1008.1 | – | 1083.4 |

[а] – Данные [10], [б] – [11], [в] – [5], [г] – [12], [д] – [13], [е] – [14], [ж] – [15], [з] – [16], [и] – [17]; [к] – расчет по разности между $\Delta_f H°$ (г) и $\Delta_v H°$; [л] – величина $\Delta_f H$ определена при 323 K; [м] – при 358 K; [н] – данные [18]; [о] – [19].

цессов (например, разрыва межмолекулярных связей, конфигурационных превращений и т.п.). Например, инкремент [2(O–(C)(PO)) + PO–$(O)_2$(H)], равный 26.78 кДж/моль, был рассчитан исходя из энтальпий парообразования фосфористых кислот: четырех ациклических (1–4) и двух пятичленных циклических (7, 8) соединений. Вклад [2(O–(C)(PO)) + + PO–(C)$(O)_2$], равный –5.56 кДж/моль, был получен на основе $\Delta_v H°$ шести α-гидроксифосфонатов (54–59). Интересно, что последнее значение существенно отличается от вклада, рассчитанного для алкил- и α-аминоалкилфосфонатов (20–22, 26–29, 42, 43, 47, 52) и полностью совпадающего с аналогичным групповым вкладом –P(O)$O_2$, полученным для фосфористых кислот. Очевидно, что эти фосфористые кислоты, алкил- и аминоалкилфосфонаты могут рассматриваться в рамках единого ряда и их парообразование не осложнено протеканием дополнительных превращений. Специфика поведения гидроксипроизводных связана, возможно, с характерным для них образованием прочных Н-комплексов >P=O···HO– [22, 23].

На основе вновь полученных (табл. 2) и известных данных [7] по групповым вкладам были рассчитаны значения энтальпии испарения некоторых соединений, не принимавшихся во внимание при расчете инкрементов. Установлено вполне удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных характеристик для соединений (5, 6, 23, 41, 44–46, 53): абсолютная

ошибка определения –5.1–6.5 кДж/моль, относительная ошибка 0.4–6.7% (табл. 1). Неполное соответствие между рассматриваемыми параметрами соединений 18, 24 и 40 связано с некоторой неточностью результатов экспериментальных измерений, поскольку близкие структурные аналоги этих соединений, (соответственно 14, 5 и 39) демонстрируют вполне удовлетворительную сходимость экспериментальных и расчетных значений $\Delta_v H°$.

Что же касается циклических структур, то к их энтальпиям испарения следует относиться с известной долей осторожности именно в тех случаях, когда термохимические характеристики получены косвенным методом – по данным растворения. Ранее было показано [24], что при переходе таких соединений из конденсированной фазы в раствор возможны конформационные превращения с энергией до 10–15 кДж/моль. Этот вклад приводит к занижению экспериментальных значений энтальпии испарения. Конформационные превращения (и в том числе, по-видимому, на границе "раствор–пар") характерны и для тетраметилзамещенной пятичленной циклической структуры. Это приводит к существенным отличиям в реакционной способности и прочих свойствах таких соединений от других пятичленных циклоаналогов [21, 25]. Поэтому для фосфорорганических производных 10–12, 30–32, 48, 50, а также 9, содержащих цикл, именно расчетные значения энтальпии испарения в табл. 1 следует считать наиболее надежными. А в целом результаты подобного расчета можно использовать как критерий объективности экспериментальных данных.

Определенное несоответствие между расчетными и экспериментальными энтальпиями испарения соединений 13 и 33 связано, по видимому, с влиянием неучтенной поправки на семичленный цикл, значение которой неизвестно, так как в настоящий момент нет достаточного количества данных для ее расчета.

Энтальпия образования – другая важная термохимическая характеристика, знание которой, наряду с энтальпией испарения, очень полезно для описания и предсказания реакционной способности соединений. Известные к настоящему времени энтальпии образования производных фосфора были определены двумя способами: сжиганием соединений в калориметрической бомбе или с использованием теплот их реакций [13]. Энтальпии образования соединений в газовой фазе рассчитываются по уравнению [13]:

$$\Delta_f H°(\text{г}) = \Delta_f H° + \Delta_v H°,$$

где $\Delta_f H°$(г) – стандартная энтальпия образования в газовой фазе, кДж/моль; $\Delta_f H°$ – стандартная энтальпия образования соединений в конденсированном состоянии (жидком или твердом), кДж/моль.

**Таблица 2.** Групповые вклады $X_i$ для расчета энтальпии испарения соединений (кДж/моль), число экспериментальных точек ($n$) и стандартное отклонение ($\sigma$)

| № | Инкремент | $X_i$ | $n$ | $\sigma$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | C–(C)(H)$_3$ | 6.36[а] | – | 0.05 |
| 2 | C–(C)$_2$(H)$_2$ | 4.77[а] | – | 0.01 |
| 3 | C–(C)(Cl)(H)$_2$ | 17.45 | 5 | 0.01 |
| 4 | C–(C$_b$)$_3$ | 15.02 | 4 | 0.08 |
| 5 | C–(PO)(H)$_3$ | 6.36[б] | – | – |
| 6 | C–(C)(PO)(H)$_2$ | 4.77[б] | – | – |
| 7 | C–(C)(N)(PO)(H) | –0.96[б] | – | – |
| 8 | C–(C)$_2$(N)(PO) | –6.95[б] | – | – |
| 9 | C–(C)(PO)(O)(H) | –1.09[б] | – | – |
| 10 | O–(C)(PO) | 25.48 | 2 | 0.13 |
| 11 | O–(PO)(H) | 32.38[б] | – | – |
| 12 | PO–(C)(O)$_2$ | –24.18 | 2 | 0.27 |
| 13 | PO–(C)(O)(Cl) | 15.15 | 1 | – |
| 14 | PO–(C)(Cl)$_2$ | 55.94 | 1 | – |
| 15 | 2(O–(C)(PO)) + PO–(O)$_2$(H) | 26.78[в] | 6 | 0.43 |
| 16 | 2(O–(C)(PO)) + PO–(C)(O)$_2$ | 26.78[г] | 11 | 0.30 |
| 17 | 2(O–(C)(PO)) + PO–(C)(O)$_2$ | –5.56[д] | 6 | 0.15 |
| 18 | $\Delta_5 = \Delta_6$ | 6.44[е, а] | – | 0.16 |

[а] – Данные [7]; [б] – расчет по данным [7]: углерод замещен на группу P=O; [в] – рассчитано для фосфористых кислот, [г] – для фосфонатов и аминофосфонатов, [д] – для гидроксифосфонатов; [е] – поправки на цикличность.

В табл. 1 собраны немногочисленные данные по энтальпиям образования в стандартном состоянии и в газовой фазе производных фосфоновых и фосфористых кислот (2, 14–17, 20, 23, 26–32, 38–40), имевшиеся в литературе к началу нашего исследования. Их незначительное количество заставило предпринять усилия для расширения ряда имеющихся данных.

Энтальпии образования циклических фосфористых кислот 7, 8, 10–12 (табл. 1) были определены на основе известных [3] реакций неполного гидролиза соответствующих хлорангидридов фосфористой кислоты [12]. Энтальпии образования соединений 34–37 и 48–53 (табл. 1) были определены также на основе ранее опубликованных результатов термохимического изучения взаимодействия между неполными эфирами фосфористых кислот и некоторыми азотсодержащими соединениями: дифенилдиазометаном, замещенными морфолинами и 1-циклогексилиминобутеном-2 [26, 27]. Необходимо отметить, что энтальпии образования в конденсированной и газовой фазах соединений 48, 49, 52 были рассчитаны при повышенных температурах и приводятся без перерасчета на стандартные условия.

**Таблица 3.** Групповые вклады $X_i$ для расчета энтальпии образования соединений в газовой фазе (кДж/моль)

| № | Инкремент | $-X_i$ [6] | № | Инкремент | $-X_i$ [6] |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | C–(C)(H)$_3$ | 42.17 | 10 | O–(C)(PO) | 170.29 |
| 2 | C–(C)$_2$(H)$_2$ | 20.71 | 11 | O–(PO)(H) | 271.96 |
| 3 | C–(C)(Cl)(H)$_2$ | 65.27 | 12 | PO–(C)(O)$_2$ | 416.31 |
| 4 | C–(C$_b$)$_3$ | –20.75 | 13 | PO–(C)(O)(Cl) | 471.12 |
| 5 | C–(PO)(H)$_3$ | 42.17 | 14 | PO–(C)(Cl)$_2$ | 514.63 |
| 6 | C–(C)(PO)(H)$_2$ | 14.23 | 15 | 2(O–(C)(PO)) + PO–(O)$_2$(H) | 727.60 |
| 7 | C–(C)(N)(PO)(H) | 21.76 | 16 | 2(O–(C)(PO)) + PO–(C)(O)$_2$ + + C–(C)(PO)(H)$_2$ | 771.11 |
| 8 | C–(C)$_2$(N)(PO) | 13.39 | 17 | $\Delta_5$ | –25.10 |
| 9 | C–(C)(PO)(O)(H) | 29.29 | 18 | $\Delta_6$ | –4.18 [28] |

Примечание. Число экспериментальных точек для инкрементов 13, 14, 15 и 16 равно 1, 2, 4 и 7 соответственно, стандартное отклонение для 14, 15 и 16 составило 0.08, 2.47 и 4.39. Для инкрементов 7–9 – расчет по данным [6]: углерод замещен на группу P=O; $\Delta_5$ и $\Delta_6$ – поправки на цикличность.

Ранее [5, 6] на основании аддитивной схемы были оценены групповые вклады в энтальпию образования в газовой фазе органических соединений различных классов, в том числе и фосфорорганических. С использованием литературных [5, 6] и полученных в настоящей работе (табл. 1) данных по энтальпиям образования производных были вычислены вклады в энтальпию образования фосфорильной группы и связанных с ней гетероатомов (табл. 3). Так, групповой вклад [2(O–(C)(PO)) + + PO–(C)(O)$_2$ + C–(C)(PO)(H)$_2$] был рассчитан из энтальпий образования в газовой фазе семи соединений (34–37, 50, 51, 53), а инкремент [2(O–(C)(PO)) + + PO–(O)$_2$(H)] – из $\Delta_f H°$(г) четырех фосфористых кислот (7, 8, 11, 12). Значения полученных хлорсодержащих инкрементов (табл. 3) с высокой точностью совпадают с рассчитанными ранее вкладами [6].

Как следует из табл. 1, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными по аддитивной схеме значениями энтальпий образования; в том числе и для соединений 2, 10, 14, 15, 20, 23, 26–32, 48, энтальпии образования в газовой фазе которых не были использованы для выведения групповых вкладов. Так, абсолютная ошибка определения в ряду этих соединений составила –45.1–35.0 кДж/моль, а относительная – 0.4–4.9% (табл. 1).

Созданный в рамках данного исследования набор инкрементов для расчета энтальпий испарения и образования фосфорорганических соединений позволяет с достаточно высокой точностью и надежностью получить важные характеристики широкого круга производных фосфоновых кислот и диалкилфосфитов теоретически, минуя сложный термохимический эксперимент. Полученные вклады позволяют рассчитывать термохимические параметры для новых, еще не синтезированных соединений.

На основе использования аддитивной схемы, массивов данных по энтальпиям испарения и образования соединений (подобных рассмотренным в данной статье) и рассчитанных инкрементов $X_i$ была разработана оригинальная компьютерная программа Enthalpy. Ее использование позволило уточнить опубликованные ранее данные, расширить круг известных групповых вкладов и далее рассчитать стандартные энтальпии испарения и образования широкого круга фосфор- и азоторганических соединений. Отклонение полученных расчетных значений от экспериментальных не превысило 7%. Предлагаемый подход вполне позволяет перейти к расчету энергетических характеристик сложных природных соединений: АТФ, нуклеотидов ДНК и т.д.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энтальпии испарения фосфористых кислот (7, 8, 10–12), а также амино- и гидроксифосфонатов (41–47, 54–59) получали косвенным путем – с использованием данных по энтальпиям растворения соединений в тетрахлорметане, гексане и их молекулярной рефракции. Определение энтальпий растворения соединений проводили при 298 K на дифференциальном калориметре, сконструированном по схеме Арнетта–Роджерса [29, 30]. Концентрации растворяемых соединений составляли $(1–3) \times 10^{-3}$ моль/л. Погрешности определения энтальпии 0.3–0.5 кДж/моль. Растворители готовили к эксперименту по стандартным методикам [31]. Синтез и очистку соединений проводили в соответствии с рекомендациями работ [22, 32], чистоту контролировали с использованием газожидкостного хроматографа Chrom-5D (сорбент Chromaton N Super 0.160–0.200 мм, про-

питанный фазой 3% OV-17, длина колонки 1.5 м, газ–носитель (гелий) с давлением 0.4 атм) и ЯМР$^{31}$Р-спектрометра Varian Unity-300 (121 МГц).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Корбридж Д. Фосфор.* Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.
2. *Кирби А., Уоррен С.* Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971. 403 с.
3. *Пурдела Д., Вылчану Р.* Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 752 с.
4. *Benson S.W., Buss J.H.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 546.
5. *Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. et al.* // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
6. *Бенсон С.* Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
7. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 215 с.
8. *Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Makeeva T.B. et al.* // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 1996. V. 109–110. P. 97.
9. *Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Sagadeev E.V., Konovalov A.I.* // Thermochimica Acta. 1996. V. 288. P. 105.
10. *Ovchinnikov V.V., Brus'ko V.V., Sobanov A.A.* // Ibid. 1994. V. 233. P. 153.
11. *Guthrie J.P.* // Can. J. Chem. 1979. V. 57. № 2. P. 236.
12. *Сагадеев Е.В., Брусько В.В., Лаптева Л.И., Овчинников В.В.* // Тез. докл. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 91.
13. *Cox J.D., Pilcher Y.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N. Y.: Acad. Press, 1970. 643 p.
14. *Schuls P.S.* // Bol. Soc. quim. Peru. 1978. V. 44. № 2. P. 92.
15. *Finch A., Gardner P.J., Hussain V.S., Melaugh R.A.* // J. Chem. Thermod. 1975. V. 7. № 9. P. 881.
16. *Neale E., Williams L.T.D., Moors V.T.* // J. Chem. Soc. 1956. P. 422.
17. *Брусько В.В.* Термохимия циклических производных дитиофосфорной, фосфористой и метилфосфоновой кислот. Дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1994. 112 с.
18. *Овчинников В.В.* // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 3. С. 463.
19. *Овчинников В.В., Собанов А.А., Пудовик А.Н.* // Докл. АН. 1993. Т. 333. № 1. С. 48.
20. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 1. С. 45.
21. *Овчинников В.В., Сафина Ю.Г., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н.* // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 9. С. 2081.
22. *Исламов Р.Г., Поминов И.С., Зимин М.Г. и др.* // Там же. 1974. Т. 44. № 3. С. 507.
23. *Исламов Р.Г., Зимин М.Г., Поминов И.С., Пудовик А.Н.* // Там же. 1978. Т. 48. № 6. С. 1246.
24. *Клочков В.В., Аганов А.В., Самитов Ю.Ю., Арбузов В.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 1985. С. 316.
25. *Сафина Ю.Г., Малкова Г.Ш., Черкасов Р.А.* // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 3. С. 620.
26. *Овчинников В.В., Галкин В.И., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н.* // Докл. АН. 1979. Т. 249. № 1. С. 128.
27. *Ovchinnikov V.V., Sagadeev E.V., Lapteva L.I., Khasieva L.R* // Abstr. 14th Intern. Conf. on Chem. Thermod. August 25–30. 1996. Osaka. 1996. P. 386.
28. *Овчинников В.В., Сафина Ю.Г., Черкасов Р.А.* // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 997.
29. *Arnett E.M., Bentrude W.Y., Burke J.J., Dugglebi P.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 7. P. 1541.
30. *Rogers F.E.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 11. P. 1734.
31. *Кейл Б.* Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966. 751 с.
32. *Antipin I.S., Stoikov I.I., Garifzyanov A.R., Konovalov A.I.* // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 1996. V. 111. P. 117.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1572–1576*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 541.64*

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ГЛИКОЛИДА С ЭТИЛЕНОКСАЛАТОМ И С dl-ЛАКТИДОМ В ОБЛАСТИ 0–350 K

**© 2002 г. Т. Г. Кулагина*, Б. В. Лебедев*, Т. Н. Овчинникова****

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

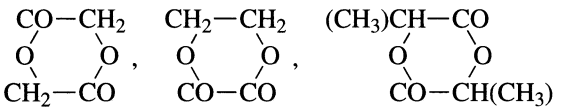
*E-mail: lebedevb@ichem.unn. runnet ru*

*** Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

Поступила в редакцию 30.10.2001 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучены термодинамические свойства сополимера гликолида с этиленоксалатом : измерена температурная зависимость теплоемкости в области 13–350 K с погрешностью 0.2% и определены параметры стеклования и стеклообразного состояния. По полученным данным рассчитаны термодинамические функции $H°(T)–H°(0)$, $S°(T)$, $G°(T)–H°(0)$ в области 0–350 K. В калориметре со статической бомбой и изотермической оболочкой измерены энергии сгорания сополимера гликолида с этиленоксалатом и сополимера гликолида с dl-лактидом. Вычислены их стандартные термодинамические параметры образования $\Delta_f H°$, $\Delta_f S°$, $\Delta_f G°$ при $T$ = = 298.15 K и p = 101.325 кПа. Результаты расчетов использованы для вычисления энтальпии ($\Delta H°_{соп}$), энтропии ($\Delta S°_{соп}$), функции Гиббса ($\Delta G°_{соп}$) сополимеризации гликолида с этиленоксалатом и гликолида с dl-лактидом с образованием соответствующих статистических сополимеров в области 0–350 K.

Полимеры на основе гликолида (Г), этиленоксалата (Э) и dl-лактида (Л)



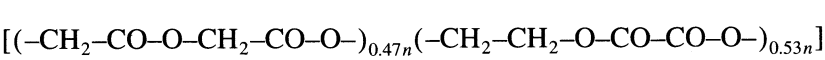
(Г) (Э) (Л)

обладают уникальной способностью подвергаться биодеструкции в тканях живого организма с образованием нетоксичных продуктов [1, 2]. Однако высокая температура переработки из расплава и плохая растворимость этих полимеров в обычных органических растворителях затрудняют их использование при получении материалов медицинского назначения. При переходе к сополимерам эти трудности устраняются [3, 4]. Термодинамические свойства сополимеров изучены недостаточно. В работе [5] измерена температурная зависимость теплоемкости сополимера гликолида с dl-лактидом (СГЛ) в области 8–330 K и рассчитаны термодинамические функции при 0–330 K.

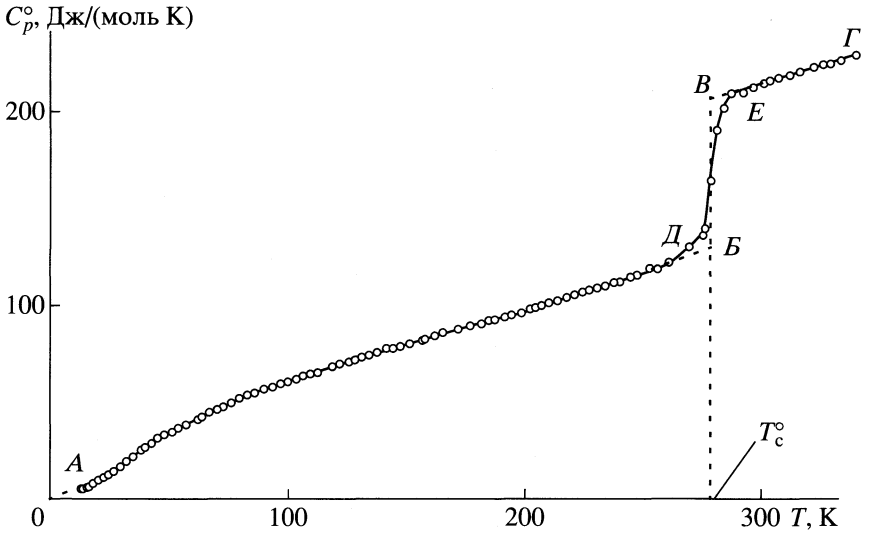
Цель настоящей работы – изучение температурной зависимости теплоемкости сополимера гликолида с этиленоксалатом (СГЭ) в области 13–340 K, расчет термодинамических функций для области 0–350 K, измерение энергий сгорания сополимеров СГЭ и СГЛ при 298.15 K и расчет стандартных термодинамических параметров образования сополимеров; вычисление по полученным калориметрическим данным термодинамических характеристик реакций сополимеризации гликолида с этиленоксалатом и гликолида с dl-лактидом в массе в расчете на моль повторяющихся звеньев образующихся сополимеров для области 0–350 K и $p$ = 101.325 кПа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

СГЭ и СГЛ приготовлены в НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Москва) сополимеризацией гликолида с этиленоксалатом и гликолида с dl-лактидом с раскрытием циклов под воздействием $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ по методике [6]. Методами $C^{13}$ ЯМР ("Tesla BS-497") и ПМР ("Bruker HX-90") [3, 4] установлен состав полученных статистических сополимеров: СГЭ – 0.47 мол. % гликолида и 0.53 мол. % этиленоксалата, СГЛ – 0.54 мол. % гликолида и 0.46 мол. % dl-лактида.



(СГЭ)




Теплоемкость сополимера гликолида с этиленоксалатом; *АБ* – стеклообразного, *ВГ* – высокоэластического, *ДЕ* – теплоемкость в интервале стеклования, $T_c^\circ$ – температура стеклования, *БВ* – увеличение теплоемкости при расстекловании.

$$[(-CH_2-CO-O-CH_2-CO-O-)_{0.54n}(-CH(CH_3)-CO-O-CH(CH_3)-CO-O-)_{0.46n}].$$

(СГЛ)

Масса повторяющихся звеньев сополимеров СГЭ и СГЛ (116.073 и 128.977 г/моль соответственно) рассчитана исходя из их состава. Среднечисловые молекулярные массы СГЭ и СГЛ ($M_n \approx 2 \times 10^5$ и $\approx 1.3 \times 10^5$ соответственно) определены методом светорассеяния.

Для измерения теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений в области 13–340 K использовали адиабатический вакуумный калориметр с автоматизированной системой поддержания адиабатичности условий измерений. Конструкция калориметра, методики измерений теплоемкости и параметров физических превращений, а также результаты метрологических поверок калориметра подробно описаны в [7]. Здесь отметим лишь, что температуру измеряли платиновым ($R_0 = 52.07440$ Ом, $\alpha = 0.0039257$) термометром сопротивления, время – печатающим хронографом с погрешностью 0.002 с. Теплоемкость пустой калориметрической ампулы из платины плавно изменяется от 0.113 Дж/K при 13 K до 6.005 Дж/K при 340 K. Чувствительность установки к тепловому импульсу $5 \times 10^{-8}$ Вт. Надежность работы калориметра проверена измерением теплоемкости эталонных синтетического лейкосапфира и бензойной кислоты. В результате установлено, что калориметр и методика измерений позволяют получать значения $C_p^\circ$ для веществ в конденсированном состоянии с погрешностью ~1% вблизи 13 K, 0.5% – в интервале 13–30 K и 0.2% – в области 30–350 K; температуры физических превращений с погрешностью до 0.02 K и энтальпии превращений с погрешностью ~0.2%.

Энергию сгорания сополимеров измеряли в калориметре марки В-08 со статической бомбой и изотермической оболочкой, усовершенствованном в НИИХимии Нижегородского государственного университета. Усовершенствования, приведшие к значительному повышению точности измерений, описаны в работе [8]. Отметим, что при поверке калориметра по сжиганию янтарной кислоты, приготовленной в НИИМетрологии им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург), нами получено значение стандартной энтальпии сгорания кислоты, совпадающее с паспортным с погрешностью 0.017%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Теплоемкость.* Теплоемкость СГЭ измерили в области 13–340 K. Масса исследованного образца составляла $5.815 \times 10^{-3}$ кг. Для сополимера в 10 сериях измерений получено 97 экспериментальных значений $C_p^\circ$. Разброс экспериментальных точек $C_p^\circ$ около усредняющей кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышал 0.48% в интервале 13–80K, 0.30% – в обла-

**Таблица 1.** Термодинамические функции сополимера гликолида с этиленоксалатом

| $T$, K | $C_p^\circ$, Дж/(моль K) | $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль | $S^\circ(T)$, Дж/(моль K) | $G^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| Стеклообразное состояние | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 21 | 0 |
| 5 | 0.2440 | 0.0003 | 21.1 | 0.1052 |
| 10 | 1.895 | 0.0049 | 21.6 | 0.2111 |
| 15 | 5.337 | 0.0224 | 23.0 | 0.3226 |
| 20 | 9.165 | 0.059 | 24.1 | 0.4230 |
| 25 | 12.92 | 0.1142 | 27.5 | 0.5733 |
| 30 | 17.12 | 0.1891 | 30.3 | 0.7199 |
| 40 | 26.27 | 0.4061 | 36.4 | 10.50 |
| 50 | 34.07 | 0.7103 | 43.2 | 1.450 |
| 100 | 60.95 | 3.138 | 75.8 | 4.442 |
| 150 | 80.40 | 6.686 | 104.3 | 8.959 |
| 200 | 97.75 | 11.14 | 129.8 | 14.82 |
| 250 | 115.0 | 16.46 | 153.5 | 21.91 |
| 280 | 125.3 | 20.07 | 167.1 | 26.72 |
| Высокоэластическое состояние | | | | |
| 280 | 206.7 | 20.07 | 167.1 | 26.72 |
| 298.15 | 213.6 | 23.88 | 180.3 | 29.88 |
| 350 | 233.8 | 35.48 | 215.1 | 39.80 |

сти 80–250 K и 0.12% – в диапазоне 250–350 K. Экспериментальные значения $C_p^\circ$ и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ сополимера приведены на рисунке. В исследованной области температуры СГЭ существует в стеклообразном (кривая *АБ*, рисунок) и высокоэластическом (кривая *ВГ*) состояниях. Видно, что теплоемкость сополимера плавно увеличивается с ростом температуры в областях 13–250 и 290–350 K, резкое возрастание $C_p^\circ$ в интервале 250–290 K связано с расстеклованием.

*Параметры стеклования и стеклообразного состояния.* Температуру стеклования для СГЭ ($T_c^\circ = 280 \pm 1$ K) определили по графику температурной зависимости энтропии $S^\circ(T) = f(T)$ по методу [9]. Расчет $T_c^\circ$ по температурам стеклования соответствующих гомополимеров–полигликолида ($T_c^\circ = 318$ K) и полиэтиленоксалата ($T_c^\circ = 306$ K) по формуле Фокса [10] приводит к значению 311 K, а по формуле Гордона–Тейлора [11] – к значению 307 K. Видно, что для СГЭ оба значения больше экспериментального на ~30 K. Этот факт заслуживает специального рассмотрения.

Увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^\circ = 81.4$ Дж/(моль K) нашли графически (отрезок БВ на рисунке). Конфигурационную энтропию $S_к^\circ = 21 \pm 1$ Дж/(моль K) оценили по уравнению $S_к^\circ = \Delta C_p^\circ \ln(1.29 \pm 0.14)$, предложенному в [12]. В работе [13] показано, что величина $S_к^\circ$ близка к нулевой энтропии $S^\circ(0)$ стеклообразных полимеров. Это позволяет оценить абсолютные энтропии аморфных и частично кристаллических полимеров.

*Термодинамические функции.* При расчете термодинамических функций СГЭ (табл. 1) зависимость $C_p^\circ = f(T)$ экстраполировали от 13 до 0 K по функции теплоемкости Дебая

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

Здесь $D$ – символ функции теплоемкости Дебая, $n = 3$ и $\Theta_D = 99.92$ K – специально подобранные параметры. Приведенное уравнение с указанными параметрами описывает экспериментальные значения $C_p^\circ$ в интервале 13–18 K с погрешностью ±1.0%. При расчете функций принимали, что между 0 K и температурой начала измерений теплоемкости это уравнение воспроизводит значения $C_p^\circ$ (СГЭ) приблизительно с той же погрешностью.

Расчет $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ выполняли на ЭВМ численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ по $T$ соответственно. Функцию Гиббса $G^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ вычисляли по значениям $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$.

*Энтальпии сгорания и термохимические параметры образования.* В табл. 2 представлены данные опытов по сжиганию СГЭ и СГЛ. Принятые обозначения: $m$, $m_{б.к.}$, $m_{хн}$ – массы навесок исследуемых образцов, бензойной кислоты и хлопчатобумажной нити соответственно; $\Delta R + \Delta(\Delta R)$ – изменение сопротивления Pt-термометра сопротивления с поправкой на теплообмен; $\Delta_c U_\Sigma$ – общее количество энергии, выделяющееся при сжигании веществ в опыте в условиях калориметрической бомбы; $\Delta_c U$, $\Delta_c U_{б.к.}$, $\Delta_c U_{хн}$, $\Delta_f U_{HNO_3}$ – количество энергии, выделившейся в опыте при тех же физических условиях при сгорании сополимеров, бензойной кислоты и хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, а также энергия образования раствора азотной кислоты соответственно; $\alpha = (m^э(CO_2)/m^в(CO_2)) \times 100\%$ – отношение масс $CO_2$, найденных в продуктах сгорания сополимеров и вычисленных по их химическим формулам. Во всех опытах сгорание основного и вспомогательных веществ было полным. При расчете $\Delta_c U$ вносили обычные тер-

**Таблица 2.** Данные опытов по определению энергии сгорания сополимера гликолида с этиленоксалатом и dl-лактидом

| Опыт | $m$, г | $m_{б.к.}$, г | $m_{хн}$, г | $\Delta R + \Delta(\Delta R)$, Ом | $-\Delta_c U_\Sigma$, Дж | $-\Delta_c U_{б.к.}$, Дж | $-\Delta_c U_{хн}$, Дж | $-\Delta_c U_{HNO_3}$, Дж | α, % | $-\Delta_c U$, Дж/г |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| сополимер гликолида с этиленоксалатом | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.5189 | 0.8129 | 0.0030 | 0.36506 | 27724.0 | 21495.3 | 50.2 | 28.1 | 97.03 | 11852.8 |
| 2 | 0.5206 | 0.7995 | 0.0034 | 0.36064 | 27388.5 | 21140.9 | 57.7 | 23.6 | 100.1 | 11844.5 |
| 3 | 0.5067 | 0.8105 | 0.0035 | 0.36227 | 27512.3 | 21433.0 | 58.6 | 16.3 | 97.75 | 11849.9 |
| 4 | 0.5153 | 0.8182 | 0.0038 | 0.36650 | 27833.2 | 21636.7 | 63.6 | 21.6 | 98.84 | 11859.6 |
| 5 | 0.4913 | 0.7909 | 0.0028 | 0.35289 | 26799.7 | 20911.6 | 48.5 | 7.9 | 100.2 | 11870.0 |
| 6 | 0.5161 | 0.8102 | 0.0032 | 0.36346 | 27602.7 | 21427.6 | 53.5 | 5.8 | 99.18 | 11855.8 |
| сополимер гликолида с dl-лактидом | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.4262 | 0.4286 | 0.0017 | 0.23830 | 18062 | 11341 | 28.4 | 6.3 | 100.1 | 15689.2 |
| 2 | 0.4835 | 0.7157 | 0.0022 | 0.35033 | 26553 | 18937 | 36.8 | 7.9 | 100.0 | 15659.0 |
| 3 | 0.2798 | 0.8706 | 0.0015 | 0.36227 | 27459 | 23037 | 25.9 | 11.7 | 100.1 | 15669.9 |
| 4 | 0.4255 | 0.7311 | 0.0012 | 0.34356 | 26040 | 19345 | 20.1 | 9.6 | 100.2 | 15664.5 |
| 5 | 0.4208 | 0.8089 | 0.0015 | 0.36974 | 28025 | 21404 | 25.1 | 6.7 | 99.91 | 15659.4 |
| 6 | 0.4509 | 0.4814 | 0.0014 | 0.26169 | 19835 | 12738 | 24.3 | 7.5 | 99.71 | 15668.2 |

Примечание. Средние значения $\Delta_c \bar{U}$ для СГЭ и СГЛ составляют $-11855 \pm 1.8$ и $-15668.4 \pm 9.0$ Дж/г; $\alpha = (m^э(CO_2)/m^в(CO_2)) \times 100$; $W = 75944$ и 75797 Дж/Ом для СГЭ и СГЛ соответственно.

**Таблица 3.** Энтальпия сгорания ($\Delta_c H°$), энтальпия ($\Delta_f H°$), энтропия ($\Delta_f S°$), энергия Гиббса ($\Delta_f G°$) образования сополимеров гликолида с этиленоксалатом (СГЭ) и гликолида с dl-лактидом (СГЛ) в высокоэластичном состоянии

| Вещество | $-\Delta_c H°$, кДж/моль | $-\Delta_f H°$, кДж/моль | $-\Delta_f S°$, Дж/моль K | $-\Delta_f G°$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| СГЭ | $1376.5 \pm 0.8$ | $769.2 \pm 0.8$ | $513.8 \pm 1.0$ | $616.0 \pm 1.1$ |
| СГЛ | $2017.5 \pm 1.2$ | $807.5 \pm 1.2$ | $625.0 \pm 1.0$ | $566.7 \pm 2.2$ |

мохимические поправки: на сгорание бензойной кислоты, хлопчатобумажной нити, образование раствора $HNO_3$. Значения $\Delta_c U$ указаны с удвоенной среднеквадратичной ошибкой , вычисленной по формуле

$$\delta = 2[\sum x^2/n(n-1)]^{1/2},$$

где $\sum x^2 \equiv \sum_i (x_i - \bar{x})^2$, $\bar{x}$ – среднее значение $\Delta_c U$, $n$ – число измерений.

Термохимические параметры образования СГЭ и СГЛ приведены в табл. 3. Энтальпии сгорания $\Delta_c H°$ вычислены по значениям энергий сгорания при стандартном давлении ($\Delta_c U°$) по методике [14]. Значение $\Delta_c U°$, в свою очередь, рассчитано по экспериментально измеренным энергиям сгорания сополимеров в условиях калориметрической бомбы ($\Delta_c U$). При расчете $\Delta_f H°$ использованы стандартные энтальпии образования жидкой воды и газообразного диоксида углерода [15]. Энтропии образования рассчитаны по данным об энтропиях СГЭ (табл. 1), СГЛ [3] и газообразных водорода и кислорода, а также кристаллического углерода в форме графита [16]. Функции Гиббса образования вычислены по значениям $\Delta_f H°$ и $\Delta_f S°$. Все величины, приведенные в табл. 3, относятся к процессам сгорания:

$$[C_4H_4O_4](в.э.) + 3O_2(г) = 2CO_2(г) + 2H_2O(ж),$$

$$[C_{4.92}H_{5.84}O_4](в.э.) + 4.38O_2(г) = 4.92CO_2(г) + 2.92H_2O(ж),$$

в круглых скобках приведены физические состояния реагентов: ж – жидкий, г – газообразный, в.э. – высокоэластический.

*Термодинамические параметры сополимеризации.* В табл. 4 приведены термодинамические параметры сополимеризации гликолида с этиленоксалатом и с dl-лактидом. Энтальпии сополимеризации $\Delta H°_{соп}$ вычислили по энтальпиям образования ($\Delta_f H°$) сополимеров (табл. 3) гликолида [17], этиленоксалата [18] и dl-лактида [19] при $T$ = = 298.15 K и стандартном давлении, для ряда других температур – по формуле Кирхгофа. Энтропии сополимеризации ($\Delta S°_{соп}$) рассчитали по абсолютным энтропиям СГЭ (табл. 1), СГЛ [3] и сомономеров [17, 18, 19]; функцию Гиббса сополимеризации – по

**Таблица 4.** Термодинамические параметры сополимеризации с образованием сополимеров гликолида с этиленоксалатом (процесс (1)) и гликолида с dl-лактидом (процесс (2)), $p$ = 101.325 кПа

| $T$, K | $-\Delta H^\circ_{\text{соп}}$, кДж/моль | $-\Delta S^\circ_{\text{соп}}$, Дж/моль K | $-\Delta G^\circ_{\text{соп}}$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| процесс (1) | | | |
| 0 | 69.6 | 21 | 69.6 |
| 100 | 69.7 | 20 | 71.7 |
| 200 | 69.8 | 20 | 73.8 |
| 298.15 | 68.9 | 22 | 75.5 |
| 350 | 65.8 | 31 | 76.6 |
| процесс (2) | | | |
| 0 | 63.4 | 19 | 63.4 |
| 100 | 63.5 | 21 | 65.6 |
| 200 | 63.6 | 20 | 67.6 |
| 298.15 | 62.9 | 22 | 69.5 |
| 350 | 60.5 | 31 | 71.3 |

Примечание. Физические состояния реагентов: при всех указанных температурах – кристаллическое состояние, кроме того, при 298.15 и 350 K – высокоэластическое, при 0–200 K – стеклообразное; при 350 K – кристаллическое кI, в остальных случаях – кII.

значениям $\Delta H^\circ_{\text{соп}}$ и $\Delta S^\circ_{\text{соп}}$. Анализ полученных результатов показывает, что равновесие процессов (1) и (2) практически полностью сдвинуто в сторону образования сополимеров во всей исследованной области температур: ($\Delta G^\circ_{\text{соп}} < 0$), и образующиеся сополимеры термодинамически стабильны в отношении деполимеризации в исходные сомономеры [20, 21].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Miller R.A., Brady J.M., Cutrigh D.E.* // J. Biomed. Mater. Res. 1977. V. 11. № 5. P. 711.
2. *Langer R., Peppas N.* // Macromol. Chem. Phys. 1983. V. 23(1). P. 61.
3. *Барская И.Г., Людвиг Е.Б., Тарасов С.Г., Годовский Ю.К.* // Высокомолекуляр. соединения 1983. Т. 25А. № 6. С. 1289.
4. *Хомяков А.К., Власова Т.В., Людвиг Е.Б.* // Там же. 1986. А. Т. 38А. № 10. С. 2217.
5. *Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В.* // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький: Изд. Горьковск. гос. ун-та, 1980. С. 109.
6. *Chujo K., Kodfyshi H., Suzuki J., Tokunaba S.* // Macromolec. Chem. 1967. V. 100. P. 267.
7. *Лебедев Б.В., Литягов В.Я.* // Термодинамика органических соединений. Горький: Изд. Горьковск. гос. ун-та, 1976. Вып. 5. С. 87.
8. *Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
9. *Alford S., Dole M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
10. *Fox T.G.* // Bull. Amer. Phys. Soc. 1956. V. 1. P. 123.
11. *Gordon J.M., Rouse G.B., Gibbs J.H., Risen M.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4971.
12. *Adam G., Gibbs J.U.* // Ibid. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
13. *Лебедев Б.В.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979.
14. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. Т. 2. М.: Изд-во МГУ, 1966.
15. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1972. Т. 2.
16. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ. 1965–1972. Вып. 1. Ч. 1.
17. *Lebedev B.V., Kulagina T.G., Smirnova N.N.* // J. Chem. Thermodynamics. 1988. V. 20. P. 1383.
18. *Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г., Людвиг Е.Б., Овчинникова Т.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24А. № 7. С. 1490.
19. *Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. и др.* // Там же. 1982. Т. 24А. № 7. С. 1496.
20. *Савада Х.* Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979. 312 с.
21. *Лебедев Б.В.* Термодинамика полимеров. Горький: Изд. Горьковск. ун-та. 1989. 112 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1577–1582*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 541.572.128*

# ОСОБЕННОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА СТЕРИЧЕСКИ ЭКРАНИРОВАННЫХ ПРОТОНОВ ОКТАФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРААЗАПОРФИРИНОВ В СИСТЕМЕ N-ОСНОВАНИЕ–БЕНЗОЛ

**© 2002 г. О. А. Петров**

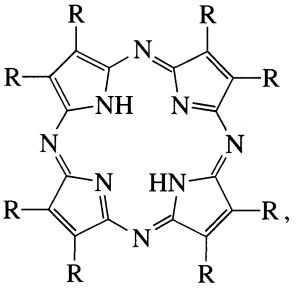
*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 01.10.2001 г.

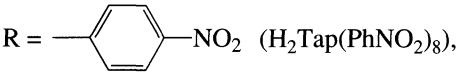
Изучено кислотно-основное взаимодействие окта(*п*-нитрофенил)тетраазапорфирина и окта(*п*-бромфенил)тетраазапорфирина с трибутиламином и *трет*-бутиламином в бензоле. Рассмотрено влияние электронных и стерических факторов на кинетику и механизм межмолекулярного переноса протонов NH-групп октафенилзамещенных тетраазапорфиринов. Обсуждены вопросы строения и устойчивости образующихся комплексов с переносом протонов.

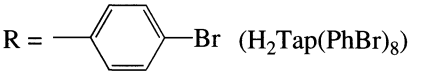
Ранее [1] было установлено, что реакции межмолекулярного переноса протонов NH-групп тетрагалогентетраазапорфиринов в системе азотсодержащее основание–бензол характеризуются достаточно низкими значениями констант скорости ($k_{v,\,298} = 10^{-2}$–$10^{-4}$ с$^{-1}$ л$^n$ моль$^{-n}$), что не свойственно большинству жидкофазных кислотно-основных взаимодействий [2]. Причиной медленного переноса протонов является макроциклический эффект [3], в том числе не только его электронная, но и стерическая составляющая, связанная с сильным атомно-электронным экранированием кислотных NH-центров. Кроме того обнаружено, что с увеличением p$K_a$ оснований скорость переноса протонов NH-групп тетрагалогентетраазапорфиринов возрастает, а $E_a$ процесса существенно уменьшается [1, 4]. При этом из корреляционной зависимости $\lg k_{v,\,298} = f(\mathrm{p}K_a)$ полностью выпадают лишь те акцепторы протона, у которых неподеленная электронная пара атома азота оказывается пространственно экранированной объемистыми алкильными группами и/или сопряженной системой π-электронов. Молекулы октафенилзамещенных тетраазапорфиринов, в отличие от тетрагалогентетраазапорфиринов имеют более сложное электронное и геометрическое строение, и поэтому всестороннее исследование их протонодонорных свойств представляет несомненный интерес.

В связи с этим в настоящей работе впервые изучено кислотно-основное взаимодействие (КОВ) окта(*п*-нитрофенил)тетраазапорфина ($H_2Tap(PhNO_2)_8$) и окта(*п*-бромфенил)тетраазапорфина ($H_2Tap(PhBr)_8$) с трибутиламином и *трет*-бутиламином ($Bu^tNH_2$) в бензоле, а также рассмотрено влияние структуры октафенилзамещенных тетраазапорфиринов:



где





и природы азотсодержащего основания на кинетические параметры КОВ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта(*п*-нитрофенил)тетраазапорфирин и окта(*п*-бромфенил)тетраазапорфирин синтезировали по методике [5, 6]; бензол и азотсодержащие основания подвергали двукратной очистке [7]. Кинетические измерения проводили на спектрофотометре "Specord-M40", в термостатируемую кювету которого помещали свежеприготовленный раствор $H_2Tap(PhNO_2)_8$ с постоянной концентрацией и $Bu^tNH_2$ с различной концентрацией в бензоле. Скорость переноса протона определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны $\lambda_{II} = 602$ нм, так как максимум второй полосы поглощения $H_2Tap(PhNO_2)_8$ совпадает с минимумом в электронном спектре поглощения прореагировавшей смеси. Различие в максимумах полос поглощения $H_2Tap(PhNO_2)_8$ и соединения, образующегося при взаимодействии с *трет*-бутилами-

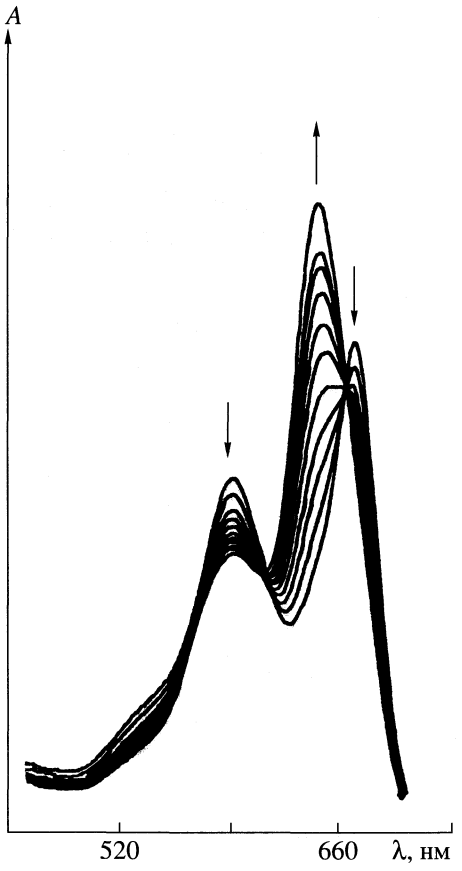



**Рис. 1.** Изменение электронного спектра поглощения $H_2Tap(PhNO_2)_8$ в присутствии *трет*-бутиламина во времени при 313 K.

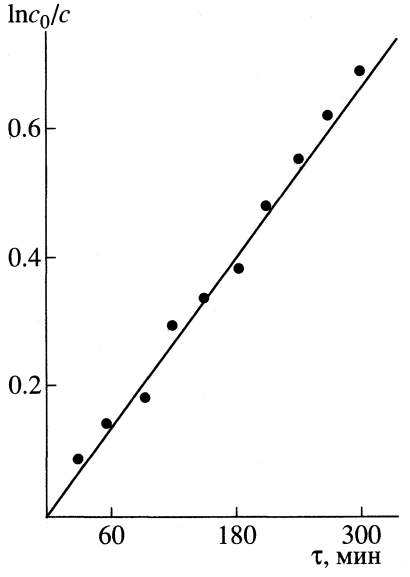



**Рис. 2.** Зависимость $\ln(c_0/c)$ от времени реакции $H_2Tap(PhNO_2)_8$ с *трет*-бутиламином в бензоле при 313 K и $[Bu^tNH_2]_0 = 5.95$ моль/л.

ном позволяет определить текущую и конечную концентрации $H_2Tap(PhNO_2)_8$ по формуле

$$c = c_0(A_\tau - A_\infty)/(A_0 - A_\infty), \quad (1)$$

где $A_0$, $A_\tau$ и $A_\infty$ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени $\tau$ и после завершения реакции ($\tau_\infty$); $c$ и $c_0$ – текущая и начальная концентрации $H_2Tap(PhNO_2)_8$. Все кинетические измерения проведены в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому эффективная константа скорости реакции рассчитана по формуле

$$k_{эф} = (1/\tau)\ln(c_0/c), \quad (2)$$

где

$$k_{эф} = k_v[Bu^tNH_2]^n, \quad (3)$$

$k_v$ – истинная константа скорости реакции переноса протона; $n$ – порядок реакции по *трет*-бутиламину.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительными опытами установлено, что кинетически контролируемое взаимодействие окта(*п*-нитрофенил)тетраазапорфирина с *трет*-бутиламином происходит в интервале концентраций $[Bu^tNH_2] = 2.40–5.95$ моль/л в бензоле и сопровождается изменением характера исходного электронного спектра поглощения (ЭСП) $H_2Tap(PhNO_2)_8$ ($\lambda_I = 670$, $\lambda_{II} = 602$ нм). С течением времени наблюдается одновременный рост полосы поглощения с $\lambda = 650$ нм и уменьшение интенсивности полос поглощения $\lambda_I$ и $\lambda_{II}$ (рис. 1). Наличие изобестических точек в видимой области спектра указывает на присутствие в растворе только двух поглощающих центров – молекулярной и кислотно-основной форм $H_2Tap(PhNO_2)_8$, имеющих одинаковое общее число π-электронов в сопряженной системе макроцикла.

Образование $H_2Tap(PhNO_2)_8$ с $Bu^tNH_2$ (продуктов КОВ), судя по спектральным данным (рис. 1), сопровождается повышением симметрии тетрапиррольной молекулы от $D_{2h}$ до $D_{4h}$, в результате изменения энергии π-молекулярных орбиталей [8]. Это означает, что *окта*(*п*-нитрофенил)тетраазапорфирин в реакции с *трет*-бутиламином ведет себя как двухосновная NH-кислота, а $D_{4h}$-симметрия образующегося соединения указывает на перенос из плоскости ароматического макроцикла двух протонов NH-групп $H_2Tap(PhNO_2)_8$ к молекулам $Bu^tNH_2$. Отмечено, что в КОВ с *н*-бутиламином, морфолином, бензиламином и пиперидином также участвуют оба NH-протона $H_2Tap(PhNO_2)_8$ [9]. Аналогичный факт имеет место при взаимодействии $H_2Tap(PhBr)_8$ с *н*-бутиламином в бензоле [10].

Кинетические исследования показали, что реакция кислотно-основного взаимодействия

$H_2Tap(PhNO_2)_8$ с $Bu^tNH_2$ описывается уравнением первого порядка по NH-кислоте (линейный характер зависимости $\ln(c_0/c) = f(\tau)$) (рис. 2). Порядок реакции по *трет*-бутиламину, найденный графически как тангенс угла наклона в координатах $\lg k_{эф} = f(\lg c_{0,\,Bu^tNH_2})$, равен 1.05 (рис. 3). Из этих данных следует, что уравнение скорости реакции имеет вид

$$-d[H_2Tap(PhNO_2)_8]/d\tau = \\ = k_v[H_2Tap(PhNO_2)_8][Bu^tNH_2], \quad (4)$$

а перенос протонов от кислоты к основанию осуществляется двухстадийно, в соответствии со следующей схемой:

$$H_2Tap(PhNO_2)_8 + \\ + Bu^tNH_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H_2Tap(PhNO_2)_8 \cdot Bu^tNH_2, \quad (5)$$

$$H_2Tap(PhNO_2)_8 \cdot Bu^tNH_2 + \\ + Bu^tNH_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} H_2Tap(PhNO_2)_8 \cdot 2Bu^tNH_2. \quad (6)$$

Поскольку КОВ, происходящее согласно (5), сопровождается первоначальным изменением симметрии макроциклического протолита от $D_{2h}$ до $C_{2v}$, то электронный спектр поглощения $H_2Tap(PhNO_2)_8 \cdot Bu^tNH_2$, в отличие от $H_2Tap(PhNO_2)_8 \cdot 2Bu^tNH_2$ должен иметь вид, характерный для спектра $H_2Tap(PhNO_2)_8$, по числу полос, но расщепление $Q$-полосы должно уменьшаться за счет гипсохромного смещения ее длинноволновой компоненты $Q_x$ [8]. Однако подобные спектральные изменения в ходе реакции не наблюдаются. Это дает основание полагать, что $k_1 \ll k_2$. Аналогичный постадийный процесс переноса протонов, по-видимому, реализуется и при взаимодействии $H_2Tap(PhNO_2)_8$ и $H_2Tap(PhBr)_8$ с *н*-бутиламином в бензоле [9, 10].

Реакция переноса протонов от октафенилзамещенных тетраазапорфиринов к азотсодержащим основаниям характеризуется чрезвычайно низкими значениями констант скорости и необычно высокими значениями энергии активации (табл. 1, 2), что связано прежде всего с особенностями их геометрического строения. Так, в основе октафенилзамещенных тетраазапорфиринов лежит 16-ти членный макроцикл ($C_8N_8$), включающий стабилизированную сопряжением систему $14\pi$- и $4n_\pi$-электронов. Сравнительно высокая жесткость плоской конформации ароматического макроцикла [11] и наличие восьми *п*-нитрофенильных (*п*-бромфенильных) заместителей в его пиррольных кольцах обуславливают стерическое экранирование атомами и $\pi$-электронами протонов NH-групп $H_2Tap(PhNO_2)_8$ и $H_2Tap(PhBr)_8$. Это

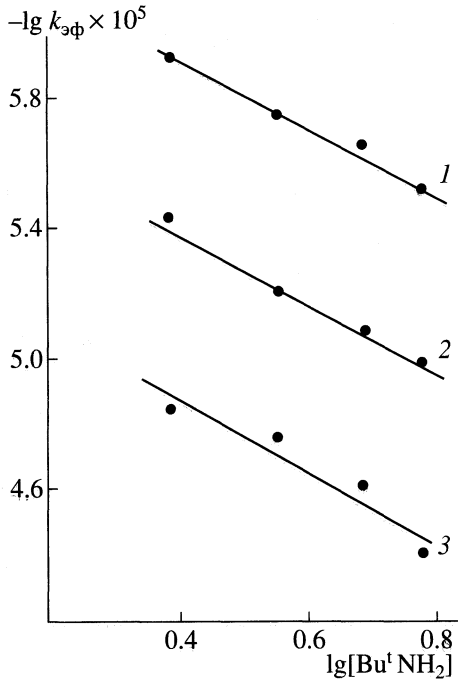



**Рис. 3.** Зависимости $\lg k_{эф}$ от $\lg[Bu^tNH_2]$ для реакции $H_2Tap(PhNO_2)_8$ с *трет*-бутиламином в бензоле при 293 (*1*), 303 (*2*), 313 K (*3*).

препятствует оптимальной пространственной ориентации молекул-партнеров в ходе КОВ и затрудняет наиболее благоприятный стерический контакт их протолитических центров.

Несмотря на структурную близость октафенилзамещенных тетраазапорфиринов, $H_2Tap(PhBr)_8$ в реакции с аминами менее активен, чем $H_2Tap(PhNO_2)_8$. Так, в отличие от $H_2Tap(PhNO_2)_8$ он не вступает во взаимодействие с *трет*-бутиламином. Об этом свидетельствует характер исходного электронного спектра поглощения $H_2Tap(PhBr)_8$ ($\lambda_I = 670$, $\lambda_{II} = 602$ нм), который остается без изменений в среде 100%-го $Bu^tNH_2$ в течение ~7 ч (313 K). Взаимодействие $H_2Tap(PhBr)_8$ с морфолином и бензиламином также не наблюдается [10]. В случае с *н*-бутиламином скорость переноса протонов NH-групп $H_2Tap(PhNO_2)_8$ и $H_2Tap(PhBr)_8$ различается в ~10 раз (табл. 2). Следовательно, замена восьми *п*-нитрофенильных заместителей в пиррольных кольцах макроцикла на *п*-бромфенильные заместители приводит к увеличению ковалентности и прочности внутрициклических NH-связей и уменьшению протолитической активности $H_2Tap(PhBr)_8$, по сравнению с $H_2Tap(PhNO_2)_8$.

Из табл. 1, 2 видно, что при переходе от *н*-бутиламина ($pK_a = 10.60$ [12]) к *трет*-бутиламину ($pK_a = 10.45$ [12]) скорость переноса протонов $H_2Tap(PhNO_2)_8$, судя по величинам $k_{v,\,298}$, умень-

**Таблица 1.** Кинетические параметры реакции кислотно-основного взаимодействия $H_2Tap(PhNO_2)_8$ с *трет*-бутиламином в бензоле, $[H_2Tap(PhNO_2)_8]_0 = 0.4 \times 10^{-5}$ моль/л

| $c_{0,\ Bu^tNH_2}$, моль/л | $T$, K | $k_{эф} \times 10^5$, $c^{-1}$ | $k_v \times 10^6$, л/(моль с) | $E_a$, кДж/моль | $-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K) |
|---|---|---|---|---|---|
| 2.40 | 293 | 0.12 ± 0.004 | 0.48 ± 0.017 | 94 ± 9 | 47 ± 27 |
| | 298 | 0.20 | 0.80 | | |
| | 303 | 0.38 ± 0.012 | 1.51 ± 0.053 | | |
| | 313 | 1.43 ± 0.06 | 5.70 ± 0.25 | | |
| 3.57 | 293 | 0.18 ± 0.005 | 0.47 ± 0.014 | 86 ± 6 | 69 ± 18 |
| | 298 | 0.35 | 0.92 | | |
| | 303 | 0.63 ± 0.022 | 1.65 ± 0.064 | | |
| | 313 | 1.74 ± 0.07 | 4.58 ± 0.21 | | |
| 4.76 | 293 | 0.23 ± 0.008 | 0.45 ± 0.017 | 91 ± 6 | 50 ± 18 |
| | 298 | 0.47 | 0.91 | | |
| | 303 | 0.86 ± 0.026 | 1.67 ± 0.058 | | |
| | 313 | 2.50 ± 0.10 | 4.86 ± 0.22 | | |
| 5.95 | 293 | 0.31 ± 0.01 | 0.47 ± 0.02 | 96 ± 7 | 32 ± 21 |
| | 298 | 0.55 | 0.84 | | |
| | 303 | 1.04 ± 0.03 | 1.60 ± 0.05 | | |
| | 313 | 3.87 ± 0.17 | 5.95 ± 0.28 | | |

Примечание. Параметры при 298 K рассчитаны по уравнению Аррениуса.

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакции кислотно-основного взаимодействия $H_2Tap(PhNO_2)_8$ [9] и $H_2Tap(PhBr)_8$ [10] с N-основаниями в бензоле (B), $[H_2Tap(PhNO_2)_8]_0 = 0.45 \times 10^{-5}$ моль/л, $[H_2Tap(PhBr)_8]_0 = 0.5 \times 10^{-5}$ моль/л

| N-основание | $c_{0,\ B}$, моль/л | $k_{эф,\ 298} \times 10^5$, $c^{-1}$ | $k_{v,\ 298} \times 10^6$, л/(моль с) | $E_a$, кДж/моль | $-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $H_2Tap(PhNO_2)_8$ | | |
| I | 2.50 | 0.56 | 1.90 | 85 | 68 |
| II | 9.10 | 0.045 | – | 94 | 60 |
| III | 5.50 | 0.18 | – | 85 | 78 |
| IV | 2.00 | 0.24 | – | 78 | 99 |
| | | | $H_2Tap(PhBr)_8$ | | |
| I | 5.07 | 0.11 | 0.16 | 92 | 58 |

Обозначения: I – *н*-бутиламин, II – морфолин, III – бензиламин, IV – пиперидин.

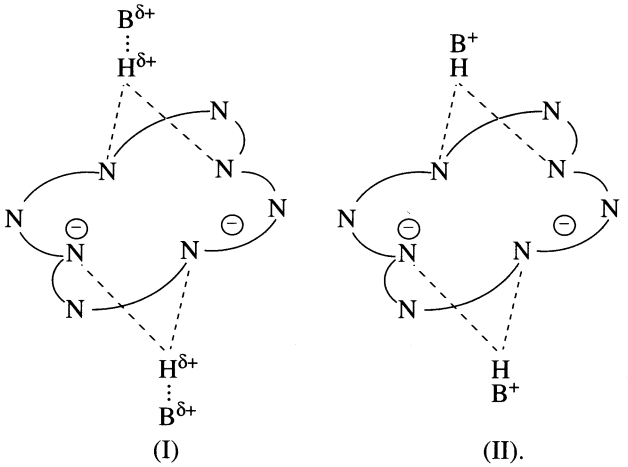
шается в ~2 раза, однако $E_a$ и $\Delta S^{\neq}$ процесса остаются практически постоянными. Показательно, что трибутиламин ($pK_a$ = 10.89 [12]) близкий по протоноакцепторной способности к *трет*-бутиламину не вступает в КОВ с октафенилзамещенными тетраазапорфиринами. Перенос протонов NH-групп $H_2Tap(PhNO_2)_8$ и $H_2Tap(PhBr)_8$ к диэтиламину ($pK_a$ = 10.93 [12]) и триэтиламину ($pK_a$ = = 10.87 [12]) также не наблюдается [9, 10]. Аналогичный факт имеет место при взаимодействии $H_2Tap(PhBr)_8$ [10] и $H_2Tap(PhNO_2)_8$ [9] с менее сильными протоноакцепторными молекулами пиридина ($pK_a$ = 5.23 [12]) и 2-метилпиридина ($pK_a$ = = 5.97 [12]). Из этого следует, что с увеличением стерического экранирования электронодонорного атома азота объемистыми алкильными группами или с уменьшением $pK_a$ азотсодержащих оснований скорость переноса протонов октафенилзамещенных тетраазапорфиринов может быть равна нулю.

Ранее [1, 4] сообщалось, что кислотно-основные комплексы (комплексы с переносом протонов) состава 1 : 2, образующиеся при взаимодействии тетрагалогентетраазапорфиринов с амина-

ми (B), подобно динатриевым солям порфиринов [13] имеют $D_{4h}$-симметрию и в соответствии с этим октаэдрическое строение. Следует ожидать, что аналогичное пространственное строение имеют и комплексы с переносом протонов октафенилзамещенных тетраазапорфиринов. В них протоны NH-групп, связанные с B, располагаются аксиально над и под плоскостью макроцикла на оси симметрии четвертого порядка, проходящей через центр симметрии тетрапиррольной молекулы. Степень переноса протонов в этих комплексах зависит прежде всего от силы и стерических возможностей кислоты и основания, а также от полярности и сольватирующей способности среды.

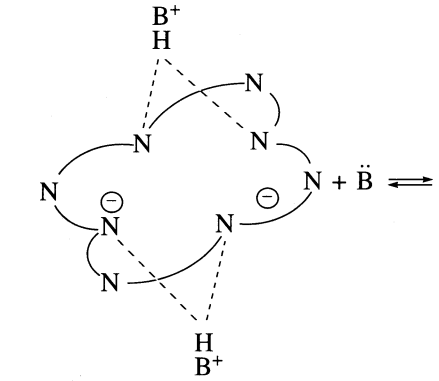
Вполне вероятно, что в инертном малополярном бензоле КОВ с участием $H_2Tap(PhBr)_8$ приводит к образованию H-комплексов (H-ассоциатов I), в которых протоны NH-групп образуют водородные связи с двумя внутрициклическими атомами азота соседних пиррольных колец [8] и с атомом азота молекул B. С увеличением кислотности тетраазапорфиринов при переходе от $H_2Tap(PhBr)_8$ к $H_2Tap(PhNO_2)_8$, а также с увеличением $pK_a$ оснований следует ожидать смещения протолитического равновесия в сторону образования ионных комплексов с водородными связями (II). Образование подобных комплексов рассматривается как начальная стадия ионизации или как промежуточная стадия при полном переносе протона [14].

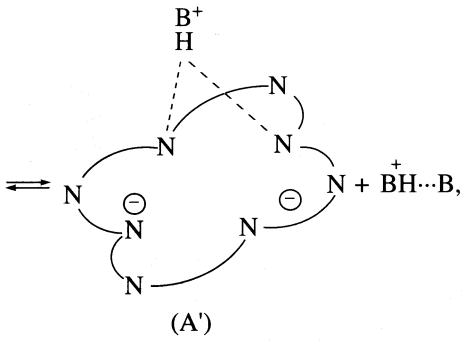
Данные [8, 15] позволяют полагать, что в структурах I и II под влиянием двух молекул B плоский макроцикл деформируется. В результате этого октаэдрическая конфигурация комплексов искажается и в их структуре, в зависимости от природы B возникают более или менее сильные стерические напряжения



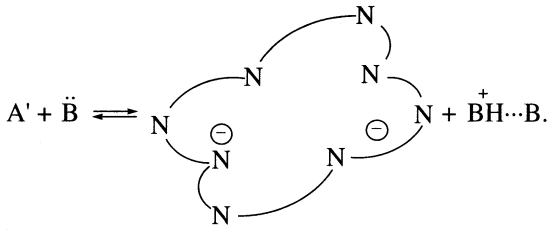
(I) (II).

Представляется вполне вероятным, что трудно-преодолимые пространственные напряжения снимаются в результате протекания конкурентной реакции за протон [14], которая облегчается при переходе от I к II:





(A')



(A")

Образующийся при этом макроциклический дианион A" из-за отсутствия эффективной компенсации избыточного отрицательного заряда [13] дестабилизируется и его π-электронная хромофорная система разрушается. Так, в ЭСП продукта кислотно-основного взаимодействия $H_2Tap(PhNO_2)_8$ с $Bu^tNH_2$ с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности полосы поглощения при $\lambda = 650$ нм. Одновременно наблюдается рост низкоинтенсивной полосы поглощения в области 580–600 нм (рис. 4). Через ~260 ч в ЭСП раствора полоса поглощения с $\lambda = 580$–600 нм исчезает, а процесс сопровождается изменением цвета раствора от ярко-зеленого до темно-фиолетового с последующим обесцвечиванием. Следует отметить, что подобной кинетической устойчивостью обладают комплексы $H_2Tap(PhNO_2)_8$ с *н*-бутиламином (бензиламином) [9]. Напротив, продукты кислотно-основного взаимодействия $H_2Tap(PhNO_2)_8$ с циклическими аминами (морфолином, пиперади-

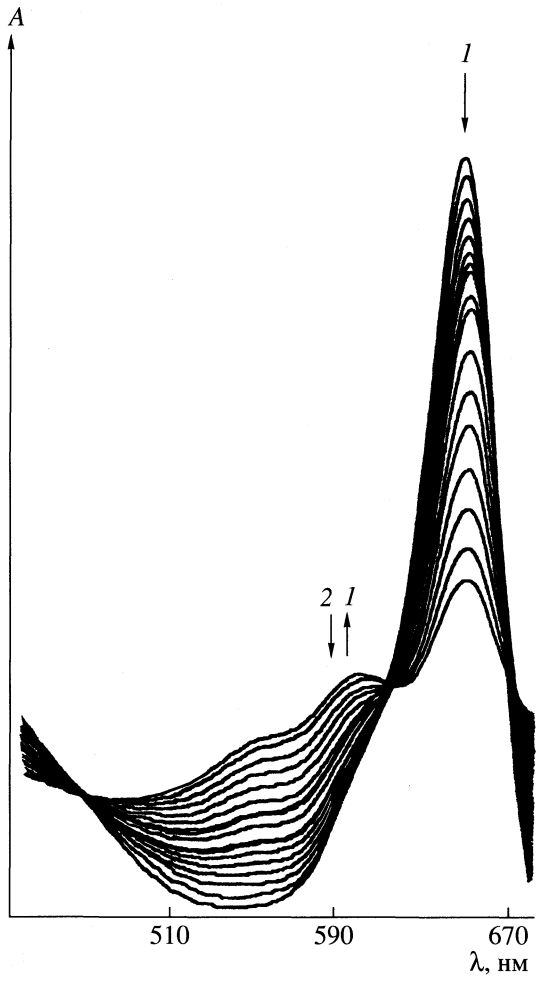



**Рис. 4.** Изменение электронного спектра поглощения продукта кислотно-основного взаимодействия $H_2Tap(PhNO_2)_8$ с *трет*-бутиламином от времени при 313 K.

ном) достаточно стабильны и не разрушаются с течением времени [9].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (код проекта № E00-5.0-129).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров О.А., Чижова Н.В.* // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 5. С. 393.
2. *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. М.: Изд-во МГУ, 1999. Т. 1. 557 с.
3. *Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д.* Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова думка, 1985. 256 с.
4. *Петров О.А., Березин Б.Д.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 830.
5. *Чижова Н.В., Березин Б.Д.* // Журн. орган. химии. 1994. Т. 30. № 11. С. 1678.
6. *Чижова Н.В., Хелевина О.Г., Березин Б.Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. № 1. С. 20.
7. *Титце Л., Айхер Г.* Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.
8. *Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D.* // Phthalocyanines: Properties and Applications / Ed. by C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. V. 4. N. Y.: VCH Publ. Inc., 1996. P. 19.
9. *Петров О.А., Чижова Н.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 450.
10. *Петров О.А.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 838.
11. *Березин Б.Д.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 6. С. 1260.
12. Физические методы в химии гетероциклических соединений / Под ред. Катрицкого А.Р. М., Л.: Химия, 1966. 660 с.
13. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 520 с.
14. *Zundel G.* // Hydrogen bonds with large proton polarizability and proton transfer processes in electrochemistry and biology / Ed. by I. Prigogin, S.A. Rice. V. 3. N. Y.; L. etc.: Wiley and Sons. Inc., 2000. 217 p.
15. *Хэммонд Дж.* // Пространственные эффекты в органической химии / Под ред. М. Ньюмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 431.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1583–1590*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 542.943*

# ОКИСЛЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВАТОРОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХ HF

**© 2002 г. В. И. Костиков*, Ю. С. Нечаев**, Г. Я. Кульга***

**Федеральные государственные унитарные предприятия "НИИграфит", Москва*

***"ЦНИИчермет" им. И.П. Бардина, Москва*

Поступила в редакцию 30.11.2001 г.

Представлены экспериментальные результаты изучения закономерностей и микромеханизма окислениия титана, циркония и сплавов циркония с ниобием (Zr + 1.0% Nb; Zr + 2.5% Nb) в присутствии выделяющих газообразный фтористый водород (HF) веществ-активаторов ($KHF_2$ или $AlF_3 \cdot yH_2O$, $y \le 1$), в сопоставлении с полученными ранее результатами аналогичных исследований азотирования, борирования и карбидизации ряда тугоплавких металлов (Ti, Zr, Nb, Mo, W, Ta). Показано,что выделяемый активатором фтористый водород вызывает ускорение (на несколько порядков) диффузионной кинетики низкотемпературного окисления Ti и Zr, во-первых, вследствие образования и нелимитирующего роста внешнего оксидного слоя с высоким содержанием открытой пористости (рутил, бадделеит), во-вторых, вследствие измельчения микростуктуры относительно тонкого внутреннего оксидного слоя с закрытой пористостью (анатаз, руффит – метастабильные модификации), толщина которого практически не изменяется при реальных выдержках. Отмечено, что лимитирующей стадией процесса является ускоренная диффузия кислорода преимущественно по межзеренным границам тонкого внутреннего оксидного слоя постоянной толщины; высокая пористость во внешнем оксидном слое и измельчение микроструктуры внутреннего оксидного слоя обусловлены протеканием внутренних топохимических реакций в дефектных областях кристаллической решетки. Сопоставлены закономерности и микромеханизмы окисления тугоплавких металлов и сплавов как в присутствии, так и в отсутствии выделяющих HF активаторов, в широком интервале температур; изучено влияние предварительного наклепа или окисления материала на формирование защитных диффузионных покрытий. Показаны технологические возможности резкого сокращения температурно-временных параметров химико-термической обработки тугоплавких металлов и сплавов, предельного измельчения микростуктуры защитных диффузионных покрытий (оксидных, нитридных и др.), а также нового (химико-термического) способа получения ультрадисперсных порошков оксидов и нитридов тугоплавких металлов.

Используемые в различных отраслях современной техники (авиационной, космической, реакторной, химической и др.) материалы на основе тугоплавких металлов и сплавов (Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W, и др.), обладая необходимыми механическими свойствами при повышенных температурах, интенсивно окисляются уже при 850–1050 K [1], что близко к температурам пайки конструкций из таких материалов [2]. Для повышения жаростойкости, износостойкости и коррозионной стойкости изделий и паянных конструкций из таких материалов, работающих в агрессивных газовых и жидких средах при повышенных температурах, широко применяют диффузионные защитные покрытия [1, 2]. Очевидно, температуры нанесения защитных покрытий должны быть ниже температур, при которых происходят существенные изменения физико-механических (заданных) свойств конструкционных материалов. Эти требования предъявляются также и к паянным конструкциям, для которых темпертуры нанесения защитных покрытий должны быть ниже температур пайки [1, 2].

В качестве защитных покрытий технических изделий из конструкционных материалов используют бориды, карбиды, нитриды, оксиды, силициды, алюминиды и другие соединения переходных тугоплавких металлов [1, 2]. Во многих случаях процесс химико-термической обработки, т.е. нанесение защитных покрытий на металлические изделия проводят посредством диффузионного насыщения поверхностных слоев изделий соответствующими элементами из паро-газовой или твердой фазы в присутствии в рабочем объеме печи веществ-активаторов, содержащих водород, кислород и (или) галоген [1]. Количество применяемых веществ-активаторов различной рецептуры достигает нескольких тысяч [1]. Согласно общепринятой концепции [1], вещества-активаторы вводят в рабочий объем печи в относительно больших количествах (до нескольких десятков процентов от массы насыщающей смеси), главным образом, для ускорения транспортировки насыщающих элементов через газовую фазу к поверхности образующегося защитного покрытия, т.е. предполагается, что лимитируют газо-транс-

**Таблица 1.** Окисление титана и циркония при $p_{O_2}$ = = 120 кПа

| $T$, K | $k^* \times 10^5$, кг/(м$^2$ с) | $k_0^*$, кг/(м$^2$ с) | $Q^*$, кДж/моль | $D_0^*$, см$^2$/с |
|---|---|---|---|---|
| M = Ti, A = $KHF_2$ | | | | |
| 720 | 0.4 | $7.8 \times 10^3$ | $128 \pm 6$ | 1.7 |
| 770 | 1.6 | | | |
| 820 | 5.4 | | | |
| M = Ti, A = $AlF_3$ | | | | |
| 870 | 0.18 | $3.0 \times 10^2$ | $137 \pm 6$ | 0.07 |
| 920 | 0.53 | | | |
| 970 | 1.1 | | | |
| M = Zr, A = $KHF_2$ | | | | |
| 670 | 0.69 | 5.7 | $76 \pm 7$ | $3.8 \times 10^{-4}$ |
| 720 | 2.0 | | | |
| 770 | 4.3 | | | |
| M = Zr, A = $AlF_3$ | | | | |
| 820 | 0.29 | $6.6 \times 10^{-2}$ | $69 \pm 7$ | $4.4 \times 10^{-6}$ |
| 870 | 0.52 | | | |
| 920 | 0.84 | | | |
| 970 | 1.3 | | | |

Обозначения: A – активатор, M – металл, $D_0^*$ – предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии.

портные реакции. Вместе с тем имеются основания полагать [1, 3–6], что во многих случаях процесс химико-термической обработки может лимитироваться диффузией насыщающих элементов через образующиеся покрытия. Однако, микромеханизмы и закономерности воздействия веществ-активаторов на диффузионный массоперенос насыщающих элементов через защитные диффузионные покрытия мало изучены [1, 3–6].

Вместе с тем для многих конструкционных материалов, применяемых в современной технике, необходимо предельно резкое снижение температурно-временных параметров процессов нанесения защитных покрытий, которое согласно результатам [3–6] может достигаться при использовании в относительно небольших количествах только веществ-активаторов, выделяющих при химико-термической обработке газообразный фтористый водород (HF).

В настоящей работе представлены результаты детального изучения закономерностей и микромеханизма воздействия таких веществ-активаторов на окисление ряда технологически значимых тугоплавких металлов и сплавов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали стандартные режимы и оборудование для химико-термической обработки тугоплавких металлов [1], а также аналогичные или близкие режимы, отличающиеся тем, что в окружающую металлические образцы рабочую среду вводили относительно небольшие добавки веществ-активаторов, например, влажный трифторид алюминия ($AlF_3 \cdot yH_2O$, $y \leq 1$) или кислый бифторид калия ($KHF_2$), подверженных пирогидролизу или термическому разложению в рабочей камере с выделением газообразного фтористого водорода (HF), что позволяло проводить обработку (окисление) при более низких температурах [3–6].

Для определения состава образующихся оксидных покрытий использовали рентгенографический фазовый анализ; толщину покрытий определяли методом оптической микроскопии, а также с помощью гравиметрического метода; микроструктуру изучали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Кинетика окисления титана и циркония*

Исследования кинетики окисления титана и циркония при 670–970 K и выдержках ($t$) от 1 до 5 ч проводили гравиметрическим методом в атмосфере кислорода под давлением $p_{O_2} = 120 \pm 15$ кПа, в присутствии влажного трифторида алюминия (2 г) или кислого дифторида калия (6 г).

При этом определение наибольшей возможной толщины оксидного слоя, отвечающей приросту массы образца при окислении ($\Delta m$), проводили по формуле:

$$Z^* = (\Delta m/s)[1 + (\gamma_1 M_1/\gamma_2 M_2)]/d, \qquad (1)$$

где $s$ – площадь поверхности образца; $M_1$, $M_2$ – мольные массы металла (Ti, Zr) и металлоида (O) соответственно; $\gamma_1$, $\gamma_2$ – стехиометрические коэффициенты в формуле химсоединения (оксида); $d$ – плотность оксида. Полученные таким образом значения $Z^*$ совпадали (в пределах погрешности определения) с значениями $Z$, полученными методом оптической микроскопии. Фазовый состав покрытий соответствовал $TiO_2$ и $ZrO_2$, толщина слоев составляла несколько сотен микрон.

Кинетика роста оксидных слоев отвечала линейной зависимости удельного прироста массы образцов ($\Delta m/s$), пропорционального толщине оксидного покрытия ($Z^*$), от времени выдержки ($t$); при этом константа скорости процесса ($k^*$) экспоненциально зависела от температуры окисления:

$$\Delta m/s = k^* t, \qquad (2)$$

$$k^* = k_0^* \exp(-Q^*/RT), \qquad (3)$$

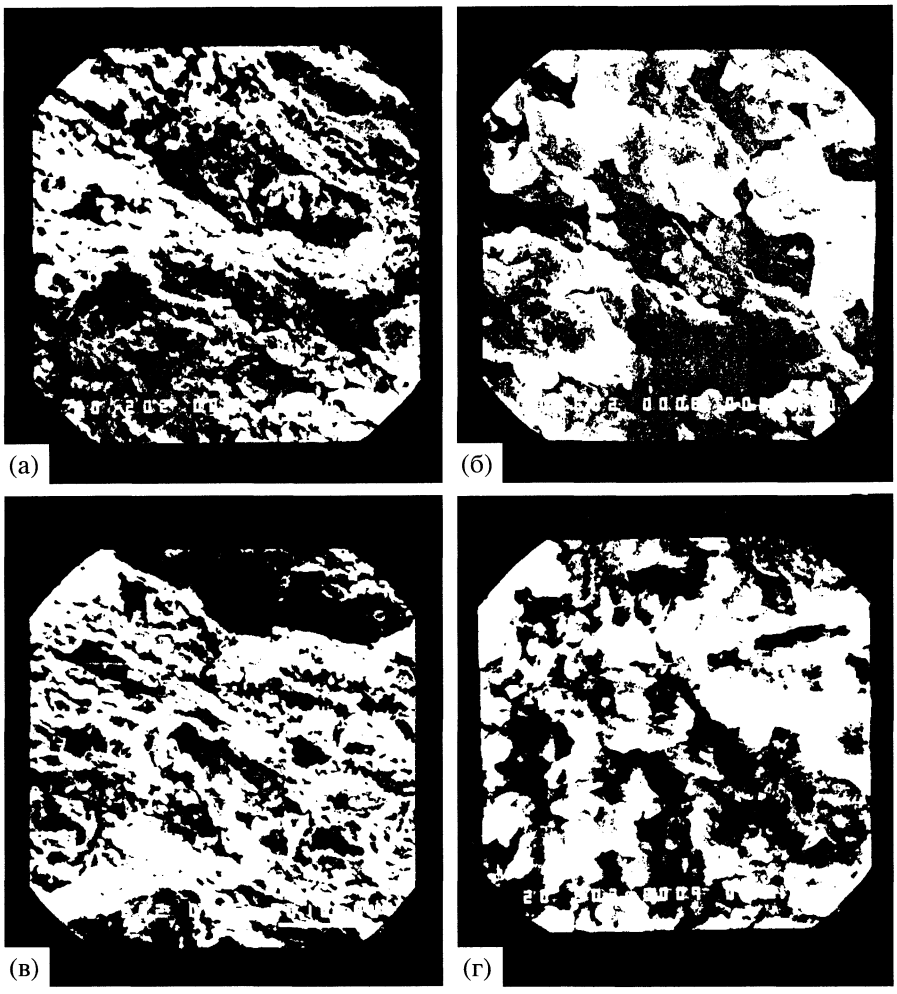



**Рис. 1.** Типичные микроструктуры оксидных покрытий на титане (а, б) и цирконии (в, г).

где $Q^*$ – энергия активации процесса, $k_0^*$ – предэкспоненциальный фактор константы скорости.

Полученные таким образом характеристики процесса роста окисных слоев (покрытий) представлены в табл. 1; фазовый состав слоев отвечал модификациям структур $TiO_2$ и $ZrO_2$; микроструктуры оксидных слоев показаны на рис. 1; толщина оксидных слоев достигала нескольких сотен мкм. Рентгенографическим и металлографическим методами установлено, что внешние толстые слои образующихся покрытий представляют собой диоксиды базовых металлов (в модификациях рутила и анатаза на титане, руффита и бадделеита на цирконии).

При температурах, превышающих 820–870 K, металлические образцы полностью окисляются (по всей толщине) и разрушаются ("рассыпаются") с образованием нанокристаллического (10–100 нм) оксидного порошка.

Исследования методами оптической и электронной микроскопии показали наличие в рассматриваемых оксидных покрытиях (слоях) большого количества пор, размером от 1–2 мкм до 10–15 мкм, имеющих различную конфигурацию, равномерно распределенных по толщине покрытия. Общая пористость покрытий достигала 30–40 об. %, при этом доля открытой пористости составляла 0.7–0.9 от общей. Исследования оксидных покрытий ($ZrO_2$) методом ртутной порометрии показали наличие пор, преимущественно диаметром 0.05–0.5 мкм, а также пор размером ~10 мкм.

Потеря массы оксидного покрытия ($ZrO_2$), предварительно отделенного от циркония, при прокаливании в вакууме (3 ч при 1770 K) составляет от 0.1 до 0.2%. Полученная величина потери массы покрытия (мас. %) согласуется с содержанием фтора в циркониевой окалине (0.1– 0.3 мас. %), полученным методом химического анализа, а также близка к концентрации (мас. %) областей сегрегаций вблизи границ зерен и субзерен. Отсюда следует, что пористость рассматриваемых оксидных слоев связана с протеканием в них внутренних химичес-

**Таблица 2.** Характеристики окисления титана и циркония без активаторов

| $T$, K | $Q^*$, кДж/моль | $k_0^*$ | $D_0^*$, см$^2$/с | Ссылки |
|---|---|---|---|---|
| | | Ti | | |
| 670–870 | 123 | 0.002 | $1.3 \times 10^{-4}$ | [9] |
| 820–1120 | 188 | 16 | 1.1 | [10] |
| 920–1070 | 188 | 0.6 | 0.04 | [11] |
| 920–1100 | (167) | (4000) | (0.9) | [9] |
| 920–1090 | (167) | | | [12] |
| 920–1280 | 198 | | | [12] |
| 1090–1220 | (199) | | | [12] |
| | | Zr | | |
| 470–700 | 76 | $2.9 \times 10^{-5}$ | $6.4 \times 10^{-7}$ | [9] |
| 670–1070 | 151 | 11 | 0.24 | [13] |
| 770–920 | 125 | 135 | 3.0 | [14] |
| 850–1220 | 197 | 12 | 0.26 | [10] |
| 870–1190 | 134 | 0.24 | 0.005 | [9] |
| 470–670 | 89 | | | [15] |

Примечание. Данные, приведенные в скобках, соответствуют линейной закономерности, в других случаях – параболической. Размерность $k_0^*$ – кг/(м$^2$ с) или кг$^2$/(м$^4$ с).

ких реакций (с участием фтора и водорода) в областях межзеренных границ.

Полученные значения энергий активации ($Q^*$) процессов окисления титана и циркония при низких приведенных температурах с использованием активаторов (табл. 1) соответствуют известным значениям энергий активации диффузии кислорода по границам зерен в оксидах ($TiO_2$, $ZrO_2$) [7]. Эти значения $Q^*$ (табл. 1) примерно вдвое ниже известных значений энергий активации объемной диффузии кислорода в $TiO_2$, $ZrO_2$, [7], с которыми протекают процессы окисления титана и циркония при высоких приведенных температурах без активаторов (табл. 2).

На основе отмеченных выше экспериментальных фактов, а именно: 1) доля закрытой пористости в рассматриваемых оксидных покрытиях составляет 0.3–0.1 от общей пористости, концентрация которой достигает 30–40 об. %; 2) энергия активации процесса окисления близка к энергии активации диффузии кислорода по границам зерен оксидов; 3) толщина покрытия растет пропорционально времени выдержки, можно обосновать следующую модель лимитирующей стадии. Очевидно, лимитирует диффузия кислорода, преимущественно по границам зерен (модель Харта–Мортлока [8]) в относительно тонком окисном слое с закрытой пористостью, толщина которого ($\Delta Z$) пренебрежимо мало изменяется с увеличением времени выдержки, за исключением небольшого начального промежутка времени ($t_0$). При этом общая толщина покрытия ($Z \gg \Delta Z$) растет пропорционально времени выдержки ($t \gg t_0$) в основном за счет увеличения толщины оксидного слоя с открытой пористостью ($Z - \Delta Z$). Отсюда, предэкспоненциальный множитель константы скорости процесса (3) можно представить (в стационарном приближении) как:

$$k_0^* = (c_{max} - c_{min}) D_0^* d / \{c \Delta Z [1 + (\gamma_1 M_1 / \gamma_2 M_2)]\}, \quad (4)$$

где $c_{max}$, $c_{min}$, $c$ – наибольшая, наименьшая и средняя концентрации (мас. %) металлоида (O) в $TiO_2$ или $ZrO_2$ при температуре окисленияния $T$; $D_0^*$ – предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии кислорода в оксиде.

Выражение (4) соответствует ситуации, когда прирост массы образца обусловлен, главным образом, утолщением оксидного слоя покрытия, т.е. когда можно пренебречь образованием внутреннего переходного слоя твердого раствора кислорода в металле. Из температурной зависимости $D^*$, используя уравнение Аррениуса, определили энергию активации ($Q^*$) и предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии ($D_0^*$) кислорода в оксидных слоях:

$$D^* = D_0^* \exp(-Q^*/RT), \quad (5)$$

где $R$ – универсальная газовая постоянная.

Принимая $\Delta Z \sim 1$ мкм (1–10% от конечных значений толщины оксидного слоя при температурах и временах выдержки) получаем физически приемлемые значения $D_0^*$ (табл. 1), подтверждающие правомерность модели. Для оценки величины эффекта интенсификации окисления титана и циркония выделяемым активаторами HF проводили сопоставление с характеристиками их окисления в отсутствие активаторов (табл. 2). Представленные в табл. 2 значения $D_0^*$ для случая линейной кинетики (2) оценивали при помощи (4), а для случая параболической временной зависимости (т.е., $(\Delta m/s)^2 = k^* t$) – по выражению [3–6]:

$$k_0^* \approx 2(c_{max} - c_{min})\ D_0^* d^2 / \{c[1 + (\gamma_1 M_1 / \gamma_2 M_2)]^2\} \quad (6)$$

Как следует из представленных в табл. 2 данных (в частности, из [9, 12]) по окислению титана при высоких температурах в отсутствие активаторов, процесс роста оксидного покрытия с высоким содержанием открытой пористости может лимитироваться объемной диффузией кислорода через относительно тонкий внутренний оксидный слой с низким содержанием дефектов кристаллической решетки. При этом общая толщина покрытия растет пропорционально времени выдержки (линейная закономерность); кинетика процесса

описывается выражениями (2)–(5), в которых характеристики ($Q^*$, $D_0^*$) в данном случае отвечают объемной диффузии кислорода в соответствующем окисле. Такой характер окисления титана и циркония (с образованием двухслойной окалины) описан [16–18].

Из представленных в табл. 2 данных (в частности, из [9, 15]) следует также, что окисление титана и циркония при низких температурах в отсутствие активаторов может лимитироваться диффузией кислорода преимущественно по межзеренным границам оксидного покрытия (по всей его толщине). При этом кинетика процесса (параболическая закономерность) описывается выражениями:

$$Z^{*2} \approx 2D^*((c_{max} - c_{min})/c)t, \quad (7)$$

$$(\Delta m/s)^2 \approx k^* t, \quad (8)$$

а также выражениями (3), (5) и (6), в которых $Q^*$ отвечает энергии активации диффузии кислорода по границам зерен оксида. Следует подчеркнуть, что близкие значения $Q^*$ получены для низкотемпературного окисления титана и циркония в присутствии активаторов, где проявляется линейная закономерность (табл. 1).

Из табл. 1–3 следует, что активатор $KHF_2$ вызывает ускорение (на несколько порядков) диффузионной кинетики низкотемпературного окисления титана и циркония, во-первых, вследствие образования и не лимитирующего роста внешнего оксидного слоя с высоким содержанием открытой пористости, во-вторых, вследствие измельчения микростуктуры относительно тонкого внутреннего оксидного слоя с закрытой пористостью, толщина которого практически не изменяется при реальных выдержках. При этом лимитирующей стадией процесса является ускоренная диффузия кислорода преимущественно по межзеренным границам тонкого внутреннего оксидного слоя постоянной толщины (линейная закономерность). Высокая концентрация пористости во внешнем оксидном слое и измельчение микроструктуры внутреннего оксидного слоя, очевидно, обусловлены протеканием внутренних химических реакций в дефектных областях кристаллической решетки (с участием фтора и водорода).

Аналогичный характер процесса проявляется и при окислении сплавов на основе циркония, где, в частности, выявлены причины образования такой специфической двухслойной окалины.

### *Кинетика окисления циркониевых сплавов с ниобием*

Влияние легирования ниобием на кинетику окисления циркония изучали гравиметрическим методом на образцах иодидного циркония, сплава 1 (Zr + 1.0 мас. % Nb) и сплава 2 (Zr + 2.5 мас. % Nb) в

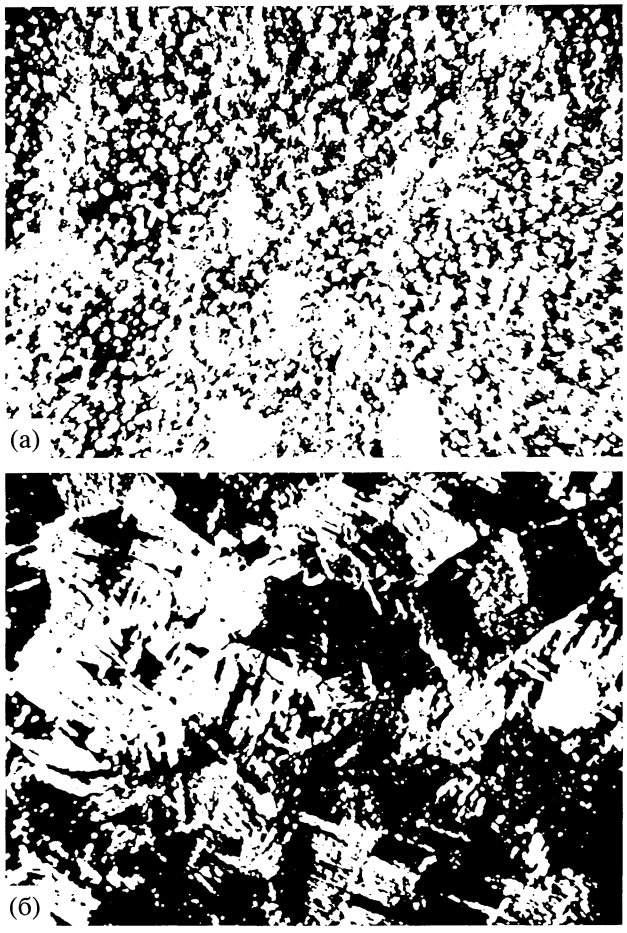



**Рис. 2.** Поверхность сплава 1 (Zr + 1.0 мас. % Nb) после окисления в течение 10 мин при 670 K в присутствии активатора ($AlF_3$): а – сплав 1 окисляли в исходном состоянии;б – сплав 1 окисляли после термообработки (вакуум, 870 K, выдержка 1 ч).

атмосфере кислорода ($p_{O_2}$ = 120 ± 15 кПа), в присутствии влажного трифторида алюминия (50 г), при температурах 670, 700 и 730 K и выдержках от 1 до 5 ч. Образцы обоих сплавов и циркония использовали в исходном состоянии (без дополнительной термообработки), а образцы сплава 1 применяли также после термической обработки, а именно: отжига в вакуумной печи (1 ч) при 870 K, отвечающей двухфазной области (α + β) диаграммы состояния.

Кинетику роста оксидных слоев для обоих сплавов, как и для иодидного титана, описывали выражениями (2)–(4); характеристики процесса представлены в табл. 4.

В сплаве 1 (1 мас. % Nb) при окислении в исходном состоянии процесс протекает с характеристиками, совпадающими (в пределах погрешности их определения) с характеристиками для циркония; в сплаве 2 (2.5 мас. % Nb) при окислении в исходном состоянии процесс протекает более интен-

**Таблица 3.** Значения скорости роста оксидных покрытий ($Z^*/t$; $t$ = 2 ч) и эффективного коэффициента диффузии кислорода в покрытиях ($D^*$) при окислении титана и циркония при низких температурах (обработка результатов из табл. 1, 2)

| $T$, K | $D^*$, см$^2$/с | $Q^*$, кДж/моль | $Z^*/t$, мкм/ч | $D^*$, см$^2$/с | $Q^*$, кДж/моль | $Z^*/t$, мкм/ч | $D^*$, см$^2$/с | $Q^*$, кДж/моль | $Z^*/t$, мкм/ч |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ti, $KHF_2$ | | | | Ti, [9] | | | Ti, [10] | | |
| 720 | $8.8 \times 10^{-10}$ | 128 ± 6 | 9 | $1.5 \times 10^{-13}$ | 123 | 0.04 | $2.5 \times 10^{-14}$ | 188 | 0.015 |
| 770 | $3.5 \times 10^{-9}$ | | 35 | $5.9 \times 10^{-13}$ | | 0.08 | $1.9 \times 10^{-13}$ | | 0.043 |
| 820 | $1.2 \times 10^{-8}$ | | 120 | $1.9 \times 10^{-12}$ | | 0.14 | $1.2 \times 10^{-12}$ | | 0.10 |
| Zr, $KHF_2$ | | | | Zr, [9] | | | Zr, [10] | | |
| 670 | $4.5 \times 10^{-10}$ | 76 ± 7 | 16.5 | $7.6 \times 10^{-13}$ | 76 | 0.165 | $4.0 \times 10^{-13}$ | 151 | 0.12 |
| 720 | $1.2 \times 10^{-9}$ | | 48 | $2.0 \times 10^{-12}$ | | 0.265 | $2.7 \times 10^{-12}$ | | 0.31 |
| 770 | $2.6 \times 10^{-9}$ | | 103 | $4.5 \times 10^{-12}$ | | 0.40 | $1.4 \times 10^{-11}$ | | 0.71 |

сивно, чем в цирконии, но менее интенсивно, чем в сплаве 1 при окислении после описанной выше термической обработки (табл. 4).

Измерения микротвердости сплавов 1, 2 вблизи границы оксидных покрытий показали, что при низкотемпературном окислении в присутствии активатора (увлажненный $AlF_3$) зона твердого раствора кислорода в металлической матрице пренебрежимо мала (как и при азотировании титана и циркония [3]). Изучение топографии сплава 1 в начальный период окисления (рис. 2) показало локализацию активизирующего воздействия фтористого водорода в дефектных областях решетки, в частности, возникающих в результате термической обработки в двухфазной области диаграммы, что подтверждает топохимический характер внутренних реакций. Это согласуется также с результатами изучения влияния механического наклепа поверхности сплавов 1, 2 на процесс низкотемпературного окисления в присутствии $AlF_3$-активатора. Образующиеся при наклепе дефекты кристаллической структуры приводят к интенсификации окисления сплавов в том случае, если удалить (например, химическим полированием) тонкую поверхностную окисную пленку, образующуюся при наклепе и затрудняющую подвод фтористого водорода (рис. 3). Предварительное окисление сплавов снижает воздействие активатора.

**Таблица 4.** Характеристики окисления циркония и сплавов 1, 2 (при $p_{O_2}$ = 120 кПа) в присутствии активатора ($AlF_3$, 50 г)

| $T$, K | $k^* \times 10^6$, кг/(м$^2$ с) | $k_0^*$, кг/(м$^2$ с) | $Q^*$, кДж/моль | $D_0^* \times 10^5$, см$^2$/с |
|---|---|---|---|---|
| Zr (иодидный) | | | | |
| 670 | 1.7 | 1.4 | 76 ± 6 | 9.3 |
| 700 | 2.8 | | | |
| 730 | 5.0 | | | |
| Zr + 1.0 мас. % Nb | | | | |
| 670 | 1.7 | 0.79 | 73 ± 6 | 5.2 |
| 700 | 3.0 | | | |
| 730 | 5.2 | | | |
| Zr + 1.0 мас. % Nb (после термической обработки) | | | | |
| 670 | 4.0 | 0.43 | 64 ± 6 | 2.8 |
| 700 | 7.0 | | | |
| 730 | 11 | | | |
| Zr + 2.5 мас. % Nb | | | | |
| 670 | 2.5 | 0.41 | 68 ± 7 | 2.7 |
| 700 | 4.2 | | | |
| 730 | 7.2 | | | |

Методом отрыва оксидного покрытия от подложки на разрывной машине показано, что прочность сцепления для сплава 1 составляет 8–23 Мпа, т.е. система "оксидное покрытие–сплав" характеризуется высокими адгезионными свойствами. Коэффициент теплопроводности оксидных покрытий для сплава 1 при комнатной температуре ~20°C составляет 2.9 Вт/мК, т.е. покрытия обладают относительно низкой теплопроводностью.

Фазовый состав образующихся оксидных покрытий изучали методом количественного рентгеноструктурного анализа. В цирконии и сплавах 1, 2 наряду со стабильной моноклинной модификацией (бадделеит) содержится и метастабильная тетрагональная модификация диоксида металла (руффит). Метастабильная тетрагональная структура (руффит) присутствует не только вблизи границы раздела "покрытие–сплав", но и обнаруживается (равномерно распределена) по всей толщине оксидных слоев; ее концентрация в покрытиях составляет 20–30% (для всех рассматриваемых составов сплавов и режимов окисления).

Стабилизация тетрагональной модификации двуокиси циркония в получаемых покрытиях, оче-

видно, имеет место в дефектных областях кристаллической структуры покрытий, где процесс окисления активизируется топохимическими внутренними реакциями с участием фтора и водорода. При этом, основными причинами такой локальной стабилизации тетрагональной структуры могут являться, во-первых, более приемлемое эпитаксиальное соответствие с решеткой циркония, и во-вторых, высокие сжимающие напряжения в образующихся оксидных слоях.

Согласно данным [19], воздействие на бадделеит внешнего давления 3.6 ГПа) при 300 K приводит к образованию до 40% руффита. Согласно [20], стабилизация руффита имеет место при внешнем давлении 2.2–2.6 ГПа и температурах 670–770 K. При помощи ренгенографического метода определения остаточных напряжений и метода свободно деформирующейся при окислении тонкой циркониевой подложки показано, что в образующихся на сплаве 2 оксидных покрытиях возникают сжимающие напряжения ~0.6–1.5 ГПа, очевидно, способные обеспечить локальную стабилизацию структуры руффита.

На основе полученных результатов можно полагать, что рассматриваемый процесс окисления циркония и сплавов 1, 2 лимитируется диффузионным подводом кислорода через тонкие слои руффита (преимущественно, по границам их зерен) к эпитаксиально прилегающему металлу (сплаву), средняя толщина которых не изменяется при реальных выдержках. В процессе окисления образуются новые слои руффита (вблизи межфазной границы с металлом), а старые слои (вблизи межфазной границы с моноклинной структурой) превращаются в бадделеит; при этом протекают процессы релаксации напряжений (т.е. локальные деформации) и образования дефектов решетки. Таким образом, толщина оксидного покрытия увеличивается, в основном, вследствие утолщения бадделеитных слоев и прилегающих к ним переходных дефектных слоев.

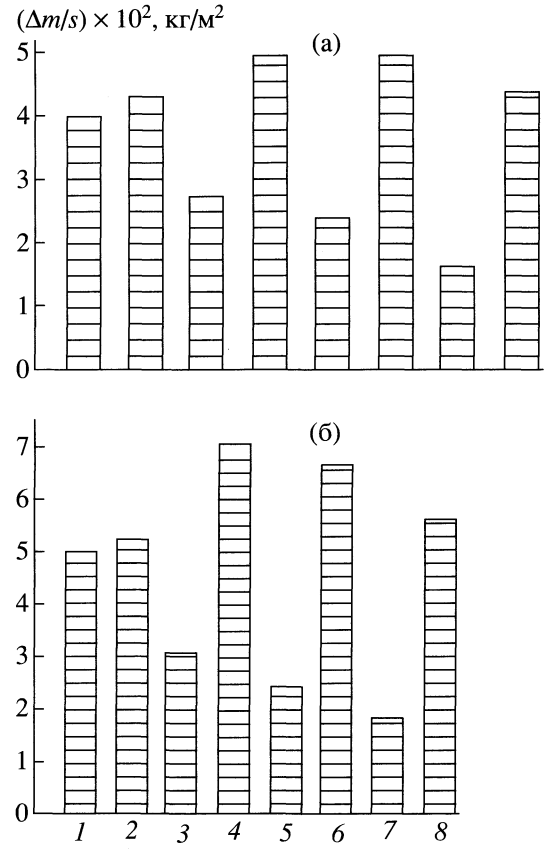



**Рис. 3.** Влияние предварительного наклепа поверхностных слоев образцов сплава 1 (а) и сплава 2 (б) на удельный прирост их массы при окислении (730 K, 2 ч) в присутствии $AlF_3$ (50 г): *1* – исходное состояние, *2* – исходное состояние + химическое полирование, *3* – пескоструйная обработка, *4* – пескоструйная обработка + химическое полирование, *5* – механическое шлифование, *6* – механическое шлифование + химическое полирование, *7* – механическое полирование, *8* – механическое + химическое полирование.

### *Закономерности воздействия выделяемого веществами–активаторами HF на формирование защитных диффузионных покрытий*

На основе анализа представленных выше и в [3–6] результатов изучения воздействия выделяемого веществами–активаторами HF на формирование защитных диффузионных покрытий ($NbB_2$, MoB, TiN, ZrN, $TiO_2$, $ZrO_2$, WC, TaC) на тугоплавких металлах и сплавах (Nb, Mo, Ti, Zr, Zr–Nb, W, Ta) можно сформулировать следующие закономерности и особенности процесса химико-термической обработки.

1) Процесс химико-термической обработки в рассматриваемых случаях лимитируется диффузией насыщающего элемента (B, N, O, C) через образующееся покрытие к поверхности насыщаемого металла (сплава); выделяемый веществами-активаторами HF предельно резко ускоряет диффузию насыщающего элемента через покрытие. Полученная закономерность принципиально отличается от широко распространенной концепции [1], согласно которой вещества-активаторы вводятся, главным образом, для обеспечения транспортировки насыщающих элементов через газовую фазу к поверхности образующегося защитного покрытия на насыщаемом изделии.

2) Выделяемый веществами-активаторами HF предельно резко сокращает температурно-временные параметры химико-термической обработки, т.е. температуру или(и) длительность процесса.

3) Воздействие выделяемого веществами-активаторами HF приводит к измельчению микроструктуры образующихся тугоплавких соединений,

вплоть до размера зерен ~10–100 нм или их "рассыпания" в нанокристаллический (~10–100 нм) порошок (TiN, ZrN, $ZrO_2$ и др.), что отвечает новому (химико-термическому) способу получения ультрадисперсных материалов.

4) Эффективность взаимодействия выделямого веществами-активаторами HF с покрытиями обусловлена высокой диффузионной подвижностью и сегрегационной способностью водорода на границах зерен в твердофазных материалах [21, 22], пренебрежимо низкой растворимостью фтора в объеме покрытий по сравнению с границами зерен [7], предельно высокой электроотрицательностью фтора [23], а также высокой разницей электроотрицательностей фтора и водорода [23]. Это обуславливает протекание внутренних реакций в межзеренных областях защитных покрытий, вызывающих локальные деформации (за счет энергии внутренних реакций), измельчение микроструктуры и образование дефектов кристаллического строения, что в совокупности и приводит к резкому ускорению диффузии насыщающих элементов через защитные покрытия.

5) Избирательное воздействие выделяемого веществами-активаторами HF на границы зерен образующегося защитного диффузионного покрытия достигается посредством создания в рабочем объеме печи соответствующего парциального давления фтористого водорода, регулирование которого позволяет, в частности, регулировать соотношение толщин внешнего защитного слоя химических соединений и внутреннего слоя твердого раствора (в пределах двух порядков), пористость покрытия и его теплофизические свойства.

Таким образом, использование выделяющих HF веществ-активаторов при химико-термической обработке (окисление, азотирование, борирование, карбидизация) тугоплавких металлов и сплавов (Ti, Zr, Zr–Nb, Nb, Mo, W, Ta) позволяет резко сократить температурно-временные параметры процессов, добиться предельного измельчения микроструктуры защитных или функциональных диффузионных покрытий из химсоединений металлоидов с металлами (оксиды, нитриды, бориды, карбиды), а также – предельного уменьшения толщины внутреннего переходного слоя твердого раствора металлоидов (O, N, B, C) в металлах.

Использование выделяющих HF веществ-активаторов при химико-термической обработке тугоплавких металлов и сплавов является основой нового эффективного способа получения современных ультрадисперсных материалов – нанокристаллических порошков химических соединений ($TiO_2$, $ZrO_2$, TiN, ZrN). Полученные результаты позволяют с единых позиций описать механизм действия активирующих добавок (активаторов), число которых в области химико-термической обработки металлов и сплавов достигает нескольких тысяч, выделить наиболее эффективные, существенно изменить рецептуру активирующих добавок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Самсонов Г.В., Эпик А.П.* Тугоплавкие покрытия. М.: Металлургия. 1973. 399 с.
2. *Лякишев Н.П., Калин Б.А., Солонин М.И.* // Бюл. межрегионального общества материаловедов. 2000. № 1. С. 22.
3. *Костиков В.И., Кульга Г.Я., Нечаев Ю.С.* // Перспективные материалы. 2001. № 4. С. 85.
4. *Костиков В.И., Нечаев Ю.С., Кульга Г.Я.* // Докл. АН 2001. Т. 377. № 1. С. 38.
5. *Костиков В.И., Кульга Г.Я., Нечаев Ю.С.* // Тугоплавкие функциональные покрытия. Ч. I, Тр. XVIII совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям, Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2001. С. 101.
6. *Костиков В.И., Нечаев Ю.С., Кульга Г.Я.* // Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 70.
7. *Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Галиакбаров З.Г., Каштанов А.И.* Особо тугоплавкие элементы и соединения. М.: Металлургия, 1969. 372 с.
8. *Нечаев Ю.С.* // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 11. С. 1251.
9. *Жук. Н.П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.
10. *Самсонов Г.В.* Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1969. 456 с.
11. *Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарев Е.Н.* Окисление титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1970. 317 с.
12. *Цвикер У.* Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979. 512 с.
13. *Дуглас Д.Л.* Металловедение циркония. М.: Атомиздат, 1975. 360 с.
14. *Мочарнюк Р.Ф.* // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. № 1. С. 112.
15. *Андреева В.В., Алексеева Е.А.* // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. № 1. С. 106.
16. *Лайнер Д.И., Цыпин М.И.* // Исследование сплавов цветных металлов. М.: Металлургия, 1962. № 3. С. 116.
17. *Саркисов Э.С., Чеботарев Н.Т., Невзорова А.А.* Окисление циркония при высоких температурах и структура первичных оксидных пленок. М.: Атомная энергия, 1958. Т. 5. С. 550.
18. *Шевченко В.Я.* // Матер. научно-практич. конф. материаловедческих обществ России "Новые конструкционные материалы". М.: Типография МИФИ. 2000. С. 28.
19. *Kulcinski G.L.* // J. of the American Ceramic Society. 1968. V. 51. № 10. P. 582.
20. *Whitney E.D.* // J. Ibid. 1962. V. 45. № 12. P. 612.
21. *Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С.* Водород и несовершенства структуры металла. М.: Металлургия, 1979. 221 С.
22. *Nechaev Yu.S., Filippov G.A.* // Defect and Diffusion Forum. 2001. V. 194-199. P. 1099.
23. *Дриц М.Е.* Свойства элементов. М.: Металлургия, 1997. Книга 1. 432 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1591–1594*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 541.124+541.11*

# КИНЕТИКА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕЛЕНИТОВ СУРЬМЫ И ВИСМУТА

**© 2002 г. Л. Т. Влаев, Г. Г. Господинов, С. Д. Гениева**

*Университет им. проф. Ас. Златарова, 8010 Бургас, Болгария, e-mail: vlaev@btu.bg*

Поступила в редакцию 08.01.2002 г.

Исследована кинетика изотермического разложения $Sb_2(SeO_3)_2$ в температурном интервале 623–773 K. Установлено, что продуктами разложения являются $(SbO)_2SeO_3$ и $SeO_2$. Определены численные значения энергии активации, частотного и стерического факторов, а также изменение энтропии, энтальпии и энергии Гиббса при образовании активного комплекса из реагента. Сопоставлены численные значения перечисленных параметров с аналогичными для $Bi_2(SeO_3)_3$. Выявлена корреляция между термической стабильностью и радиусом катиона селенитов.

Изучение термической стабильности селенитов связано с переработкой шламов при электролитическом рафинировании меди [1, 2]. Кроме того, селениты применяются как добавки в керамической и стекольной промышленности [3, 4]. При их нагреве в восстановительной среде получаются селениды высокой чистоты, подходящие для микроэлектроники, так как они обладают сегнето- или фотоэлектрическими свойствами [4 –6].

Исследованию структуры и свойств $Sb_2(SeO_3)_3$ и $Bi_2(SeO_3)_3$ посвящено ограниченное число публикаций. Синтез и некоторые свойства $Bi_2(SeO_3)_3$ описаны в [7–9], а $Sb_2(SeO_3)_3$ в [10–12]. Теплота и энтропия образования этих селенитов представлены в [13–15]. Термические исследования селенитов показывают, что при нагреве они разлагаются по следующей схеме [7, 8, 11, 12]:

$$Me_2(SeO_3)_3 \longrightarrow (MeO)_2SeO_3 \longrightarrow Me_2O_3. \qquad (1)$$

В первой стадии разложения получается соответствующий оксиселенит, а во второй – оксид. Образующейся диоксид селена при температурах свыше 613 K сублимирует. Разложение $Sb_2(SeO_3)_3$ начинается при более низких температурах по сравнению с $Bi_2(SeO_3)_3$. В литературе нет данных [16] относительно кинетики разложения этих селенитов. В [17] нами представлены основные параметры, характеризующие кинетику изотермического разложения $Bi_2(SeO_3)_3$.

Цель настоящей работы – исследование кинетики разложения $Sb_2(SeO_3)_3$ в интервале 623–773 K, в котором продуктом разложения является $(SbO)_2SeO_3$. Полученные результаты сопоставляются с аналогичными для $Bi_2(SeO_3)_3$.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способ получения и методы, характеризующие применяемый $Sb_2(SeO_3)_3$, описаны в [11,12]. Исследование кинетики проведено в интервале 623–773 K, в котором разложение селенита проходит только на первом этапе с образованием $(SbO)_2SeO_3$ и $SeO_2$. Аналогично, для $Bi_2(SeO_3)_3$ был выбран такой температурный интервал, в котором разложение проходит до образования $(BiO)_2SeO_3$ и $SeO_2$ [17]. Исследование кинетики термического разложения селенита проводили термогравиметрическим способом [18], периодически взвешивая навеску образца. Для этой цели была сконструирована аппаратура, включающая торсионные весы и вертикальную подвижную трубчатую печь. На плечо весов с помощью кварцевой нити была подвешена кварцевая корзинка, в которую помещали 0.2–0.3 г тонко измельченного образца. Эту навеску взвешивали с точностью до ±0.0001 г. Температуру печи поддерживали в интервале 600–800 (±2 K). Были использованы две (Pt, Pt–Rh)-термопары – первая в корпусе печи и вторая – в объеме печи в непосредственной близости от образца. После достижения заданной температуры печь перемещали так, чтобы образец в корзинке оказался в центре объема печи. Через 30 с вторая термопара показывала заданную температуру печи. С этого момента через определенные интервалы времени измеряли массу образца и по ее убыли рассчитывали количество разложенного селенита.

Полученные зависимости степени разложения $\alpha$ от времени при различных температурах обрабатывали в соответствии с обобщенным кинетическим уравнением Авраами–Ерофеева [19–35]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \qquad (2)$$

где $\alpha$ – степень разложения за время $t$; $k$ – кажущаяся константа скорости термического разложения, имеющая размерность мин$^{-n}$, и $n$ – безразмерная константа, зависящая от условий эксперимента и механизма образования и роста зародышей

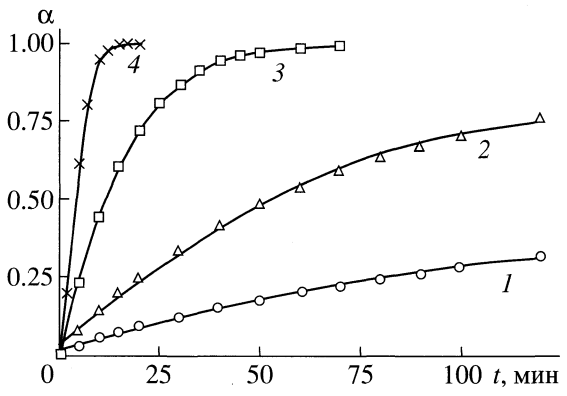



**Рис. 1.** Кинетические зависимости разложения $Sb_2(SeO_3)_3$ при 623 (*1*), 673 (*2*), 723 (*3*), 773 K (*4*).

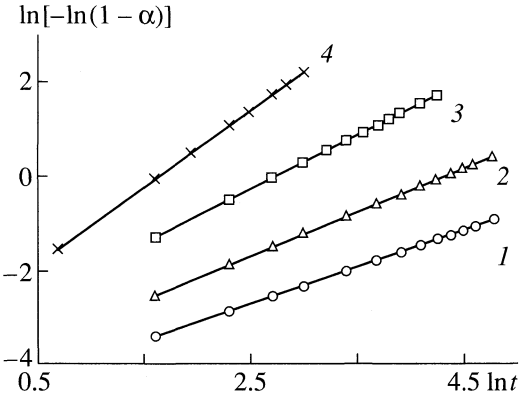



**Рис. 2.** Зависимости ln[–ln(1 – α)] от ln*t*, *1*–*4* – см. рис. 1.

новой твердой фазы [22, 30–33]. Так как непосредственное использование для расчетов термодинамических величин значений $k$ затруднительно, в дальнейших расчетах удобнее использовать соотношение Саковича [21, 22, 27, 30, 32, 33]:

$$K = nk^{1/n}, \quad (3)$$

где $K$ – обобщенная константа скорости, имеющая размерность мин$^{-n}$. Комбинируя уравнения Ерофеева и Саковича, получаем следующую зависимость [32]:

$$\alpha = 1 - e^{-(Kt/n)^n}. \quad (4)$$

После двукратного логарифмирования получаем уравнение прямой линии:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n\ln(K/n) + n\ln t. \quad (5)$$

Значение параметра $n$ вычисляется по угловому коэффициенту, а константа $K$ – по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат. Уравнение (5) использовано с успехом рядом авторов для исследования как кинетики термического разложения разных соединений, так и кинетики фазовых и полиморфных переходов, растворения и адсорбции ионов из растворов различных адсорбентов [25–30, 32–34].

На основе полученных значений обобщенной константы скорости при разных температурах с использованием уравнения Аррениуса вычислены значения энергии активации термического разложения и предэкспоненциального множителя (частотного фактора) $A$ в уравнении Аррениуса [36, 37]:

$$\ln K = \ln A - E_a/RT. \quad (6)$$

По фундаментальному уравнению теории активированного комплекса (переходного состояния), вычислены и значения изменения энтропии при образовании активированного комплекса из реагента $\Delta S^{\neq}$ и стерического фактора $P = \exp(\Delta S^{\neq}/R)$ [36, 37]:

$$K = \frac{\chi e k_B T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (7)$$

где $\chi$ – трансмиссионный коэффициент, определяющий вероятность превращения активированного комплекса в продукты реакции: для мономолекулярных реакций он обычно близок к единице; $k_B$ – константа Больцмана и $h$ – константа Планка.

Используя связь между разными термодинамическими функциями вычислили и значения изменения энтальпии $\Delta H^{\neq}$ и энергия Гиббса $\Delta G^{\neq}$ при образовании активированного комплекса из реагента [36].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кинетические зависимости, характеризующие степень разложения $Sb_2(SeO_3)_3$ от времени для четырех различных температур.

Характер изменения зависимости α от $t$ соответствует топохимическим реакциям с мгновенным образованием зародышей, отсутствию индукционного периода или автокаталитического эффекта [21, 35]. Экпериментальные данные, обработанные в соответствии с линейной формой уравнения Авраами-Ерофеева, представлены на рис. 2.

Значения параметра $n$ вычислены по угловым коэффициентам, а обобщенные константы скорости $K$ – по величине отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат. Полученные значения $n$ и $K$ в зависимости от температуры разложения $Sb_2(SeO_3)_3$ приведены ниже:

| $T$, K | 623 | 673 | 723 | 773 |
|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0.77 | 0.91 | 1.14 | 1.61 |
| $K \times 10^3$, мин$^{-1}$ | 1.87 | 11.5 | 71.7 | 311 |

Видно, что с повышением температуры значения $n$ и $K$ растут. В соответствии с [30–33], значе-

ния $n$ зависят от температуры, формы зародышей новой твердой фазы и механизма их роста. Для значений $n < 1$ считают, что реакция протекает с диффузионным контролем, а для $n > 1$ – с кинетическим контролем [21, 24, 27–29]. Мы полагаем, что увеличение $n$ с повышением температуры связано с увеличением числа и скорости роста зародышей новой твердой фазы, так как, в соответствии с [38], при повышении температуры усиливается влияние поляризационных взаимодействий между катионом и анионом. Вследствие этого изменяется вклад ковалентных сил в молекуле, в результате чего увеличивается ее реакционная способность.

На рис. 3 представлена зависимость $\ln K$ от $1/T$, с помощью которой вычислены значения энергии активации $E_a$ и предэкспоненциального множителя $A$.

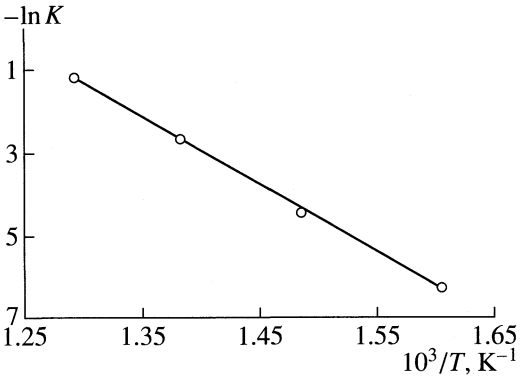



**Рис. 3.** Зависимости $\ln K$ от $1/T$ при термическом разложении $Sb_2(SeO_3)_3$.

На основании уравнения (7), вычислены значения изменения энтропии при образовании активанного комплекса из реагента $\Delta S^{\neq}$ и стерического фактора $P$, а на основе соотношений между разными термодинамическими функциями – значения $\Delta G^{\neq}$ и $\Delta H^{\neq}$. В таблице представлены значения этих величин для $Sb_2(SeO_3)$ и $Bi_2(SeO_3)_3$.

Данные, представленные в таблице, позволяют проанализировать, как меняются значения соответствующих параметров при разложении однотипных соединений, которые отличаются только радиусом своего катиона [39]. Видно, что с увеличением радиуса катиона увеличиваются значения $E_a$ и $A$, соответственно и термическая стабильность селенитов. Причина этого – различный вклад катионов в эффект поляризации аниона $SeO_3^{2-}$.

Известно [38], что чем меньше радиус катиона (его поляризуемость), тем сильнее эффект поляризации в оксоанионе. В результате этого прочность связи Se–O и термическая стабильность селенита уменьшаются. По-видимому, именно поляризационные явления обуславливают различные тенденции при образовании соединений с высшей или низшей степенью окисления в группах Периодической системы [38]. Так например, в подгруппе азота, в которой находятся сурьма и висмут, стабильность соединений с высшей степенью окисления уменьшается сверху вниз. В связи с этим низковалентные соединения Sb и Bi термодинамически стабильны. Это дает основание интерпретировать отличия в термодинамической стабильности селенитов в свете теории поляризации в оксоанионах [38].

Существует прямая связь между радиусом катиона и температурой разложения оксалатов [40] и ортофосфатов [41], а также между радиусом катиона, энергией активации и предэкспоненциальным множителем в уравнении Аррениуса при термическом разложении солей меллитовой и щавелевой кислоты [42]. Однако наблюдаемые закономерности не интерпретируются на основе соответствующего эффекта поляризации в оксоанионах. Исследуя термическую стабильность перхлоратов, авторы [19, 20] приходят к выводу, что существует прямая связь между энергией активации разложения и радиусом катиона. Более того, они вводят отношение между зарядом катиона и его радиусом ($\varphi = z/r$) как критерий термической стабильности для перхлоратов. Аналогичная тенденция в термической стабильности селенитов IIIБ и IVБ групп Периодической системы наблюдали и мы [18, 43]. По-видимому, эффект поляризации характерен для каждой системы, состоящей из частиц с различными электронной плотностью и поляризуемостью.

Заслуживает внимания также отрицательное значение изменения энтропии при образовании активированного комплекса реагентом $\Delta S^{\neq}$. Это показывает, что активированный комплекс характеризуется более высокой степенью упорядоченности ("организованности") по сравнению с исходным соединением. С увеличинием радиуса

Кинетические характеристики термического разложения $Me_2(SeO_3)_3$

| Me | $r_{кат}$, Å | $E_a$, кДж/моль | $A$, мин$^{-1}$ | $-\Delta S^{\neq}$, Дж/моль K | $P \times 10^7$ | $\Delta H^{\neq}$ | $\Delta G^{\neq}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | кДж/моль | |
| Sb | 0.90 | 137 | $5.72 \times 10^8$ | 126 | 2.7 | 132 | 210 |
| Bi | 1.16 | 203 | $1.41 \times 10^{11}$ | 82 | 520 | 196 | 260 |

катиона наблюдается уменьшение абсолютного значения $\Delta S^{\neq}$. Можно считать, что увеличение радиуса катиона и ослабление эффекта поляризации в оксоанионе приводит к уменьшению энтропии активации при термическом разложении селенитов. Очевидно, что при сильно выраженном эффекте поляризации необходима более существенная перестройка в молекуле реагента при образовании активированного комплекса, которая приводит к увеличению абсолютного значения $\Delta S^{\neq}$. Величины стеричного фактора $P \ll 1$ дают основание отнести реакцию термического разложения селенитов к "медленным" реакциям [37]. При этом более высокое значение предэкспоненциального множителя $A$ для $Bi_2(SeO_3)_3$ не может скомпенсировать более высокое значение энергии активации $E_a$ (энтропийная компонента не может компенсировать энергетическую компоненту), в результате чего $Bi_2(SeO_3)$ разлагается медленнее, чем $Sb_2(SeO_3)_3$.

Таким образом, причиной наблюдаемых различий в термической стабильности и скорости разложения селенитов является различная степень поляризации в оксоанионе, обусловленная различной поляризуемостью катиона.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Гаев А.И.* Извлечения благородных и редких элементов из шламов. М.: Металлургиздат, 1940.
2. *Букетов Е.А., Малышев В.П.* Извлечения селена и теллура из медноэлектролитных шламов. Алма-Ата: Наука, 1969.
3. *Букетов Е.А., Угорец М.З., Мулдагалиева Р.А.* // Тр. хим. метал. ин-та АН Каз. ССР, 1963. Вып. 1. С. 201.
4. *LaKourse W.C.* Glass Prod. Technol. Inst.: Inst. Rev. Glass Prod. and Manuf. Technol. L. 1995. P. 23.
5. *Марковский Л.Я., Сапожников Ю.П.* // Тр. Гос. ин-та прикл. химии. 1960. Т. 43. С. 123.
6. *Сапожников Ю.П., Марковский Л.Я.* // Журн. неорг. химии. 1964. Т. 9. № 4. С. 849.
7. *Марковский Л.Я., Сапожников Ю.П., Боев Е.И.* // Там же. 1964. Т. 9. № 4. С. 856.
8. *Андреева Д.Л., Карапетьянц М.Х.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7. № 10. С. 1775.
9. *Ojkova T., Gospodinov G.* // Z. anorg. Algem. Chem. 1980. B. 470. S. 227.
10. *Bontscheva-Mladenova Z., Tschawdarova Sw.* // Monatsh. Chem. 1969. V. 100. P. 1206.
11. *Gospodinov G.G., Bontscheva-Mladenova Z.* // Ibid. 1976. V. 107. P. 1463.
12. *Gospodinov G.G.* // Ibid. 1993. V. 124. P. 343.
13. *Андреева Д.Л., Карапетьянц М.Х.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 470.
14. *Селиванова Н.М., Лещинская З.Л., Селиванова Г.А.* // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. № 9. С. 2355.
15. *Бакеева С.С., Пашинкин А.С., Бакеев М.И.* // Тр. Хим. метал. ин-та АН Каз. ССР, 1972. Вып. 19. С. 130.
16. *Verma V.P.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 327. P. 63.
17. *Vlaev L.T., Gospodinov G.G.* // Bulg. Chem. Comm. 2000. V. 32. № 3/4. P. 418.
18. *Vlaev L.T., Gospodinov G.G.* // Thermochim. Acta. 2001. V. 370. P. 15.
19. *Белькова М.М., Алексеенко Л.А.* // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. С. 1374.
20. *Белькова М.М., Алексеенко Л.А., Серебрянникова В.В.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 10. С. 2546.
21. *Рыжов Л.А., Ватолин Н.А., Балакирев В.Ф.* // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 4. С. 1052.
22. *Баев А.К., Гайдым И.Л.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 8. С. 1937.
23. *Харитонова Р.И., Харитонов Ю.Я.* // Коорд. химия. 1977. Т. 1. № 7. С. 916.
24. *Баев А.К., Гайдым И.Л.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 3. С. 599.
25. *Полянчеков О.И., Краснопольский Ю.И., Пархоменко В.Д., Ганз С.Н.* // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 3. С. 482.
26. *Мазуренко А.М.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 2088.
27. *Баев А.К., Мишин В.Я., Гайдым И.Л., Рубцов Е.М.* // Радиохимия. 1979. № 3. С. 383.
28. *Баев А.К., Губерь О.Л., Гасанов К.С.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 54. № 10. С. 2432.
29. *Патриляк К.И., Моторны В.Г.* // Там же. 1982. Т. 56. № 3. С. 582.
30. *Мясоедов Б.Ф., Новиков Ю.П., Мамедов Р.Г.* // Радиохимия. 1984. № 5. 597.
31. *Захаров В.Ю.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 240.
32. *Нуриев А.Н., Шик Э.И., Абдуллаева Р.С.* // Радиохимия. 1985. № 6. 775.
33. *Михеева М.Н., Мясоедов Б.Ф., Новиков Ю.П.* // Там же. 1987. № 5. 638.
34. *Викторев В.В., Евдокимов И.В., Ковель М.С. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 1820.
35. *Brown M.E., Dollimore D., Galwey A.K.* Reaction in the Solid State. Amsterdam: Elsevier, 1980.
36. *Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др.* Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1974. Т. 2.
37. *Сокольский Д.В., Друзь В.А.* Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: Высш. школа, 1981. С. 120.
38. *Мартыненко Л.И., Спицын В.И.* Методические аспекты курса неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 25.
39. *Лурье Ю.Ю.* Справочник аналитической химии. М.: Химия, 1979.
40. *Dollimore D., Griffith D.L., Nickolson D.* // J. Chem. Soc. 1963. V. 3. P. 2617.
41. *Dollimore D., Horsley S., Manning N., Novel D.* Thermal Analysis. V. 1. Proceeding of the Fourth Intern. conf. on Thermal Analysis. / Ed. by I. Buzas. Budapest: Acad. Kiado, 1975. P. 647.
42. *Галвей А. К.* // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. № 4. 765.
43. *Vlaev L.T., Gospodinov G.* // Thermochimica Acta. In press.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1595–1599*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

*УДК 547.979.733:541.1*

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

**© 2002 г. Г. Б. Гусева*, Е. В. Антина**, М. Б. Березин**, А. И. Вьюгин**, Е. В. Баланцева***

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

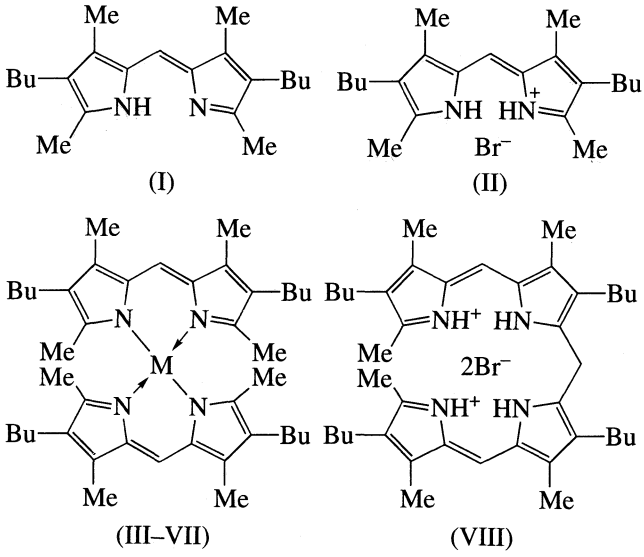
***Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

Поступила в редакцию 21.06.2001 г.

Методами калориметрии и спектроскопии изучены особенности сольватации 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дибутилдипирролилметена, его соли с HBr, комплексов с ионами $Zn^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Hg^{2+}$ и дигидробромида биладиена-*a,c* в 1-пропаноле, бензоле, диметилформамиде, пиридине и хлороформе. Установлено, что межчастичные специфические взаимодействия в растворах гидробромидов дипирролилметена и биладиена в пиридине и диметилформамиде приводят к депротонированию полипиррольных лигандов. Показано, что ионы *d*-металлов в составе комплексов с дипирролилметеном проявляют способность дополнительно координировать электронодонорные молекулярные лиганды. Отмечено, что предпочтительная координация молекул пиридина по сравнению с диметилформамидом характерна для комплексов никеля(II) и цинка(II), в то время как для комплексов ртути(II) и меди(II) проявляется обратная тенденция.

Линейные полипиррольные соединения образуют разветвленную группу природных субстратов, обладающих определенной биологической активностью [1]. Являясь структурными фрагментами порфириновых молекул, ди- и тетрапиррольные соединения участвуют в процессах метаболизма хромопротеинов в растениях и живых организмах и находят широкое применение в реакциях препаративного синтеза разнообразных порфиринов [2]. Темплатный синтез порфиринов основан на высокой хелатирующей способности дипирролилметенов и биладиенов, которые, как известно [1], образуют хелатные комплексы с ионами различных *d*-металлов. Кроме того, дипирролилметены и биладиены образуют соли с неорганическими кислотами, которые широко применяются в препаративном синтезе, в частности, в связи с тем, что устойчивость к деструкции протонированных хромофорных линейных ди- и тетрапиррольных молекул значительно выше по сравнению с непротонированными лигандами [3]. В связи с этим информация о физико-химических свойствах дипирролилметенов, биладиенов, их металлокомплексов и солей с минеральными кислотами представляет значительный интерес.

В настоящей работе обсуждаются результаты калориметрического исследования процессов растворения и сольватации 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дибутилдипирролилметена (I), его соли с HBr (II), комплексов с ионами $Zn^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Hg^{2+}$ (III–VII) и дигидробромида 1,3,7,13,17,19-гексаметил-2,8,12,15-тетрабутилбиладиена-*a,c* (VIII) в 1-пропаноле, бензоле, диметилформамиде, пиридине и хлороформе:




M = Ni (III), Zn (IV), Cu (V), Hg (VI), Co (VII).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–VIII синтезировали, очищали и выделяли согласно методикам, описанным в [2, 4]. Контроль чистоты образцов синтезированных соединений проводили по электронным спектрам поглощения в сравнении с литературными данными [4, 5]. Твердые образцы соединений I–VIII измельчали и высушивали в вакуумном пистолете при 353 K. Экспериментальные значения энтальпийных характеристик процесса растворения перечисленных соединений в органических растворителях получали при 298.15 K на прецизионном калориметре с изотермической оболочкой пере-

**Таблица 1.** Изменение энтальпии при растворении $\Delta_{рс}H°$, энтальпии переноса $\Delta_{пер}H°$ и энтальпия специфической сольватации $\Delta_{сп.\ сольв}H°$ (кДж/моль) соединений I–VIII в органических растворителях при 298.15 K

| Соединение | $\Delta_{рс}H°$ | $\Delta_{рс}H°$ | $-\Delta_{пер}H°$ | $\Delta_{рс}H°$ | $-\Delta_{пер}H°$ | $-\Delta_{сп.\ сольв}H°$ | $\Delta_{рс}H°$ | $-\Delta_{пер}H°$ | $-\Delta_{сп.\ сольв}H°$ | $\Delta_{рс}H°$ | $-\Delta_{пер}H°$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1-Prop | $C_6H_6$ | | ДМФА | | | пиридин | | | $CHCl_3$ | |
| I | 20.6 ± 0.5 | 18.1 ± 0.8 | 2.5 | 19.3 ± 1.1 | 1.3 | – | 17.2 ± 0.9 | 3.4 | – | 14.8 ± 0.8 | 5.8 |
| II | 30.6 ± 1.5 | 32.8 ± 0.8 | –2.2 | 19.2 ± 0.9 | 11.4 | – | 17.9 ± 0.5 | 12.7 | – | 6.2 ± 0.8 | 24.4 |
| VIII | 42.6 ± 0.2 | 39.6 ± 1.7 | 3.0 | 4.7 ± 0.4 | 37.9 | – | 20.2 ± 0.3 | 22.4 | – | 27.8 ± 0.6 | 14.8 |
| $Cu(I)_2$ | 19.9 ± 0.5 | 19.1 ± 0.4 | 0.8 | –23.1 ± 0.7 | 43.0 | 40.4 | –10.8 ± 0.5 | 30.7 | 23.9 | 18.8 ± 0.6 | 1.1 |
| $Ni(I)_2$ | 31.8 ± 0.6 | 20.4 ± 0.9 | 11.4 | 5.8 ± 0.6 | 26.0 | 23.4 | –9.4 ± 0.2 | 41.2 | 34.4 | 16.7 ± 0.4 | 15.1 |
| $Zn(I)_2$ | 29.4 ± 0.5 | 21.5 ± 0.7 | 7.9 | 12.2 ± 0.4 | 17.2 | 14.6 | –7.5 ± 0.3 | 36.9 | 30.1 | 20.5 ± 0.5 | 8.9 |
| $Hg(I)_2$ | 26.1 ± 0.8 | 34.0 ± 0.9 | –7.9 | 9.0 ± 0.4 | 17.1 | 14.5 | 12.2 ± 0.5 | 13.9 | 7.1 | 46.0 ± 0.8 | –19.9 |
| $Co(I)_2$ | 24.6 ± 0.3 | 19.8 ± 0.7 | 4.8 | 20.2 ± 0.6 | 4.4 | 1.8 | 17.9 ± 0.4 | 6.7 | –0.1 | 24.0 ± 0.8 | 0.6 |

менной температуры [5]. Электронные спектры поглощения соединений в органических растворителях регистрировали на спектрофотометре Specord M-40.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпийные характеристики процесса растворения соединений I–VIII в органических растворителях представлены в табл. 1. Тепловой эффект растворения ($\Delta_{рс}H$) в соответствии с термодинамическим циклом определяется суммой следующих вкладов:

$$\Delta_{рс}H = \Delta_{кр}H + \Delta_{сольв}H + \Delta_{конф}H,$$

где $\Delta_{кр}H$ – энергия кристаллической решетки, $\Delta_{сольв}H$ – изменение энтальпии при сольватации, $\Delta_{конф}H$ – изменение энергии в процессе конформационных перестроек, связанных с различием в конформационных состояниях молекул соединения в твердой фазе и в растворе. В связи с отсутствием для исследуемых соединений данных по энергиям кристаллической решетки и конформационных переходов анализ энтальпийных характеристик целесообразно проводить, используя значения энтальпий переноса из слабосольватирующего в серийный растворитель. Более высокие положительные значения $\Delta_{рс}H°$ в 1-пропаноле по сравнению с другими растворителями (табл. 1), полученные для большинства исследованных соединений, свидетельствуют о том, что в данном случае 1-пропанол можно рассматривать как наименее сольватирующий растворитель. Поэтому значения энтальпий переноса ($\Delta_{пер}H°$), представленные в табл. 1, рассчитаны по уравнению:

$$\Delta_{пер}H° = \Delta_{рс}H^{\circ}_{(i)} - \Delta_{рс}H^{\circ}_{(проп)},$$

в котором $\Delta_{рс}H^{\circ}_{(i)}$ и $\Delta_{рс}H^{\circ}_{(проп)}$ – изменение энтальпии при растворении в исследуемом растворителе и 1-пропаноле соответственно.

Молекула дипирролилметена (I) образована двумя пиррольными циклами, соединенными метиновым мостиком, который объединяет ароматические системы пиррольных фрагментов в единую π-систему. Такие особенности молекулярной структуры обусловливают наличие в молекуле I разнообразных центров универсальной и специфической сольватации, к которым следует отнести сопряженную π-систему; атомы водорода и электронные пары на атоме азота групп >NH и ≥N: пиррольных фрагментов; алкильные группы С-заместителей. Все это создает благоприятные условия для сольватационных взаимодействий с различными по природе растворителями. Дипирролилметен (I) характеризуется близкими значениями энтальпийных характеристик растворения и переноса в неполярном ароматическом (бензол), электронодонорных (пиридин, диметилформамид (ДМФА)) и полярном протонодонорном ассоциированном (1-пропанол) растворителях. Лишь в неассоциированном протонодонорном (хлороформ) растворителе значения $\Delta_{рс}H°$ и $\Delta_{пер}H°$ становятся более отрицательными, что, вероятно, обусловлено наличием сольватационных кислотно-основных взаимодействий между электронной парой на атоме азота пиррольного фрагмента соединения I и атомом водорода молекулы растворителя (≥N···$HCCl_3$).

Это предположение подтверждается спектральными данными, представленными в табл. 2, из которых видно, что спектр раствора свободного основания I в хлороформе отличается от спектров в остальных растворителях значительным батохромным сдвигом (на 38–44 нм) первой полосы поглощения и соответствует спектру гидробромида дипирролилметена (II). Как отмечалось ранее [6], протон, выступая в роли ауксохрома, вызывает поляризацию протонированной молекулы хромофора, что приводит к усилению взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Следствием этого является более отрицательное

**Таблица 2.** Электронные спектры поглощения соединений I–VIII в органических растворителях

| Соединение | 1-Пропанол | ДМФА | Ру | $C_6H_6$ | $CHCl_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 446 (4.417) | 440 (4.440) | 445 | 445 | 466 |
| | | | | | 484 |
| II | 365 (3.827) | 440 (4.620) | 445 | 366 | 363 |
| | 481 (4.830) | | | 486 | 484 |
| VIII | 370 (4.167) | 438 | 380–400 | 375 | 371 |
| | 449 (4.754) | | | 527 | 523 |
| | 490 (4.721) | | | | |
| $Co(I)_2$ | 372 (3.973) | 371 (3.973) | 374 | 374 | 375 |
| | 504 (4.740) | 504 (4.759) | 506 | 506 | 506 |
| $Zn(I)_2$ | 366 (ушир) | 368 (4.260) | 370 | 370 | 370 |
| | 500 (5.047) | 498 (5.200) | 502 | 502 | 502 |
| $Ni(I)_2$ | 394 (4.245) | 395 (4.495) | 398 | 398 | 395 |
| | 458 (4.370) | 458 (4.638) | 459 | 459 | 459 |
| | 510 (4.488) | 511 (4.757) | 510 | 512 | 512 |
| $Cu(I)_2$ | 395 (ушир) | 395 (ушир) | 395 | 395 | 395 |
| | 461 (4.679) | 461 (4.831) | 464 | 466 | 463 |
| | 512 (4.582) | 512 (4.709) | 515 | 516 | 516 |
| $Hg(I)_2$ | 366 (3.926) | 368 (4.028) | 374 | 398 | 372 |
| | 502 (4.745) | 498 (4.957) | 501 | 509 | 508 |

Примечание. Приведены значения λ, нм, в скобках указаны величины lgε.

значение энтальпии переноса дипирролилметена (I) в хлороформе по сравнению с другими растворителями.

Соль дипирролилметена с HBr(II) по сравнению с лигандом I значительно хуже сольватируется 1-пропанолом и бензолом. Как было показано ранее [7], гидробромиды дипирролилметенов в органических растворителях проявляют свойства слабых электролитов. Поэтому для соединения II величина $\Delta_{пер}H°$ из полярного (1-пропанол) в неполярный (бензол) растворитель имеет небольшое положительное значение. Значительные отрицательные величины $\Delta_{пер}H°$ соединения II в пиридине и ДМФА свидетельствуют о наличии специфических сольватационных взаимодействий, природа которых может быть выяснена на основе анализа спектральных данных. В спектрах растворов соединения II в электронодонорных растворителях (табл. 2) наблюдается гипсохромное (на 36–41 нм) смещение первой полосы поглощения. В результате в данных растворителях спектральные характеристики соединения II соответствуют таковым для непротонированного основания I. Это свидетельствует о наличии сильных сольватационных взаимодействий между протоном гидробромида и электронодонорными молекулами растворителя, которые, в конечном итоге, приводят к отрыву протона от лиганда дипирролилметена. Наиболее эффективным растворителем для соединения II оказался хлороформ. Высокое отрицательное значение $\Delta_{пер}H°$ в данном растворителе, по-видимому, обусловлено дополнительным сольватационным вкладом, вызванным образованием связей $Br^-\cdots HCCl_3$.

В состав соли VIII входят два изолированных $-CH_2$-группой хромофорных фрагмента, аналогичных по структуре молекуле I. Высокая подвижность дипиррольных фрагментов относительно $CH_2$-мостика обеспечивает возможность существования различных конформаций [1]. Конформационное состояние молекул биладиенов в растворах определяется природой растворителя и концентрацией раствора [1]. Увеличение размеров молекулы значительно осложняет процесс сольватации дигидробромида биладиена (VIII) по сравнению с гидробромидом дипирролилметена (II) в бензоле и, особенно, 1-пропаноле (табл. 1). Перенос соли VIII в электронодонорные растворители характеризуется большими отрицательными изменениями энтальпии и существенными гипсохромными сдвигами первой полосы поглощения (табл. 2), в результате чего электронный спектр преобразуется в спектр непротонированного биладиена [1].

Таким образом, растворение дигидробромида биладиена (VIII) в пиридине ДМФА, как и растворение гидробромида дипирролилметена (II), связано с депротонированием. Следует отметить,

что наиболее сильный сольватационный эффект наблюдается для соли VIII в ДМФА, хотя пиридин характеризуется более высокими электронодонорными свойствами [8]. По-видимому, ароматическая природа и относительно невысокая полярность молекул пиридина [9] не способствуют сольватации соли VIII, проявляющей свойства слабого электролита. В результате в пиридине может формироваться такая устойчивая конформация молекул VIII, в которой доступ растворителя к протону затруднен. Видимо, особенности конформационного состояния молекул соединения VIII затрудняют специфические сольватационные взаимодействия в хлороформе, в результате чего в данном растворителе для соли VIII получены более положительные значения $\Delta_{рс}H°$ и $\Delta_{пер}H°$ по сравнению с гидробромидом дипирролилметена (II).

В хелатных комплексах дипирролилметена (III–VII) состава $M(I)_2$ гетероатомы пиррольных фрагментов двух органических молекул участвуют в образовании донорно-акцепторных и σ-связей с ионом переходного *d*-металла, что практически исключает возможность специфической сольватации пиррольных атомов азота молекулами растворителя. Наряду с этим в комплексах $M(I)_2$ появляется новый центр специфической сольватации, в качестве которого может выступать ион металла комплексообразователя. Координационная способность иона металла зависит не только от его электронной структуры, но и от других причин, например, от стерических факторов. Как свидетельствуют рентгеноструктурные данные [1], в зависимости от природы металла и строения периферийных заместителей лиганды дипирролилметана в составе хелатных комплексов могут располагаться копланарно или быть повернуты относительно друг друга на определенный угол. В 1-пропаноле наиболее положительные значения $\Delta_{рс}H°$ получены для комплекса $Ni(I)_2$ (табл. 1).

Интересно, что в случае комплекса $Hg(I)_2$ наименее сольватирующими растворителями оказались бензол и особенно хлороформ в отличие от других изученных металлокомплексов дипирролилметена. Перенос $Hg(I)_2$ из 1-пропанола в бензол и хлороформ характеризуется значительными положительными величинами $\Delta_{пер}H°$ и батохромным сдвигом первой полосы поглощения на 6–7 нм (табл. 2). Влияние природы растворителя на спектральные характеристики остальных комплексов проявляется в меньших по величине батохромных или гипсохромных (пиридин, ДМФА) сдвигах первой полосы поглощения относительно спектра в спиртовом растворе. Отрицательные значения энтальпий переноса металлокомплексов из некоординирующегося (1-пропанол) в электронодонорные (пиридин, ДМФА) растворители свидетельствуют о том, что в данных системах имеют место специфические сольватационные взаимодействия, очевидно, обусловленные координацией электронодонорных молекул растворителя на ионе металла комплексообразователя.

С учетом того, что сольватация лиганда дипирролилметена (I) в изученных растворителях обусловлена универсальными взаимодействиями (табл. 1), изменение энтальпии в процессе специфической сольватации центрального атома металла электронодонорными молекулами растворителя ($\Delta_{сп.сольв}H°$) может быть оценено по уравнению:

$$\Delta_{сп.сольв}H° = \Delta_{пер}H°_{к} - 2\Delta_{пер}H°_{I},$$

где $\Delta_{пер}H°_{к}$ и $\Delta_{пер}H°_{I}$ – соответственно энтальпии переноса комплекса и лиганда дипирролилметена в исследуемый электронодонорный растворитель (коэффициент при втором слагаемом учитывает число лигандов дипирролилметена в составе комплекса $M(I)_2$). Аналогичный подход был успешно использован ранее [10] для расчета энтальпийных характеристик процесса дополнительной координации электронодонорных лигандов молекулами металлопорфиринов. Рассчитанные по данному уравнению значения $\Delta_{сп.сольв}H°$ представлены в табл. 1. Анализ данных по $\Delta_{сп.сольв}H°$ свидетельствует о координационной ненасыщенности ионов металлов в составе данных хелатных комплексов, которая наиболее слабо проявляется у иона $Co^{2+}$ в комплексе $Co(I)_2$. Увеличение отрицательных значений $\Delta_{сп.сольв}H°$ в пиридине наблюдается в следующем ряду комплексов:

$$Co(I)_2 < Hg(I)_2 < Cu(I)_2 < Zn(I)_2 < Ni(I)_2.$$

В ДМФА способность металлокомплексов к дополнительной координации электронодонорных молекул растворителя увеличивается в ряду:

$$Co(I)_2 < Hg(I)_2 \approx Zn(I)_2 < Ni(I)_2 < Cu(I)_2,$$

который отличается от приведенного выше положением комплекса $Cu(I)_2$.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в составе хелатного комплекса $Cu(I)_2$ ион меди проявляет большую способность к дополнительной координации молекулярного лиганда, содержащего в качестве электронодонорного гетероатома кислород, а не азот. Аналогичный вывод может быть сделан для ртути(II) в соответствующем комплексе $Hg(I)_2$, для которого энтальпийные характеристики $\Delta_{пер}H°_{к}$ и $\Delta_{сп.сольв}H°$ в ДМФА имеют более отрицательные значения, чем в пиридине. У комплексов Zn(II) и Ni(II) способность к дополнительной координации молекулярных лигандов увеличивается в соответствии с ростом электронодонорных свойств растворителя при переходе от ДМФА к пиридину.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Falk Y.* The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments. N. Y.; Wien: Springer, 1989. 621 p.
2. Порфирины: структура, свойства, синтез / Сост. К.А. Аскаров, Б.Д. Березин, Р.П. Евстигнеева и др. М.: Наука, 1985. С. 282–328.
3. *Лебедева Н.Ш., Антина Е.В., Березин М.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 1165.
4. *Березин М.Б., Семейкин А.С., Антина Е.В. и др.* Синтез и физико-химические свойства алкилзамещенных изомерных дипирролилметенгидробромидов. М., 1998. 18 с. – Деп. в ВИНИТИ 04.02.98, № 302-В98.
5. *Березин М.Б., Семейкин А.С., Антина Е.В.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. В. 12. С. 2040.
6. *Березин Б.Д.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1999. Т. 66. № 4. С. 483.
7. *Лебедева Н.Ш., Семейкин А.С., Антина Е.В. и др.* Кондуктометрическое исследование растворов ряда дипирролилметенов и их гидробромидов в *н*-пропаноле при 298.15 K. М., 2000. 4 с. – Деп. в ВИНИТИ 28.02.00, № 509-В00.
8. *Gutman V.* // Electrochimica Acta. 1976. V. 21. P. 661.
9. *Marcuss Y.* // J. Sol. Chem. 1984. V. 13. № 9. P. 599.
10. Растворы неэлектролитов в жидкостях / Под ред. Г.А. Крестова М.: Наука, 1989. С. 137–181.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1600–1604*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

*УДК 54–165:54–171:546.86'19*

# ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Sb–As

**© 2002 г. Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, Ю. М. Козлова**

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 17.07.2001 г.

На основании результатов расчета концентрационной зависимости относительной интегральной молярной энергии Гиббса с использованием модельных представлений теории регулярных растворов и "физической концепции" раствора установлены координаты области возможного распада твердых растворов $Sb_{1-x}As_x$ при низкой температуре. Показано, что система характеризуется положительным отклонением от идеальности, связанным в основном с наличием упругих напряжений в решетке твердого раствора.

Твердые растворы на основе соединений типа $A^{III}B^{V}$ широко применяются в современной электронной технике. Однако при пониженных температурах возможен распад твердых растворов, что приводит к потере полезных свойств материала или к изменению его эксплуатационных характеристик со временем. В твердых растворах $A^{III}B^{V}_{x}C^{V}_{1-x}$ в качестве компонентов часто выступают сурьма и мышьяк, совместное присутствие которых во многом определяет фазовые равновесия в многокомпонентной системе. В бинарной системе Sb–As образуется непрерывный ряд твердых растворов с минимальной точкой [1]. Однако имеются данные [2] о том, что в сплавах $Sb_{1-x}As_x$, отожженных при 473–673 K в течение 100 суток, наблюдается чрезвычайно медленное превращение, заключающееся в распаде высокотемпературного твердого раствора на два других, содержащих ~20–25 ат. % As и 70 ат. % As. Термодинамический анализ, проведенный в [1] на основании тензиметрических данных, также показывает, что в системе Sb–As наблюдается тенденция к распаду твердого раствора при пониженных температурах.

В настоящей работе проведен расчет термодинамических функций смешения и на этой основе оценена стабильность твердых растворов $Sb_{1-x}As_x$, что необходимо для прогнозирования устойчивости тройных твердых растворов в системах с участием этих компонентов при субсолидусных температурах.

Возможность образования в системе неустойчивых фаз и распада их на два сосуществующих твердых раствора различного состава можно анализировать на основе общих термодинамических представлений о фазовых равновесиях. Удобным представляется анализ концентрационной зависимости относительной интегральной молярной энергии Гиббса ($G^{M}$), особенно если термодинамические свойства твердой фазы можно описать с помощью модели, устанавливающей зависимость параметра взаимодействия $W(x_i, T)$ от концентрации или температуры.

На основании тензиметрических данных в работе [1] установлено, что для твердых растворов $Sb_{1-x}As_x$ эта величина зависит как от температуры, так и от концентрации. При этом экспериментальные значения параметра взаимодействия в твердом состоянии могут быть аппроксимированы уравнением:

$$W_s, \text{ кДж/моль} = -9.8368x + 0.0216xT - 0.0343T + 39.7417. \quad (1)$$

Условия равновесия фаз α и β, на которые распадается бинарный твердый раствор, определяются системой уравнений

$$\partial G^{M(\alpha)}(x)/\partial x = 0, \quad \partial G^{M(\beta)}(x)/\partial x = 0, \quad (2)$$

где $x$ – концентрация второго компонента (As) в твердой фазе, $G^{M}(x)$ – энергия Гиббса смешения твердой фазы:

$$G^{M}(x) = x(1-x)W(x,T) + RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]. \quad (3)$$

После преобразований системы (2) с учетом (3) условия равновесия можно записать следующим образом:

$$RT\ln(1-x_1) + x_1^2(B + x_1A) - x_1^2(1-x_1)A = RT\ln(1-x_2) + x_2^2(B + x_2A) - x_2^2(1-x_2)A, \quad (4)$$

$$RT\ln x_1 + (1-x_1)^2(B + x_1A) + x_1(1-x_1)^2A = RT\ln x_2 + (1-x_2)^2(B + x_2A) + x_2(1-x_2)^2A, \quad (5)$$

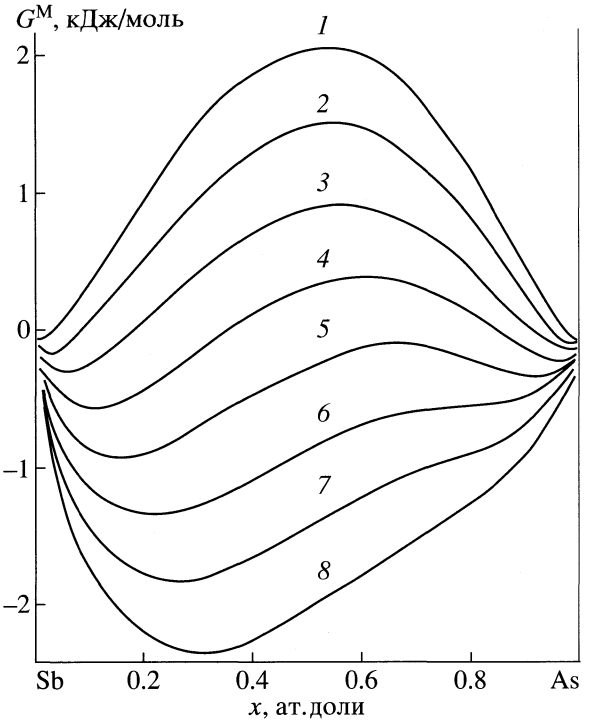



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости энергии Гиббса смешения сплавов $Sb_{1-x}As_x$ при различных температурах: *1* – 573, *2* – 623, *3* – 673, *4* – 723, *5* – 773, *6* – 823, *7* – 873, *8* – 923 K.

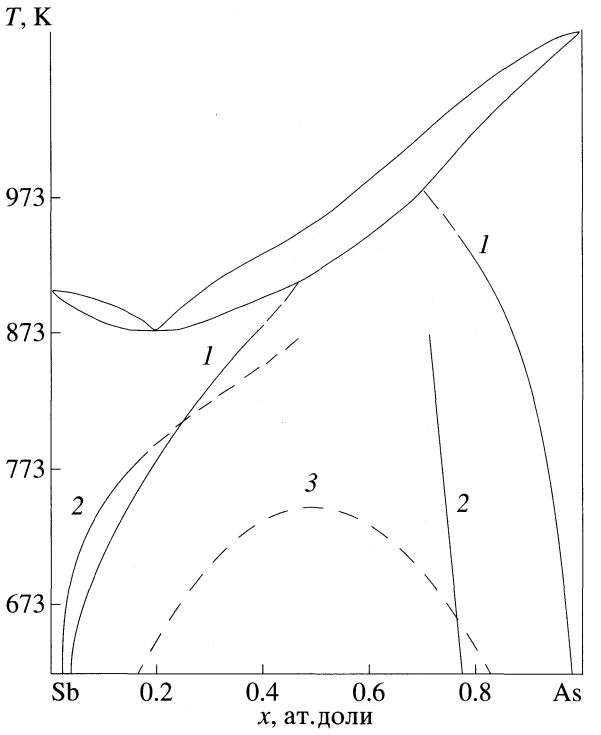



**Рис. 2.** Кривые распада твердых растворов $Sb_{1-x}As_x$; *1* – расчет с использованием модельных приближений теории растворов ($W = f(x, T)$), *2* – расчет с учетом упругих напряжений, *3* – экспериментальные данные [2].

где $x_1$ и $x_2$ – содержание второго компонента (мышьяка) в фазах α и β, на которые распадается твердый раствор.

По уравнению (3) была рассчитана концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения твердой фазы ($G^M$–$x$-кривые) для разных значений температуры (рис. 1). Решение системы уравнений (4) и (5) дает положение границ области распада (бинодаль). Результаты расчета представлены на рис. 2. При использовании модельных представлений параметр взаимодействия включает в себя лишь члены, определяемые величиной энергии взаимодействия между частицами, т.е. учитывает "химические" эффекты. В более общем случае необходимо учесть и упругие напряжения.

Существует подход, позволяющий проводить расчет кривых ограниченной растворимости и бинодальных кривых без привлечения модельных приближений растворов и величины энергии смешения [3, 4]. При этом неупорядоченный твердый раствор, образованный изоморфными компонентами, рассматривается как аддитивная система, состоящая из следующих невзаимодействующих подсистем: а) атомных полиэдров среднего размера при $T = 0$ K, образующих решетку идеального по периодичности кристалла: б) статистических смещений центров "реальных" атомных полиэдров относительно центров атомных полиэдров среднего размера; в) фононов; г) термически возбужденных электронов (так называемая "физическая концепция" твердого раствора). Выражение для энергии Гиббса твердого раствора в этом случае имеет вид

$$G(x, T) = H^\circ(x) + G_{упр}(x, T) + G_{вибр}(x, T) + G_{эл}(x, T) - TS_{конф}(x), \quad (6)$$

где $H^\circ(x)$ – энергия химической связи атомов в кристаллической решетке при 0 K. Все остальные компоненты энергии Гиббса соответствуют перечисленным выше независимым подсистемам. Расчет проводился при температуре, большей дебаевской (Θ). Поэтому, как показано в [3, 5], вибрационная и упругая составляющие энергии Гиббса в первом приближении могут быть вычислены по следующим формулам:

$$G_{вибр}(x, T) = G_{вибр}[\Theta(x, T)/T] \cong \cong -RT - 3RT\ln(T/\Theta(x, T)) + (9/8)R\Theta(x, 0), \quad (7)$$

где $\Theta(x, T) = \Theta(x, 0)[1 - \alpha_v(x, T)\gamma_Г(x)t]$; $t = T - \Theta(x, 0)$; $\alpha_v(x, T) = 3\alpha_л(x, T)$; $\alpha_л(x, T) = 0$ при $t \le 0$ и $\alpha_л(x, T) = \alpha_л(x)$ при $t \ge 0$; $\alpha_л(x, T)$ – линейный коэффициент термического расширения; $\gamma_Г$ – константа Грюнайзена;

**Таблица 1.** Тепловые и упругие характеристики мышьяка и сурьмы

| Вещество | $\Theta_D$, K [10] | $E$, ГПа [11] | $a_{гекс}$, нм [6] | $\alpha_л \times 10^6$, K [8] | $\gamma_Г$ |
|---|---|---|---|---|---|
| As | 285 | 7.75 | 0.37595 | 4.7 | 0.16* |
| Sb | 250 | 56.9 | 0.43012 | 8.5 | 0.86 [12] |

* Наш расчет.

$$G_{упр}(x, T) = \varphi d(x, T)[\Delta d(T)]^2 E(x, T) x(1-x), \quad (8)$$

где $\varphi = 3\pi N_A z/16$, $z$ – координационное число ($z = 6$ для ромбоэдрической структуры As и Sb); $d(x, T) = d(x, 0)[1 + \alpha_л(x, T)t]$; $d(x, 0)$ – кратчайшее расстояние между центрами средних атомных полиэдров для сплава заданного состава при $t \le 0$; $\Delta d(T) = d_{As} - d_{Sb}$; $E(x, T)$ – модуль Юнга твердого раствора:

$$E(x, T) = E(x, 0)[1 - \beta(x, T)t],$$

$\beta(x, T) = 2\alpha_v(x, T)\gamma_Г(x)$ – температурный коэффициент модуля Юнга.

В [6] показано, что концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки медленно охлажденных сплавов $Sb_xAs_{1-x}$ подчиняется закону Вегарда в пределах ошибки эксперимента, поэтому зависимость $d(x, 0)$ считали аддитивной. Кратчайшие межатомные расстояния в чистых As и Sb в плоскости (110) были рассчитаны как $d = a/2$, где $a$ – параметр элементарной ячейки в гексагональной упаковке [6] при 78 K.

Данные о концентрационной зависимости модуля Юнга, коэффициента линейного расширения, константы Грюнайзена и температуры Дебая для сплавов $Sb_xAs_{1-x}$ в литературе отсутствуют, поэтому соответствующие зависимости также считали аддитивными. Все необходимые для расчета параметры представлены в табл. 1.

В связи с отсутствием в справочной литературе величины константы Грюнайзена для мышьяка она была оценена нами по формуле [7]

$$\gamma_Г = 3\alpha_л V/(\chi C_V),$$

где $V = 12.95$ см$^3$/моль [8] – молярный объем, $C_V \approx C_p$, $C_p = 24.64$ Дж/(моль K) [8] – молярная теплоемкость, $\chi = 4.51 \times 10^{-11}$ Па$^{-1}$ [9] – коэффициент изотермической сжимаемости мышьяка. Предварительная оценка энергии Гиббса термически возбужденных электронов показала, что данная величина на несколько порядков меньше остальных слагаемых формулы (6) и в дальнейших расчетах нами не учитывалась.

Для построения концентрационной зависимости энергии Гиббса смешения твердых растворов необходимо рассчитать избыточную энтропию смешения и энтальпию смешения:

$$S^E(x, T) = S^{изб}(x, T) - [(1-x)S_{Sb} + xS_{As}], \quad (9)$$

$$H^E(x, T) = \Delta H°(x) + H^E_{вибр}(x, T) + H^E_{упр}(x, T), \quad (10)$$

где $S^{изб}(x, T) = S_{вибр}(x, T) + S_{упр}(x, T)$ – избыточная энтропия твердого раствора, $S_{As}$ и $S_{Sb}$ – энтропии чистых компонентов при температуре $T$;

$$S_{вибр}(x, T) = -\partial G_{вибр}/\partial T = 4R - 3R\ln(\Theta(x, T)/T) + 3RT(\beta/2)/(1 - t\beta/2), \quad (11)$$

$$S_{упр}(x, T) = -\partial G_{упр}/\partial t = -G_{упр}(x, T) \times [\partial \ln d(x, T)/\partial T + 2\partial \ln \Delta d(T)/\partial T + \partial \ln E(x, T)/\partial T], \quad (12)$$

$$H^E_{вибр}(x, T) = H_{вибр}(x, T) - [(1-x)H_{Sbвибр} + xH_{Asвибр}], \quad (13)$$

$$H_{вибр}(x, T) = (9/8)R\Theta(x, 0) + 3RT + 3RT^2(\beta/2)/(1 - t\beta/2), \quad (14)$$

$$H^E_{упр}(x, T) = \partial(G_{упр}/T)/\partial(1/T) = -TG_{упр}(x, T) \times [\partial \ln d(x, T)/\partial T + 2\partial \ln \Delta d(T)/\partial T + \partial \ln E(x, T)/\partial T] + G_{упр}(x, T). \quad (15)$$

Величина $\Delta H°(x)$, представляющая собой разность энергии химической связи в реальном растворе и аддитивной величины энергии связей в смеси компонентов, была исключена из формулы (10), так как рассчитать ее не представляется возможным.

Расчет по формулам (9)–(15) позволяет определить вклад энтропийного и энтальпийного факторов в величину избыточной энергии Гиббса смешения фаз, оценить степень отклонения твердых растворов от идеальности, построить $G^M$–$x$-кривые и по точкам перегиба на них установить границы области расслоения в твердой фазе (рис. 2).

Общий вид концентрационных зависимостей $G^M$–$x$ в системе Sb–As, построенных как на основе модельных представлений теории растворов (четырехпараметрическая модель), так и с учетом упругих напряжений, однозначно указывает на возможность распада твердого раствора с понижением температуры. Это согласуется с типом диаграммы состояния данной системы, поскольку наличие минимума на фазовой диаграмме с непрерывным рядом твердых растворов часто является свидетельством возможности превращений при температурах ниже солидуса.

Расчет относительной интегральной молярной энергии Гиббса позволил не только выявить тенденцию к распаду высокотемпературного твердого раствора, но и оценить координаты скрытой области расслоения. Как следует из данных рис. 1, с понижением температуры энергия Гиббса смешения фаз растет и при $T < 773$ K переходит в об-

**Таблица 2.** Термодинамические функции твердых растворов $Sb_{1-x}As_x$ ($S_i^E$ – в Дж/(моль K), остальные величины – в Дж/моль)

| $x$ | $-H^E_{\text{вибр}}$ | $H^E_{\text{упр}}$ | $-S^E_{\text{вибр}}$ | $-S^E_{\text{упр}}$ | $-TS^E$ | $G^E$ | $-G^M$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $T$ = 573 K | | | | |
| 0.02 | 1.33 | 366.5 | 0.039 | 0.013 | 29.6 | 394.7 | 72.1 |
| 0.10 | 6.10 | 1547.5 | 0.176 | 0.060 | 134.9 | 1676.3 | –128.4 |
| 0.20 | 10.82 | 2457.0 | 0.305 | 0.107 | 236.2 | 2682.4 | –299.7 |
| 0.30 | 14.17 | 2848.3 | 0.391 | 0.138 | 302.9 | 3137.1 | –228.4 |
| 0.40 | 16.16 | 2835.6 | 0.437 | 0.149 | 336.0 | 3155.5 | 49.2 |
| 0.50 | 16.80 | 2527.8 | 0.445 | 0.143 | 337.3 | 2848.3 | 452.2 |
| 0.60 | 16.10 | 2028.4 | 0.419 | 0.122 | 310.0 | 2322.3 | 882.4 |
| 0.70 | 14.01 | 1435.6 | 0.359 | 0.091 | 258.0 | 1679.5 | 1229.2 |
| 0.80 | 10.70 | 842.4 | 0.268 | 0.056 | 185.7 | 1017.4 | 1365.4 |
| 0.90 | 6.01 | 336.3 | 0.148 | 0.023 | 98.0 | 428.4 | 1119.6 |
| 0.98 | 1.31 | 49.9 | 0.032 | 0.004 | 20.2 | 68.8 | 398.0 |
| | | | $T$ = 873 K | | | | |
| 0.02 | 3.17 | 366.7 | 0.042 | 0.012 | 46.9 | 410.5 | 300.7 |
| 0.1 | 14.53 | 1548.4 | 0.187 | 0.058 | 214.6 | 1748.5 | 609.9 |
| 0.2 | 25.74 | 2458.0 | 0.326 | 0.106 | 376.6 | 2808.9 | 821.3 |
| 0.3 | 33.67 | 2849.0 | 0.418 | 0.137 | 484.3 | 3299.6 | 1131.9 |
| 0.4 | 38.35 | 2835.9 | 0.468 | 0.149 | 538.4 | 3335.9 | 1546.6 |
| 0.5 | 39.82 | 2527.7 | 0.477 | 0.143 | 541.8 | 3029.7 | 1998.9 |
| 0.6 | 38.12 | 2028.0 | 0.449 | 0.123 | 499.3 | 2489.2 | 2392.3 |
| 0.7 | 33.26 | 1435.2 | 0.385 | 0.092 | 416.4 | 1818.6 | 2613.0 |
| 0.8 | 25.27 | 842.1 | 0.288 | 0.057 | 300.9 | 1117.6 | 2512.6 |
| 0.9 | 14.18 | 336.2 | 0.159 | 0.024 | 159.4 | 481.4 | 1876.9 |
| 0.98 | 3.08 | 49.9 | 0.134 | 0.004 | 32.9 | 79.7 | 631.5 |

ласть положительных значений, при этом уменьшается стабильность однофазного состояния. Появление на $G^M$–$x$-кривых для $T$ < 923 K второго минимума означает, что в этой области температур происходит распад гомогенного твердого раствора на две отличающиеся по составу фазы ($G^M$–$x$-кривые, рассчитанные с учетом упругих напряжений, имеют похожий вид).

На рис. 2 приведены кривые расслоения твердых растворов, рассчитанные двумя независимыми методами. Наблюдается хорошее качественное (и даже количественное со стороны Sb) соответствие вида кривых и их положения на диаграмме состояния. Купол распада асимметричен и имеет скрытый максимум при $x$ ~ 0.65 ат. доли As и ~923–973 K. Концентрационный интервал, в котором твердые растворы распадаются, увеличивается с понижением температуры, и при $T$ < 600 K твердофазная растворимость по расчетным данным не превышает 1% с обеих сторон. При высоких температурах ширина однофазной области со стороны Sb в 2–3 раза больше, чем со стороны As, что, вероятно, связано с размерным фактором. Твердый раствор, образующийся при замещении атомов сурьмы меньшими по размеру атомами мышьяка, испытывает меньшие напряжения кристаллической решетки, и при увеличении концентрации второго компонента остается стабильным в большем концентрационном интервале, чем твердый раствор на основе мышьяка.

Общим недостатком модельного описания поведения твердых растворов является отсутствие учета различия молярных объемов компонентов, поскольку внимание уделяется лишь чисто химическому фактору – различию энергий взаимодействия атомов того или иного сорта. Расчет вторым методом, в соответствии с "физической концепцией" твердого раствора, позволил не только избежать этого недостатка, но и вскрыть влияние каждой составляющей избыточной энергии Гиббса, приводящей к отклонению от идеальности (табл. 2).

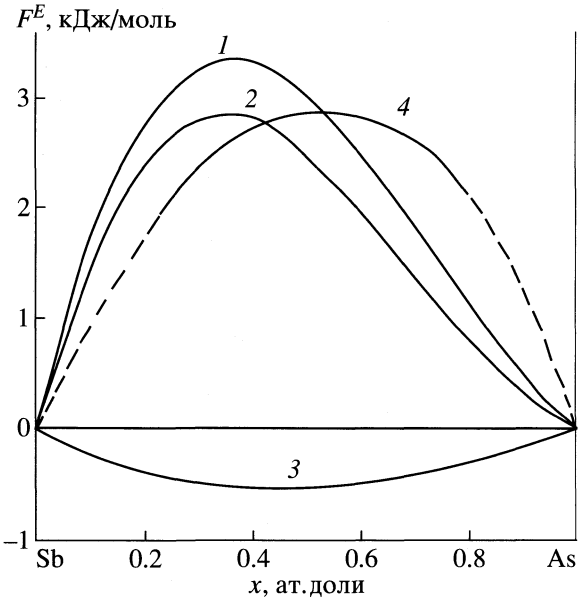



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости избыточных функций смешения сплавов $Sb_{1-x}As_x$ при $T$ = 873 K: *1* – $G^E$, *2* – $H^E$, *3* – $TS^E$, *4* – $G^E$ по данным [1].

Очевидно, что определяющий вклад в величину избыточной энергии смешения вносит энтальпийный фактор, а избыточная энтропия смешения мала. При этом наибольший вклад, обусловливающий положительное отклонение от идеальности, дает упругая энергия ($H^E_{упр}$). Характер концентрационной зависимости $G^E$, отличающейся наличием максимума при ~30 ат. % As, также связан с изменением именно этой характеристики. Изменения энтропии, связанные с упругими напряжениями, наоборот, крайне невелики. В работах [1, 6] на основании данных тензиметрических исследований были рассчитаны функции смешения, характеризующие поведение твердых растворов $Sb_{1-x}As_x$, однако, оценить эти характеристики при температурах ниже 853 K не удалось ввиду малых значений давления насыщенного пара. Расчет, проведенный в настоящей работе, позволил получить значения термодинамических характеристик в широком температурном интервале. Как следует из рис. 3, величина энергии Гиббса смешения при 873 K достаточно хорошо согласуется с данными [1]. Анализ температурной зависимости термодинамических характеристик (табл. 2) показывает, что упругие составляющие как энтальпии, так и энтропии изменяются крайне незначительно. Изменение избыточной энергии Гиббса с ростом температуры связано в основном с возрастанием вибрационной составляющей энтропии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семенова Г.В., Гончаров Е.Г.* Твердые растворы в тройных системах с участием элементов пятой группы. М.: МФТИ, 2000. 160 с.
2. *Trzebiatowski W., Bryjak E.* // Z. Anorg. Chem. 1938. B. 238. S. 255.
3. *Удовский А.Л., Вамберский Ю.В., Иванов О.С.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. с. 1377.
4. *Удовский А.Л., Иванов О.С.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 4. С. 796.
5. *Кривоглаз М.А.* Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967.
6. *Угай Я.А., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Лазарев В.Б.* Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом. М.: Наука, 1989. 233 с.
7. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Высш. школа, 1984. 376 с.
8. *Эмсли Дж.* Элементы. Справочник. М.: Мир, 1993. 256 с.
9. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина М.: Энергоатомиздат, 1976. 1008 с.
10. *Блатт Ф.* Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир, 1971. 470 с.
11. Свойства элементов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова М.: Металлургия, 1976. 600 с.
12. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1605–1609*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

*УДК [541:536.7]:547.466*

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ С МОНО- И ОЛИГОСАХАРИДАМИ

**© 2002 г. И. В. Терехова, О. В. Куликов**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

*E-mail: ivt@ihnr.polytech.ivanovo.su*

Поступила в редакцию 29.11.2001 г.

Исследовано взаимодействие лимонной кислоты с некоторыми моно- и олигосахаридами в воде при 298.15 K методами калориметрии растворения и денсиметрии. Обнаружено, что взаимодействия моно- и дисахаридов с лимонной кислотой являются слабыми, но энтальпийно благоприятными за счет образования водородных связей. Отмечено, что наличие полости у циклоолигосахаридов (циклодекстринов) способствует протеканию процессов образования супрамолекулярных комплексов, стехиометрия которых, по-видимому, определяется принципом геометрического соответствия молекул лимонной кислоты и макроцикла. Проанализировано влияние строения и свойств молекул рассматриваемых соединений на термодинамические характеристики их межчастичных взаимодействий в растворе.

Практическое использование лимонной кислоты разнообразно. Она входит в состав лекарственных и косметических препаратов, применяется как ароматизирующее вещество и консервант пищевых продуктов [1–3]. Кроме того, лимонная кислота обладает биологической активностью, участвуя в процессах метаболизма (цикл Кребса) и являясь катализатором реакций изомеризации сахаров [4]. Однако ее способность к взаимодействию с другими биомолекулами рассмотрена в литературе очень ограничено.

Предлагаемое исследование посвящено изучению взаимодействия лимонной кислоты с моно- и олигосахаридами, которые обладают разнообразной биологической активностью, а циклодекстрины, в частности, являются моделями ферментов и инкапсулирующими материалами. Цель работы состояла в количественном описании взаимодействий сахаридов с лимонной кислотой на основе методов калориметрии и денсиметрии и в выявлении влияния природы и строения молекул рассматриваемых соединений на характер их межчастичного взаимодействия в водном растворе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лимонную кислоту ("ч") очищали от примесей перекристаллизацией из водного раствора. Безводная лимонная кислота получена при сушке под вакуумом при 353 K. Отсутствие воды в образцах определяли методами ДСК и термогравиметрии.

D-глюкозу и сахарозу перекристаллизовывали из водно-этанольного раствора и перед использованием просушивали под вакуумом при 343 K до постоянной массы в течение 3 сут. D-фруктозу моногидрат мальтозы, α- и β-циклодекстрины производства "Sigma" использовали без дополнительной очистки. Все растворы приготовлены весовым методом на основе бидистиллированной воды.

*Калориметрия.* Тепловые эффекты растворения сахаридов (фиксированная навеска) в воде и в водных растворах лимонной кислоты переменной концентрации измеряли на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1А (Россия, Черноголовка). Погрешность работы калориметрической установки, определенная по теплоте растворения хлорида калия в воде при 298.15 K, не превышала 0.8%.

Характер зависимости энтальпии растворения сахарида ($\Delta H_{\text{рс}}$) от моляльности лимонной кислоты ($m_{\text{лк}}$) служил критерием, на основании которого судили о протекании процессов комплексообразования в рассматриваемых системах (рис. 1). Для систем со слабыми межчастичными взаимодействиями наблюдалась линейная зависимость $\Delta H_{\text{рс}}(m_{\text{лк}})$, и значения $\Delta H_{\text{рс}}$ варьировали незначительно с ростом концентрации кислоты от 0 до 0.3 моль/кг (рис. 1а). В этом случае обработку экспериментальных данных осуществляли по следующему выражению теории МакМиллана–Майера [5, 6]:

$$\Delta H_{\text{tr}}/m_y = 2h_{xy} + 3h_{xyy}m_y + 3h_{xxy}m_x + \ldots, \qquad (1)$$

где $\Delta H_{\text{tr}}$ – энтальпия переноса сахарида из воды в водные растворы лимонной кислоты, рассчитанная на основе значений энтальпии растворения сахарида в воде и энтальпии его растворения в растворе кислоты, полученных непосредственно

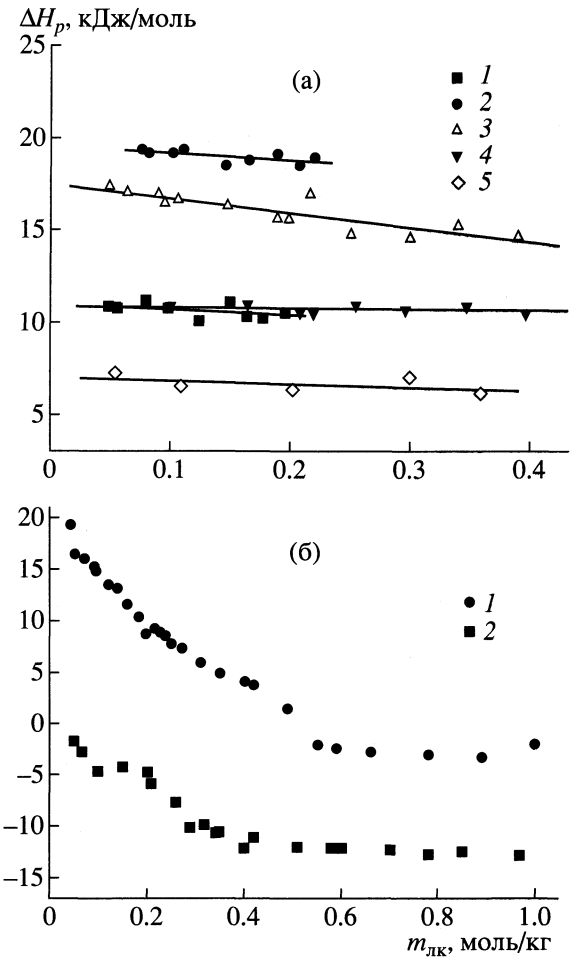



**Рис. 1.** Зависимости энтальпий растворения моно- и олигосахаридов в водных растворах лимонной кислоты при 298.15 K от моляльности лимонной кислоты: (а) – случай слабых взаимодействий (*1* – α-D-глюкоза, *2* – β-D-глюкоза, *3* – мальтоза, *4* – фруктоза, *5* – сахароза, (б) – комплексообразование (α- (*1*) и β-циклодекстрин (*2*)).

из калориметрического опыта; $m_x$ и $m_y$ – моляльности сахарида и лимонной кислоты соответственно; $h_{xy}$, $h_{xyy}$, $h_{xxy}$ – энтальпийные коэффициенты парных и тройных взаимодействий молекул указанных соединений. Так как нами использовались разбавленные растворы, и концентрация сахара была постоянной и очень малой величиной ($m_x \approx 8 \times 10^{-3}$ моль/кг), то последним слагаемым в (1) можно пренебречь. Значения коэффициентов $h_{xy}$ вычисляли линейным методом наименьших квадратов.

При обнаружении комплексообразования (рис. 1б) были рассчитаны термодинамические функции указанного процесса с использованием компьютерной программы "HEAT" [7]. Поскольку лимонная кислота способна диссоциировать в водном растворе, то эти возможные процессы учитывали путем введения в программу расчета значений p$K$ и $\Delta H_{diss}$ [8].

*Денсиметрия.* Для изучения систем, в которых происходит комплексообразование, применяли волюметрический метод исследования. Для определения плотности растворов использовали пикнометрический метод. Калибровку пикнометров проводили по бидистиллированной воде ($\rho_{H_2O}$ = = 0.997047 г/см$^3$ по данным работы [9]). Среднеквадратичная погрешность при измерении плотности составила $2 \times 10^{-5}$ г/см$^3$.

Кажущиеся мольные объемы растворенного вещества $V_\phi$ (в нашем случае – циклодекстрина) в воде и в водных растворах лимонной кислоты рассчитывали по следующему выражению:

$$V_\phi = M/\rho - (\rho - \rho_0) \times 10^3/m\rho\rho_0, \qquad (2)$$

где $M$ – относительная мольная масса растворенного вещества; $m$ – моляльность растворенного вещества; $\rho_0$ и $\rho$ – плотности растворителя и раствора соответственно. При изучении бинарных растворов растворителем считалась вода, а в случае трехкомпонентных растворов – водный раствор лимонной кислоты. Для среднего концентрационного интервала ошибка в определении величины $V_\phi$ не превышала 2 см$^3$/моль.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально нами определено, что взаимодействие лимонной кислоты (ЛК) с моно- и дисахаридами является слабым, а комплексообразование происходит только с α- и β-циклодекстринами (ЦД). Значения энтальпийных коэффициентов парного взаимодействия ЛК с фруктозой, глюкозой, мальтозой и сахарозой в водном растворе представлены в табл. 1, термодинамические функции комплексообразования ЛК с ЦД приведены в табл. 2.

Слабые взаимодействия можно описать, используя значения энтальпийных коэффициентов перекрестного взаимодействия, которые содержат информацию об энергетике взаимодействий типа растворенное вещество–растворенное вещество и растворенное вещество–растворитель. Как следует из табл. 1, энтальпийные коэффициенты $h_{xy}$ для всех рассмотренных систем отрицательны. Поэтому, можно говорить о преобладании энтальпийно благоприятных взаимодействий ЛК с моно- и дисахаридами над эндотермическими эффектами их дегидратации. Молекулы сахаров и ЛК имеют в своем составе OH- и COOH-группы, которые способны участвовать в образовании водородных связей. Причем, чем больше число OH-групп в молекуле сахара, тем выше вероятность образования H-связей, и, следовательно, более отрицательное значение принимает величина $h_{xy}$.

Подобные эффекты (эффекты переноса углеводов из воды в водные растворы мочевины) подробно описаны в [10] Авторами [10] отмечено, что энтальпия переноса – величина отрицательная и уменьшается по своему значению при возрастании концентрации мочевины и при увеличении числа ОН-групп в молекуле сахарида. Поскольку мочевина подобно ЛК имеет центры для образования Н-связей с углеводом, то именно этот процесс вносит доминирующий отрицательный вклад в величину $\Delta H_{tr}$ [10]. Совершенно иная ситуация наблюдается при изучении взаимодействий сахаридов с алифатическими спиртами [11] и бромидами тетраалкиламмония [12]; в этих случаях значения $\Delta H_{tr}$ и коэффициенты $h_{xy}$ положительные.

Сравнительный анализ данных табл. 1 позволяет сделать следующие выводы. Глюкоза существует в виде двух диастереомеров, различающихся расположением ОН-группы у первого углеродного атома. У α-D-глюкозы ОН-группа занимает аксиальное положение, а β-D-глюкозы – экваториальное. Как свидетельствуют данные [13, 14], α- и β-аномеры глюкозы обладают разными физико-химическими свойствами. Нами обнаружено, что различное расположение гидроксила у α- и β-аномеров глюкозы не сказывается заметно на энергетике их взаимодействия с ЛК, значения коэффициентов $h_{xy}$ для систем α-D-глюкоза + ЛК и β-D-глюкоза + ЛК одинаковы в пределах погрешности (табл. 1).

Взаимодействие ЛК с сахаридами (глюкоза, мальтоза), состоящими из пиранозных форм, более предпочтительное по сравнению с углеводами, содержащими в своем составе фуранозные формы, (фруктоза, сахароза). Взаимодействие ЛК с восстанавливающим дисахаридом мальтозой энергетически более выгодно по сравнению с сахарозой, относящейся к невосстанавливающим сахарам. Данный вывод находится в согласии с результатами [15]. Комплекс борной кислоты (точнее борат-иона) с мальтозой в два раза устойчивее ее комплекса с сахарозой.

Как уже упоминалось выше, циклоолигосахариды (циклодекстрины), молекулы которых обладают гидрофильной внешней поверхностью и гидрофобной внутренней полостью, образуют комплексы с ЛК. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования приведены в табл. 2. Для выявления стехиометрии образующихся комплексов было проведено волюметрическое исследование систем α-ЦД + ЛК и β-ЦД + + ЛК согласно методике, описанной в работе [16].

На основании экспериментально полученных значений плотности растворов рассчитаны кажущиеся мольные объемы ЦД в воде и в водных растворах ЛК, а также объемы переноса ЦД из воды в водные растворы ЛК (табл. 3). Обычно интерпретация взаимодействий частиц, находящихся в растворе, основана на модели перекрывания их

**Таблица 1.** Значения энтальпийных коэффициентов для взаимодействий лимонной кислоты с моно- и дисахаридами в воде при 298.15 K

| Система $x + y$ | $-h_{xy}$, Дж кг/моль$^2$ |
|---|---|
| D-фруктоза | 335 (85) |
| α-D-глюкоза | 2508 (496) |
| β-D-глюкоза | 2382 (481) |
| Мальтоза | 4108 (556) |
| Сахароза | 2667 (988) |

Примечание. В скобках даны доверительные интервалы $\pm t_{0.95}\sigma$. При изучении системы β-D-глюкоза + ЛК навеска ЛК растворялась в водном растворе β-D-глюкозы переменной концентрации. Раствор β-D-глюкозы был приготовлен путем растворения кристаллической α-D-глюкозы в воде и последующим выстаиванием раствора в течение 4 ч. Именно это время необходимо для завершения процесса мутаротации, т.е. перехода α-формы глюкозы в β-форму [19].

**Таблица 2.** Термодинамические функции комплексообразования лимонной кислоты с циклодекстринами в воде при 298.15 K

| Комплекс | $K$, кг/моль | $-\Delta G_c$, кДж/моль | $-\Delta H_c$, кДж/моль | $-T\Delta S_c$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| α-ЦД/ЛК (2/1) | 1778 (509) | 18.5 | 74.8 (2.1) | 56.2 |
| β-ЦД/ЛК (1/1) | 2.2 (0.7) | 1.9 | 8.8 (0.5) | 6.9 |

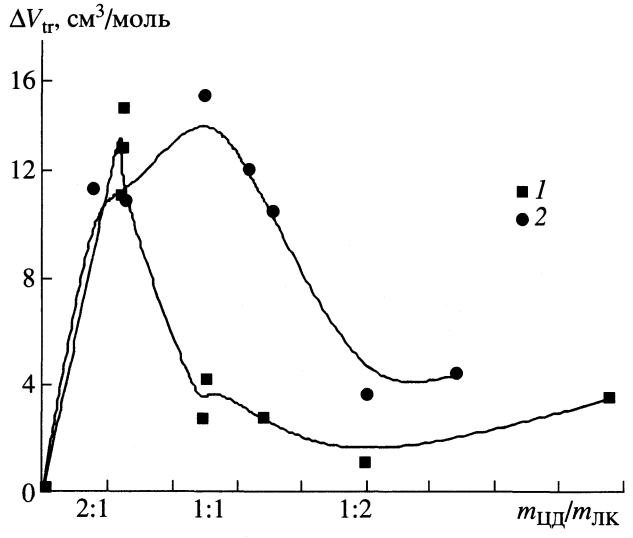



**Рис. 2.** Зависимости объемов переноса (α- (*1*) и β-циклодекстринов (*2*) из воды в водные растворы лимонной кислоты от соотношения моляльностей циклодекстрина и лимонной кислоты.

**Таблица 3.** Кажущиеся мольные объемы и объемы переноса α- и β-циклодекстринов ($см^3$/моль) из воды в водные растворы лимонной кислоты при температуре 298.15 K

| $m_{ЛК}$ | $m_{ЦД}$ | $\rho_2$ | $\rho_3$ | $V_{Ф, ЦД}$ | $\Delta V_{tr}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| α-циклодекстрин | | | | | |
| 0.000000 | 0.005002 | – | 0.99873 | 636.2 | – |
| 0.002433 | 0.004876 | 0.99725 | 0.99883 | 648.7 | 12.5 |
| 0.002463 | 0.005042 | 0.99725 | 0.99889 | 647.4 | 11.2 |
| 0.002484 | 0.005041 | 0.99725 | 0.99889 | 651.3 | 15.1 |
| 0.004942 | 0.005066 | 0.99744 | 0.99913 | 639.0 | 2.8 |
| 0.005009 | 0.004968 | 0.99745 | 0.99910 | 640.5 | 4.3 |
| 0.006800 | 0.005067 | 0.99759 | 0.99928 | 639.0 | 2.8 |
| 0.009934 | 0.005013 | 0.99783 | 0.99951 | 637.3 | 1.1 |
| 0.01758 | 0.005053 | 0.99842 | 1.00010 | 639.8 | 3.6 |
| β-циклодекстрин | | | | | |
| 0.000000 | 0.005123 | – | 0.99923 | 708.2 | – |
| 0.001526 | 0.005017 | 0.99718 | 0.99926 | 719.8 | 11.6 |
| 0.002505 | 0.005036 | 0.99725 | 0.99933 | 721.3 | 13.1 |
| 0.002525 | 0.005015 | 0.99726 | 0.99933 | 719.6 | 11.4 |
| 0.005020 | 0.005082 | 0.99745 | 0.99954 | 723.0 | 14.8 |
| 0.006332 | 0.005050 | 0.99755 | 0.99964 | 720.4 | 12.2 |
| 0.007123 | 0.005055 | 0.99761 | 0.99971 | 718.8 | 10.6 |
| 0.01000 | 0.004998 | 0.99783 | 0.99994 | 711.9 | 3.7 |
| 0.01264 | 0.005031 | 0.99804 | 1.00016 | 712.7 | 4.5 |

Обозначения: $m_{ЛК}$ и $m_{ЦД}$ – моляльности лимонной кислоты и циклодестринов, моль/кг; $\rho_2$ и $\rho_3$ – плотности двухкомпонентной системы лимонная кислота + вода и трехкомпонентной системы лимонная кислота + циклодекстрин + вода, г/$см^3$, соответственно.

сольватных оболочек [17]. Применительно к объемным свойствам эта модель предсказывает увеличение объема растворенной частицы ($\Delta V^0_{2tr} > 0$), если взаимодействие осуществляется за счет водородных связей, электростатических сил и т.п. Расчет равновесного состава системы ЛК + ЦД + + $H_2O$ показал, что в рассматриваемом диапазоне концентраций ЛК (0.04–1.0 моль/кг) [18] преобладающей является ее недиссоциированная форма ($\alpha_{H_4A}$ = 87–97%). Как следует из табл. 3, объемы переноса принимают положительные значения, поэтому можно предположить, что комплексообразование ЦД с ЛК обусловлено водородным связыванием.

На рис. 2 приведена зависимость объемов переноса α- и β-ЦД из воды в водные растворы ЛК от концентрации ЛК. Для системы α-ЦД + ЛК наблюдается максимум $\Delta V_{tr}$, соответствующий составу комплекса 2 : 1. Совершенно другая картина характерна для β-ЦД, который образует с ЛК комплекс состава 1 : 1. Мы предполагаем, что определяющим фактором при комплексообразовании α-ЦД с ЛК является принцип комплементарности. Стерическое соответствие в расположении ОН-групп как ЛК, так и α-ЦД способствует образованию комплекса именно такой стехиометрии.

Из данных табл. 2 видно, что комплексообразование α- и β-ЦД с ЛК характеризуется отрицательными значениями $\Delta H_c$ и $\Delta S_c$, т.е. комплексы являются типично энтальпийно стабилизированными. Взаимодействие α-ЦД с ЛК более энтальпийно благоприятное, что вероятнее всего связано с образованием большего количества Н-связей. Комплекс α-ЦД, молекула которого состоит их меньшего числа остатков глюкозы и, следовательно, обладает меньшей по сравнению с β-ЦД полостью, образует с ЛК очень устойчивый комплекс (табл. 2). Таким образом, организация олигосахаридов в замкнутый цикл и действие принципа геометрического соответствия, на наш взгляд, являются главными факторами, определяющими процесс комплексообразования ЦД с ЛК.

Полученный результат может найти практическое использование при разработке процессов инкапсулирования лимонной кислоты циклодекстринами в целях понижения кислотности и горького вкуса ее растворов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Robinson J., Burke V., Beaman J. et al.* // Food Austral. 1989. V. 41. № 3. P. 667.
2. *Леонова В.Г., Жданов С.И., Беленький С.М., Кляч-ко Ю.А.* // Изв. вузов. Пищевая технология. 1982. № 1. С. 80.
3. Химическая энциклопедия в 5 т. / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 594.
4. *Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э. и др.* Основы биохимии в 3-х томах. Т.3. Пер. с англ. Л.М. Гинодмана / Под ред. Ю.А. Овчинникова. М.: Мир, 1981. С. 114–405.
5. *McMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Phys. Chem. 1945. V. 13. P. 276.
6. *Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.-P.* // J. Solut. Chem. 1976. V. 5. P. 631.
7. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
8. *Крутов Д.В.* Термодинамика протолитических равновесий в водных растворах янтарной, винной, лимонной и этилендитиодиуксусной кислот: Дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 1998. 201 с.
9. *Kell G.S.* // J. Chem. Eng. Data. 1967. № 12. P. 66.
10. *Jasra R.V., Ahluwalia J.C.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1983. V. 79. P.1 303.

11. *Barone G., Castronuovo G., Del Vecchio P., Elia V.* // J. Therm. Anal. 1988. V. 34. P. 479.
12. *Miyajima K., Sawada M., Nakagaki M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. P. 2905.
13. *Маслов И.А., Марциновская Э.Г.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 4. С. 925.
14. *Gaffney S.H., Haslam E., Lilley T.H., Ward T.R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1988. V. 84. № 8. P. 2545.
15. *Lajunen K., Hakkinen P., Purokoski S.* // Finn. Chem. Lett. 1986. V. 13. № 1–2. P. 21.
16. *Zielenkiewicz W., Pietraszkiewicz O., Wszelaka-Rylik M. et al.* // J. Solut. Chem. 1998. V. 27. P. 121.
17. *Fridman H.L., Krishnan C.V.* Water, a Comprehensive Treatise / Ed. by S.F. Frank. N.Y.: Plenum Press, 1977. V. 3. Ch. 1.
18. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
19. *Купцевич Ю.Е., Ларионов О.Г., Пронин А.Я.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 10. Р. 2716.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1610–1617*

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

*УДК 541.51:546.77.31*

# ИОННЫЙ ЦИКЛОТРОННЫЙ РЕЗОНАНС В РЕАКЦИЯХ ИОННЫХ КЛАСТЕРОВ ОКСИДА МОЛИБДЕНА С АММИАКОМ

**© 2002 г. В. Б. Гончаров, Е. Ф. Фиалко**

*Российская академия наук, Сибирское отделение,*
*Институт катализа им. Г.К. Борескова,*
*Новосибирск*
*E-mail: GVB@catalysis.nsk.su*

Поступила в редакцию 04.09.2001 г.

Методом ионного циклотронного резонанса исследованы реакции кислородсодержащих кластеров молибдена $Mo_xO_y^+$ ($x = 1–3$, $y = 1–9$) с аммиаком. Обнаружено образование ряда азотсодержащих ионов, в том числе комплекс с молекулярным азотом $Mo_3O_7N_2^+$. Оценены верхние и нижние пределы энергии связи (ккал/моль) в комплексах $Mo^+$–NH (<92), $MoO^+$–NH (<117), $MoO_2^+$–NH (<71), $Mo_2O_5^+$–$NH_3$ (>56), $Mo_3O_8^+$–$NH_3$ (>58), $Mo_3O_8^+$–NH (>44), $Mo_3O_7(NH_3)^+$–$NH_3$ (>58), $Mo_3O_7^+$–2NH (>88), $Mo_3O_7^+$–$N_2$ (>112) в структуре Mo=N–N=Mo и $Mo_3O_7^+$–$N_2$ (>56 ккал/моль) в структуре Mo–N=N–Mo.

Молибденсодержащие катализаторы в оксидной и сульфидной форме широко используются в различных отраслях химии и нефтепереработки [1–3]. С их участием осуществляются такие крупнотоннажные процессы как гидроочистка нефтяных фракций, гидрогенолиз связей C–S, C–N, C–O [4], деметаллизация нефти [5] и парциальное окисление органических соединений [3]. Оксиды молибдена применяются также в гидрировании и дегидрировании углеводородов [6], полимеризации, метатезисе и окислительном аммонолизе олефинов [7, 8]. Полиядерные комплексы молибдена входят в состав природных ферментов (нитрогеназ) и ряда модельных азотфиксирующих систем [9].

Газофазная химия ионов молибдена и его оксидов практически не исследована вследствие того, что семь основных изотопов молибдена дают очень сложные масс-спектры, особенно в случае кластерных ионов. Основное внимание в ранних работах [10, 11] было уделено получению и изучению фрагментации ионов кластеров оксидов молибдена в газовой фазе.

Газофазные исследования реакционной способности небольших кластерных ионов оксидов переходных металлов в настоящее время доступны для масс-спектрометрических методик, таких как тандемная масс-спектрометрия (или метод ионных пучков), спектрометрии ионного-циклотронного резонанса (ИЦР) и ряда других [12, 13]. Реакции в газовой фазе могут рассматриваться как простейшие модели взаимодействия активных центров оксидных катализаторов с молекулами субстратов. Особый интерес представляют реакции ионных кластеров оксида молибдена, поскольку они в значительной степени могут моделировать взаимодействие молекул с фрагментами поверхности оксидных катализаторов.

В данной работе нами предпринята попытка получения в газовой фазе набора ионов оксидов молибдена $Mo_xO_y^+$ ($x = 1–3$, $y = 1–9$) и исследованы их реакции с аммиаком. Реакция аммиака на твердом или нанесенном триоксиде молибдена используется при окислительном аммонолизе олефинов. Изучение взаимодействия ионов оксидов молибдена, содержащих различное число атомов кислорода и молибдена, позволяют проанализировать влияние таких факторов, как координационная насыщенность и степень окисления на реакционную способность металлического центра.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были проведены на масс-спектрометре ИЦР CMS-47 фирмы Bruker–Spectrospin с криомагнитом вертикального типа Oxford Instruments 4.7 Тл, снабженного кубической ячейкой (33 мм) удержания ионов. Откачка вакуумной системы спектрометра осуществлялась ионным насосом производительностью 160 л/с до базового давления $(1–2) \times 10^{-9}$ мбар, температура пластин ячейки удержания ионов 20°C. Для измерения давления использовался ионный манометр типа Байярда–Альперта. Кластеры оксидов молибде-

на генерировались испарением триоксида молибдена из кварцевой ячейки Кнудсена. Ячейка Кнудсена, снабженная бифилярным нагревателем, монтировалась на удерживающей пластине ячейки ИЦР со стороны анода. Данная конструкция обеспечивала нагрев ячейки в диапазоне 300–900 K без существенного газовыделения и дестабилизации магнитного поля. Контроль температуры осуществлялся по калибровочной зависимости (температура–ток нагревателя) хромель-алюмелевой термопарой с использованием порошка $\alpha$-$Al_2O_3$ в качестве стандарта. Соотношение площадей $S/s > 1500$, где $S$ – внутренняя площадь ячейки Кнудсена, $s$ – площадь отверстия. Сухой изотоп триоксида молибдена марки (В/О "Изотоп") был обогащен на 97% изотопом $^{98}$Mo. Применение моноизотопного образца (природное содержание изотопов молибдена $^{92}$Mo (61.5), $^{94}$Mo (38.3), $^{95}$Mo (65.9), $^{96}$Mo (39.6), $^{98}$Mo (100.0), $^{100}$Mo (39.9)) позволило упростить масс-спектры и повысило на порядок чувствительность метода по тяжелым ионам.

Ионы оксидов молибдена генерировались электронным ударом (70 эВ) паров триоксида молибдена. Давление аммиака в системе составляло ~$(1–2) \times 10^{-7}$ мбар. Спектр ИЦР возбуждался стандартной импульсной последовательностью и повторялся несколько десятков раз для получения приемлемого уровня отношения сигнал/шум. Спектры ИЦР снимались в режиме преобразования Фурье. В зависимости от диапазона исследуемых масс пределы массового окна варьировались от 2 до 10 а.е.м. Точность измерения соотношения ионных продуктов составляла 10%.

Для исследования механизмов ион-молекулярных реакций в газовой фазе использовалась методика двойного резонанса. Данная методика позволяет удалять в начале каждого эксперимента исходные ионы с заданным соотношением заряда к массе. Наблюдаемые при этом изменения в ИЦР-спектре дают информацию о протекающих реакциях. Та же методика использовалась для проведения столкновительно индуцированной диссоциации ионов [14, 15]. Амплитуда и длительность импульса возбуждения подбиралась таким образом, чтобы ион увеличивал свой радиус и кинетическую энергию (~100 эВ). При столкновениях такого кинетически возбужденного иона с нейтральными атомами или молекулами при давлениях $(1–2) \times 10^{-5}$ мбар (обычно используется Ar или $N_2$) происходит разрушение иона. Наблюдаемые заряженные осколки позволяют получить информацию о строении иона, т.е. о наличии одного или нескольких лигандов, связанных с заряженным центром.

На рис. 1 представлен масс-спектр ионов оксидов молибдена (70 эВ), полученных при испарении триоксида молибдена $^{98}MoO_3$ при 600 K. Видно, что образуются ионы кластеров оксидов молибдена $Mo_xO_y^+$, содержащих различное число атомов металла и кислорода. С использованием методики двойного резонанса в начале каждого эксперимента удалялись все посторонние ионы, оставшиеся ионы с выбранным значением $m/z$ реагировали с аммиаком, далее регистрировались продукты реакции.

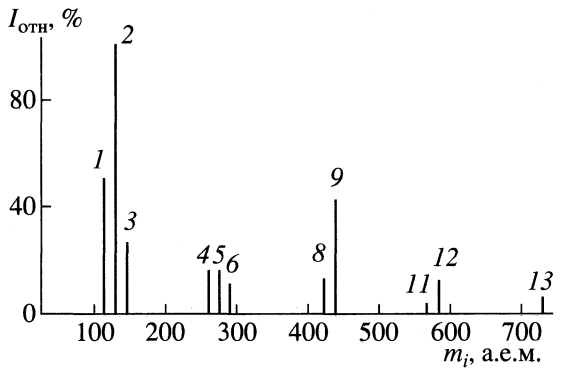



**Рис. 1.** Масс-спектр положительных ионов оксидов молибдена, полученный при испарении $^{98}MoO_3$ из эффузионного источника Кнудсена, 600 K; *1* – $MoO^+$; *2* – $MoO_2^+$; *3* – $MoO_3^+$; *4*, *5*, *6* – $Mo_2O_y^+$; *8*, *9* – $Mo_3O_y^+$; *11*, *12* – $Mo_4O_y^+$; *13* – $Mo_5O_{15}^+$.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакционная способность ионов в газовой фазе, т.е. в отсутствие сольватационных эффектов и малых изменений энтропии, практически нацело определяется энергетикой разрываемых и образуемых связей. Для экспериментального определения энергии связи металл–лиганд нами использовался кинетический метод деструктивного присоединения лигандов. Рассмотрим реакцию иона металла $M^+$ с нейтральной молекулой $L_1L_2$:

$$M^+ + L_1L_2 \longrightarrow ML_1^+ + L_2. \qquad (1)$$

Поскольку метод ИЦР позволяет наблюдать только экзотермические реакции, то образование ионов $ML_1^+$ свидетельствует о том, что нижний предел прочности связи иона $D^0(M^+–L_1)$ больше прочности связи в нейтральной молекуле $D^0(L_1–L_2)$. Однако отсутствие продуктов реакции (1) не всегда может рассматриваться как доказательство того, что верхний предел прочности связи $D^0(M^+–L_1)$ меньше $D^0(L_1–L_2)$ вследствие возможного наличия большого энергетического барьера.

Величины энергий связи в нейтральных и заряженных оксидах молибдена, потенциалы ионизации (ккал/моль), а также энергия, рассчитанная на один атом кластера

| Оксид | *PI* | $D^0_т$(Mo – O) | $D^0_р$(Mo$^+$ – O) | $D^0_э$(Mo$^+$ – O) | $-U$ | Оксид | *PI* | $D^0_т$(Mo – – $MoO_3$) | $D^0_р$(Mo$^+$– – $MoO_3$) | $-U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MoO | 173 | 120 | 98.5 | <151 [20], 118 ± 2 [21] | 80.1 | $Mo_2O_4$ | – | – | – | 85.8 |
| $MoO_2$ | 217 | 158 | 121 | >118 [20], <127 [22], 131 ± 5 [21] | 92.5 | $Mo_2O_5$ | 238 | 114 ($Mo_2O_6$) | 112 ($Mo_2O_6$) | 90.8 |
| $MoO_3$ | 277 | 143 | 83 | >85, <118 [20], <127 [22], 62 ± 7 [21] | 89.7 | $Mo_3O_8$ | 282 | 86 ($Mo_3O_9$) | 86 ($Mo_3O_9$) | 88.7 |
| $Mo_2O_6$ | 280 | 104 | 56 | <127 [22] | 89.0 | $Mo_4O_{12}$ | 277 | 73 | 73 | 85.6 |
| $Mo_3O_9$ | 277 | 53 | 58 | <127 [22] | 94.5 | $Mo_5O_{15}$ | 277 | 76 | 78 | 83.6 |

Примечание. Нижние индексы "т", "р" и "э" соответствуют табличным, рассчитанным и экспериментальным значениям.

Энергии связи атома кислорода в ионах оксидов молибдена были оценены с помощью следующего термодинамического цикла:

$$\begin{array}{ccc} M^+–L & \xrightarrow{D^0(ML^+)} & M^+ + L \\ \uparrow PI(ML^+) & & \uparrow PI(M^+) \\ M–L & \xrightarrow{D^0(ML)} & M + L \end{array}$$

$$D^0(M^+–L) = D^0(M–L) + PI(M) - PI(ML). \quad (2)$$

Рассчитанные значения $D^0(M^+–L)$ представлены в таблице вместе со значениями энергий связи кислорода в нейтральных молекулах и потенциалами их ионизации. Величины энергий связей и потенциалы ионизации (*PI*) нейтральных молекул были взяты из [16]. Данные, представленные в таблице, показывают, что ионы оксидов молибдена, сохраняющих стехиометрию $MoO_3$, имеют наименее прочную связь с кислородом. Таким образом, следовало ожидать, что реакционная способность ионов с наименьшей энергией связи молибден–кислород, т.е. $(MoO_3)^+_x$, в реакциях с аммиаком будет максимальной.

Строение различных оксидов молибдена было исследовано с помощью простой модели парных потенциалов. Геометрия молекул получается в результате минимизации полной энергии молекулы с использованием следующей потенциальной функции:

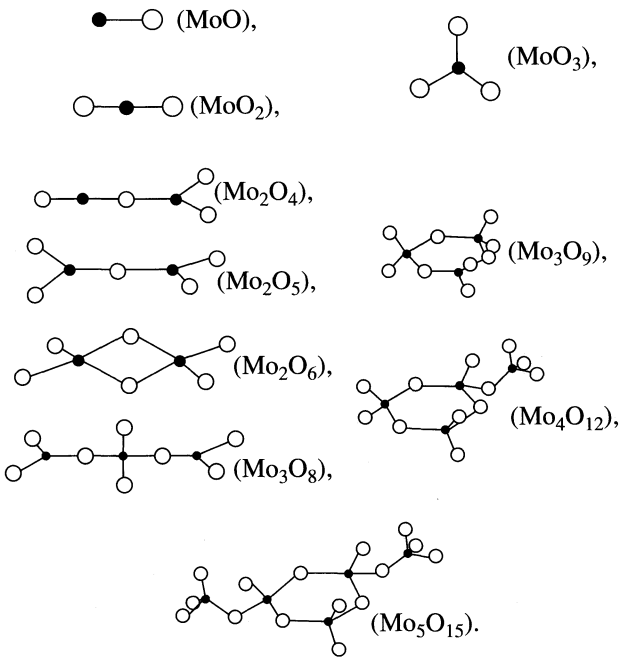
$$U_t = U_{MO} + U_{MM} + U_{OO}. \quad (3)$$

Энергия же рассчитывалась как сумма энергий кулоновского взаимодействия и отталкивания по Борну–Майеру.

$$U_{ij} = q_i q_j / r_{ij} + A\exp[-r_{ij}/\rho]. \quad (4)$$

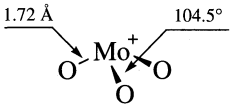
Здесь $r_{ij}$ – межъядерное расстояние для каждой пары атомов; $q_M$ и $q_O$ – формальные заряды атомов M и O, определенные из стехиометрии; $A$ и $\rho$ – варьируемые параметры, подбиравшиеся таким образом, чтобы сохранялись значения длин связей в мономере и в объемном триоксиде молибдена. В расчетах использовались значения $A$ = = 2256 $e^2$/Å и $\rho$ = 0.181 Å. При расчетах предполагалось, что связь Mo–Mo отсутствует. Подобная модель была использована для оценки геометрии ионов оксидов кобальта и титана [17–19]. Результаты расчетов показали, что кислородно-дефицитные и стехиометрические оксиды могут иметь различные структуры, определяющие различия в реакционной способности.

Для каждого оксида молибдена были найдены несколько низко энергетических изомеров. Оптимальные структуры для всех оксидов молибдена представлены ниже:



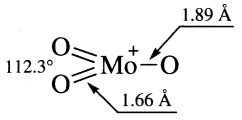
Среди представленных структур ионы $MoO_2^+$ и $MoO_3^+$ содержат структурно и энергетически равноценные атомы кислорода.

Точный квантово-химический расчет структуры и энергии связей иона $MoO_3^+$, проведенный группой Шварца [23], показал, что ион $MoO_3^+$ ($^2A_2$) обладает симметрией $C_{3v}$, все атомы кислорода равноценны:




(I)

т.е. отклонения от соответствующих данных для нейтральной молекулы $MoO_3$ невелики. Структура иона $MoO_3^+$ ($^2B_2$)




(II)

по энергии незначительно выше (на 4 ккал/моль) чем структура I, но при понижении симметрии до $C_{2v}$ атомы кислорода становятся структурно и энергетически неэквивалентны. В структурах димеров (интермедиат III, см. ниже) содержатся мостиковые и терминальные атомы кислорода. Более прочно связаны (мостиковые) атомы кислорода уголковых групп Mo–O–Mo, именно на них сосредоточена наибольшая электронная плотность вследствие менее сильного обратного $d_\pi$–$p_\pi$-взаимодействия. Считается, что эти же атомы являются центрами локализации внешних протонов в гетерополикислотах [24].

Среди представленных кластеров ион $Mo_3O_9^+$ имеет циклическую структуру, наиболее термодинамически выгодную. Циклический фрагмент $Mo_3O_9$ сохраняется и в структуре ионов $Mo_4O_{12}^+$ и $Mo_5O_{15}^+$. По данным газовой электронографии нейтрального триоксида молибдена $Mo_3O_9$ [25], расстояния Mo–O в данной структуре составляют: 1.67 и 1.89 Å для конечного и мостикового атомов кислорода соответственно. Можно было ожидать, что благодаря своему уникальному строению ион $Mo_3O_9^+$ имеет реакционную способность, отличающуюся от характерной для моно- и димеров.

В реакциях с аммиаком ионы оксидов молибдена, содержащие различное число атомов металла в кластере, проявляют различную реакционную способность. Без лиганда ион молибдена $Mo^+$, подобно ионам металлов первого переходного ряда, не взаимодействует с молекулой аммиака [26], т.е. не наблюдаются продукты дегидрирования аммиака ($MoNH^+$). Учет энергии отрыва двух атомов водорода и энергии образования молекулы водорода [16] приводит к верхнему пределу энергии связи $D^0(Mo^+–NH) < 92$ ккал/моль. Ранее в работе [27] было показано, что ионы осмия и его оксидов способны дегидрировать аммиак с образованием продуктов $Os(NH)^+$ и $OsO(NH)^+$, активных в реакциях окислительного аммонолиза олефинов [28], т.е. в данном случае энергия связи $D^0(Os^+–NH) > 92$, $D^0(OsO^+–NH) > 92$ ккал/моль.

Следует отметить, что реакционная способность ионов оксидов металлов (в реакциях с углеводородами) в значительной степени зависит от величины энергии связи $D^0(M^+–O)$. Так, реакционная способность ионов $FeO^+$ [29], $CrO^+$ [30] и $OsO^+$ [27], имеющих небольшую (70–85 ккал/моль) энергию связи с кислородом, увеличивается по сравнению с ионами "голых" металлов за счет появления новых путей реакций с участием кислородного лиганда (образование OH-групп, воды, окисление углеводородов). Однако реакционная способность иона $VO^+$, имеющего очень прочную связь (134 ккал/моль) с кислородным лигандом, ниже, чем у иона $V^+$ [31]. В данном случае кислородный лиганд не может участвовать в окислительных реакциях, он только занимает одно координационное место на ионе металла. Энергии связи кислорода в ионах оксидов молибдена $D^0(MoO_n^+–O)$ ($n = 0–2$), оцененные нами ранее [20], составляют: $D^0(Mo^+–O) > 151$, $151 > D^0(MoO^+–O) > 118$, $118 > D^0(MoO_n^+–O) > 85$ ккал/моль.

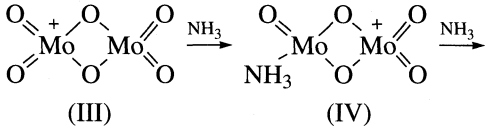
Было установлено, что ионы оксидов молибдена $MoO_y^+$ ($y = 1–3$), содержащие один атом молибдена, не реагируют с аммиаком. По оценкам, сделанным на основе данных по энергиям разрыва связей N–H [16], энергии образования воды [16] и энергии связи кислорода в ионе оксида молибдена (таблица 1), значение $D^0(Mo^+–NH) < 104$, $D^0(MoO^+–NH) < 117$, $D^0(MoO_2^+–NH) < 71$ ккал/моль.

Ионы оксидов молибдена, содержащие два атома металла, способны вступать в реакцию лигандного обмена с молекулами аммиака:

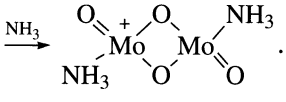
$$Mo_2O_y^+ + NH_3 \longrightarrow Mo_2O_{y-1}(NH_3)^+ + O \quad (y = 5, 6), \quad (5)$$

$$Mo_2O_{y-1}(NH_3)^+ + NH_3 \longrightarrow Mo_2O_{y-2}(NH_3)^+ + O \quad (6)$$

или




(III) (IV)




(V)

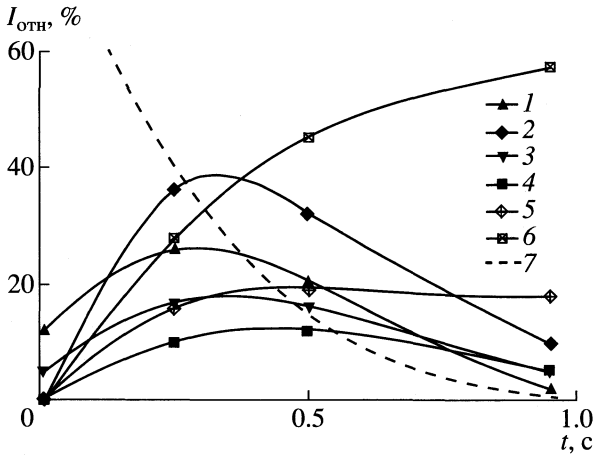
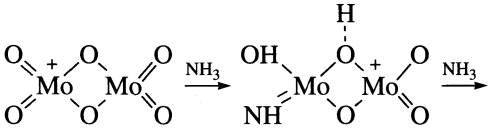
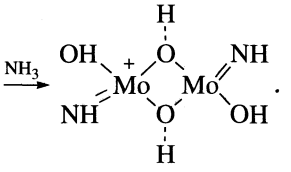



**Рис. 2.** Кинетические зависимости образования продуктов реакции иона $Mo_3O_9^+$ с аммиаком; *1* – $Mo_3O_8(NH_3)^+$, *2* – $Mo_3O_8(NH)^+$, *3* – $Mo_3O_7(NH_3)_2^+$, *4* – $Mo_3O_7(NH_3)(NH)^+$, *5* – $Mo_3O_7(NH)_2^+$, *6* – $Mo_3O_7N_2^+$, *7* – $Mo_3O_9^+$.

Протекание реакций по этому маршруту определено с помощью методики двойного резонанса. Протекание данных реакций, вероятно, становится возможным за счет эффективного уменьшения энергии связи терминального кислородного лиганда в ионах больших оксидов молибдена при одновременном существенном упрочнении связи мостиковых атомов кислорода. Молекула аммиака в данном случае реагирует как типичный конкурирующий комплексообразователь. Внедрение (атома азота) молекулы аммиака в координационную сферу молибдена должно приводить к миграции положительного заряда на соседний атом металла, находящийся в более электроотрицательном окружении:



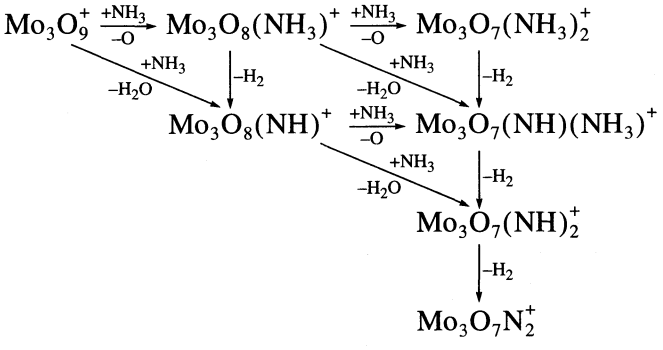

(VI) (VII)




(VIII)

Таким образом, последующей атаке подвергается соседний атом металла, и две группировки ($NH_3$ или NH) (интермедиаты V, VIII) оказываются пространственно разделены. Дополнительным фактором стабилизации промежуточных и конечных интермедиатов (IV, V, VII, VIII) может быть частичный перенос протонов от молекулы аммиака на кислородные атомы кластера. Альтернативным механизмом внедрения аммиака может также быть миграция заряда с атома металла на молекулу аммиака ($PI(NH_3)$ = 10.15 < $PI(Mo_2O_6)$ = = 11.97 эВ) с последующим присоединением иона $NH_3^+$ подобно протону. Сродство к протону ($PA$) нейтральных кластеров оксидов молибдена измерено нами в работе [32]. Для кластеров со стехиометрией $MoO_3$ значение $PA(Mo_2O_6)$ > 207 ккал/моль, т.е. выше, чем у молекулы аммиака ($PA(NH_3)$ = = 207 ккал/моль). Указанный механизм дает выигрыш в энергии не менее 42 ккал/моль, что, вероятно, вполне достаточно для обеспечения экзотермичности реакций (5), (6). Дальнейшего превращения аммиака в координационной сфере кластеров не наблюдалось. Учитывая значение энергии связи атома кислорода в кластере $Mo_2O_6^+$ (таблица 1), можно оценить нижний предел прочности связи $D^0(Mo_2O_5^+–NH_3)$ > 56 ккал/моль.

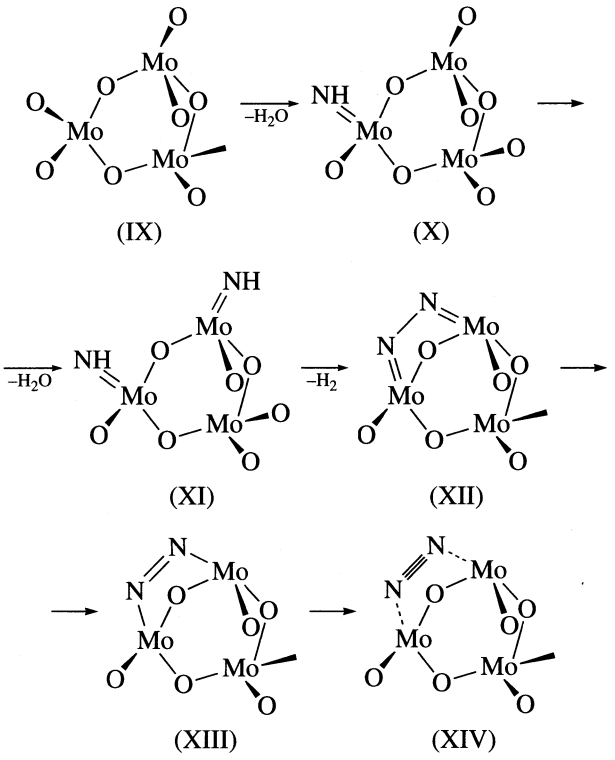
Ионы оксидов молибдена, содержащие три атома металла, также вступают в реакцию обмена кислородного лиганда на аммиак. Кроме того, они способны последовательно дегидрировать координированный аммиак с образованием таких продуктов как $Mo_3O_8NH^+$, $Mo_3O_7(NH)_2^+$ и $Mo_3O_7N_2^+$:



Полученные кинетические данные для реакции дегидрирования аммиака ионами $Mo_3O_9^+$ представлены на рис. 2. Видно, что одновременно образуются два стабильных конечных продукта: $Mo_3O_7(NH)_2^+$ и $Mo_3O_7(N)_2^+$. Из данных таблицы оценен нижний предел энергии связи $D^0(Mo_3O_8^+ - NH_3) > 58$ ккал/моль, эта же величина взята нами как нижний предел энергии связи для замещения аммиаком второго кислородного лиганда, т.е. $D^0(Mo_3O_7(NH_3)^+ - NH_3) > 58$ ккал/моль.

В отличие от ионов димеров оксида молибдена в координационной сфере иона тримера триоксида становятся возможными реакции дегидрирования и окислительного дегидрирования аммиака. Учет энергии отрыва двух атомов водорода от молекулы $NH_3$ [16] и энергии образования молекулы воды [16] приводит к нижнему пределу энергии связи $D^0(Mo_3O_8^+ - NH) > 44$ ккал/моль и соответственно $D^0(Mo_3O_7^+ - 2NH) > 88$ ккал/моль. Исходя из приведенной выше схемы реакций для $Mo_3O_9^+$, можно предположить наличие либо двух различных путей реакции, либо очень медленной стадии дегидрирования иона $Mo_3O_7(NH)_2^+$ (XI) в $Mo_3O_7N_2^+$ (XII–XIV), что более вероятно. Существуют, как минимум, две возможные структуры для последнего продукта: молекула азота, связанная с ионами молибдена (XIV), или два азотных лиганда в составе иона.

Столкновительно индуцированная диссоциация (т.е. "разогрев" иона $Mo_3O_7N_2^+$ до 80–100 эВ поступательной энергии) и соударение иона с инертным газом Ar приводит к образованию ионов $Mo_3O_7^+$, причем ионы состава $Mo_3O_7N^+$ в спектрах обнаружены не были. Попытки осуществить изотопный обмен азота (и столкновительно индуцированный изотопный обмен, 10–100 эВ) в составе иона $Mo_3O_7N_2^+$, т.е. напуск в ячейку удержания ионов $(1–2) \times 10^{-5}$ мбар $^{15}N_2$, не приводили к появлению продуктов состава $Mo_3O_7{}^{15}N^+$ и $Mo_3O_7{}^{15}N_2^+$. Эти данные позволяют утверждать, что ион $Mo_3O_7N_2^+$ содержит один лиганд, а именно связанную молекулу азота. Возможный механизм реакции и предполагаемые интермедиаты представлены ниже:




Принимая во внимание энергии последовательного разрыва связей в молекуле азота [33]: $D^0(N_2 \longrightarrow -N{=}N-) = 131$, $D^0(-N{=}N- \longrightarrow =N-N=) = 56$, $D^0(=N-N= \longrightarrow 2N) = 36$ ккал/моль, приходим к оценкам нижнего предела энергии связей: $D^0(Mo_3O_7^+ - N_2) > 112$ в структуре Mo=N–N=Mo и $D^0(Mo_3O_7^+ - N_2) > 56$ ккал/моль в структуре Mo–N=N–Mo.

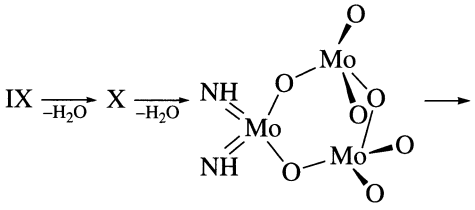
Таким образом, на изолированном кластерном ионе $Mo_3O_9^+$ происходит сборка связанной молекулы азота, т.е. реализуется последовательность химических реакций ($2NH_3 \longrightarrow N_2H_4 \longrightarrow N_2H_2 \longrightarrow \longrightarrow N_2$), обратная процессу восстановительной фиксации молекулярного азота. Общие требования азотфиксирующим комплексам сформулировал Вильямс [34]. Вхождение молибдена во все азотфиксирующие системы он связал с тем, что лишь для двух ионов молибдена (III) можно представить протекание процесса

$$Mo(III)N_2Mo(III) \longrightarrow Mo(VI)(N^{3-})_2Mo(VI) \longrightarrow 2NH_3.$$

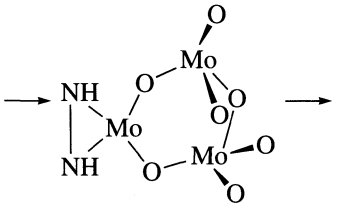
Трудность физического моделирования такой системы связана с тем, что два иона Mo(III), будучи сближены, не должны образовывать прочной Mo–Mo-связи, сохраняя при этом в координационной сфере вакантное место для образования комплекса с $N_2$. Среднее расстояние металл–металл в димерах оксокомплексов молибдена составляет 2.4–2.6 Å [35], что явно недостаточно для размещения двух лигандов $N^{3-}$ ($r(N^{3-}) = 1.71$ Å). С этой

точки зрения, геометрия иона $Mo_3O_9^+$ явно предпочтительнее, среднее расстояние металл–металл составляет ≈3.3 Å. Жесткий, шестичленный каркас исходного иона $Mo_3O_9^+$, благоприятные геометрический и энергетический факторы обеспечивают стабильность иона $Mo_3O_7N_2^+$, который, по нашим предположениям, существует в газовой фазе в форме интермедиата XII. Структуры XIII, XIV реализуются в процессе столкновительно-индуцированной диссоциации иона $Mo_3O_7N_2^+$.

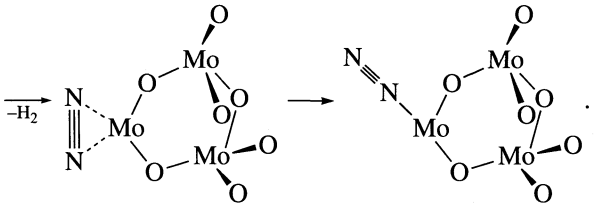
Принципиально существует возможность сборки молекулы азота и на одном атоме молибдена:



(XV)



(XVI)



(XVII) (XVIII)

Однако устойчивость структур: π-комплекса азота (XVII) и нитрогенильного комплекса (XVII) вызывают сомнения, так как энергии связи π-комплексов азота невелики (≈10–20 ккал/моль [36]), и подобные комплексы достаточно легко вступают в реакции изотопного обмена азота. Газофазные комплексы нитрогенилов металлов, типа XVII, к сожалению, нам неизвестны. Если допустить возможность перехода структур XII ⟷ XV, то независимо от места атаки конечные продукты будут существовать в форме более устойчивых бидентатных комплексов азота: XII, XIII.

Следует также отметить, что частицы состава $Mo_xO_y(NH)$ часто рассматриваются как интермедиаты реакции окислительного аммонолиза углеводородов [28]. Из полученных нами данных следует, что за подобную активацию аммиака, вероятно, ответственны поверхностные каталитические центры, содержащие в своем составе не менее трех атомов молибдена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (гранты RBG 000 и RBG 300).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Thomas C.L.* Catalytic Processes and Proven Catalysts. N. Y.; London: Acad. Press, 1970.
2. *Haber J.* // Proc. of the Third Int. Conf. "Climax Molybdenum". Co.: Ann Arbor. MI, 1979. P. 114.
3. *Sheldon R., Kochi J.* Metal Catalyser Oxidation of Organic Compounds. N. Y. etc.: Acad. Press, 1970.
4. *Grande P.* // Catal. Rev.–Sci. Eng. 1980. V. 21. P. 135.
5. *Bielanski A., Haber J.* // Ibid. 1979. V. 19. P. 1.
6. *Stiles A.B.* Applied Industrial Catalysis / Ed. by B.E. Leach. N.Y.: Acad. Press, 1983. P. 138.
7. *Hasimoto K., Watanabe S., Tarama K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1976. V. 49. P. 12.
8. *Banks R.L., Bailey G.C.* // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel. 1964. V. 2. P. 170.
9. *Березин И.В., Кузнецов В.И., Варфоломеев С.Д. и др.* // История моделирования живой природы. М.: Наука, 1984. С. 31.
10. *Maleknia S., Brodbelt J., Pope K.* // J. Amer. Soc. Mass. Spectrom. 1991. № 2. P. 212.
11. *Cassady C.L., Weil D.A., McElvany S.W.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 691.
12. *Parent D.C., Anderson S.L.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. № 3. P. 1541.
13. *Smith D., Adams N.G.* Gas-Phase Ion Chemistry / Ed. by Bowers M. N. Y.: Acad. Press, 1979. V. 1.
14. *Lee C.A., Jaio C.Q., Hyang Y., Freiser B.S.* // Mass Spectrom. 1993. V. 7. P. 819.
15. *Yost R.A., Enke C.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 2274.
16. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
17. *Freas R.B., Dunlap B.I., Waite B.A., Campana J.E.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 3. P. 1276.
18. *Freas R.B., Campana J.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 11. P. 4659.
19. *Yu W., Freas R.B.* // Ibid. 1990. V. 112. № 21. P. 7126.
20. *Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Zamaraev K.I.* // Catal. Lett. 1993. V. 21. № 2. P. 353.
21. *Kretzshmar I., Fiedler A., Harvey J. et al.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 101. № 35. P. 6252.
22. *Фиалко Е.Ф.* Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1998.
23. *Kretzchmann I., Fiedler A., Harvey J. et al.* // J. Phys. Chem. 1997. V. 101A. P. 6252.
24. *Казанский Л.П.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 141.

25. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. С. 285.

26. *Allison J.* // Prog. Inorg. Chem. 1986. V. 34. P. 627.

27. *Irikura K.K., Beauchamp J.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 1. P. 75.

28. *Chong A.O., Oshima K., Sharpless K.B.* // Ibid. 1977. V. 99. P. 3420.

29. *Jackson T.C., Jacobson D.B., Freiser B.S.* // Ibid. 1984. V. 106. P. 1252.

30. *Kang H., Beauchamp J.L.* // Ibid. 1986. V. 108. № 19. P. 5663.

31. *Jackson T.C., Carlin T.J., Freiser B.S.* // Ibid. 1986. V. 108. P. 1120.

32. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 896.

33. *Лихтенштейн Г.И., Шилов А.Е.* // Там же. 1970. Т. 44. № 4. С. 849.

34. *Williams R.J.P.* // Inorg. chim. acta. Rev. 1971. V. 5. P. 137.

35. *Казин П.Е., Спицын В.И., Зеленцов В.В.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 12. С. 2035.

36. *Бородько Ю.Г., Шилов А.Е.* // Там же. 1969. Т. 38. № 5. С. 761.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1618–1628*

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

*УДК 536.4:541.45*

# ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПО ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

**© 2002 г. Д. К. Белащенко**

*Московский институт стали и сплавов*

Поступила в редакцию 28.11.2001 г.

Предложен новый метод построения моделей ионных или частично ионных систем по известным парциальным парным корреляционным функциям. Он заключается в итерационной корректировке некулоновской части межионного взаимодействия с целью добиться совпадения дифракционных и модельных парциальных парных корреляционных функций расплава. Алгоритм применен к жидким NaCl, FeO и CuBr. В тех случаях, когда топологическая плотность жидкости нормальная или пониженная (NaCl, CuBr и модель FeO, построенная с потенциалами Борна–Майера), алгоритм дает хорошие результаты. Отмечено, что в случае FeO согласие парциальных парных корреляционных функций модели с опытом для пар O–O достигается при наличии только кулоновского отталкивания ионных оболочек. Существенное расхождение с опытом по энергии атомизации CuBr можно значительно уменьшить, предположив, что заряды ионов в расплаве повышены (±1.41).

В настоящее время для построения модели жидкости по известным дифракционным данным применяются два типа алгоритмов. Первый тип, условно называемый обратным методом Монте-Карло, заключается в следующем. Частицы атомов компонентов размещаются в основном кубе с периодическими граничными условиями таким образом, чтобы парциальные парные корреляционные функции (ППКФ) этой системы точек совпали с фактическими ППКФ моделируемого вещества [1]. В этом алгоритме частицы поочередно смещаются в случайном направлении на малые расстояния, причем фиксируются такие смещения, при которых расхождения между модельными и фактическими ППКФ уменьшаются. Обратный метод Монте-Карло позволяет получить хорошее согласие между модельными и фактическими ППКФ, однако полученные модели могут быть неравновесными при включении межчастичных потенциалов взаимодействия [2].

Второй тип алгоритмов физически более адекватен, поскольку в нем одновременно с построением модели идет поиск потенциалов межчастичного взаимодействия, по отношению к которым модель была бы равновесной. Здесь были предложены три основных алгоритма: Шоммерса [3], Реатто [4] и Менделева–Белащенко [5]. Все они являются итерационными. Модель строится методом молекулярной динамики с некоторыми пробными межчастичными потенциалами, затем анализируется разница между ППКФ модели и фактическими ППКФ и в потенциалы вносятся поправки, которые должны уменьшить расхождения между этими ППКФ. Затем с новыми потенциалами снова строится молекулярно-динамическая модель и т.д. В итоге ППКФ модели постепенно приближаются к фактическим, а потенциалы стремятся к асимптотическим функциям расстояния. Такие модели равновесны в статистико-механическом смысле и позволяют рассчитывать разнообразные свойства моделируемого вещества.

До настоящего времени эти алгоритмы применялись главным образом либо для моделирования простых жидкостей типа аргона [4], либо для моделирования жидких металлов, причем не ставилась задача правильно описать не только структуру, но и энергию системы и ее давление. Структура жидкости определяется в основном отталкивательной ветвью межчастичного потенциала, и поэтому можно, например, построить модель жидкого металла, очень хорошую с точки зрения структуры, но не получить при этом согласия с опытом по ее энергии. Такое положение характерно для систем, в которых имеется либо коллективный вклад в энергию (как в металлах), либо дальнодействующая компонента межчастичного взаимодействия, например, кулоновское взаимодействие. Включить кулоновское взаимодействие в схему моделирования по известным дифракционным данным удалось в работе [6], где были построены модели жидких NaCl и CuBr. Для решения задачи было использовано гиперсетевое уравнение теории жидкостей.

## АЛГОРИТМ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ ИОННЫХ СИСТЕМ

В настоящей работе предложен новый алгоритм, позволяющий строить модели ионных или частично ионных систем по известным дифракционным ППКФ. Он родствен алгоритму Шоммер-

са. Представим межчастичный потенциал для пар частиц $i$–$j$ в виде суммы:

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2/r + \varphi_{ij}(r), \qquad (1)$$

где $Z_i$ – заряд частицы в единицах элементарного заряда $e$, $r$ – расстояние между частицами, а $\varphi_{ij}(r)$ – относительно короткодействующая некулоновская часть потенциала взаимодействия. Корректировке подлежит именно добавка $\varphi_{ij}(r)$. Обозначим через $g^0_{ij}(r)$ дифракционные ("целевые") ППКФ, а через $g_{ij}(r)$ – ППКФ модели, построенной с потенциалами $u_{ij}(r)$. Тогда новое приближение некулоновской части потенциала рассчитывается аналогично алгоритму Шоммерса по формуле:

$$\varphi'_{ij}(r) = \varphi_{ij}(r) + kT^* \ln[g_{ij}(r)/g^0_{ij}(r)], \qquad (2)$$

где $k$ – постоянная Больцмана, а $T^*$ – некоторая эффективная температура, выбираемая эмпирически для обеспечения хорошей сходимости результатов к асимптотическому пределу. Обычно величина $T^*$ составляет несколько десятых от фактической температуры модели.

Для реализации этого алгоритма нами разработана программа BELION. Она использует метод молекулярной динамики для ионных систем, в котором кулоновское взаимодействие рассчитывается с учетом периодических граничных условий. Некулоновские добавки $\varphi_{ij}(r)$ (т.е. парные потенциалы взаимодействия ионных оболочек) вводятся в виде таблиц данных. В процессе моделирования эти добавки постепенно корректируются, что в итоге должно обеспечить совпадение модельных и фактических ППКФ для различных пар атомов. Поскольку в методе молекулярной динамики ППКФ рассчитываются в виде гистограмм, то расхождение между ними можно определить численно в виде стандартных отклонений ("невязок"):

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g^0(r_j) - g(r_j)]^2 \right\}^{1/2}, \qquad (3)$$

где $g^0(r_j)$ – гистограмма целевой ППКФ, $g(r_j)$ – гистограмма ППКФ модели, $n_1$ и $n_2$ – границы суммирования табличных данных, а $j$ – номер элемента гистограммы. Если величина $R_g$ составляет несколько сотых, то графики функций $g^0(r)$ и $g(r)$ визуально практически неразличимы. Поэтому итерационный процесс можно вести до тех пор, пока не будут достигнуты значения невязок порядка 0.01.

Расшифровка дифракционных данных с получением трех ППКФ двухкомпонентной системы проводится обычно либо методом изотопного контраста (с применением обогащенных изотопов), либо методом аномального рассеяния рентгеновских лучей. С точки зрения точности результатов первый метод считается более предпочтительным. В настоящей работе рассмотрены три системы – жидкие NaCl, FeO и CuBr. Для первой жидкости ППКФ получены методом изотопного контраста [7], для второй – методом аномального рассеяния рентгеновских лучей [8], а для третьей – обоими этими методами [9, 10].

**Таблица 1.** Параметры потенциала Борна–Майера–Хаггинса для кристаллического NaCl

| Пары | $B_{ij}$, эВ | $r_c^{-1}$, Å$^{-1}$ | $-C_{ij}$, эВ Å$^6$ |
|---|---|---|---|
| Na–Na | 335.30 | 3.15 | 1.05 |
| Na–Cl | 1239.28 | 3.15 | 6.99 |
| Cl–Cl | 4580.38 | 3.15 | 72.41 |

Примечание. Диполь-квадрупольный вклад обычно очень мал.

## ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ЖИДКОГО NaCl

При расчетах были использованы некоторые экспериментальные данные для этой соли: стандартная теплота образования (–411.6 кДж/моль) [11], теплота возгонки натрия (91.77 кДж/моль), энергия диссоциации $Cl_2 = 2Cl$ (2.475 эВ) [12]. Потенциал ионизации натрия равен 5.138 эВ, сродство к электрону атома хлора – 3.82 эВ [12]. Отсюда можно рассчитать энергию кристалла NaCl. По отношению к свободным атомам мы получаем –622.8 кДж/моль. Следовательно, энергия атомизации кристалла $E_{ат}$ = 622.8 кДж/моль. При выборе в качестве начала отсчета системы свободных ионов следует учесть потенциал ионизации натрия и сродство к электрону хлора. В расчете на одну молекулу NaCl при переходе к этому состоянию из газа свободных атомов требуется затратить работу $U_{trans}$ = 1.318 эВ или 127.2 кДж/моль. В итоге энергия кристалла NaCl по отношению к свободным ионам получается равной –750.0 кДж/моль. При 298 K потенциальная энергия кристалла равна $-750.0 - 2(3/2)RT = -757.4$ кДж/моль. В [13] приведено немного другое число: –764.0 кДж/моль.

Молекулярно-динамическое моделирование жидкого хлорида натрия проводили ранее в [13–15] с использованием потенциалов Борна–Майера–Хаггинса с параметрами Фуми и Тоси [16]. Потенциалы Борна–Майера–Хаггинса имеют вид:

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2/r + B_{ij}\exp(-r/r_c) + C_{ij}/r^6 + D_{ij}/r^8, \qquad (4)$$

где $B_{ij}$ и $r_c$ – параметры отталкивания ионных оболочек, $C_{ij}$ – параметры диполь-дипольного вклада в энергию взаимодействия, $D_{ij}$ – то же для диполь-квадрупольного взаимодействия. Параметры потенциала Борна–Майера–Хаггинса (БМХ) для кристаллического NaCl рассчитаны в [16] (табл. 1).

**Таблица 2.** Результаты моделирования жидкого NaCl

| Примечания | $N$ | $T$, K | $V$, см$^3$/моль | | $p$, МПа | $-U$, кДж/моль | | $D_{Na} \times 10^5$, см$^2$/с | | $D_{Cl} \times 10^5$, см$^2$/с | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | модель | опыт | | модель | опыт | модель | опыт [19] | модель | опыт [19] |
| [13] | 216 | 1073 | 39.72 | 37.6 | ≈0 | 717.3 | 711.0 | – | – | – | – |
| [14] | 216 | 1273 | 40.2 | 40.2 | 94 | 678.8 | 681.9 | 15.4 | 15.8 | 11.0 | 12.6 |
| [15] | 216 | 1164.5 | 38.4 | 38.4 | ~100 | 678.1 | 687 | 9.77 | 11.1 | 8.55 | 8.03 |
| I | 498 | 1148 | 38.1 | 38.1 | 393 | 713.4 | ~700.0 | 7.86 | 10.4 | 7.15 | 7.44 |
| II | 2996 | 1148 | 38.1 | 38.1 | 3330 | 47.1 | ~700.0 | 8.52 | 10.4 | 6.45 | 7.44 |
| III | 2996 | 1148 | 38.1 | 38.1 | 2410 | 45.9 | ~700.0 | 2.22 | 10.4 | 2.09 | 7.44 |
| IV | 498 | 1148 | 38.1 | 38.1 | 201 | 716.0 | ~700.0 | 3.24 | 10.4 | 2.67 | 7.44 |

Обозначения: I – метод молекулярной динамики с потенциалами Борна–Майера–Хаггинса, II – метод Шоммерса по ППКФ метода молекулярной динамики, III – метод Шоммерса по ППКФ [7], IV – алгоритм BELION по ППКФ [7]; $N$ – число частиц модели; $U$ – потенциальная энергия.

Модель, построенная нами методом молекулярной динамики с приведенными выше парными потенциалами Борна–Майера–Хаггинса, содержала 498 ионов в основном кубе с периодическими граничными условиями и длиной ребра куба 25.068 Å. Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду–Ансену [17, 18]. Результаты, полученные в настоящей работе, а также в работах [13–15] с использованием метода Эвальда для расчета кулоновской энергии, довольно близки (табл. 2).

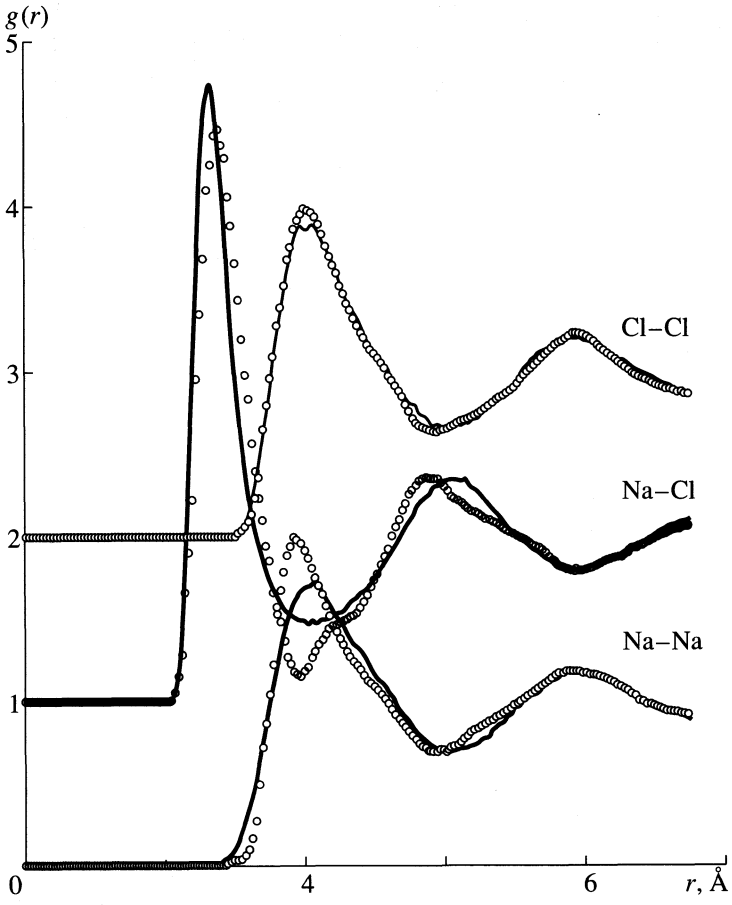



**Рис. 1.** Парциальные парные корреляционные функции жидкого NaCl при 1148 K. Кривые для различных пар ионов смещены по оси ординат. Сплошные линии – ППКФ, полученные при молекулярно-динамическом моделировании с парными потенциалами Борна–Майера–Хаггинса, маркеры – дифракционные данные [7].

На рис. 1 изображены ППКФ нашей модели жидкого NaCl при 1148 K. Дифракционные данные [7] показаны в виде маркеров. Видны небольшие расхождения между двумя наборами ППКФ, особенно для пар Na–Na и Na–Cl. Дифракционный первый пик ППКФ пар Na–Cl смещен вправо примерно на 0.10 Å по отношению к пику Борна–Майера–Хаггинса.

По экспериментальным данным [7] в работе [6] были рассчитаны эффективные парные потенциалы для всех пар при 1148 K с использованием модифицированного гиперсетевого уравнения теории жидкостей. Эти потенциалы немного отличаются от потенциалов [16], в особенности в интервале расстояний от 2.8 до 3.6 Å (примерно на 0.05–0.07 эВ). В интервале от 3.6 до 5.2 Å эффективный парный потенциал для пар Na–Na изменяется от 4.0 до 2.75 эВ, т.е. практически совпадает с кулоновским (равным $14.4/r$ эВ, если расстояние измерять в ангстремах). Следовательно, на этих расстояниях взаимодействием ионных оболочек уже можно пренебречь. В [6] удалось очень хорошо воспроизвести дифракционные ППКФ жидкого хлорида натрия.

В настоящей работе мы обычным методом Шоммерса (т.е. без учета кулоновского взаимодействия в (1) и (2)) построили модели NaCl по: а) молекулярно-динамическим (МД) ППКФ с потенциалами Борна–Майера–Хаггинса и б) по дифракционным ППКФ, найденным в [7]. Модели содержали по 2996 частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями и длиной ребра 45.593 Å. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 8.91 Å. Расчеты вели по алгоритму Л. Верле. Число итераций Шоммерса составляло несколько десятков. Невязки $R_g$ рассчитывали на интервале от точки обращения ППКФ в нуль до расстояния 9.90 Å. В результате удалось получить отличное согласие между модельными и целевыми ППКФ (табл. 3). При невязке в несколько сотых модельные и целевые ППКФ визуально почти неразличимы.

Однако обычный метод Шоммерса не приводит к правильной энергии системы. Как видно из табл. 2, энергия модели, построенной методом Шоммерса, в 13–16 раз ниже реальной энергии ионной системы. Это обусловлено неучетом дальнодействующего характера кулоновских сил в обычной схеме метода молекулярной динамики, где силы должны убывать до нуля на расстоянии не более половины длины ребра основного куба.

Восстановленные нами методом Шоммерса парные потенциалы для пар Na–Cl показаны на рис. 2. Кривая *1* относится к случаю, когда в качестве целевых выбрали ППКФ модели с потенциалами Борна–Майера–Хаггинса, а кривая *2* относится к случаю, когда целевыми служили дифракционные ППКФ работы [7]. Разница между ними

**Таблица 3.** Стандартные отклонения (невязки, $R_g$) ППКФ модели NaCl от целевых ППКФ

| Метод | Na–Na | Na–Cl | Cl–Cl |
|---|---|---|---|
| II | 0.0154 | 0.0532 | 0.0190 |
| III | 0.0152 | 0.0442 | 0.0176 |
| IV | 0.0388 | 0.0694 | 0.0328 |

Обозначения см. табл. 2.

невелика, но тем не менее она приводит к значительной разнице коэффициентов самодиффузии в моделях NaCl. Кривая *3* описывает потенциал типа Борна–Майера, содержащий вклад от кулоновского взаимодействия. Этот потенциал рассчитан по уравнению Борна–Майера–Хаггинса с кулоновской частью, выбранной в виде радиальной части потенциала Эвальда:

$$u_{\text{кул}}(r) = (Z_i Z_j e^2/r)[1 - \text{erf}(\alpha r/L)], \qquad (5)$$

где erf – интеграл ошибок, который появляется при расчете кулоновского взаимодействия в системе с периодическими граничными условиями [20]. В соответствии с расчетами [21], было принято оптимальное значение $\alpha = 5.0$. Из рис. 2 видно, что эффективные потенциалы в ионном варианте (кривая *3*) и в вариантах незаряженных час-

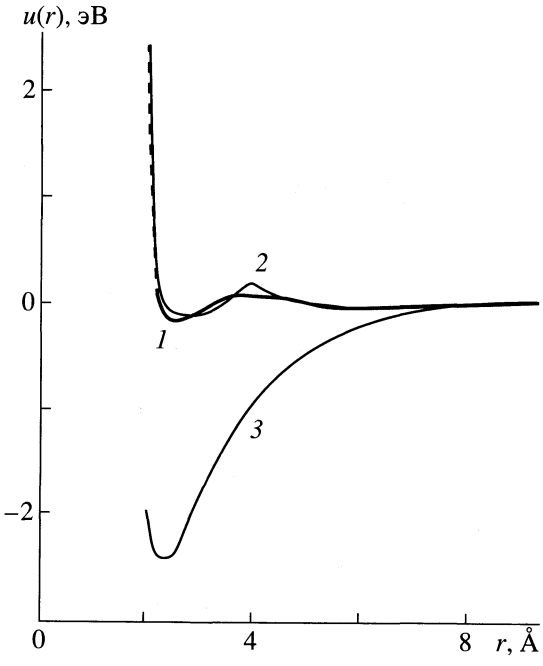



**Рис. 2.** Парные потенциалы для пар Na–Cl: *1* и *2* – потенциалы, восстановленные алгоритмом Шоммерса по ППКФ молекулярно-динамической модели с потенциалами Борна–Майера–Хаггинса и построенной по дифракционным данным [7]; *3* – потенциал, рассчитанный с помощью программы BELION с кулоновским вкладом по Эвальду.

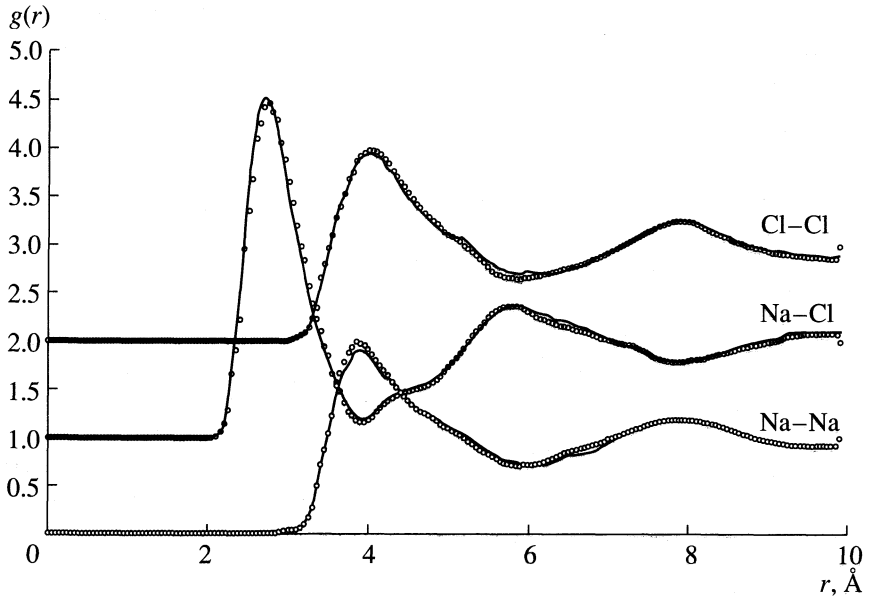



**Рис. 3.** Парциальные парные корреляционные функции жидкого NaCl при 1148 K. Кривые для различных пар ионов смещены по оси ординат. Сплошные линии – модель, построенная с помощью программы BELION, маркеры – дифракционные данные [7].

тиц (кривые *1* и *2*) непохожи друг на друга, хотя и приводят при молекулярно-динамическом моделировании (при использовании разных компьютерных программ) к близким ППКФ расплава. Как показывает анализ распределений многогранников Вороного, близки при этом и более тонкие структурные характеристики моделей (распределения объемов многогранников, их степени сферичности и т.д.).

Отсюда видно, что метод Шоммерса и аналогичные ему алгоритмы неприменимы для оценки энергии систем с кулоновскими межчастичными потенциалами.

Следующим шагом было применение к хлористому натрию программы BELION. Заряды ионов положили равными ±1. Кулоновское взаимодействие рассчитывали по Эвальду–Ансену [17, 18, 20]. В качестве целевых ППКФ использовали дифракционные ППКФ [7]. После 34-ой итерации были получены невязки, приведенные в табл. 3. Они несколько выше, чем в случае обычного метода Шоммерса, однако достаточно малы с точки зрения согласия двух наборов ППКФ. Расчетные ППКФ модели жидкого NaCl при 1148 K показаны на рис. 3 сплошными линиями; маркеры обозначают фактические ППКФ [7]. Разница между ними очень невелика. Восстановленные методом BELION некулоновские вклады в межчастичные потенциалы для различных пар ионов изображены на рис. 4а. Здесь сплошными линиями показаны восстановленные потенциалы, а маркерами – парные потенциалы Борна–Майера–Хаггинса с параметрами [16] для NaCl. Расхождения между исходными (Фуми–Тоси) и восстановленными потенциалами заметны лишь для пар Na–Cl в интервале расстояний между 2.0 и 4.0 Å (см. рис. 4б). Они невелики, причем не совпадают с расхождениями, полученными в [6].

Довольно чувствительными к способу построения моделей оказались значения коэффициентов самодиффузии ионов $D_i$ в расплавах. Эти коэффициенты рассчитывали по наклону зависимости среднего квадрата смещения частиц $\langle(\Delta r)^2\rangle$ от времени, используя соотношение:

$$\langle(\Delta r)^2\rangle = 6Dt. \qquad (6)$$

Найденные величины $D_i$ ионов натрия и хлора приведены в табл. 2. В случае молекулярно-динамической модели, построенной с потенциалами Борна–Майера–Хаггинса, и модели, построенной методом Шоммерса по ППКФ этой модели, расчетные величины $D_i$ очень хорошо согласуются с опытом. Однако при переходе к моделям, построенным по дифракционным данным [7], получаются более низкие значения коэффициентов самодиффузии, причем как в случае метода Шоммерса, так и в случае программы BELION.

Причина занижения коэффициентов самодиффузии при использовании дифракционных данных [7] заключается, видимо, в том, что первый пик ППКФ для пар Na–Cl по этим данным смещен примерно на 0.10 Å к большим расстояниям по отношению к ППКФ модели Борна–Майера–Хаггинса. Кроме того, увеличено и минимальное расстояние для пар Na–Na (примерно на 0.20 Å, см. рис. 1). Это означает небольшое увеличение

эффективного размера частиц и коэффициента упаковки и приводит к убыванию коэффициентов самодиффузии.

## ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ FeO ПРИ 1693 K

Разброс экспериментальных данных по плотности жидкого оксида, приведенных в [22], довольно велик. Если принять плотность FeO при 1693 K равной 4.75 г/см$^3$, то мольный объем составит 15.12 см$^3$/моль. При размере модели 498 частиц в основном кубе длина ребра куба – 18.422 Å. Стандартная теплота образования оксида равна –266.7 кДж/моль, теплота атомизации Fe составляет 417.97 кДж/моль, энергия диссоциации $(1/2)O_2$ равна 249.36 кДж/моль [11]. Отсюда фактическая энергия атомизации FeO равна 934.0 кДж/моль.

Дифракционные данные для FeO получены в [8] методом аномального рассеяния рентгеновских лучей. Там же проведен расчет парциальных структурных факторов и ППКФ для всех пар. В [8] приведены все три ППКФ жидкого FeO при 1693 K, а в [23] – те же данные только для пар Fe–Fe и Fe–O. Однако этот метод довольно неточен. В [8] получены следующие межчастичные расстояния $r_1(ij)$ и координационные числа (к.ч.) ближайших соседей:

| Пары | Fe–Fe | Fe–O | O–O |
|---|---|---|---|
| $r_1(ij)$, Å | 3.15 | 2.05 | 3.20 |
| к.ч. | 11.8 | 5.7 | 12.2 |

Топологический параметр плотности структуры многокомпонентной системы определяется выражением [17]:

$$\rho_1 = \sum X_i X_j r_1(ij)/d_0, \qquad (7)$$

где $X_i$ – ионная доля частиц $i$-го сорта, а $d_0 = (V/N)^{1/3}$. Для плотных некристаллических структур $\rho_1 = 1.08 \pm 0.02$. Для жидкого FeO при 1693 K по данным [8] $\rho_1 = 1.124$. Эта величина аномально велика, и следовало ожидать, что построение адекватной модели окажется затруднительным.

Вначале в качестве целевых были использованы ППКФ модели, построенной методом молекулярной динамики с зарядами ионов ±2. Чтобы получить правильные значения межчастичных расстояний, параметры потенциала Борна–Майера (4) выбрали следующим образом: $B_{11} = 1274.00$, $B_{22} = 1663.35$, $B_{33} = 1581.98$ эВ и все $R_{ij} = 0.2900$ Å, $C_{ij} = 0$, $D_{ij} = 0$. Модель содержала 498 частиц в основном кубе с длиной ребра 18.420 Å. Некоторые ее характеристики приведены в табл. 4. Соответствующие ППКФ показаны на рис. 5. Они имеют не совсем обычную форму с промежуточными максимумами, что указывает на присутствие в системе областей с размытой кристаллической структурой. Подвижность частиц в этой модели очень

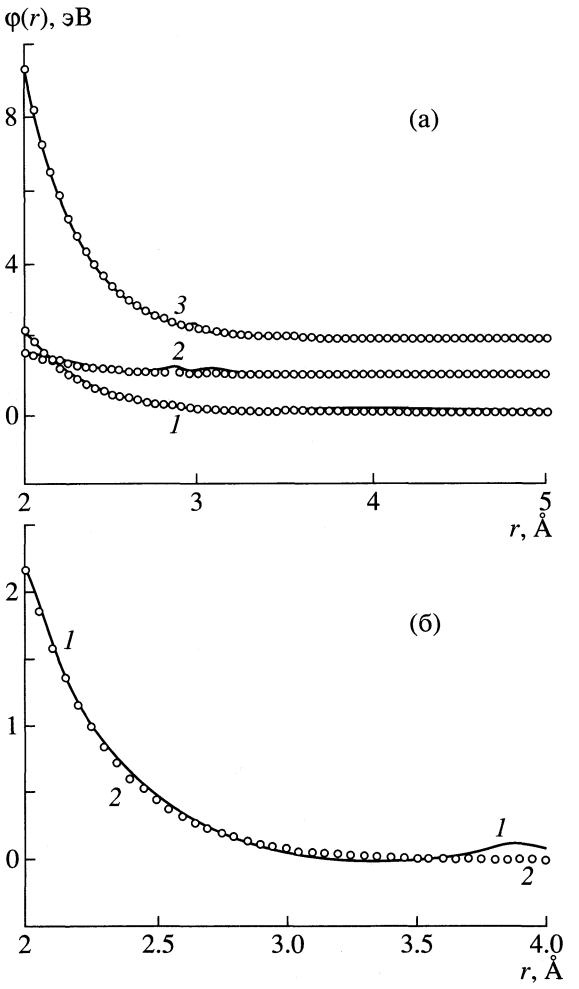



**Рис. 4.** Некулоновские вклады парных потенциалов для различных пар ионов (а) и для пар Na–Cl (б) в жидком NaCl при 1148 K (*1* – Na–Na, *2* – Na–Cl, *3* – Cl–Cl). Маркеры – потенциалы Борна–Майера–Хаггинса с параметрами Фуми–Тоси, сплошные линии – потенциалы, восстановленные с помощью программы BELION.

низка. Например, за 4000 шагов средние квадратичные смещения частиц составили всего 0.46 и 0.49 Å для ионов железа и кислорода, соответственно. Такая низкая подвижность объясняется тем, что эта система вязкая; реальный оксид же-

**Таблица 4.** Результаты моделирования жидкого FeO при 1693 K ($V = 15.12$ см$^3$/моль)

| Метод | $N$ | $p$, ГПа | $E_{ат}$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| I | 498 | –5.28 | 830.8 (934.0) |
| II | 2996 | 0.535 | 422.8 (934..0) |
| V | 498 | –15.65 | 873.2 (934.0) |

Обозначения: V – метод BELION по ППКФ метода молекулярной динамики. В скобках приведены экспериментальные значения $E_{ат}$ при 298 K. Остальные обозначения см. табл. 2.

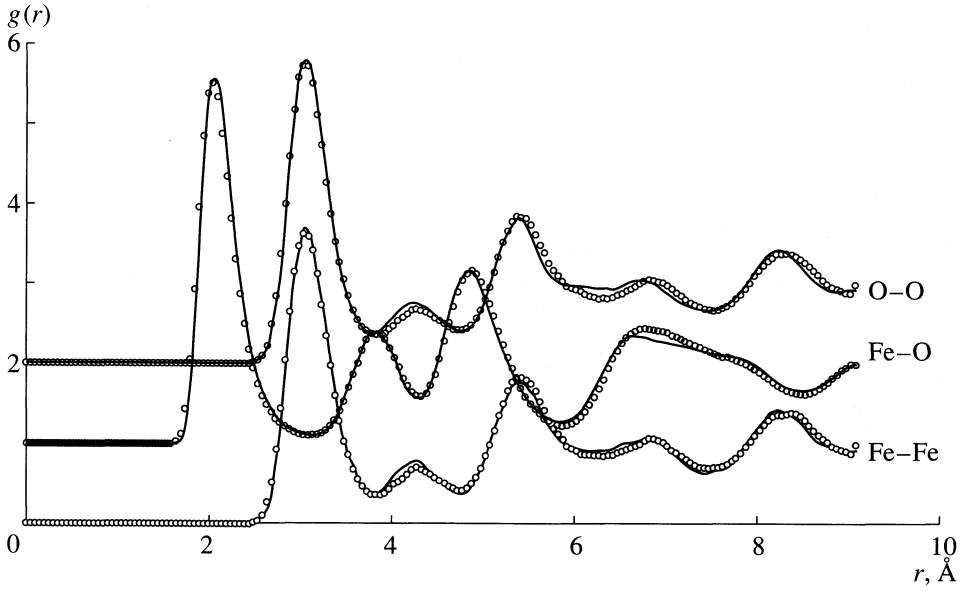



**Рис. 5.** Парциальные парные корреляционные функции жидкого FeO при 1693 K. Маркеры – ППКФ молекулярно-динамической модели с потенциалами Борна–Майера, сплошные линии – модель, построенная с помощью алгоритма BELION.

леза имеет при 1693 K довольно высокую вязкость – ~0.084 см$^2$/с [22].

При моделировании методом Шоммерса (т.е. без включения кулоновского взаимодействия) с использованием в качестве целевых функций упомянутых выше молекулярно-динамических данных была построена при 1693 K модель размером 2996 частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями (длина ребра куба 33.500 Å). Для достижения низких значений невязок потребовались 52 итерации Шоммерса. Каждый прогон состоял из 500–1000 шагов по времени, после которых производили пересчет межчастичных потенциалов. Несмотря на довольно необычную форму целевых функций (рис. 5), согласие между двумя наборами ППКФ очень хорошее. Результаты для различных пар атомов таковы ($R_g$ – невязки):

| Пары | Fe–Fe | Fe–O | O–O |
|---|---|---|---|
| $r_1(ij)$, Å | 3.06 | 2.04 | 3.06 |
| $R_g$ | 0.0390 | 0.0510 | 0.0393 |

Рассчитанный по этим данным топологический параметр жидкого оксида $\rho_1 = 1.10$. Он заметно меньше найденного выше по данным [8], хотя и находится на верхнем пределе значений для некристаллических систем. Понижение величины $\rho_1$ оказалось благоприятным для моделирования. Однако энергия атомизации $E_{ат}$ этой модели примерно вдвое меньше фактической величины (табл. 4). Как и в случае NaCl, это обусловлено неучетом в схеме Шоммерса дальнодействующих кулоновских сил. Поэтому на следующем шаге мы перешли к моделированию оксида железа с помощью программы BELION. В качестве затравочных потенциалов были использованы рассчитанные выше потенциалы Борна–Майера–Хаггинса для FeO. В качестве целевых выбрали ППКФ молекулярно-динамической модели с теми же потенциалами Борна–Майера–Хаггинса. Поскольку в [23] ППКФ для пар O–O не приведены, то некулоновскую часть потенциала для этих пар приняли равной нулю на всех расстояниях и не меняли ее в процессе моделирования, так что между частицами кислорода действовал только кулоновский потенциал. При включении программы BELION исходная система (модель NaCl) автоматически сжималась до объема, соответствующего объему модели FeO. Длина прогонов составляла от 1000 до 5000 шагов по времени. Было проведено 15 итераций.

На рис. 5 показаны ППКФ построенной модели в сравнении с целевыми ППКФ. Согласие между ними можно считать удовлетворительным. Ниже даны межчастичные расстояния и невязки между ППКФ:

| Пары | Fe–Fe | Fe–O | O–O |
|---|---|---|---|
| $r_1(ij)$, Å | 3.07 | 2.06 | 3.07 |
| $R_g$ | 0.0655 | 0.1043 | 0.0761 |

Топологический параметр равен 1.10. Невязки здесь несколько выше, чем в обычном методе Шоммерса, но, возможно, могут быть понижены при более длительной процедуре моделирования. Потен-

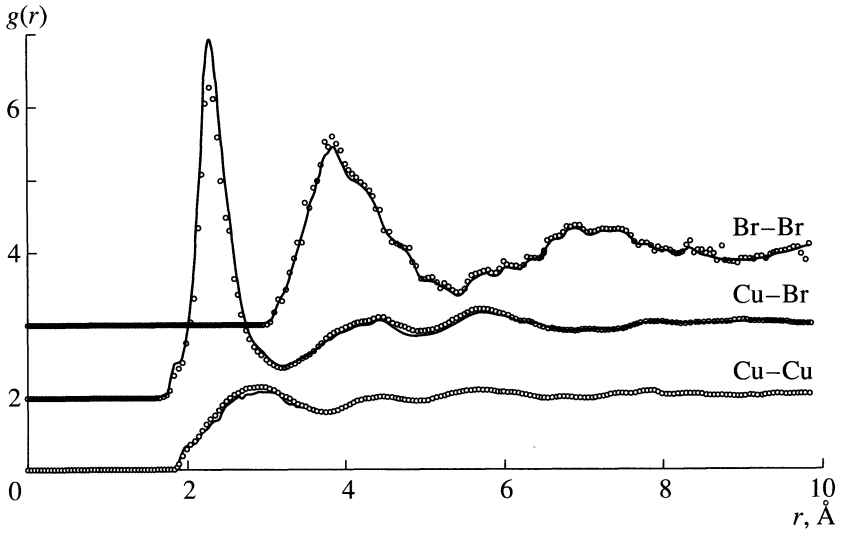



**Рис. 6.** ППКФ жидкого CuBr при 810 K. Маркеры – дифракционные данные [10], сплошные линии – результаты алгоритма BELION.

циальная энергия построенной системы довольно близка к фактической (табл. 4). Однако большое отрицательное давление системы (~–15 ГПа) означает, что система несколько растянута. Подвижность частиц примерно такая же низкая, как в исходной молекулярно-динамической модели с потенциалами Борна–Майера.

Далее было проведено моделирование жидкого оксида железа обычным методом Шоммерса с целевыми ППКФ работы [8]. Затравочные потенциалы и массивы координат взяли из предыдущей стадии моделирования. Было проведено 35 итераций. Переход к целевым ППКФ [8] привел к существенному ухудшению согласия модельных данных с целевыми:

| Пары | Fe–Fe | Fe–O | O–O |
|---|---|---|---|
| $r_1(ij)$, Å | 3.14 | 2.04 | 3.14 |
| $R_g$ | 0.1031 | 0.1167 | 0.0563 |

Топологический параметр модели равен 1.11, и этим объясняется плохое согласие ее структуры с целевыми ППКФ. Энергия атомизации (387.4 кДж/моль) гораздо меньше фактической. Однако давление оказалось довольно высоким – ~20 ГПа.

Наконец, было проведено моделирование жидкого оксида программой BELION с целевыми ППКФ работы [8]. Эта процедура успеха не имела и устранить значительную разницу между ППКФ не удалось. В процессе моделирования разница между ними не уменьшалась и величины невязок составили несколько десятых для всех пар частиц.

Мы полагаем, что причиной неудачи моделирования с использованием дифракционных данных [8] является то, что эти данные не вполне точны. Возможно, немного завышены межчастичные расстояния и минимальные расстояния между частицами. В методе аномального рассеяния рентгеновских лучей максимальное значение вектора рассеяния сравнительно невелико, что и понижает точность расчета ППКФ.

## ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ CuBr ПРИ 810 K

Объем этой соли CuBr при 810 K составляет 33.27 см$^3$/моль. Согласно [12], энергия атомизации кристалла CuBr при 298 K равна 558.0 кДж/моль. Дифракционные данные для этой соли получены в [10] методом аномального рассеяния рентгеновских лучей. Как и в случае жидкого CuCl [9], ППКФ для пар Cu–Cu была почти бесструктурной, с низкими пиками (рис. 6), а минимальное расстояние Cu–Cu невелико: ~1.85 Å. Ионные радиусы $Cu^+$ и $Cu^{2+}$ – 0.98 и 0.80 Å. Малое расстояние Cu–Cu объясняется в [9] образованием в расплаве ковалентных комплексов состава $\{Cu^+(Cl^-)_n\}^{(n-1)-}$.

Авторы [6] восстановили межчастичные потенциалы в жидком CuBr при 810 K, используя оригинальную методику с применением гиперсетевого уравнения. При последующем моделировании соли методом Монте-Карло им удалось получить неплохое согласие с дифракционными ППКФ. Восстановленные парные потенциалы оказались гораздо слабее кулоновских даже на довольно больших расстояниях. Например, на расстоянии 12 Å они равны примерно 0.27 эВ для пар Cu–Cu и Br–Br и –0.27 эВ – для пар Cu–Br. Кулоновский потенциал на этом расстоянии – 14.4/12 = 1.2 эВ. На расстоянии 4 Å расчетные потенциалы равны ~±0.9 эВ, а кулоновский потенциал – ±3.6 эВ. Это

**Таблица 5.** Сравнение результатов моделирования жидких NaCl и CuBr

| Система | $-U_1$ | $U_2$ | $U_{trans}$ | $-U$ | $E_{ат}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| NaCl | 797.6 | 81.7 | 127.2 | 716.0 | 588.8 (559.8) |
| CuBr | 848.0 | 190.9 | 403.7 | 657.1 | 253.4 (558.0) |

Обозначения: $U_1$ и $U_2$ – кулоновский и некулоновский вклады в энергию соответственно. В скобках приведены экспериментальные значения $E_{ат}$ при 298 K. Энергии выражены в кДж/моль.

означает, что рассчитанные в [6] парные потенциалы содержат большие некулоновские вклады, которые убывают с расстоянием так же слабо, как и кулоновские.

Мы провели моделирование жидкого CuBr при 810 K и объеме 33.27 см$^3$/моль по дифракционным данным, используя программу BELION. Модели содержали по 498 ионов в основном кубе. Длина ребра основного куба 23.977 Å. Заряды ионов равны ±1. В исходном состоянии выбраны затравочные межчастичные потенциалы, полученные выше для жидкого NaCl. Топологический параметр $\rho_1$ = 0.930. Это означает, что структура жидкости довольно рыхлая (примерно как структура жидкого кремнезема). Трудность построения модели обусловлена очень большой шириной первого максимума ППКФ для пар Cu–Cu. Для достижения удовлетворительных невязок по ППКФ понадобилось свыше 100 итераций метода BELION.

В итоге получены следующие результаты:

| Пары | Cu–Cu | Cu–Br | Br–Br |
|---|---|---|---|
| $r_1(ij)$, Å | 2.82 | 2.31 | 3.82 |
| $R_g$ | 0.0389 | 0.132 | 0.0614 |

На рис. 6 показаны ППКФ модели в сравнении с дифракционными данными. Согласие между ними вполне удовлетворительное, за исключением высоты первого пика ППКФ для пар Cu–Br. Сравнительно большая невязка для пар Cu–Br визуально не видна из-за большой крутизны ППКФ в области первого пика. Устранить расхождение высот можно было бы, немного уменьшив плотность жидкости, однако мы решили это не делать, поскольку плотность известна с большей надежностью, чем дифракционные данные. Несмотря на хорошее согласие ППКФ, энергия атомизации модели (253.4 кДж/моль) оказалась гораздо меньше фактической (558.0). Давление системы равно 4.20 ГПа.

Чтобы понять причину расхождения с опытом по энергии атомизации, сравним результаты расчетов для NaCl и CuBr по дифракционным данным с применением алгоритма BELION. В табл. 5 приведены вклады в энергию этих систем: кулоновская энергия, некулоновская потенциальная энергия, энергия перезарядки ионов $U_{trans}$ и, наконец, энергия атомизации, равная их сумме с обратным знаком. Энергия перезарядки включает первый потенциал ионизации атома меди (7.724 эВ) и энергию сродства атома брома к электрону (3.54 эВ) [12]. Через $U$ обозначена энергия по отношению к системе свободных невзаимодействующих ионов, $U = -E_{ат} - U_{trans}$.

Из табл. 5 видно, что энергии жидких NaCl и CuBr по отношению к состоянию свободных однозарядных ионов довольно близки, что согласуется с близостью мольных объемов этих солей (38.1 и 33.27 см$^3$/моль). Расхождение же между расчетной и фактической энергиями атомизации CuBr при хорошем согласии этих величин для NaCl обусловлено значительной разницей энергий перезарядки $U_{trans}$ этих солей.

Чтобы получить согласие с опытом по энергии атомизации CuBr, требуется, чтобы некулоновский вклад был равен –113.7 кДж/моль вместо 190.9. Для этого должен существовать большой отрицательный вклад в энергию CuBr, который не влияет или слабо влияет на структуру жидкости. Этим вкладом могла бы быть энергия ковалентной связи в CuBr, однако непонятно, почему она не должна влиять на структуру.

Остается предположить, что заряды частиц меди и брома по абсолютной величине имеют промежуточное значение между 1 и 2. Такое предположение связано с существованием устойчивого иона $Cu^{2+}$ (и иона $O^{2-}$ в оксидах). Дробные значения зарядов характерны для систем с промежуточной связью. Оценить этот вариант не просто из-за отсутствия данных по сродству атома брома к двум электронам. Мы рассмотрели три варианта зависимости энергии сродства брома (эВ) от заряда иона. Аналогично [24]

$$E_1(\mathrm{Br}) = -Z(4.44 + 0.9Z^3),$$

$$E_2(\mathrm{Br}) = -Z(4.34 + 0.8Z^3), \qquad (8)$$

$$E_3(\mathrm{Br}) = -Z(4.24 + 0.7Z^3),$$

где $Z$ – заряд иона брома ($Z < 0$). Все они дают правильное значение сродства атома Br к одному электрону (3.54 эВ при $Z = -1$ [12]), а для сродства атома Br к двум электронам получается, соответственно, –5.52, –4.12 и –2.72 эВ. Так как для кислорода $E(O^{2-})$ = –6.76 эВ, то цифры для брома выглядят реально, поскольку ион $Br^{2-}$ по размерам значительно больше иона $O^{2-}$. Соответственно, энергию ионизации атома меди до заряда $Z$ выразили формулой:

$$E(\mathrm{Cu}) = Z(1.441 + 6.283Z), \qquad (9)$$

правильно описывающей первый и второй потенциалы ионизации меди [12]. При выборе варианта $E_1$ для брома получены следующие значения

энергии моделей ($H$), построенных с помощью программы BELION ($Z$ – заряд иона меди):

| $Z$ | 1.000 | 1.410 | 1.600 |
|---|---|---|---|
| $-H$, эВ | 654.0 | 1030.0 | 999.7 |

Минимум энергии расположен при $Z \cong 1.41$. В соответствии с вариационным принципом, таким и должен быть средний заряд ионов меди в расплаве CuBr при 810 K и реальной плотности. Энергии –1030 эВ отвечает значение энергии атомизации 399.1 кДж/моль. Эта энергия все еще меньше фактической (558.0 для кристалла), но заметно ближе к ней, чем результат при $Z = 1$.

При выборе $E_2$(Br) из (8) энергия системы еще более понижается. Энергия атомизации проходит через максимум при $Z = 1.480$ и равна 486.9 кДж/моль. Эта величина гораздо ближе к экспериментальному значению 558 кДж/моль, чем полученная выше при использовании $E_1$(Br). Дальнейшее понижение энергии образования двузарядного иона Br хороших результатов не дает. Так, при выборе выражения $E_3$(Br) заряд ионов равен ±1.565, а энергия атомизации модели равна 478.8 кДж/моль, т.е. уже меньше полученной при выборе функции $E_2$(Br).

В табл. 6 дано сравнение характеристик моделей CuBr, построенных при различном выборе выражения для сродства в (8). Через $g_1(ij)$ обозначена высота первого пика соответствующей ППКФ. Наилучшее согласие с опытом получается в варианте $E_2$(Br), хотя во всех случаях высота первого пика ППКФ для пар Cu–Br модели заметно выше экспериментальной величины. Предположение о повышенной величине заряда ионов в жидком CuBr позволяет существенно улучшить согласие с опытом по энергии атомизации, хотя все еще остается расхождение в 11%. Само это повышение зарядов обусловлено игрой между кулоновской энергией системы и энергиями перезарядки ионов.

На рис. 7 показаны некулоновские вклады в межчастичные потенциалы жидкого CuBr при выборе зарядов ионов ±1.48 в варианте $E_2$(Br) из (8). Потенциал отталкивания пар Cu–Br имеет обычный вид и быстро убывает с увеличением межчастичного расстояния. Потенциал же для пар Cu–Cu имеет глубокий минимум при 1.95 Å, который и обусловливает необычную форму соответствующей ППКФ (рис. 6).

Таким образом, предложенный выше алгоритм построения ионной системы по известным ППКФ оказался вполне применимым в случае NaCl. Однако он, видимо, предъявляет высокие требования к точности целевых ППКФ и по этой причине дал не слишком хорошие результаты для жидкого FeO. В случае CuBr для получения согласия с опытом по энергии атомизации потребовалось ввести предположение о повышенных зарядах ионов в расплаве.

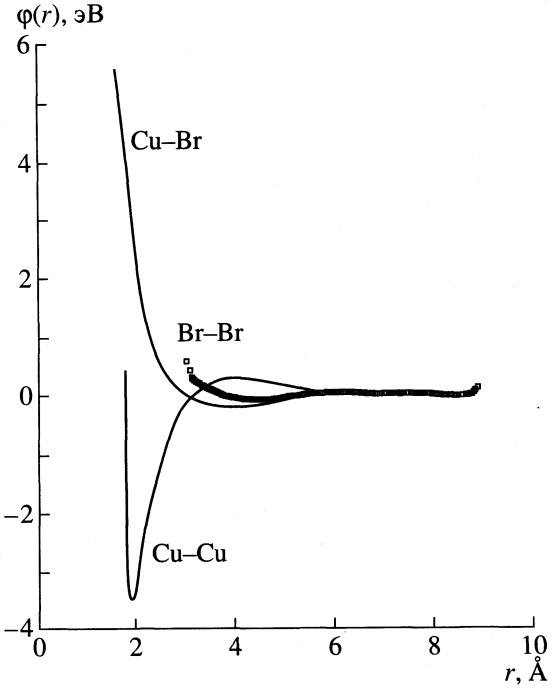



**Рис. 7.** Некулоновские вклады в межчастичные потенциалы для жидкого CuBr при выборе зарядов ионов $Z = \pm 1.48$.

В отличие от обратного метода Монте-Карло и алгоритмов типа Шоммерса предложенный метод позволяет выявить наличие кулоновского вклада в межчастичные потенциалы и определить эффективные заряды ионов, решая вариационную задачу на минимум энергии системы при заданных ППКФ.

**Таблица 6.** Характеристики моделей CuBr, построенных с различными выражениями для $E$(Br) из (8)

| Свойство | $E_1$(Br) | $E_2$(Br) | $E_3$(Br) | Опыт [10] |
|---|---|---|---|---|
| $Z$ | 1.41 | 1.48 | 1.565 | ? |
| $R_g$(Cu–Cu) | 0.063 | 0.087 | 0.077 | – |
| $R_g$(Cu–Br) | 0.237 | 0.248 | 0.240 | – |
| $R_g$(Br–Br) | 0.064 | 0.070 | 0.077 | – |
| $g_1$(Cu–Cu) | 1.16 | 1.10 | 1.07 | 1.14 |
| $g_1$(Cu–Br) | 5.30 | 5.36 | 5.61 | 4.28 |
| $g_1$(Br–Br) | 2.63 | 2.54 | 2.57 | 2.59 |
| $E_{ат}$, кДж/моль | 399.1 | 486.9 | 478.8 | ≈550 |
| $p$, ГПа | 2.00 | 1.95 | 2.29 | ≈0 |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Rechtin M.D., Renninger A.L., Averbach B.Z.* // J. Non-Cryst. Solids. 1974. V. 15. № 1. P. 74.
2. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // Теплофиз. высоких температур. 2002. Т. 40. № 1. С. 129.
3. *Schommers W.* // Phys. Lett. 1973. V. 43A. P. 157.
4. *Reatto L., Levesque D., Weis J.J.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. № 5. P. 3451.
5. *Менделев М.И., Белащенко Д.К.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 379.
6. *Waseda Y., Omote K., Tamaki S.* // High Temp. Mater. & Processes. 1997. V. 16. № 2. P. 109.
7. *Biggin S., Enderby J.E.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. L305.
8. *Waseda Y., Shiraishi Y.* // Trans. ISIJ. 1978. V. 18. P. 783.
9. *Page D.I., Mika K.* // J. Phys. C: Solid State Physics. 1971. V. 4. P. 3034.
10. *Saito M., Omote K., Sugiyama K., Waseda Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 1997. V. 66. P. 641.
11. *Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др.* Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
12. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 1. Л.–М.: Госхимиздат, 1962. 1071 с.
13. *Adams D.J., McDonald I.R.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. V. 7. № 16. P. 2761.
14. *Woodcock L.V.* // Chem. Rev. Letters. 1971. V. 10. № 3. P. 257.
15. *Lantelme F., Turq P.* Quentrec B., Lewis J.W.E. // Mol. Phys. 1974. V. 28. № 6. P. 1537.
16. *Fumi F.G., Tosi M.P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 31, 45.
17. *Белащенко Д.К.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 9. С. 811.
18. *Hansen J.P.* // Phys. Rev. 1973. V. A8. P. 3096.
19. Bockris J.O'M., Nanis S., Richards N.E. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1627.
20. *Brush S.G., Sahlin H.L., Teller E.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 6. P. 2102.
21. *Kieffer J., Angell C.A.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 9. P. 4982.
22. *Schlackenatlas.* Slag Atlas. Edited by the Verein Deutscher Eisenhuttenleute. Verlag Stahleisen M.B.H. – Dusseldorf (1981).
23. *Waseda Y.* // Can. Met. Quart. 1981. V. 20. № 1. P. 57.
24. *Belashchenko D.K., Ostrovski O.I.* // Thermochimica Acta. 2001. V. 372/1–2. P. 143.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1629–1633*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

*УДК 541.64*

# ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

**© 2002 г. О. А. Черемисина*, М. М. Сычев*, С. В. Мякин**, В. Г. Корсаков*, В. В. Попов*, Н. Ю. Арцутанов***

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*

***Российская академия наук, Сибирское отделение,*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Санкт-Петербургский филиал*

*e-mail: o_cherem@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.11.2001 г.

Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов исследованы распределения донорно-акцепторных центров поверхности дисперсных титаната бария и керамического материала на его основе ВС-1, а также их изменение после обработки диспергатором и в процессе диспергирования. Показано, что полученные данные могут быть использованы для рационального выбора типа диспергатора и определения природы межфазных взаимодействий в процессе диспергирования.

Донорно-акцепторные характеристики поверхности (кислотно-основные свойства выходящих на поверхность атомов и функциональных групп) дисперсных материалов определяют энергию взаимодействия на границе раздела фаз в функциональных полимерных композитах, процессы структурообразования и свойства композитов и поэтому являются необходимыми для прогнозирования применимости, химической диагностики и сертификации материалов.

Дисперсный титанат бария и другие сегнетоэлектрики применяют в качестве наполнителей диэлектрических полимерных композитов при производстве электрических конденсаторов и пьезодатчиков [1]. Важным этапом технологии таких композитов является получение водных суспензий дисперсных материалов для последующего их совмещения с латексами и формирования полимерных композиционных пленок. При этом существенную роль играют процессы структурообразования на границе раздела фаз, определяющие физико-механические и электрические характеристики композитов [2]. Поскольку структурообразование связано с адсорбцией и ориентацией макромолекул на поверхности частиц, то интенсивность межфазных взаимодействий может быть оценена по поверхностным свойствам наполнителей, в частности, по распределению адсорбционных центров поверхности наполнителей по донорно-акцепторным характеристикам [3–8]. Указанные характеристики можно использовать как для прогнозирования функциональных свойств композитов, так и при оценке механизма взаимодействия диспергаторов с поверхностью наполнителей при получении функциональных композитов на основе латексов.

С целью создания устойчивых суспензий, характеризующихся отсутствием коагуляции при получении латексов на их основе, нами исследованы изменения распределения донорно-акцепторных центров поверхности $BaTiO_3$ и керамического материала на его основе ВС-1 при обработке диспергатором и в процессе диспергирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали дисперсные сегнетоэлектрики $BaTiO_3$ (ТУ 09-3963-75) и керамический материал ВС-1 (ГОСТ 20419-83), содержащий 89 мас. % $BaTiO_3$ и дисперсные добавки (легирующие компоненты) $CaZrO_3$, $Nd_2O_3$, $Nb_2O_5$, ZnO и $MnCO_3$. Диспергирование проводили в водном растворе диспергатора в шаровой мельнице со скоростью вращения 48 об./мин. Предварительные исследования показали, что оптимальным диспергатором как для $BaTiO_3$, так и для керамики ВС-1 является оксиэтилидендифосфонат аммония (ОЭДФ-ЗА), обеспечивающий максимальное содержание дисперсной фазы (75–85 мас. %) в суспензии при концентрациях диспергатора на 100 г твердого вещества 0.4–0.6 мас. %. Оптимальный состав суспензий уточнялся по результатам реологических исследований [4].

Распределение активных центров поверхности по донорно-акцепторным свойствам исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями $pK_a$ в интервале от –5 до 14 [5–7, 9]. Характеристики используемых индикаторов (характеристические значения

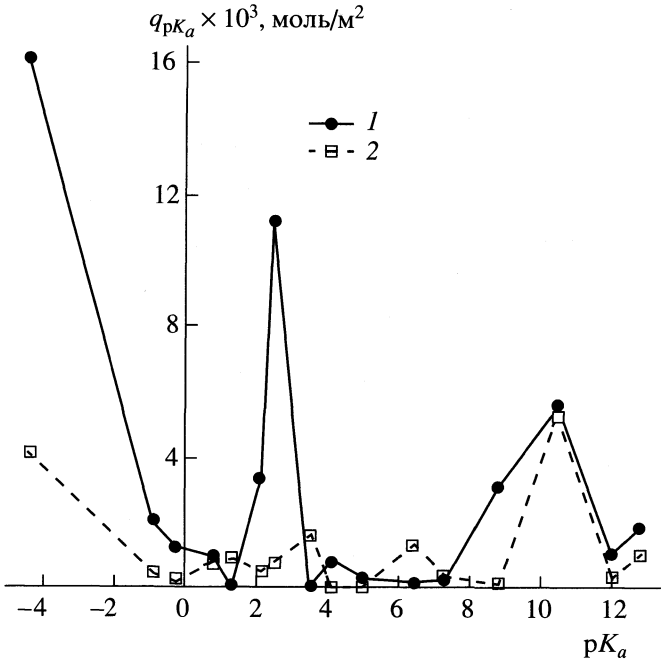



**Рис. 1.** Распределения донорно-акцепторных центров на поверхности исходного (*1*) и обработанного диспергатором (*2*) дисперсного $BaTiO_3$.

p$K_a$ перехода между кислотной и основной формами, рабочие концентрации и объемы, длины волн, соответствующие максимумам поглощения света, при которых проводились спектрофотометрические измерения), приведены в [7], кроме того, для определения центров с p$K_a$ = –4.4 использовали динитроанилин (λ = 340 нм, $c$ = 1.2 ммоль/л, рабочий объем $V$ = 0.9 мл).

На спектрофотометре СФ-46 измеряли оптические плотности исходных растворов индикаторов ($D_0$), после чего в указанные растворы помещали навеску исследуемого материала массой ~20 мг, приготавливали суспензии дисперсных сегнетоэлектриков в этих растворах и после установления адсорбционного равновесия и отделения раствора от осадка декантацией или центрифугированием измеряли оптические плотности растворов ($D_1$). Для того, чтобы при определении содержания центров адсорбции с определенным значением p$K_a$ учитывать исключительно селективную адсорбцию соответствующего индикатора и исключить влияние на оптическую плотность изменения pH при контакте образца с водой и частичного растворения материала, отдельно помещали навески материала массой ~20 мг в дистиллированной воде, через 30 мин отделяли осадок, добавляли раствор индикатора и измеряли оптическую плотность ($D_2$). Содержание активных центров ($q_{pK_a}$, моль/м$^2$) с данным значением p$K_a$ рассчитывали по формуле:

$$q_{pK_a} = \frac{c_{ind} V_{ind}}{D_0 s_{уд}} \left| \frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_2} \right|, \qquad (1)$$

где $c_{ind}$ и $V_{ind}$ – концентрация и объем раствора индикатора, $m_1$ и $m_2$ – точные значения массы навесок исследуемого материала, используемых соответственно при определении $D_1$ и $D_2$; знак "+" соответствует разнонаправленному изменению $D_1$ и $D_2$ относительно $D_0$, знак "–" – однонаправленному; $s_{уд}$ – удельная поверхность исследуемого материала.

Гамметовскую функцию интегральной кислотности поверхности рассчитывали по уравнению

$$H_0 = \sum (pK_a q_{pK_a}) / \sum q_{pK_a}. \qquad (2)$$

Дисперсность наполнителей измеряли методом рассеяния лазерного излучения на приборе Mastersizer μ Ver. 2.12 фирмы Malvern Instruments Ltd.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приводятся распределения центров адсорбции на поверхности исходного и обработанного диспергатором $BaTiO_3$. Поверхность исходного материала характеризуется преобладанием трех типов центров. Согласно предложенной в [7, 8] классификации центры с отрицательным значением p$K_a$ (–4.4) соответствуют льюисовским основаниям – выходящим на поверхность атомам с высокой электроотрицательностью и неподеленной электронной парой, способным к диссоциативной адсорбции молекул воды с отщеплением протона. В данном случае такие центры, по-видимому, образованы функциональными группами =Ti=O:, Ti–O–Ti или Ba–O–Ti, образующимися при термообработке сегнетоэлектрика в процессе синтеза. Центры второго типа с p$K_a$ = 2–3 представляют собой кислоты Бренстеда, т.е. гидроксильные группы с ослабленной связью O–H и тенденцией к отщеплению протона в водной среде, третьего типа (p$K_a$ = 9–11) – основания Бренстеда –OH-группы, целиком отщепляющиеся от поверхности при помещении материала в воду. Поскольку на поверхности титаната бария возможно присутствие двух типов гидроксильных групп (≡TiOH и –BaOH), а по величине положительного заряда и силе связи с кислородом Ti превосходит Ba, первые из них следует отнести к кислотному, а вторые – к основному типу. Интегральная кислотность поверхности дисперсного $BaTiO_3$ равна $H_0$ = 1.9.

Поскольку, согласно полученным данным, на поверхности титаната бария преобладают льюисовские основные и бренстедовские кислотные центры, то для стабилизации получаемой суспен-

зии (предотвращения агломерации частиц за счет донорно-акцепторного взаимодействия) необходимо использовать диспергаторы, содержащие соответственно электроноакцепторные и основные группировки, способные блокировать вышеуказанные центры и тем самым снижать активность поверхности. Как следует из рис. 1 (кривая *2*), после обработки титаната бария водным раствором ОЭДФ-ЗА действительно происходит существенное снижение количества активных центров с $pK_a = -4.4$ и 2.5. Возможный механизм взаимодействия диспергатора с поверхностью заключается в том, что в результате гидролиза молекул ОЭДФ-ЗА образуются катионы аммония, блокирующие электронодонорные льюисовские основания с $pK_a = -4.4$, и анионы, содержащие гидроксильные группы, образующие водородные связи с бренстедовскими кислотами (с $pK_a = -2.5$). Содержание центров с $pK_a = 10.5$ после контакта с диспергатором практически не изменяется, так как молекулы диспергатора не содержат групп, взаимодействующих с основными центрами поверхности $BaTiO_3$.

Содержание активных центров на поверхности керамического материала ВС-1 существенно ниже по сравнению с $BaTiO_3$, что связано с влиянием добавок на состав функциональных групп (рис. 2, кривая *1*). Отсутствие на поверхности ВС-1 центров с $pK_a = -4.4$ можно объяснить его блокированием вследствие донорно-акцепторного взаимодействия между адсорбционными центрами титаната бария, составляющего основу материала, и центрами легирующих оксидов, например, неподеленной электронной парой кислорода со свободными 4*d*-орбиталями атома Nb (или 4*f* Nd) по схеме $\equiv Ti{-}O: \longrightarrow \square\ Nb^{5+}$. Появление бренстедовских нейтральных центров ($pK_a = 7.3$) может быть связано с образованием групп Nb–OH или Nd–OH.

Это предположение подтверждается при исследовании распределения донорно-акцепторных центров на поверхности керамического материала ВС-1, обработанного диспергатором ОЭДФ-ЗА (рис. 2, кривая *2*). Взаимодействие с диспергатором приводит к появлению значительного количества центров с $pK_a = -4.4$ и 2–3, которых практически нет на исходной поверхности, и распределение центров становится близким к аналогичному распределению для титаната бария. В то же время происходит значительное уменьшение среднего размера частиц – с 2.3 до 0.8 мкм, хотя на этом этапе механохимической обработки керамического материала не производили. Из этого следует, что при обработке диспергатором происходит разрушение агрегатов частиц и соответственно разблокирование поверхностных центров.

Полученные результаты показывают, что на изменение распределения центров адсорбции в

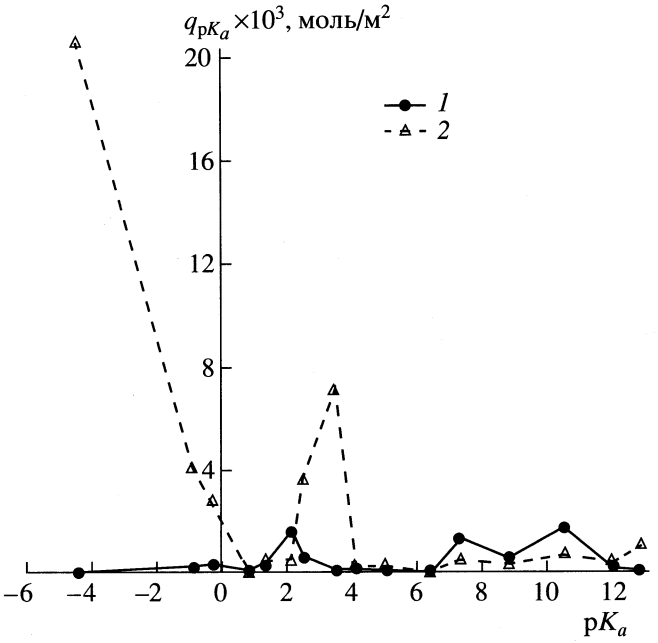



**Рис. 2.** Распределение донорно-акцепторных центров на поверхности исходного (*1*) и обработанного диспергатором (*2*) керамического материала ВС-1.

процессе диспергирования $BaTiO_3$ оказывают влияние два основных фактора: адсорбция диспергатора (взаимодействие с активными центрами) и механохимические процессы, сопровождающиеся появлением новой поверхности. Как следует из рис. 3, суммарное содержание активных центров ($\Sigma q_{pK_a}$) на поверхности титаната бария после обработки диспергатором ОЭДФ-ЗА снижается почти в три раза вследствие адсорбции диспергатора. В процессе механической обработки $\Sigma q_{pK_a}$ увеличивается вследствие разрушения агрегатов и формирования новой поверхности. Максимальное содержание поверхностных центров наблюдается после диспергирования в течение одного часа, а затем оно снижается вследствие экранирования центров за счет адсорбции диспергатора. Существенное изменение размеров частиц (с 2.6 до 1.6 мкм) происходит в первые пять–шесть часов диспергирования, поэтому увеличение суммарного содержания центров при механохимической обработке титаната бария более четырех часов может быть отчасти связано с механо-активированной десорбцией диспергатора.

Изменение функции кислотности $H_0$ в процессе диспергирования $BaTiO_3$ происходит антибатно величине $\Sigma q_{pK_a}$. После обработки титаната бария диспергатором величина $H_0$ изменяется от 1.9 до 4.1 в результате существенного снижения содержания центров с $pK_a = -4.4$ и в интервале $pK_a =$ = 2–3, тогда как содержание центов с $pK_a = 10$–11

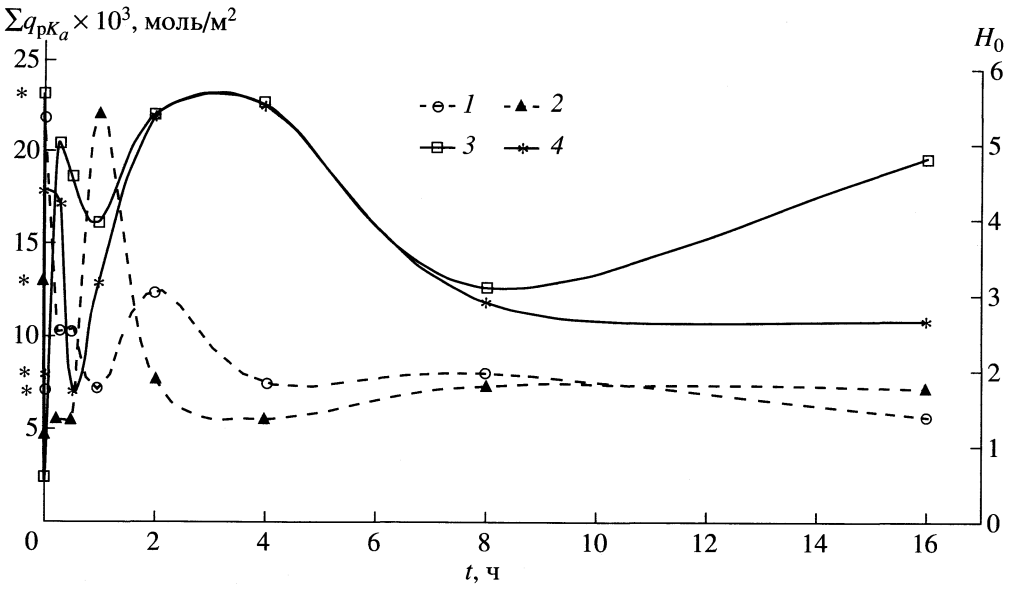



**Рис. 3.** Изменение суммарного содержания донорно-акцепторных центров на поверхности керамического материала ВС-1 (*1*), $BaTiO_3$ (*2*) и интегральной функции кислотности $H_0$ ВС-1 (*3*) и $BaTiO_3$ (*4*) в процессе диспергирования. Звездочками у оси ординат показаны значения для исходного материала до введения диспергатора.

изменяется мало. Увеличение содержания бренстедовских кислотных центров с $pK_a$ = 2–3 (группы –Ti–OH) после часа диспергирования (рис. 1) приводит к соответствующему изменению $H_0$ до величины 1.7, близкой к исходной (величина $\Sigma q_{pK_a}$ при этом также близка к исходной). В течение этого периода, очевидно, происходит разрушение наибольшего числа агрегатов частиц, сопровождающееся увеличением количества центров адсорбции.

Обработка поверхности керамического материала ВС-1 раствором диспергатора приводит к существенному увеличению суммарного количества активных центров по сравнению с исходной поверхностью за счет разблокирования центров. В отличие от титаната бария основное изменение дисперсности ВС-1 происходит без механической обработки, и при последующем диспергировании размер частиц практически не меняется. Поэтому диспергирование в присутствии ОЭДФ-ЗА в течение часа приводит к снижению величины $\Sigma q_{pK_a}$ за счет адсорбции диспергатора. Дальнейшие изменения суммарного количества центров связаны с механо-активированными процессами адсорбции/десорбции.

Как и для титаната бария, изменение $H_0$ противоположно изменению величины $\Sigma q_{pK_a}$. Так как обработка в водном растворе диспергатора приводит к увеличению количества центров с $pK_a$ в основном в области –4.4 и 2–3, то увеличение $\Sigma q_{pK_a}$ сопровождалось снижением величины $H_0$ с 5.6 до 0.6. Адсорбция диспергатора во время последующего диспергирования привела к обратному изменению $H_0$ до величины ~5. Это близко к значению функции кислотности 5.2 для титаната бария с минимальным $\Sigma q_{pK_a}$ (3–4 ч диспергирования), когда механо-активированная десорбция диспергатора еще не началась.

Полученные результаты позволили определить оптимальное время диспергирования исследованных образцов титаната бария (4 ч) и керамического материала ВС-1 (~1 ч), обеспечивающие требуемые поверхностные свойства дисперсной фазы для получения устойчивых водных суспензий и их последующего совмещения с латексами.

Полученные суспензии хорошо совмещались с акрилатными и бутадиен-нитрильными латексами, что позволило получить методом полива диэлектрические композиционные пленки высокого качества толщиной 20–40 мкм. Величина диэлектрической проницаемости полученных полимерных композитов составила от 35 до 45, что позволило использовать их в структуре гибких электролюминесцентных источников света [10].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mistler R.E., Twiname E.R.* Tape Casting. Theory and Practice. Am. Cer. Soc., Westerville, Ohio, 2000. 298 p.
2. *Ермилов П.И., Цветкова Л.А., Индейкин Е.А.* // Лакокрасочные материалы и их применение. 1994. № 6. С. 24–26.
3. *Раевский О.А.* // Теор. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 4. С. 450.
4. *Черемисина О.А., Сычев М.М., Попов В.В., Корсаков В.Г.* Регулирование свойств функциональных

латексных композитов для электролюминесцентных источников света. СПб., 1999. 20 с. – Деп. в ВИНИТИ 30.12.99 № 3960-В99.

5. *Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С,. Нечипоренко А.П.* // Журн. прикл. химии. 1990. № 8. С. 1709.
6. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов: Дис. … докт. хим. наук. СПб.: СПбГТИ(ТУ). 1995. 500 с.
7. *Васильева И.В., Мякин С.В., Рылова Е.В., Корсаков В.Г.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 84.
8. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М. Мир, 1973. 183 с.
9. *Апанович Н.А., Фомичева Т.Н., Цейтлин Г.М.* // Хим. пром-сть. 2000. № 6. С. 315.
10. *Сычев М.М., Черемисина О.А., Захарова Н.В. и др.* Гибкий электролюминесцентный индикатор на основе латексных функциональных композитов. Мат. МНТК АПЭП-2000, Саратов. 2000. С. 470.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1634–1638*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

*УДК 539.23:547.317.8*

# ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТИЛЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

**© 2002 г. Г. К. Жавнерко*, Г. Н. Супиченко*, В. Е. Агабеков*, К. Л. Мойсейчук**, Е. А. Дикусар**, М. О. Галлямов***, И. В. Яминский*****

**Национальная академия наук Беларуси, Институт химии новых материалов, Минск*

***Национальная академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск*

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

Поступила в редакцию 04.12.2001 г.

Свойства пленок из новых амфифильных производных диацетиленовых спиртов и кислот изучены с помощью изотерм сжатия, а также методами эллипсометрии, атомно-силовой микроскопии, УФ- и видимой спектроскопии. Установлено, что расположение диацетиленовой группы вблизи полярных головок амфифильных молекул не препятствует образованию монослоев в фазовом состоянии "твердая пленка" на водной поверхности и формированию мультимолекулярных структур на твердой подложке. Показано, что при УФ-облучении мультимолекулярной пленки Ленгмюра–Блоджетт из диацетиленового производного *м*-бензойной кислоты образуется полидиацетилен с максимумом поглощения при 650 нм, в отличие от полимерных пленок диацетиленовых спиртов, для которых характерно поглощение с максимумом вблизи 590 нм.

Полидиацетилены (ПДА) весьма перспективны при создании нелинейно-оптических материалов [1], фоторезистов [2], химических сенсоров [3, 4] и т.д. К достоинствам ПДА следует отнести их термостабильность в агрессивных растворителях при температурах вплоть до 200°C [5]. Свойства ПДА в значительной мере обусловлены наличием полиеновой цепи в полимере, который может быть получен только путем "топохимической" полимеризации регулярно расположенных диацетиленовых групп. Использование метода Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) позволяет формировать такие "квазикристаллические" высокоорганизованные пленки, упаковка молекул в которых такова, что расстояния между диацетиленовыми звеньями соседних молекул при полимеризации диацетиленов (ДА) не превышают 4 Å [6, 7].

Строение диацетиленовой молекулы, условия полимеризации и структура боковых радикалов результирующей полимерной цепи "ен–ин" существенно влияют на свойства образующегося ПДА. В частности, известно [8], что окраска ЛБ-пленок диацетиленовых высших жирных кислот при УФ-облучении изменяется и приобретает голубой цвет, который при длительном облучении переходит в оранжево-красный. Изменение окраски образовавшегося ПДА зачастую носит обратимый характер, и в настоящее время уже известен термо- [9], механо- [10] и биохромизм [11] пленок ПДА. Механизм изменения окраски в ПДА до конца не выяснен, но считают [12], что это изменение обусловлено сосуществованием двух резонансных структур полиацетиленовой цепи, переход между которыми зависит от ориентации в ней заместителей.

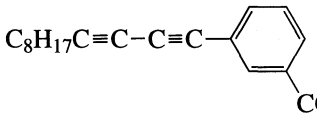
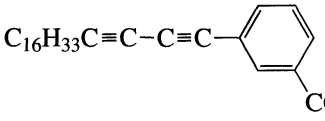
Наиболее изученным классом ДА-мономеров, пригодных для формирования пленок по технологии ЛБ являются диацетиленовые аналоги высших жирных кислот общей формулы $CH_3(CH_2)_mC{\equiv}C{-}C{\equiv}C(CH_2)_nCOOH$. Плотная упаковка углеводородных хвостов в пленке реализуется в том случае, когда диацетиленовая группа расположена примерно посередине линейной цепи молекулы, например, при $n, m = 8, 10$ [13]. Однако в данном случае полиеновая цепочка в полимере окружена диэлектрической прослойкой углеводородных заместителей. В этой связи нам представляется актуальным поиск новых амфифильных диацетиленовых структур, в которых ацетиленовые звенья располагались бы вблизи полярной головки молекулы, что давало бы возможность непосредственного контакта полиеновой цепи с твердой поверхностью.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании взаимосвязи структуры диацетиленовых соединений с терминальным диацетиленовым фрагментом и свойствами формируемых на их основе моно- и мультислойных пленок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амфифильные диацетиленсодержащие спирты и кислоты (табл. 1) синтезировали согласно методикам [14]. Их структуры и физико-химические характеристики подтверждены данными ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии. Диацетиленовые спир-

**Таблица 1.** Поверхностно-активные свойства диацетиленовых спиртов и кислот ($s_{min}$ – минимальная площадь молекулы в монослое, $\pi_к$ – давление коллапса)

| Соединение | $s_{min}$, нм$^2$ | | $\pi_к$, мН/м |
|---|---|---|---|
| | расчет | опыт | |
| $C_{16}H_{33}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$ (ДАС1) | 0.295 ± 0.01 | 0.25 ± 0.04 | 30 |
| $C_{16}H_{33}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C(CH_2)_2OH$ (ДАС2) | 0.323 ± 0.01 | 0.30 ± 0.03 | 45 |
| $C_{16}H_{33}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C(CH_2)_3OH$ (ДАС3) | 0.351 ± 0.01 | 0.30 ± 0.04 | 42 |
|  (ДАК1) | – | 0.28 ± 0.03 | 7 |
|  (ДАК2) | 0.340 ± 0.04 | 0.34 ± 0.02 | 48 |

ты (ДАС1, ДАС2, ДАС3) достаточно реакционноспособны и при хранении изменяли окраску с белой на голубую. Поэтому перед изучением поверхностно-активных свойств их подвергали доочистке на колонке с силикагелем, а в качестве элюента использовали хлороформ. Очистку диацетиленсодержащей кислоты (ДАК2), которая со временем приобретала розовую окраску, осуществляли перекристаллизацией из этанола при красном свете.

Поверхностно-активные свойства диацетиленсодержащих спиртов и кислот на водной поверхности изучали по данным изотерм "поверхностное давление–площадь на молекулу" ($\pi$–$A$) аналогично работе [15]. Монослои на водной поверхности формировали при нанесении растворов ДА в хлороформе ($(0.5–0.7) \times 10^{-3}$ М). Скорость поджатия монослоя составляла 15 Å$^2$/(молек. мин).

На твердые подложки монослои выделяли двумя методами: на кварцевые стекла – традиционным вертикальным методом Ленгмюра–Блоджетт [16], а на слюду – способом "горизонтального осаждения" (ГО) [17, 18], который позволяет получать существенно более однородные покрытия. Вертикальным методом формировали пленки Y-типа (1 цикл) при поверхностном давлении 30 мН/м и скорости перемещения подложки 1 см/мин, а методом горизонтального осаждения – монослойные структуры Z-типа при медленном (0.5–0.6 мл/мин) понижении уровня водной поверхности [18]. Непосредственно перед нанесением монослоя поверхность слюды очищали путем отрывного скола верхнего слоя клейкой лентой.

Для полимеризации пленок, содержащих диацетиленовые соединения, использовали ртутную лампу ДРШ-500, снабженную водяным фильтром; свет длиной волны 254 нм выделяли с помощью монохроматора МУМ. Облучение пленок на подложках проводили в токе азота при 20°С. Спектры поглощения растворов исследуемых соединений и пленок на их основе регистрировали на спектрометре КСВУ-23.

Толщины формируемых пленок определяли методом отражательной эллипсометрии [19] на эллипсометре ЛЭФ-3М ($\lambda_{пад}$ = 6328 Å). Показатели преломления и толщины пленок рассчитывали методами Монте-Карло на многомерных сетках и Ньютона–Рафсона (IBM PC-AT), используя модель идеальной оптической многослойной системы "среда–пленка параллельных $n$ слоев–подложка" [15, 19].

Морфологию поверхности мономолекулярной пленки, выделенной при различных давлениях, изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), используя микроскоп Nanoscope-IIIa (Digital Instruments), стандартные кантилеверы длиной 100 и 200 мкм с иглой $Si_3N_4$ с константой упругости 0.06, 0.12 и 0.36 Н/м (Nanoprobes, Digital Instruments) [18]. Скорость сканирования варьировали в диапазоне 1–12 Гц, а силу воздействия при сканировании – от единиц до десятков и сотен

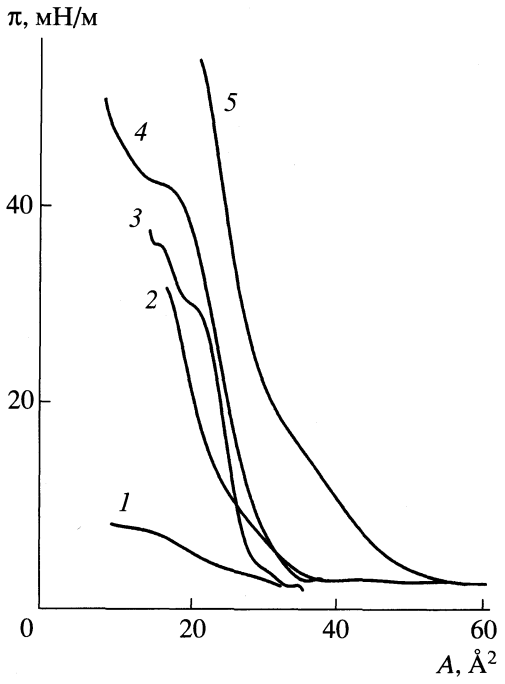



**Рис. 1.** Изотермы сжатия производных диацетиленовых кислот и спиртов на водной поверхности, *A* – площадь на молекулу; *1* – ДАК1, *2* – ДАС1, *3* – ДАК2, *4* – ДАС2, *5* – ДАС3.

нанонъютон, плотность информации составляла 512 × 512 точек.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что существенное влияние на поверхностно-активные свойства ДА-мономеров и прочность мономолекулярной пленки оказывает длина углеводородного хвоста молекулы. Так, в случае диацетиленовых спиртов при R=$C_{16}H_{33}$ на водной поверхности формируется прочная "твердая" пленка (рис. 1). Площадь посадочной площадки молекулы ДА-спиртов в мономолекулярной пленке возрастает с увеличением числа $CH_2$-групп между диацетиленовой и спиртовой группами (табл. 1), причем наблюдается корреляция между экспериментальными и расчетными значениями (расчет проекции модели молекулы на плоскость проводили по специально разработанной программе[1] после оптимизации геометрии молекулы по программе "Alchemy-II"). Можно предположить, что для всех исследованных соединений при формировании мономолекулярной пленки диацетиленовая группа остается на межфазной границе вода–воздух. В противном случае посадочная площадь молекулы в монослое не зависела бы от числа $CH_2$-групп, и на изотерме сжатия наблюдался бы более резкий ее изгиб в области фазового перехода L–S (жидкость–твердое).

**Таблица 2.** Изменение толщины пленки (нм) от числа циклов (*n*) выделения монослоев ДАС1 с водной поверхности при поверхностном давлении π = 30 и 15 мН/м

| *n* | 30 | 15 | *n* | 30 | 15 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4.0 | 2.3 | 5 | 33.0 | 16.0 |
| 2 | 9.0 | 5.0 | 7 | 55.0 | 20.0 |
| 3 | 21.0 | 7.2 | 10 | 70.0 | 25.0 |

При переносе пленок на твердую поверхность (кремний, кварц) было установлено, что толщина пленки существенно зависит от прилагаемого поверхностного давления в процессе выделения. В частности, в случае ДАС1 при давлении 30 мН/м толщина пленки, закономерно возрастая с увеличением числа циклов переноса, в несколько раз превышала аналогичную величину для пленки, выделенной при 15 мН/м (табл. 2). Логично было предположить, что при давлении на монослой, близком к давлению при коллапсе пленки, на водной поверхности происходит формирование мультимолекулярной структуры.

Для АСМ-исследований, чтобы предотвратить искажения структуры в процессах выделения монослоя (например, кристаллизацию пленки в мениске жидкости), пленки формировали способом горизонтального осаждения монослоя. Действительно, в этом случае при давлении 15 мН/м образуется равномерная мономолекулярная пленка с незначительным выдавливанием материала пленки во второй слой (рис. 2а). Толщина монослоя, измеренная по глубине рельефа искусственно сформированного дефекта, составляет ~2.5 нм (рис. 3), что удовлетворительно коррелирует с расчетной длиной молекулы в максимально линейно вытянутой конформации ~2.7 нм. В то же время при давлении ~30 мН/м на поверхности пленки наблюдается значительно большее количество мультимолекулярных структур (рис. 2б), при этом высота "ступеньки" в таких структурах оказалась кратной толщине монослоя. Образование таких мультислойных образований свидетельствует о формировании упорядоченной мультимолекулярной пленки с "жесткой" фиксацией линейно вытянутых ДА-молекул в монослое.

При фотополимеризации пленок диацетиленовых спиртов образуется красная форма ПДА с максимумом поглощения 580 нм, в то время как исходные пленки мономеров не поглощают в этом диапазоне длин волн. Для сопоставления с диацетиленовыми спиртами были также изучены поверхностно-активные и пленкообразующие свойства диацетиленсодержащих *м*-бензойной кисло-

[1] Авторы благодарны В.Н. Староверову за разработку программы.

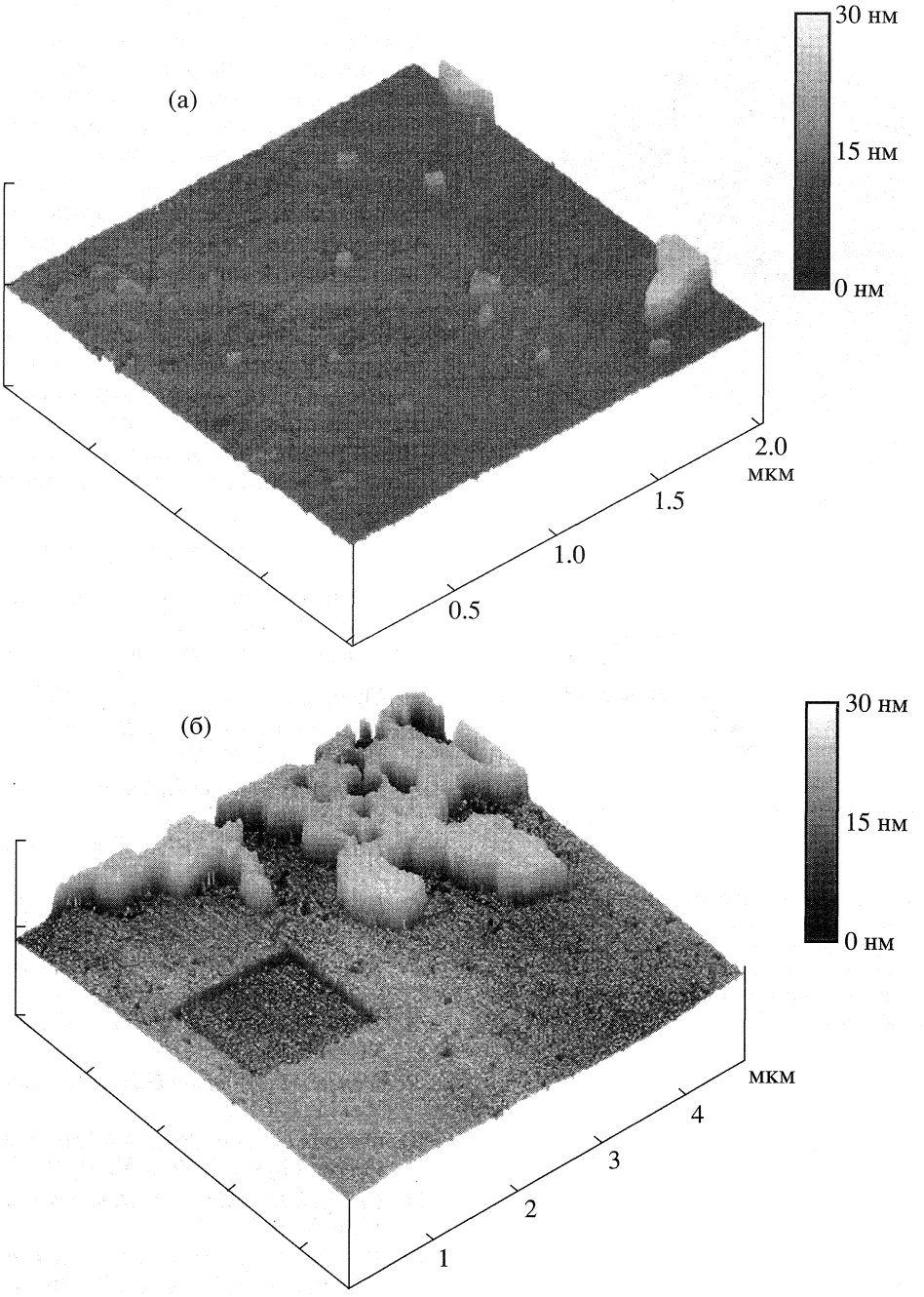



**Рис. 2.** АСМ-изображение участка поверхности мономолекулярной пленки ДАС1, выделенной методом горизонтального осаждения на слюду с водной поверхности при поверхностном давлении 15 (а) и 30 мН/м (б).

ты (см. табл. 1). Было установлено, что прочность мономолекулярной пленки существенно возрастает с увеличением длины углеводородного хвоста молекулы кислоты. Действительно, из ДАК1 при длине углеводородного хвоста $C_8$ формируется только жидкорастянутая пленка ($\pi \approx 7$ мН/м), а в случае ДАК2 – твердая пленка (рис. 1), которая легко может быть перенесена на подложку.

Среди особенностей структуры пленок ДАК2 можно отметить высокую однородность пленки и наличие островковых "доменов", что связано, по-видимому, с частичной полимеризацией кислоты уже в процессе формирования пленки.

При УФ-облучении ($\lambda = 254$ нм) мультимолекулярной ЛБ-пленки амфифильного диацетиленового производного *м*-бензойной кислоты (ДАК2) в результате полимеризации мономера образуется голубая форма ПДА с максимумом поглощения около 680 нм, в отличие от красной формы ПДА, полученной из пленок на основе диацети-

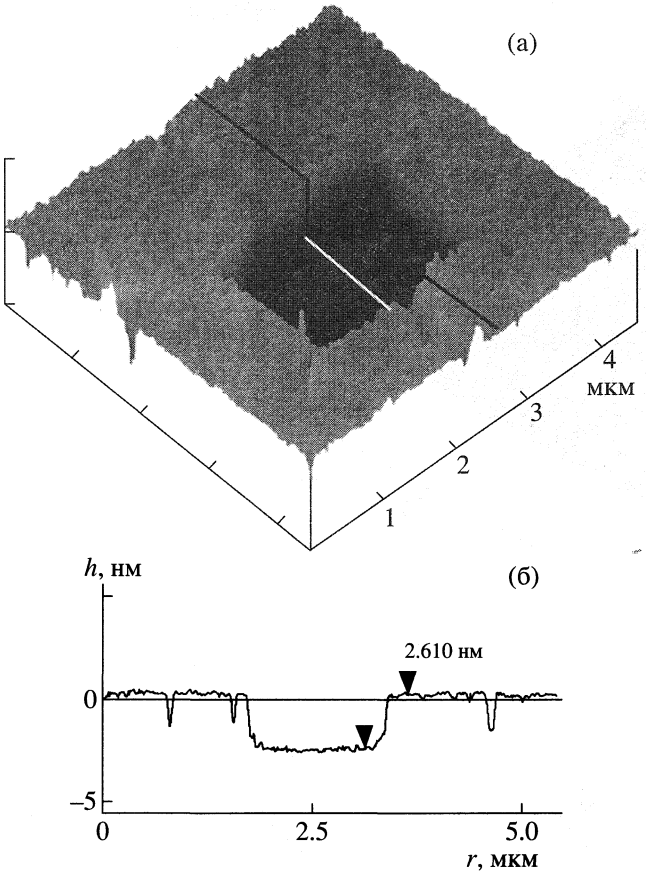



**Рис. 3.** АСМ-изображение участка поверхности мономолекулярной пленки ДАС1с искусственно сформированным дефектом (а) и профиль сечения (б); пленка выделена методом горизонтального осаждения на слюду с водной поверхности при поверхностном давлении 15 мН/м.

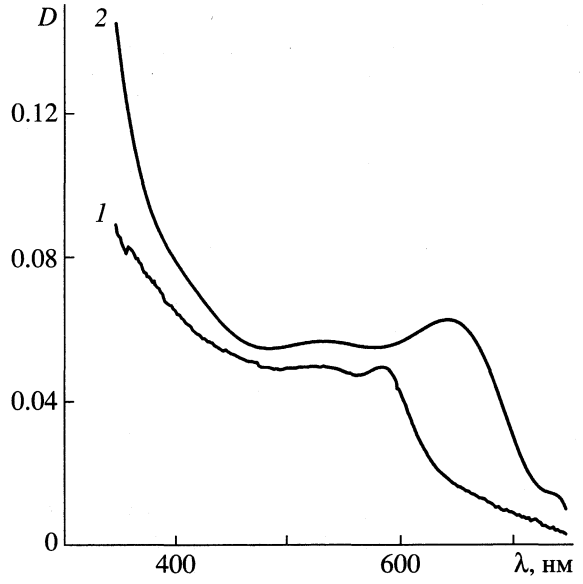



**Рис. 4.** Спектры поглощения мультимолекулярных (~50 бислоев) пленок диацетиленового спирта ДАС2 (*1*) и производного *м*-бензойной кислоты ДАК2 (*2*) после облучения монохроматичным светом (254 нм) лампы ДРШ-500 в течение 45 мин.

леновых спиртов (рис. 4). Существенное различие спектров поглощения облученных пленок ПДА в случае диацетиленовых спиртов и производного *м*-бензойной кислоты связано, по-видимому, с большей степенью разупорядоченности исходной пленки из ДА-спиртов вследствие существенной разориентации углеводородных хвостов молекул по сравнению с более упорядоченной структурой пленки из кислоты, в которой при облучении реализуется алленовая резонансная структура ПДА [13].

Пленки голубой формы ПДА из производного *м*-бензойной кислоты могут оказаться перспективными как при создании устройств, в которых реализуются обратимые фотохромные переходы, свойственные полидиацетиленам, так и при формировании проводящих слоев при их непосредственном контакте с металлическими электродами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Axon T.L., Bloor D., Molyneux S. et al.* // Proc. SPIE. 1993. V. 2025. P. 374.
2. *Chan K.C., Kim T., Schoer J.K., Crooks R.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 5877.
3. *Reichert A., Nagy J.O., Spevak W., Charych D.* // Ibid. 1995. V. 117. P. 829.
4. *Berman A., Ahn D.J., Lio A. et al.* // Sci. 1995. V. 269. P. 515.
5. *Taisun Kim, Qi Ye, Li Sun et al.* // Langmuir. 1996. V. 12. P. 6065.
6. *Lando J.B.* // Polydiacetylenes / Ed. by D. Bloor, R. Chance. Dordrecht. The Netherlands: Nijhoff, 1985.
7. *Wilson T.E., Ogleetree D.F., Salmeron M.B., Bednarski M.D.* // Langmuir. 1992. V. 8. P. 2588.
8. *Tieke B., Lieser G., Weiss K.* // Thin Solid Films. 1983. V. 99. P. 95.
9. *Wenzel M., Atkinson G.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 6123.
10. *Galiotis C., Yong R.J., Batchelder D.N.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 2483.
11. *Charych D., Cheng Q., Reichert A. et al.* // Chem. Biol. 1996. V. 3. P. 113.
12. *Keisuke Kuriyama, Hirotsugu Kikuchi, Tisato Kajiyama* // Langmuir. 1996. V. 12. P. 6468.
13. *Atsushi Saito, Yoshie Urai, Koichi Itoh.* // Ibid. 1996. V. 12. P. 3938.
14. *Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 6. С. 977.
15. *Жавнерко Г.К., Кучук Т.А., Агабеков В.Е.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1505.
16. *Blodgett K., Langmuir I.*// Phys. Rev. 1937. V. 51. P. 964.
17. *Agabekov V.E., Zhavnerko G.K., Staroverov V.S. et al.* // Acta Phys. Polonica A. 1998. V. 93. P. 383.
18. *Zhavnerko G.K., Agavekov V.E., Yaminsky I.V.* // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, Reviewes and Short Notes to Nanomeeting 99. World Scientific, 1999. P. 218–220.
19. *Azzam R.M.A., Bashara N.M.* Ellipsometry and Polarized Light. North Holland. Amsterdam, 1977.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1639–1642*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

*УДК 543.544.6*

# ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ С КОВАЛЕНТНО ЗАКРЕПЛЕННОЙ ПОЛИАСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

**© 2002 г. П. А. Кебец, К. А. Кузьмина, П. Н. Нестеренко**

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

Поступила в редакцию 04.12.2001 г.

Рассмотрены тепловые эффекты при адсорбции катионов аммония и щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов на силикагеле с ковалентно закрепленной полиаспарагиновой кислотой (PolyCat A) при использовании в качестве элюентов 0.2 и 0.75 мМ растворов хлорной кислоты. Определены теплоты адсорбции катионов аммония и щелочных металлов на силикагеле с ковалентно закрепленной полиаспарагиновой кислотой при использовании в качестве элюента 0.2 мМ раствора хлорной кислоты, а также катионов аммония, щелочных и щелочно-земельных металлов на сорбентах Universal Cation и "Селектон К" при использовании в качестве элюента 2.75 мМ раствора азотной кислоты. Установлено, что на всех изученных сорбентах в механизме удерживания доминирует ионный обмен. Определены три типа зависимости удерживания катионов от температуры хроматографической колонки.

Силикагель с ковалентно закрепленной полиаспарагиновой кислотой (PolyCat A) получают обработкой аминопропилсиликагеля полисукцинимидом с последующим гидролизом непрореагировавших групп [1]. Этот сорбент содержит на поверхности амино- и карбоксильные группы и обладает цветтер-ионными свойствами, что позволяет использовать его для разделения белков с градиентом уксусной кислоты [2], а также для одновременного ионнохроматографического разделения катионов и анионов [3]. В то же время наличие у сорбента групп, способных образовывать комплексы с катионами металлов, позволяет предположить, что наряду с ионным обменом определенный вклад в удерживание может вносить комплексообразование на поверхности.

Процесс адсорбции на поверхности аминокарбоксильного сорбента может быть экзотермическим или эндотермическим в зависимости от природы взаимодействий сорбат–сорбент, которые определяются природой сорбата и строением привитого слоя [4]. Поскольку комплексообразование – экзотермический процесс, то при повышении температуры хроматографической колонки наблюдается рост удерживания катионов щелочно-земельных и переходных металлов [5]. Таким образом, косвенное предположение о механизме разделения катионов металлов может быть сделано путем расчета теплот адсорбции из данных по их удерживанию при различных температурах. В ионной хроматографии удерживание катиона связано с тепловым эффектом реакции ($-\Delta H$) следующим соотношением:

$$\ln k' = -\Delta H/RT + \Delta S/R + \ln\phi,$$

где $k' = t_R/t_0 - 1$ – коэффициент емкости иона, $t_R$ и $t_0$ – время удерживания катиона и мертвое время соответственно, $\Delta H$ и $\Delta S$ – энтальпия и энтропия сорбции, $\phi$ – фазовое отношение колонки, равное отношению объема привитого слоя к объему подвижной фазы в колонке (константа для каждой хроматографической колонки). Предполагается, что величина $\Delta S$ не зависит от температуры [6], тогда тангенс угла наклона зависимости $\ln k'$ от $1/T$ равен отношению $-\Delta H/R$.

Цель данной работы – изучение зависимости удерживания катионов аммония, щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов на силикагеле с ковалентно закрепленной полиаспарагиновой кислотой и сравнительная оценка тепловых эффектов для ряда карбоксильных катионообменников.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали хроматограф для ВЭЖХ, состоящий из насоса высокого давления модель LC-10ATvp (Shimadzu, Япония), кондуктометрического детектора Conductolyzer 5300B (LKB, Bromma, Швеция), петлевого дозатора модель 7125 (Rheodyne, США) с петлей объемом 20 мкл, термостата (CBO Industrial electronics, Австрия) и компьютерной системы обработки хроматографических данных "Экохром" (Россия). Применяли следующие колонки: PolyCat A (Poly LC, США) 200 × 4.6 мм, заполненная силикагелем с размером частиц 5 мкм с ковалентно закрепленной полиаспарагиновой кислотой; Universal Cation (Alltech, США) 100 × 4.6 мм, заполненная силикаге-

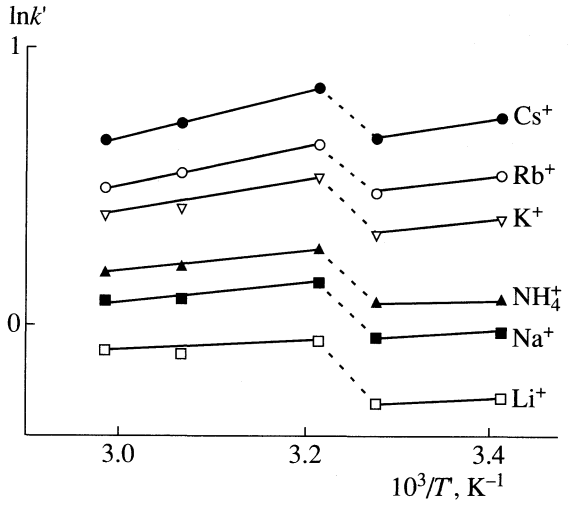



**Рис. 1.** Зависимости ln$k'$ от $1/T$ для катионов аммония и щелочных металлов, сорбент – селектон К, элюент – 2.75 мМ $HNO_3$.

лем с размером частиц 5 мкм, модифицированным сополимером бутадиена и малеиновой кислоты, и колонка 150 × 4.6 мм, заполненная карбоксильным катионообменником "Селектон К" на основе системы полистирол–дивинилбензол с размером частиц 5 мкм.

В качестве элюентов использовали водные растворы азотной и хлорной (обе "ч.д.а.", Реахим, Россия) кислот, в качестве адсорбатов – 10 мМ растворы нитратов лития, натрия, калия, аммония, рубидия, цезия, магния, кальция, стронция, бария, цинка, кадмия, кобальта, марганца и никеля.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для корректного измерения теплот адсорбции необходимо избегать протекания побочных химических реакций с участием разделяемых катионов металлов в подвижной фазе. С этой целью в качестве элюента использовали растворы хлорной и азотной кислот, так как они не образуют комплексов с катионами изучаемых металлов и обеспечивает высокую чувствительность косвенного кондуктометрического детектирования. Зависимости удерживания катионов щелочных металлов и аммония на PolyCat A от температуры были получены с 0.2 мМ $HClO_4$ (pH 3.7), а катионов щелочно-земельных и переходных – с 0.75 мМ $HClO_4$ (pH 3.1). Такие концентрации хлорной кислоты обеспечивали приемлемые значения коэффициентов емкости катионов ($k' < 5$). Для сравнения были определены теплоты адсорбции катионов щелочных и щелочно-земельных металлов на карбоксильных катионообменниках Universal Cation и "Селектон К" при использовании в качестве элюента 2.75 мМ раствора азотной кислоты. В литературе описано применение Universal Cation для одновременного разделения катионов щелочных и щелочно-земельных металлов при использовании органических [7, 8] и минеральных [9] кислот в качестве элюентов.

Зависимости ln$k'$ – $1/T$ для катионов аммония и щелочных металлов на PolyCat A линейны в изученном интервале температур от 18 до 62°C, причем тангенс угла наклона, равный $-\Delta H/R$, для катионов щелочных металлов увеличивается от лития к рубидию, т.е. с ростом радиуса иона. По-видимому, увеличение радиуса иона облегчает его взаимодействие с карбоксильной группой, что энергетически более выгодно. Из этого ряда выпадает значение $\Delta H$ для аммония, что может быть связано с дополнительными специфическими взаимодействиями по типу водородной связи с амидными группами на поверхности PolyCat A. Другой интересной особенностью этого сорбента являются положительные значения $\Delta H$, полученные для натрия и лития (табл. 1). Согласно данным [10], в привитом слое полиаспарагиновой кислоты протонированные аминогруппы и карбоксильные группы присутствуют в виде ионных пар. Это можно объяснить тем, что в данном случае для удерживания катиона необходимо разрушение ионной

**Таблица 1.** Теплоты адсорбции катионов аммония, щелочных и щелочно-земельных металлов на изученных сорбентах ($-\Delta H$, кДж/моль)

| Сорбент/элюент | $Li^+$ | $Na^+$ | $NH_4^+$ | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ | $Mg^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Sr^{2+}$ | $Ba^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PolyCatA/0.2 мМ $HClO_4$ | −0.57 ± ± 0.23 | −0.40 ± ± 0.03 | 0.81 ± ± 0.14 | 0.01 ± ± 0.09 | 0.26 ± ± 0.13 | 0.29 ± ± 0.12 | – | – | – | – |
| Lys-silica/2 мМ $HClO_4$ [4] | −0.1 ± ± 1.0 | −0.2 ± ± 0.6 | – | 0.5 ± ± 2.3 | 1.9 ± ± 1.1 | 3.5 ± ± 1.2 | – | – | – | – |
| Universal Cation/2.75 мМ $HNO_3$ | 0.72 ± ± 0.11 | 2.16 ± ± 0.36 | 2.66 ± ± 0.46 | 4.33 ± ± 0.36 | 5.62 ± ± 0.41 | 6.42 ± ± 0.53 | 0.42 ± ± 0.12 | 1.17 ± ± 0.12 | 2.24 ± ± 0.31 | 4.59 ± ± 0.41 |
| Селектон К/ 2.75 мМ $HNO_3$ | 1.40 ± ± 0.2 | 2.28 ± ± 0.64 | −3.06 ± ± 0.55 | 4.91 ± ± 0.76 | 5.66 ± ± 0.13 | 6.85 ± ± 0.11 | 0.62 ± ± 0.70 | 0.82 ± ± 0.50 | 2.54 ± ± 0.6 | 5.15 ± ± 0.90 |
| Dionex CS12A/ 11 мМ $H_2SO_4$ [11] | 2.33 ± ± 0.17 | 0 ± ± 0.17 | 0.75 ± ± 0.08 | 3.19 ± ± 0.25 | – | – | 5.57 ± ± 0.25 | 4.07 ± ± 0.08 | 2.66 ± ± 0.25 | – |

**Таблица 2.** Влияние температуры на эффективность хроматографического разделения (число теоретических тарелок на 1 м)

| Сорбент/элюент | $t$, °C | $Li^+$ | $Na^+$ | $NH_4^+$ | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ | $Mg^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Sr^{2+}$ | $Ba^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PolyCat A/0.2 мМ $HClO_4$ | 30 | 3005 | 2865 | 1800 | 1700 | 2030 | 2125 | – | – | – | – |
| | 62 | 2235 | 1995 | 1450 | 1526 | 1980 | 1970 | – | – | – | – |
| Universal Cation/2.75 мМ $HNO_3$ | 30 | 4330 | 6190 | 8300 | 10100 | 8840 | 9470 | 2480 | 2610 | 2480 | 1870 |
| | 62 | 3400 | 3680 | 4160 | 4770 | 3600 | 3870 | 2770 | 2800 | 2850 | 1850 |
| Селектон К/2.75 мМ $HNO_3$ | 30 | 4633 | 4707 | 6593 | 6720 | 9067 | 9233 | 2133 | 2526 | 2420 | 1733 |
| | 62 | 2860 | 2540 | 3447 | 3027 | 4653 | 4893 | 2580 | 2007 | 1987 | 1987 |
| Dionex CS12A/ 13 $CH_3SO_3H$ [11] | 27 | 3500 | 3900 | 1600 | 4800 | – | – | 3300 | 3600 | 3200 | – |
| | 62 | 4400 | 4300 | 2200 | 5700 | – | – | 4100 | 4100 | 4300 | – |

пары, которое более вероятно для катионов, удерживаемых сильнее, чем аммоний. Следует отметить, что аналогичное уменьшение теплот адсорбции ранее наблюдали при адсорбции катионов щелочных металлов на силикагеле с ковалентно закрепленным лизином [4].

Зависимости $\ln k' - 1/T$ носят линейный характер для катионов аммония, щелочных металлов на сорбенте Universal Cation. В то же время для сорбента "Селектон К" в интервале температур 33–38°С происходит скачкообразное изменение удерживания всех катионов, что, по-видимому, связано с фазовым переходом в привитом слое функционального карбоксилсодержащего полимера, закрепленном на нейтральной матрице полистирол–дивинилбензол (рис. 1). Для данного сорбента расчет $\Delta H$ проводили в интервале от 38 до 62°С. Для катионов аммония и щелочных металлов наблюдается монотонное уменьшение значений $\Delta H$ с увеличением радиуса иона. Аналогичное поведение катионов щелочных металлов и аммония наблюдается на катионообменнике на основе сополимера полистирол–дивинилбензол Dionex CS12A, имеющем смешанную структуру поверхностного слоя (включающего карбоксильные и фосфоновокислые функциональные группы в соотношении 6 : 1 [11]). Как видно из табл. 1, теплоты адсорбции катионов щелочных металлов на аминокарбоксильных катионообменниках значительно ниже, чем на карбоксильных катионообменниках, что обусловлено присутствием на поверхности в непосредственной близости противоположно заряженных групп.

Зависимость $\ln k' - 1/T$ носит нелинейный характер для катионов щелочно-земельных и переходных металлов на PolyCat A (рис. 2), что обусловлено наложением двух эффектов, действующих в противоположных направлениях. Так, при pH < 3.5 карбоксильные группы протонированы лишь частично [3], увеличение температуры приводит к росту константы диссоциации, т.е. к увеличению числа карбоксильных групп и росту удерживания катионов. С другой стороны, при удерживании за счет эндотермичности ионообменных взаимодействий с увеличением температуры должно уменьшаться время удерживания катионов при доминировании ионообменных взаимодействий. Также с увеличением температуры увеличивается подвижность цепей полиаспараги-

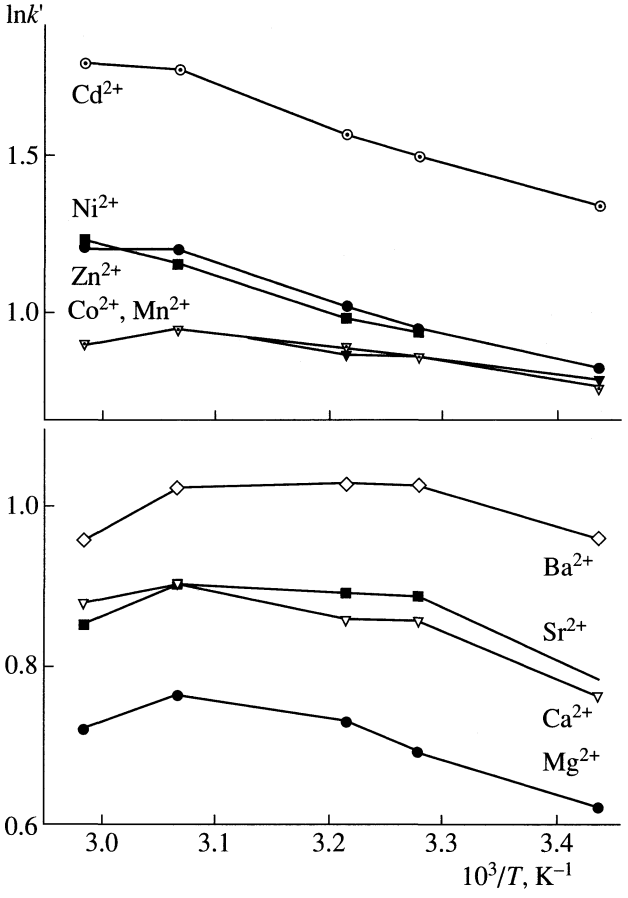



**Рис. 2.** Зависимости $\ln k'$ от $1/T$ для катионов щелочно-земельных и переходных металлов, сорбент – PolyCat A, элюент – 0.75 мМ $HClO_4$.

новой кислоты, что может приводить к изменению структуры привитого слоя за счет облегченного процесса ассоциации/диссоциации ионных пар, образованных карбоксильными и аминогруппами сорбента. В этом случае возможно предположить изменение энтропии системы. Подобный характер зависимости $\ln k' - 1/T$ не позволяет рассчитать теплоты адсорбции. Аппроксимация уравнением полинома второй степени, хотя и удовлетворительно описывает зависимости, но дает плохо объяснимые значения $\Delta H$.

Другим эффектом температуры на разделение катионов металлов может быть изменение эффективности хроматографического разделения. Интересно, что для всех сорбентов, за исключением Dionex CS-12A, повышение температуры хроматографической колонки приводило к снижению значений числа теоретических тарелок, рассчитанных для катионов аммония и щелочных металлов (табл. 2). Уменьшение эффективности может быть связано с усилением конформационной подвижности полимерных цепей и облегчением образования ионных пар карбоксильных групп сорбента и аминогрупп с повышением температуры в случае PolyCat A. Аналогичное усиление подвижности полимерных цепей поликарбоксильных лигандов, закрепленных на поверхности Селектон К и Universal Cation, способствует многоточечному взаимодействию с катионами металлов, что ухудшает кинетику массообмена.

В то же время для катионов щелочно-земельных металлов хроматографическая эффективность растет, что, по-видимому, может быть объяснено увеличением с ростом температуры скорости комплексообразования. Даже при 30°С щелочноземельные металлы склонны образовывать поверхностные комплексы с поликарбоксильными лигандами на поверхности сорбентов, о чем свидетельствуют значительно более низкие по сравнению со щелочными металлами числа теоретических тарелок и размытая форма хроматографических пиков.

Исходя из значений теплот адсорбции, определенных для катионов аммония и щелочных металлов, а также зависимости удерживания катионов щелочно-земельных и переходных металлов на PolyCat A можно сделать заключение об удерживании катионов преимущественно по ионообменному механизму. Аналогично по ионообменному механизму идет разделение катионов щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов на силикагеле с ковалентно закрепленной глутаминовой кислотой при использовании в качестве элюента 2 мМ раствора хлорной кислоты [12].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33007).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alpert A.J.* // J. Chromatogr. 1983. V. 266. P. 23.
2. User's Guide. PolyLC Inc. 1999.
3. *Kiseleva M.G., Kebets P.A., Nesterenko P.N.* // Analyst. 2001. V. 126. P. 2119.
4. *Kolpachnikova M.G., Penner N.A., Nesterenko P.N.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 826. P. 15.
5. *Jones P., Nesterenko P.N.* // J. Chromatogr. 1997. V. 789. P. 413.
6. *Weiss J.* Ion Chromatography. 2-ed. Weinheim: VCH, 1995. 465 p.
7. *Schomburg G., Kolla P., Laubi M.W.* // Am. Lab. 1989. V. 21. P. 92.
8. *Yan D., Schwedt G.* // Anal. Chem. 1990. V. 338. P. 149.
9. *Nair L.M., Saari-Nordhaus R., Anderson J.M.* // J. Chromatogr. 1993. V. 640. P. 41.
10. *Nesterenko P.N., Haddad P.R.* // Anal. Sci. 2000. V. 16. P. 565.
11. *Hatsis P., Lucy C.A.* // Analyst. 2001. V. 126. P. 2113.
12. *Elefterov A.I., Kolpachnikova M.G., Nesterenko P.N., Shpigun O.A.* // J. Chromatogr. A. 1997. V. 769. P. 179.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1643–1646*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

*УДК 621.039.325*

# ВЛИЯНИЕ СПИРТОВЫХ ДОБАВОК К ВОДНЫМ РАСТВОРАМ СОЛЕЙ НА УСЛОВИЯ ИОННОГО ОБМЕНА И ЭФФЕКТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

**© 2002 г. И. А. Тихомиров, Г. С. Тихонов, В. А. Власов, Д. В. Савостиков**

*Томский политехнический университет*

Поступила в редакцию 22.10.2001 г.

Рассмотрены условия набухания катионита КУ-2 × 8 в различных ионных формах в водно-спиртовых растворах. Исследованы кинетика обмена и эффективность разделения ионов щелочных металлов в водно-пропаноловых растворах солей. Показано, что характер обмена и эффективность разделения указанных ионов заметно меняются с изменением концентрации пропанола в растворе, с повышением концентрации пропанола до 50% коэффициент разделения увеличивается в 1.5–1.7 раза.

Интерес к использованию смешанных водно-органических растворителей в системе ионит–раствор обусловлен широким применением ионообменных процессов, протекающих в разнообразных жидкофазных средах. Эти процессы связаны обычно с очисткой веществ или целенаправленным извлечением наиболее ценных компонентов из растворов. Поэтому постоянно возникает потребность селективной сорбции тех или иных ионов, связанная с необходимостью более эффективного их выделения. В этой связи следует подчеркнуть, что добавки органических растворителей к водным растворам солей вызывают заметные изменения в обменной сорбции на ионитах по сравнению со значениями, полученными для водных растворов тех же солей [1–9].

В данной работе нами рассмотрены экспериментальные результаты обменной сорбции и разделения близких по свойствам ионов на катионите КУ-2 × 8 в смешанных водно-спиртовых растворах. При этом больший интерес представляют спирты, хорошо растворимые в воде, поскольку их добавки позволяют в широком интервале менять диэлектрическую проницаемость среды, от которой зависят условия диссоциации и ассоциации молекул и ионообменной сорбции. К таким спиртам, в частности, относится пропиловый спирт как относительно недорогой и имеющий наибольшую величину избыточной энергии Гиббса бинарной смеси. Чем она больше, тем заметнее асимметрия изотермы распределения компонентов бинарной смеси растворителей между фазами раствора и ионита.

Нами вначале изучалось набухание катионита КУ-2 × 8 в спиртах и водно-спиртовых растворах, причем использовался гомологический ряд предельных спиртов с малой и хорошей их растворимостью в воде. Набухание, связанное с поглощением растворителя зернами ионита до состояния равновесия, определялось как содержание растворителя, поглощенного количеством ионита, которое рассчитывали [10] по изменению обменной емкости при замене ионов $H^+$ на ионы металла. Данные по набухаемости приведены в табл. 1–3. Методика эксперимента изложена в работе [5].

**Таблица 1.** Набухание катионита КУ-2 × 8 в различных ионных формах (г растворителя/г ионита) в воде с добавками спиртов

| Растворитель | *c* | $Li^+$ | $H^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Mg^{2+}$ | $Fe^{3+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| – | 0 | 1.0900 | 1.0198 | 0.9540 | 0.9000 | 0.7290 | 0.8200 |
| I | 9.5 | 1.0910 | 1.0013 | 0.9522 | 0.9132 | 0.7926 | 0.8475 |
| II | 9.0 | 1.1020 | 1.0418 | 0.9500 | 0.9065 | 0.8020 | 0.8350 |
| III | 2.7 | 1.1010 | 1.0136 | 0.9560 | 0.9025 | 0.7848 | 0.8248 |
| IV | 0.6 | 1.0820 | 1.0171 | 0.9461 | 0.8988 | 0.7834 | 0.8218 |
| V | 4.0 | 1.0950 | 1.0279 | 0.9550 | 0.9022 | 0.7870 | 0.8422 |

Обозначения: I – изобутанол, II – *н*-бутанол, III – *н*-пентанол, IV – гексанол, V – бензиловый спирт; *c* – содержание органического растворителя, мас. %.

**Таблица 2.** Набухание катионита КУ-2 × 8 в $Li^+$-форме ($g$, г растворителя/г ионита) в водно-спиртовых растворах (обозначения см. табл. 1)

| Растворитель | $c$ | $g$ |
|---|---|---|
| I | 90.5 | 0.3840 |
| II | 91.0 | 0.4450 |
| III | 97.3 | 0.2830 |
| IV | 99.4 | 0.1760 |
| V | 96.0 | 0.2800 |

**Таблица 3.** Набухание катионита КУ-2 × 8 в $Li^+$-форме (г растворителя/г ионита) в водных растворах пропилового (VI) и изопропилового (VII) спиртов

| $c$ | VI | VII | $c$ | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1.0910 | 1.0910 | 70 | 0.6100 | 0.6000 |
| 30 | 1.0442 | 1.0446 | 90 | 0.2155 | 0.2158 |
| 50 | 0.6700 | 0.7700 | 100 | 0.1262 | 0.1260 |

Анализируя полученные данные, необходимо отметить, что в полярных неводных растворителях механизм набухания аналогичен наблюдаемому в воде. Но поскольку молекулы воды имеют бóльшую полярность, то и набухание ионита в воде гораздо больше, чем в спиртах.

Набухание зависит и от ионной формы ионита. Противоионы, обладающие в сольватированном состоянии большим по размеру радиусом, создают и большее набухание катионита. С увеличением заряда иона уменьшается количество осмотически активных частиц в ионите, разность осмотических давлений падает, а, следовательно, уменьшается и степень набухания.

При малой растворимости спиртов в воде набухание ионита в $Fe^{3+}$-форме больше, чем в $Mg^{2+}$-форме. Это можно объяснить тем, что при переходе к многозарядным ионам, имеющим большую склонность к сольватации, сорбция растворителя ионитом увеличивается. При малом же содержании воды в спиртах диэлектрическая проницаемость меняется несущественно, поэтому слабо меняется набухание катионита. В случае спиртов, хорошо растворимых в воде, набухаемость заметно убывает с увеличением концентрации спиртов в растворе. Набухание ионита непосредственно влияет на кинетику обмена: чем меньше набухание ионита в растворе, тем больше сжата его молекулярная сетка, тем медленнее диффузия ионов внутри зерна.

Нами исследовались коэффициенты диффузии ионов в зернах катионитов КУ-2 × 8 и КБ-4П × 2 в водно-пропаноловых растворах хлоридов щелочных металлов. Изучение кинетики проводилось в динамическом режиме с использованием 1 г ионита в $H^+$-форме (в расчете на воздушно-сухое состояние) при объемном расходе водно-спиртовых растворов хлоридов щелочных металлов 5 мл/мин с их концентрацией 1 г-экв/л [6]. Коэффициенты диффузии определялись по формуле [11], описывающей диффузию ионов в шарообразные зерна

$$\frac{x}{x_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^5}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp(-Dn^2\pi^2\tau/r_н^2), \qquad (1)$$

где $x$ – количество обменявшихся ионов к времени $\tau$, мг-экв/г; $x_\infty$ – полная обменная емкость навески смолы, мг-экв/г; $D$ – коэффициент диффузии ионов в зерне ионита, см$^2$/с; $\tau$ – время обмена, с; $r_н$ – радиус набухшего зерна, см.

**Таблица 4.** Коэффициенты диффузии ($D$, см$^2$/с) ионов щелочных металлов в зернах катионитов КУ-2 × 8 и КБ-4П × 2 в водно-пропанольных растворах хлоридов этих металлов

| $c$ | $\eta \times 10^2$ | $Li^+$ | | $Na^+$ | | $K^+$ | | $Mg^{2+}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $r_н \times 10^2$ | $D \times 10^7$ | $r_н \times 10^2$ | $D \times 10^7$ | $r_н \times 10^2$ | $D \times 10^7$ | $r_н \times 10^2$ | $D \times 10^7$ |
| Катионит КУ-2 × 8 | | | | | | | | | |
| 0 | 0.894 | 3.83 | 2.4 | 3.74 | 4.2 | 3.70 | 5.6 | 3.62 | 2.7 |
| 10 | 1.380 | 3.82 | 1.9 | 3.72 | 3.7 | 3.69 | 5.3 | 3.62 | 2.6 |
| 30 | 2.782 | 3.78 | 1.7 | 3.66 | 3.4 | 3.64 | 4.5 | 3.61 | 2.2 |
| 70 | 2.906 | 3.58 | 1.4 | 3.54 | 2.9 | 3.51 | 3.8 | 3.50 | 2.0 |
| Катионит КБ-4П × 2 | | | | | | | | | |
| 0 | 0.894 | 3.72 | 0.34 | 3.64 | 0.12 | 3.71 | 0.11 | 3.58 | 0.37 |
| 10 | 1.380 | 3.72 | 0.30 | 3.62 | 0.08 | 3.70 | 0.06 | 3.57 | 0.33 |
| 30 | 2.782 | 3.68 | 0.18 | 3.60 | 0.06 | 3.68 | 0.03 | 3.49 | 0.29 |

Обозначения: $\eta$ – коэффициент вязкости, П; $c$ – содержание пропанола, мас, %; $r_н$ – радиус набухшего зерна, см.

Радиус набухшего зерна ионита рассчитывали из величин набухания, определенных методом центрифугирования, по формуле [12]

$$r_н = (3W/4\pi dN_з)^{1/3}, \quad (2)$$

где $W$ – общая масса набухших зерен, г; $d$ – плотность набухшего ионита, г/см$^3$; $N_з$ – число зерен. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 4.

Уменьшение коэффициентов диффузии с ростом концентрации пропанола связано, по-видимому, с увеличением коэффициента вязкости растворов, поскольку [13]

$$D = kT/6\pi r\eta, \quad (3)$$

где $k$ – постоянная Больцмана; $T$ – температура, K; $r$ – радиус иона; $\eta$ – коэффициент вязкости раствора. Коэффициент диффузии зависит и от радиуса иона, при чем радиус иона в сольватированном состоянии увеличивается с уменьшением диэлектрической постоянной раствора, т.е. с увеличением концентрации пропанола. Малое уменьшение коэффициентов диффузии даже при значительном увеличении концентрации пропанола в растворе можно объяснить тем, что катионит из водно-пропаноловых растворов предпочтительнее поглощает воду как более полярную составляющую, и поэтому вязкость раствора в порах зерен ионита будет меньше, чем вязкость внешнего смешанного раствора.

Заметное снижение коэффициентов диффузии ионов щелочных металлов в водно-пропанольных растворах в зернах катионита КБ-4П × 2 по сравнению с катионитом КУ-2 × 8 можно объяснить тем, что раствор, поглощаемый ионитом с низкой степенью сшивки (в случае карбоксильных катионитов) будет иметь примерно тот же состав, что и внешний раствор, а следовательно, и вязкость раствора внутри ионита мало отличается от внешнего раствора, поэтому скорость обмена будет падать. Необходимо отметить также, что карбоксильные иониты представляют собой слабодиссоциированные полиэлектролиты, и обмен на водородных формах этих смол протекает значительно медленнее, чем на сульфокатионитах в водородной форме. Это также понижает скорость обмена.

Что касается ионообменной сорбции в смешанных растворителях, то практически все факторы, влияющие на равновесие ионного обмена (диссоциация молекул электролита в фазах ионита и раствора, сольватация ионов и их взаимодействия) во многом определяются свойствами органических растворителей. Нами исследовались термодинамические константы обмена ионов щелочных металлов на катионите КУ-2 × 8 в водно-пропанольных растворах хлоридов этих металлов. Связь между термодинамической константой $K$ и кажущейся константой обмена $\tilde{K}$ можно получить при совместном решении [12] дифференциальной формы уравнения для истинной константы обмена и уравнения Дюгема–Маргулиса

$$\ln K = \int_0^1 \ln \tilde{K} dx_M, \quad (4)$$

где $x_M$ – мольная доля ионов металла в фазе ионита. В свою очередь, кажущаяся константа обмена связана с концентрационной константой обмена $\tilde{\tilde{K}}$ соотношением

$$\tilde{K} = \tilde{\tilde{K}}\gamma_H/\gamma_M, \quad (5)$$

где $\gamma_H$ и $\gamma_M$ – коэффициенты активности для ионов водорода и ионов металла в растворах.

Концентрационные константы обмена определялись по методике, изложенной в работе [14], из изотерм обмена ионов щелочных металлов на катионите КУ-2 × 8 в $H^+$-форме в водно-пропанольных растворах с $x_M$ от 0.2 до 1.0 [7], а затем по формуле (4) графическим интегрированием находились истинные константы обмена, приведенные в табл. 5. Значения коэффициентов активности оценивались в работе [7].

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. В водно-пропанольных растворах с увеличением концентрации пропанола происходит более интенсивное образование ионных пар вследствие заметного уменьшения диэлектрической проницаемости среды, что приводит к более интенсивному взаимодействию фиксированных ионов и противоионов, и константы обмена возрастают. Увеличение констант обмена от лития к калию в водных растворах обусловлено, по-видимому, различной гидратацией этих ионов в водных растворах. Приведенные изменения констант обмена в водно-пропанольных растворах непосредственно должны влиять и на селективную сорбцию ионов щелочных металлов на катионитах. Нами было исследовано разделение ионов щелочных металлов на катионите КУ-2 × 8 в $H^+$-форме в водно-пропанольных растворах хлоридов лития, натрия и калия. Коэффициенты разделения катионов щелочных металлов определялись динамическим методом [9] на катионите КУ-2 × 8 в $H^+$-форме при соотношении разделяемых ионов в пропускаемом растворе 1 : 1 при их общей концентрации 0.1 г-экв/л. Величина коэффициентов разделения рассчитывалась с учетом данных [15]:

$$\alpha_B^A = (Vc_A - 2Q_A)/(Vc_B - 2Q_B), \quad (6)$$

где $V$ – объем раствора, прошедшего до установления равновесия, мл; $c_{A,B}$ – концентрации ионов A или B в исходном растворе, мг-экв/мл; $Q_A$ и

**Таблица 5.** Термодинамические константы обмена ($K$) ионов щелочных металлов на катионите КУ-2 × 8 в водно-пропанольных растворах хлоридов этих металлов

| $c$, мас. % | $Li^+$ | $Na^+$ | $K^+$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0.75 ± 0.06 | 1.35 ± 0.10 | 2.10 ± 0.17 |
| 10 | 0.81 ± 0.06 | 1.64 ± 0.12 | 2.33 ± 0.19 |
| 30 | 0.90 ± 0.08 | 2.13 ± 0.18 | 3.39 ± 0.28 |
| 50 | 1.25 ± 0.14 | 3.40 ± 0.25 | 6.08 ± 0.49 |

**Таблица 6.** Коэффициенты разделения ионов $Na^+$–$Li^+$ и $K^+$–$Li^+$ на катионите КУ-2 × 8 в $H^+$-форме в водно-пропанольных растворах хлоридов лития, натрия и калия

| $c$, мас. % | $\alpha_{Li}^{Na}$ | | $\alpha_{Li}^{K}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | опыт | расчет | опыт | расчет |
| 0 | 1.76 | 1.80 | 2.72 | 2.80 |
| 10 | 2.13 | 2.01 | 2.81 | 2.88 |
| 30 | 2.38 | 2.37 | 3.74 | 3.76 |

$Q_B$ – количества ионов A и B в вышедшем растворе после обмена, мг-экв. Содержание ионов в растворах определялось методом пламенной фотометрии с относительной погрешностью 2–4%. Коэффициенты разделения для аналогичных пар ионов оценивались также расчетным путем по формуле

$$\alpha_B^A = K_H^A/K_H^B, \quad (7)$$

где $K_H^A$ и $K_H^B$ – константы обмена ионов A и B на ионы водорода соответственно. При расчетах коэффициентов разделения значения констант обмена брались из табл. 5. Результаты исследований представлены в табл. 6.

Проводя анализ полученных данных, необходимо отметить, что при переходе от водных к водно-спиртовым растворам для равновалентных ионов изменение коэффициента разделения [16] определяется соотношением

$$\ln\alpha_{вс} - \ln\alpha_c = \frac{e^2N}{RT}\left[\frac{1}{\varepsilon_{вс}}\left(\frac{1}{\rho_2}-\frac{1}{\rho_1}\right)_{вс} - \frac{1}{\varepsilon_в}\left(\frac{1}{\rho_2}-\frac{1}{\rho_1}\right)_в\right] + \frac{\sum\Delta U_{сол}}{RT}, \quad (8)$$

где $e$ – заряд иона; $N$ – число Авогадро; $\rho_2$ и $\rho_1$ – расстояние между ионогенной группой и ионами A и B; $\varepsilon$ – диэлектрическая проницаемость; $U_{сол}$ – энергия сольватации ионов; индекс "вс" относится к водно-спиртовым растворам; "в" – к воде, "с" – к спирту.

С другой стороны, для растворителей одной природы энергия сольватации зависит от диэлектрической проницаемости

$$U_{сол} = nze\mu N/\varepsilon r_и^2, \quad (9)$$

где $n$ – число молекул растворителя, сольватирующих ион; $z$ – валентность иона; $\mu$ – дипольный момент молекулы растворителя; $r_и$ – радиус сольватированного иона. В водно-спиртовых растворах более полярны молекулы воды, поэтому их дипольный момент будет определяющим, но поскольку с увеличением концентрации пропанола в растворе величина $\varepsilon$ уменьшается, то значение $\sum\Delta U_{сол}$ будет возрастать, а, следовательно, будет возрастать и эффективность разделения катионов.

Таким образом, ионообменная сорбция ионов щелочных металлов в водно-пропаноловых растворах заметно меняется по сравнению с наблюдаемой в водных растворах солей тех же элементов, что оказывает непосредственное влияние на характер разделения указанных ионов. Поэтому, подбирая оптимальные значения концентраций органических растворителей в растворах, соответствующие катиониты и условия ионного обмена, можно заметно повысить эффективность разделения близких по свойствам химических элементов, а также их изотопов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Измайлов Н.А.* // Исследования в области промышленного применения сорбентов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 40.
2. *Горшков В.И., Панченков Г.М., Иванова Т.В.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 1690.
3. *Давыдов А.Т., Лисовина Г.М.* // Там же. 1965. Т. 39. С. 2896.
4. *Старобинец Г.Л.* // Там же. 1968. Т. 42. С. 1098.
5. *Тихомиров И.А., Тихонов Г.С., Гофман Э.Р.* // Там же. 1972. Т. 46. № 5. С. 1202.
6. *Тихомиров И.А., Гофман Э.Р., Тихонов Г.С.* // Там же. 1973. Т. 47. № 9. С. 2365.
7. *Тихомиров И.А., Тихонов Г.С., Гофман Э.Р., Бокор М.И.* // Там же. 1974. Т. 48. № 7. С. 1789.
8. *Тихомиров И.А., Гофман Э.Р., Тихонов Г.С.* // Там же. 1975. Т. 49. № 1. С. 214.
9. *Тихомиров И.А., Гофман Э.Р., Тихонов Г.С., Бокор М.И.* // Там же. 1976. Т. 50. № 2. С. 485.
10. *Богатырев В.Л.* Иониты в смешанном слое. Л.: Химия, 1968. С. 14.
11. *Баррер Р.* Диффузия в твердых телах. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. С. 27.
12. *Гриссбах Р.* Теория и практика ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 462.
13. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. С. 118, 216.
14. *Старобинец Г.Л., Солдатов В.С.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. С. 296.
15. *Тремийон Б.* Разделение на ионообменных смолах. М.: Мир, 1967. С. 387.
16. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. С. 366.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1647–1653*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

*УДК 543.544:615.07:547.333.3(4)*

# БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ В ИОН-ПАРНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

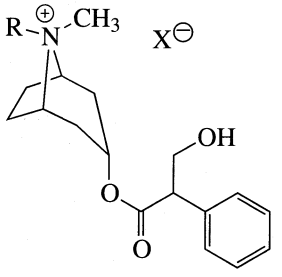
**© 2002 г. А. И. Жебентяев, А. М. Дробышевский, Н. А. Алексеев**

*Витебский государственный медицинский университет, Республика Беларусь*

Поступила в редакцию 01.11.2000 г.

Изучено хроматографическое поведение биологически активных веществ, содержащих третичный и четвертичный атомы азота (атропин, метил-, изопропилатропин, димедрол, отилония бромид и др.), в ион-парных системах (водный раствор неорганического электролита–спирт) на силикагеле. Обсуждено влияние концентрации и природы электролита и спирта на удерживание разделяемых веществ, а также влияние строения изучаемых веществ на их хроматографические характеристики.

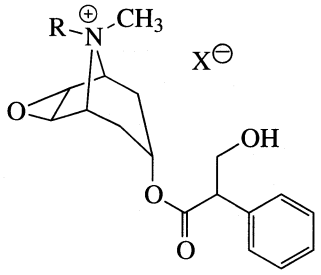
К группе веществ, обладающих специфическим действием на периферическую нервную систему (в частности, на М-холинорецепторы), относятся органические вещества, содержащие в структуре третичный (атропин, гастроцепин, димедрол, скополамин, тропикамид) и четвертичный атомы азота (метилатропин, атровент, бускопан, отилония бромид). Исследование данной группы соединений методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) предполагает использование систем с высокой элюирующей способностью [1], чтобы обеспечить удовлетворительную для идентификации и разделения подвижность как третичных аминов, так и четвертичных аммониевых соединений (ЧАС). Определенный интерес представляет также изучение разделения ЧАС и третичных аминов на силикагеле для выделения и очистки их при получении лекарственных веществ из растительного сырья [2] и при очистке синтетических продуктов. Выбор смесей для элюирования биологически активных веществ, обладающих основными свойствами, важен также при разработке сорбционных методик пробоподготовки при анализе биологических объектов. Цель настоящей работы – изучение хроматографического поведения некоторых веществ, обладающих М-холинолитическим действием, методом ион-парной ТСХ в водно-спиртовых системах:



R = H, X = $HSO_4$ – атропин ($pK_{BH^+}$ = 9.9)

R = $CH_3$, X = I – метилатропин

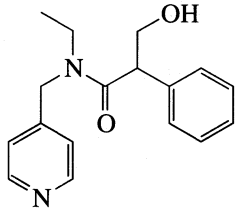
R = $CH(CH_3)_2$, X = Br – атровент



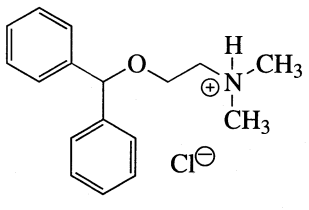
R = H, X = Cl – скополамин ($pK_{BH^+}$ = 7.6)

R = $CH_3$, X = I – метилскополамин

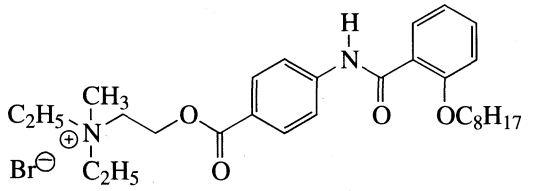
R = $C_4H_9$, X = Br – бускопан



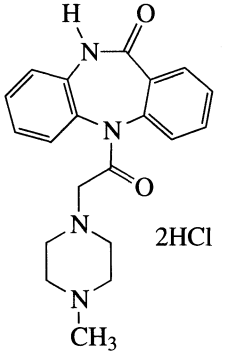
тропикамид ($pK_{BH^+}$ = 5.2)



димедрол ($pK_{BH^+}$ = 9.0)



отилония бромид



гастроцепин ($pK_{BH^+} = 8.1$)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы лекарственных препаратов, соответствующих требованиям нормативной документации. Для хроматографирования применяли этанольные растворы концентрации 1 мг/мл. Приготовленные растворы хранили при 0–4°C в течение 1 месяца. Разделение проводили на пластинах "Сорбфил" (Россия) с закрепленным слоем силикагеля СТХ-1А (зернением 5–17 мкм) и "Силуфол" (Чехия) с широкопористым силикагелем при 291–293 K. Вещества на пластины наносили дозированным капилляром по 0.5–1 мкл. Хроматографирование проводили в насыщенной камере (общий объем 320 см$^3$, объем подвижной фазы 15 см$^3$). После высушивания пластины проявляли реактивом Драгендорфа. Подвижные фазы (ПФ) готовили смешиванием водного раствора солей (хлорида, бромида, нитрата, гидросульфата, перхлората натрия, хлорида калия, аммония, цезия квалификации "х.ч." или "ч.д.а.") с органическим растворителем в мерной колбе емкостью 50 см$^3$. После перемешивания смесь доводили до метки органическим растворителем. Использованные в работе органические растворители (метанол, этанол, пропанол-2, *трет*-бутанол) очищали по известным методикам. Значение pH ПФ составляло 5.6–6.0.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными факторами при варьировании и оптимизации удерживания органических катионов в ион-парной ТСХ являются концентрация и природа электролита (в частности, природа аниона), природа органического растворителя в ПФ и pH элюента [3–5]. Значение pH элюента было нейтральным, поскольку большинство разделяемых веществ в структуре имеет сложноэфирную группировку и подвергается гидролизу в процессе хроматографического разделения. Кроме того, при pH 5–6 могут реализовываться ионообменный и молекулярный механизмы удерживания с участием ионизированных и неионизированных силанольных групп.

*Влияние концентрации и природы электролита.* Зависимости удерживания изучаемых веществ от концентрации электролита в ПФ приведена на рис. 1. Подобная форма зависимостей связана, очевидно, с уменьшением активности катионов и анионов электролита с увеличением концентрации вследствие возможной их ассоциации. Описание удерживания хроматографируемых веществ в аналогичных системах проводится при помощи уравнения [5–7]:

$$\ln k' = a \ln c_a + b, \qquad (1)$$

где $k' = (1 - R_F)/R_F$ – коэффициент емкости, $a$ и $b$ – коэффициенты линейной регрессии, $c_a$ – концентрация электролита в ПФ, моль/л. Коэффициент $b$ уравнения (1) представляет собой логарифм коэффициента емкости хроматографируемого вещества при отсутствии электролита в ПФ (т.е. в системе вода–спирт). В ряде работ [8–13] зависимость между удерживанием органических ионов и концентрацией фонового электролита в ПФ выражалась уравнением, выведенным из теории Гуи–Чэпмена–Штерна:

$$1/k' = m c_a^{1/2} + p, \qquad (2)$$

где $m$ и $p$ – коэффициенты линейной регрессии.

Коэффициенты уравнений (1) и (2) приведены в табл. 1. Видно, что приведенные уравнения удовлетворительно описывают удерживание сорбатов в области концентраций электролита от 0.005 до 0.1–0.5 моль/л. Уравнения (1) и (2) адекватно описывают зависимость удерживания изучаемых веществ от концентрации электролита, что демонстрируется данными табл. 2.

Энергия Гиббса адсорбции при хроматографическом процессе разделения органических ионов включает работу по переносу молекулы из подвижной фазы на сорбент и работу по преодолению электрического потенциала поверхности [7, 13, 14]. Первая часть данной суммы определяется энергией Гиббса взаимодействия катиона с поверхностью силикагеля и работой по формированию полости в элюенте, а также энергией взаимодействий с молекулами ПФ [15]. Адсорбция в данном случае может быть описана уравнением Фрейндлиха и характеризует модель адсорбции с вытеснением адсорбированного ион-парного реагента. С увеличением концентрации электролита

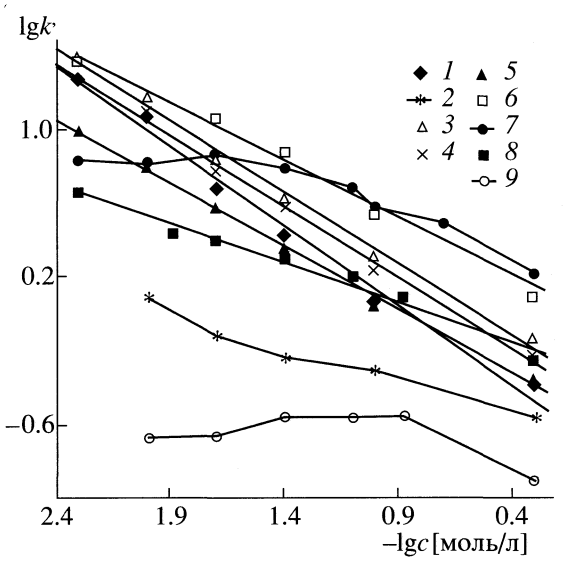



**Рис. 1.** Зависимости удерживания ($\lg k'$) атропина (*1*), скополамина (*2*), метилатропина (*3*), метилскополамина (*4*), бускопана (*5*), бромида отилония (*6*), гастроцепина (*7*), димедрола (*8*) и тропикамида (*9*) от концентрации электролита (NaCl) в подвижной фазе вода–этанол (мольная доля этанола $x_2 = 0.25$). Пластины "Сорбфил".

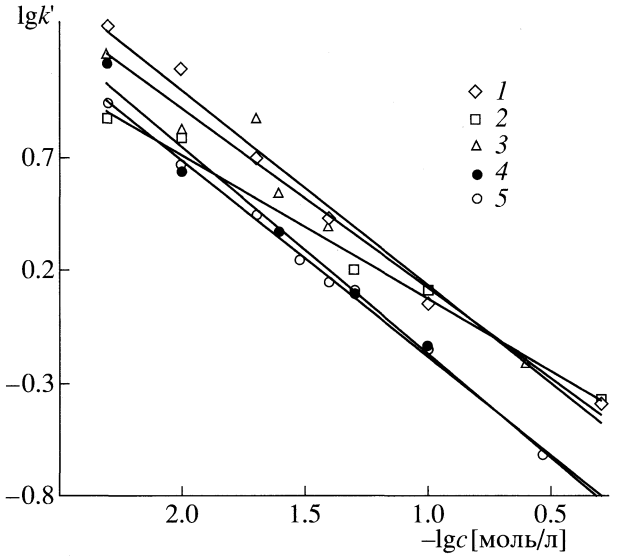



**Рис. 2.** Влияние электролитов на хроматографическое удерживание атропина, ПФ: вода–этанол ($x_2$ = = 0.26), пластины "Сорбфил"; *1* – NaCl, *2* – NaBr, *3* – $NaNO_3$, *4* – $Na_2SO_4$, *5* – $NaClO_4$.

энергия Гиббса адсорбции разделяемых катионов снижается вследствие усиления конкуренции за места связывания органических катионов и катионов натрия, а также вследствие увеличения образования нейтральных ионных пар органический катион–анион в подвижной фазе.

Второе слагаемое энергии Гиббса (электрическое) при данном варианте хроматографического разделения играет важную роль, что подтверждается хорошими коэффициентами корреляции уравнения (2). Данные рассуждения подтверждаются также и тем, что удерживание скополамина

**Таблица 1.** Значения коэффициентов уравнений (1) и (2) для разделяемых веществ (пластины "Сорбфил", электролит – NaCl)

| № | Соединение | $-a$ | $-b$ | $r^2$ | $m$ | $-p$ | $r^2$ | $-a$ | $-b$ | $r^2$ | $m$ | $-p$ | $r^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | вода – метанол ($x_2 = 0.32$) | | | | | | вода – пропанол-2 ($x_2 = 0.20$) | | | | | |
| 1 | Атропин | 0.69 | 1.18 | 0.987 | 3.61 | 0.35 | 0.980 | 0.62 | 0.78 | 0.978 | 1.98 | 0.06 | 0.990 |
| 2 | Метилатропин | 0.54 | 0.03 | 0.982 | 0.96 | −0.01 | 0.983 | 0.73 | 0.89 | 0.970 | 2.08 | 0.17 | 0.994 |
| 3 | Метилскополамин | 0.64 | 0.55 | 0.978 | 1.42 | 0.04 | 0.982 | 0.78 | 1.16 | 0.992 | 2.27 | 0.15 | 0.990 |
| 4 | Бускопан | 0.60 | 0.87 | 0.990 | 2.33 | 0.10 | 0.993 | 0.74 | 1.65 | 0.994 | 3.77 | 0.21 | 0.997 |
| 5 | Димедрол | 0.57 | 1.00 | 0.990 | 2.87 | 0.14 | 0.993 | 0.50 | 1.29 | 0.991 | 3.89 | 0.05 | 0.994 |
| 6 | Отилония бромид | 0.64 | −0.40 | 0.985 | 0.73 | 0.04 | 0.993 | 0.64 | 0.90 | 0.986 | 2.01 | 0.06 | 0.992 |
| 7 | Гастроцепин | 0.93 | 0.09 | 0.980 | 1.39 | 0.35 | 0.986 | 0.39 | −0.63 | 0.995 | 0.52 | −0.04 | 0.995 |
| | | вода – этанол ($x_2 = 0.26$) | | | | | | вода – *трет*-бутанол ($x_2 = 0.16$) | | | | | |
| 1 | Атропин | 0.87 | 1.69 | 0.986 | 3.91 | 0.32 | 0.996 | 0.60 | 0.87 | 0.987 | 2.36 | 0.11 | 0.990 |
| 2 | Метилатропин | 0.77 | 0.95 | 0.988 | 2.16 | 0.16 | 0.996 | 0.63 | 0.45 | 0.998 | 1.33 | 0.05 | 0.999 |
| 3 | Метилскополамин | 0.77 | 1.14 | 0.995 | 2.64 | 0.20 | 0.994 | 0.65 | 0.75 | 0.994 | 1.66 | 0.06 | 0.998 |
| 4 | Бускопан | 0.69 | 1.38 | 0.996 | 3.47 | 0.19 | 0.998 | 0.64 | 1.28 | 0.994 | 2.94 | 0.11 | 0.993 |
| 5 | Димедрол | 0.59 | 1.04 | 0.991 | 2.49 | 0.00 | 0.992 | 0.46 | 1.50 | 0.988 | 4.89 | −0.02 | 0.986 |
| 6 | Отилония бромид | 0.59 | 0.06 | 0.979 | 1.06 | 0.04 | 0.977 | 0.75 | 1.63 | 0.996 | 3.50 | 0.18 | 0.998 |
| 7 | Гастроцепин | – | – | – | 0.73 | 0.04 | 0.950 | 0.36 | −0.98 | 0.985 | 0.44 | −0.03 | 0.993 |

**Таблица 2.** Рассчитанные по уравнениям (1) и (2) и экспериментально найденные значения коэффициентов емкости ($k'$) изучаемых веществ (условия см. табл. 1)

| Вещество | $c$, моль/л | (1) | (2) | Опыт |
|---|---|---|---|---|
| вода–метанол ($x_2 = 0.32$) | | | | |
| 1 | 0.05 | 2.43 | 2.19 | 2.44 |
| | 0.50 | 0.50 | 0.45 | 0.50 |
| 2 | 0.50 | 1.41 | 1.45 | 1.42 |
| 4 | 0.50 | 0.64 | 0.65 | 0.69 |
| 5 | 0.05 | 2.03 | 1.99 | 1.96 |
| | 0.50 | 0.55 | 0.53 | 0.57 |
| вода–этанол ($x_2 = 0.26$) | | | | |
| 1 | 0.05 | 2.50 | 1.80 | 2.23 |
| | 0.50 | 0.36 | 0.41 | 0.41 |
| 2 | 0.50 | 0.66 | 0.73 | 0.68 |
| 4 | 0.50 | 0.68 | 0.64 | 0.44 |
| 5 | 0.05 | 2.07 | 1.80 | 1.74 |
| | 0.50 | 0.53 | 0.57 | 0.50 |
| вода–пропанол-2 ($x_2 = 0.20$) | | | | |
| 1 | 0.05 | 2.94 | 2.61 | 2.63 |
| | 0.50 | 0.70 | 0.41 | 0.70 |
| 2 | 0.05 | 3.65 | 3.39 | 3.35 |
| | 0.50 | 0.68 | 0.77 | 0.77 |
| 4 | 0.05 | 1.31 | 1.58 | 1.50 |
| | 0.50 | 0.30 | 0.41 | 0.40 |
| 5 | 0.05 | 1.23 | 1.22 | 1.17 |
| | 0.50 | 0.39 | 0.37 | 0.41 |

и тропикамида, проявляющих сравнительно слабые основные свойства [16], практически не зависит от концентрации электролита (NaCl), поскольку при pH подвижной фазы эти вещества мало ионизированы и не сорбируются на отрицательно заряженной поверхности силикагеля за счет ионных взаимодействий. Характерной особенностью изучаемых систем является зависимость удерживания третичных аминов от их основности. Как видно из рис. 1, удерживание веществ уменьшается с уменьшением $pK_{BH^+}$ в ряду тропикамид < скополамин < димедрол < атропин. Аналогичные результаты получены в работе [17] для сульфонатного катионообменника.

Изучено хроматографическое поведение М-холинолитиков в зависимости от природы аниона электролита, прибавляемого в ПФ (рис. 2). При разделении веществ на пластинах "Сорбфил" линейной зависимости $R_M$ от обратного радиуса аниона [18] при фиксированной концентрации электролита не наблюдается, однако, подвижность изучаемых веществ несколько увеличивается с ростом радиуса аниона ($Cl^- < NO_3^- \approx Br^- < ClO_4^- \approx HSO_4^-$), что можно связать с увеличением сольватации ионной пары органической катион–анион в подвижной фазе с ростом радиуса аниона.

Нами также показано, что значения $R_M(\lg k')$ хроматографируемых веществ практически не зависят от природы катиона неорганического электролита. (Это было отмечено в ряде работ по адсорбции [19–22] и хроматографии [5, 6].) Незначительное уменьшение значений $R_M$ разделяемых веществ наблюдается в ряду $Li^+ < H_3O^+ \approx Na^+ < NO_4^+ \approx K^+ < Cs^+$. Полученные данные хорошо согласуются с работами [22, 23] и свидетельствуют о возможной конкуренции катиона электролита и разделяемых органических катионов за силанольные группы. Однако этот процесс вносит при данном значении pH элюента незначительный вклад в удерживание.

*Влияние природы спирта.* Зависимости удерживания атропина и бромида отилония в ПФ с метанолом, этанолом, пропанолом-2 и *трет*-бутанолом приведены на рис. 3. Представленная зависимость для атропина характерна и для других производных тропана (метилатропина, бутилскополамина). Удерживание данных веществ уменьшается в ряду: метанол < *трет*-бутанол < пропанол-2 < этанол. Для бромида отилония и димедрола значение $\lg k'$ уменьшается с ростом углеродной цепи спирта, что можно объяснить усилением гидрофобных взаимодействий данных веществ с органическим компонентом ПФ и соответствующим увеличением десорбции. Очевидно, гидрофобные взаимодействия с силоксановыми группами вносят значительный вклад в удерживание димедрола и бромида отилония, что может быть связано с большой площадью контакта углеродной части молекул данных веществ с поверхностью сорбента. Поэтому десорбция данных веществ увеличивается при переходе от метанола к *трет*-бутанолу.

*Влияние концентрации спирта на удерживание.* На рис. 4 приведены зависимости подвижности изучаемых веществ от концентрации пропанола-2 в ПФ. Как видно, удерживание разделяемых веществ резко уменьшается при увеличении мольной доли пропанола-2 от 0 до 0.2, что свидетельствует о ион-парном механизме удерживания [24]. Уменьшение удерживания можно связать с резким падением диэлектрической проницаемости ПФ при переходе от воды к смешанным средам (от 78.3 до 36.8 при мольной доле изопропанола 0.3 [25]), при этом, возможно, изменяется механизм адсорбции органического катиона на силикагеле. При понижении диэлектрической проницаемости элюента усиливаются электростатические взаимодействия между органическим катионом и противоионом [24]. Как отмечено [26, 27], при переходе от водных растворов к водно-спиртовым

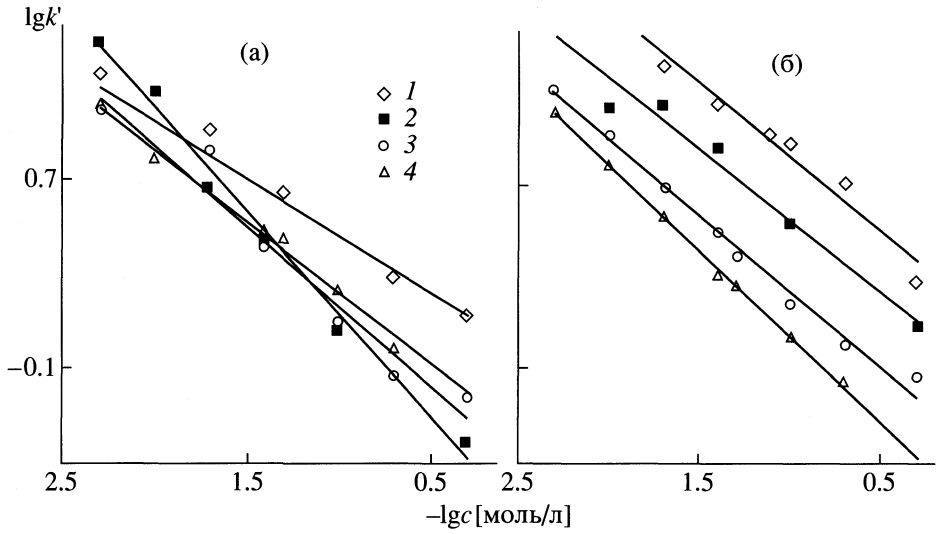



**Рис. 3.** Зависимости удерживания ( lg$k'$ ) атропина (а) и бромида отилония (б) от концентрации NaCl в подвижной фазе вода–спирт (пластины "Сорбфил"); *1* – метанол ($x_2$ = 0.32), *2* – этанол ($x_2$ = 0.26), *3* – пропанол-2 ($x_2$ = 0.20), *4* – *трет*-бутанол ($x_2$ = 0.16).

ионообменная сорбция органических катионов на карбоксильном ионите (монокарбоксилцеллюлозе) уменьшается, и молекулярный механизм сорбции становится преобладающим.

Следует отметить также и тот факт, что электрокинетический потенциал и заряд поверхности кремнезема монотонно уменьшаются с увеличением содержания спирта в водно-спиртовом растворе электролитов [28, 29] вследствие уменьшения диссоциации силанольных групп, а также увеличения связывания катиона фонового электролита с поверхностью силикагеля при уменьшении диэлектрической проницаемости среды. Возможно, резкое возрастание подвижности органических катионов при увеличении мольной доли спирта от 0 до 0.2 объясняется уменьшением как диэлектрической проницаемости ПФ, так и потенциала поверхности, что приводит к уменьшению ионообменной составляющей адсорбции хроматографируемых веществ. При мольной доле изопропанола в ПФ выше 0.3 значения lg$k'$ разделяемых веществ незначительно увеличиваются, что можно объяснить изменением структуры водно-спиртовых растворов [26]. При увеличении содержания спирта в водно-спиртовом растворе происходят увеличение жесткости структуры спирта и образование достаточно прочных ассоциатов, вследствие чего молекулы спирта перестают участвовать в сольватации ионной пары органический катион–анион, и процесс переноса ионных пар в ПФ замедляется. Кроме того, дальнейшее понижение диэлектрической проницаемости ПФ приводит к уменьшению диссоциации поверхностного комплекса $[R_3NH^+ \ ^-O–Si\equiv]$, в результате чего увеличивается адсорбция разделяемых веществ.

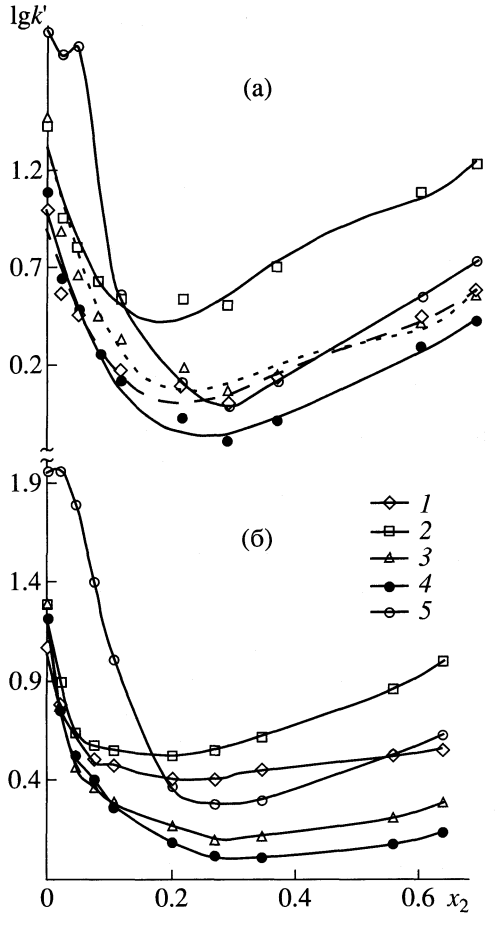



**Рис. 4.** Зависимости удерживания атропина (*1*), метилатропина (*2*), бутилскополамина (3), димедрола (*4*) и бромида отилония (*5*) от мольной доли пропанола-2 в ПФ. Пластины "Силуфол" (а) и "Сорбфил" (б); концентрация NaCl – $5 \times 10^{-2}$ моль/л.

**Таблица 3.** Значения коэффициентов уравнения (3) для М-холинолитиков

| Соединение | $\log k'_w$ | $S$ | $r^2$ | $k'_w$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.71 | 1.93 | 0.984 | 5.1 |
| 2 | 1.10 | 2.08 | 0.987 | 12.6 |
| 2' | 1.27 | 2.54 | 0.985 | 18.6 |
| 3 | 0.93 | 1.74 | 0.987 | 8.5 |
| 4 | 1.06 | 2.69 | 0.988 | 11.5 |
| 5 | 0.84 | 2.64 | 0.991 | 6.9 |
| 6 | 2.06 | 4.55 | 0.985 | 114.8 |

Примечание. ПФ: вода – изопропанол, пластины "Силуфол", $5 \times 10^{-2}$ М NaCl; 2' – атровент, 1–6 – см. табл. 1.

Рост содержания спирта в ПФ приводит к увеличению коэффициентов разделения ($\alpha = k'_1/k'_2$) похожих по структуре веществ (рис. 4), например, атропина и метилатропина. Аналогично увеличиваются значения $\alpha$ и для пар изопропилатропин–метилатропин, метилскополамин–бутилскополамин. Причина возрастания коэффициентов разделения при увеличении мольной доли органического модификатора заключается, очевидно, в усилении специфической сольватации катиона и ионной пары органический катион–анион смешанным растворителем. При этом значения $\lg k'$ для ЧАС с метильными радикалами (метилатропин) возрастают быстрее с увеличением $x_2$, что связано с наличием большей плотности положительного заряда на атоме азота и со снижением экранированности заряда алкильными радикалами по сравнению с изопропилатропином.

*Влияние химической природы разделяемых веществ.* Изучаемые вещества различаются по характеру гидрофобной части молекулы. Так, бромид отилония имеет длинный углеводородный радикал и функциональные группы, способные к адсорбции на силикагеле [30]. Атропин и его четвертичные аналоги (метил- и изопропилатропин) не имеют длинного гидрофобного участка, молекула характеризуется высокими жесткостью и полярностью. Метилскополамин и бускопан отличаются от четвертичных производных атропина наличием эпоксигруппы, которая обусловливает специфические взаимодействия как с подвижной фазой, так и с сорбентом. Нами проанализированы взаимодействия разделяемых веществ с поверхностью кремнезема методом, описанным в [31] и примененным в работе [32]. Для этого хроматографические данные обрабатывали по уравнению:

$$\lg k' = \lg k'_w - SF, \qquad (3)$$

где $k'_w$ – значение коэффициента емкости сорбата при использовании водного раствора NaCl в качестве ПФ, $F$ – объемная доля спирта, $S$ – эмпирическая константа. Поскольку уравнение (3) используется для оценки взаимодействий органических веществ с гидрофобной поверхностью (обычно с химически модифицированными кремнеземами с привитыми октадецильными группами), то с его помощью мы можем ориентировочно оценить вклад гидрофобных взаимодействий с силоксановыми группами поверхности кремнезема в удерживание разделяемых веществ. Результаты приведены в табл. 3. Наибольшие значения $k'_w$ получены для отилония бромида, молекула которого наиболее гидрофобна и содержит сложноэфирную и амидную группы. Сравнивая значения $k'_w$ метилатропина и метилскополамина, можно отметить, что эпоксидная группа не способствует адсорбции на силикагеле, а кватернизация атома азота в молекуле значительно усиливает адсорбцию. При переходе от метилатропина к изопропилатропину и от метилскополамина к бускопану адсорбция несколько увеличивается. Более высокие значения $k'_w$ для изопропилатропина и бутилскополамина по сравнению с их метильными производными объясняются гидрофобным взаимодействием с поверхностью силикагеля.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что удерживание изучаемых веществ определяется электростатическими взаимодействиями с поверхностью силикагеля, а также взаимодействиями с силоксановыми группами и способностью ионной пары $[R_3HN^+An^-]$ к сольватации в подвижной фазе. Исследованные системы обладают достаточно высокой эффективностью и могут быть использованы для идентификации, разделения и специфической очистки биологически активных веществ, обладающих М-холинолитическим действием.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
2. *Самсонов Г.В., Меленевский А.Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986.
3. *Bidlingmeyer B.A., Del Rios J.K., Korpl J.* // Anal. Chem. 1982. V. 54. № 3. P. 442.
4. *Giebelmann R.* // Pharmazie. 1986. B. 41. № 2. S. 106.
5. *Жебентяев А.И., Алексеев Н.А.* // Фармация. 1998. Т. 47. № 1. С. 21.
6. *Giebelmann R.* // Pharmazie. 1982. B. 37. № 10. S. 737.
7. *Zhang Y.K., Zou H.F., Hong M.F., Lu P.C.* // Chromatographia. 1991. V. 32. № 11–12. P. 538.
8. *Stahlberg J.* // J. Chromatogr. 1986. V. 356. P. 231.

9. *Stahlberg J.* // Chromatographia. 1987. V. 24. P. 820.
10. *Cantwell F.F., Su Puon* // Anal. Chem. 1979. V. 51. № 6. P. 623.
11. *Никитин Ю.С., Басова Е.М., Большова Т.А.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 4. С. 746.
12. *Басова Е.М., Большова Т.А., Иванов В.М.* // Там же. 1996. Т. 51. № 7. С. 694.
13. *Bartha A., Stahlberg J.* // J. Chromatogr. 1990. V. 535. P. 181.
14. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. / Пер. с англ. под ред. В.И. Лыгина. М.: Мир, 1986. С. 301.
15. *El Tayar N., van de Waterbeemd H., Testa B.* // J. Chromatogr. 1985. V. 320. P. 293.
16. Clarke's isolation and identification of drugs in pharmaceuticals, body fluids, and post-mortem material. 2nd ed. L.: The Pharmaceutical Press, 1986. 1223 p.
17. *DeBorda B.M., Kinchin C.M., Sherma D. et al.* // Anal. Chem. 2000. V. 72. № 1. P. 96.
18. *Giebelmann R.* // Pharmazie. 1985. B. 40. № 3. S. 178.
19. *Нечаев Е.А., Смирнова Л.М.* // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 3. С. 494.
20. *Нечаев Е.А.* Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1989. 144 с.
21. *Айлер Р.* Химия кремнезема (в 2 ч.) / Пер. с англ. под ред. В.П. Пряшникова. М.: Мир, 1982.
22. *Чардымская Е.Ю., Сидорова М.П., Кулепова Е.В.* // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 4. С. 764.
23. *Жуков А.Н., Варжель В.И.* // Там же. 1990. Т. 52. № 4. С. 781.
24. *Sugden K., Cox G.B., Loscombe C.R.* // J. Chromatogr. 1978. V. 149. P. 377.
25. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. С. 283.
26. *Устиченко Г.В., Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л.* // Коллоид. журн. 1989. Т. 51. № 2. С. 388.
27. *Бычковский П.М.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1998. 22 с.
28. *Еременко Б.В., Сергиенко З.А.* // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 1. С. 151.
29. *Жуков А.Н., Дмитриева И.Б., Харламов А.А.* // Там же. 2000. Т. 62. № 3. С. 352.
30. *Казакова О.А., Гунько В.М., Воронин Е.Ф. и др.* // Там же. 1998. Т. 60. № 5. С. 613.
31. *Melander W.R., Horvath C.* High-performance liquid chromatography. Advances and perspectives. V. 2. N.Y.: Acad. Press, 1980. P. 113.
32. *Полунина И.А., Ролдугин В.И.* // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 2. С. 259.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1654–1659*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

*УДК 543.544.45*

# ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НЕМАТИЧЕСКИЙ 4-*н*-ОКТИЛОКСИФЕНИЛ-4'-*н*-ПЕНТИЛОКСИБЕНЗОАТ–НЕМЕЗОМОРФНЫЙ КОМПОНЕНТ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**© 2002 г. Л. А. Онучак*, И. М. Муханова*, Е. П. Соколова**, В. П. Гарькин***

**Самарский государственный университет*

***Санкт-Петербургский государственный университет*

Поступила в редакцию 21.11.2001 г.

Методом газожидкостной хроматографии изучены термодинамические характеристики бесконечно разбавленных растворов немезоморфных веществ (*н*-гексан, циклогексан, *н*-гептан, гептен-1, *н*-октан, октен-1, циклооктан, тетрахлорметан, бензол, *м*-ксилол, *п*-ксилол) в нематическом растворителе 4-*н*-октилоксифенил-4'-*н*-пентилоксибензоате. Для определения удельного объема удерживания $V_g^T$ сорбатов применен новый метод "холодной" градуировки колонки. Экспериментальные термодинамические характеристики растворов сопоставлены с расчетными, полученными с использованием теории усредненного молекулярного поля.

Газожидкостная хроматография широко используется для исследования термодинамических свойств систем жидкий кристалл–немезоген [1–4]. Метод основан на экспериментальном определении удельного объема удерживания $V_g^T$ сорбата (немезогена) с последующим расчетом его коэффициента активности при одной или нескольких температурах. Изучение температурной зависимости $V_g^T$ сопряжено с необходимостью заново определять объемную скорость газа-носителя при каждой температуре колонки. При этом имеющиеся в литературе экспериментальные данные, как правило, будут содержать значительные случайные и систематические погрешности. Следует отметить, что трудоемкость исследований существенно возрастает при использовании высокочувствительного пламенно-ионизационного детектора, позволяющего использовать малые пробы органических сорбатов.

Цель работы – изучение термодинамических характеристик систем нематический жидкий кристалл (НЖК) – немезоген (в условиях его предельно низкой концентрации) с использованием нового способа определения $V_g^T$, основанного на предложенном в [5] методе "холодной" градуировки колонки, сопоставление экспериментальных и расчетных величин.

В качестве объектов исследования были выбраны слабополярный НЖК 4-*н*-октилоксифенил-4'-*н*-пентилоксибензоат (ОФПБ) [6] и немезоморфные неполярные и малополярные органические соединения (*н*-гексан, циклогексан, *н*-гептан, гептен-1, *н*-октан, октен-1, циклооктан, тетрахлорметан, бензол, *м*- и *п*-ксилол). Эти системы выбраны прежде всего потому, что при их использовании адсорбционные вклады в величину $V_g^T$ малы [7] и газохроматографическое (ГХ) удерживание обусловлено преимущественно растворением сорбата в пленке НЖК. ОФПБ был синтезирован в г. Галле (Германия), его физико-химические свойства [8]: молекулярная масса 412.57, $t_{C-N}$ = 51.0°C, $t_{N-I}$ = 81.5°C, $\mu$ = 2.83 D, $\Delta H_{N-I}$ = = 1220 Дж/моль.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент[1] проводили на хроматографе ЛХМ 80-6 в изотермическом режиме в интервале температур 60–130°C с использованием пламенно-ионизационного детектора и стальной наполненной колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 0.03 м. Масса НЖК по отношению к массе твердого носителя (хроматона N-AW) составила 15%, газ-носитель – азот. Термодинамические характеристики бесконечно разбавленных растворов сорбатов в неполярной фазе изучали на основании экспериментальных значений удельных объемов удерживания (см$^3$/г), определенных для малых проб сорбатов:

$$V_g^T = (t_R - t_M) F_C j_3^2 / W_S = (t_R - t_M) F_{p,T_c} / W_S, \quad (1)$$

[1] В экспериментальной части работы принимала участие студентка Самарского государственного университета Н.А. Скворцова.

где $t_R$ и $t_M$ – время удерживания сорбата и несорбирующегося компонента (метана), $F_C j_3^2$ – объемная скорость элюента $F_{p,T_c}$ в сечении, соответствующем среднему давлению в колонке $\bar{p}$ [9, 10]. Для расчета $F_{p,T_c}$ использовали метод "холодной" градуировки колонки, подробно описанный в работе [5]. Метод основан на построении зависимости объемной скорости газа-носителя через колонку, находящуюся при комнатной температуре, от перепада давления с последующим использованием этой зависимости для расчета $F_{p,T_c}$ при повышенных температурах колонки $T_c$ и изменяющихся в ходе проведения эксперимента параметрах окружающей среды (давлении и температуре). Случайная составляющая погрешности определения $V_g^T$ при каждой температуре, оцененная на основании результатов не менее пяти измерений, не превышала 1%.

Скорректированный по методу Эверетта [11] к нулевому давлению рациональный (раулевский) коэффициент активности сорбата в бесконечно разбавленном растворе $\gamma_i^\infty$ рассчитывали по уравнению, учитывающему неидеальность газовой фазы,

$$\ln\gamma_i^\infty(T_c, 0) = \ln\frac{RT_c}{V_g^T M_S p_i^\circ} - \frac{(B_{ii} - \bar{V}_i^\circ)p_i^\circ}{RT_c} + \frac{(2B_{iM} - \bar{V}_i^\infty)\bar{p}_t}{RT_c}, \quad (2)$$

где $B_{ii}$ и $B_{iM}$ – вторые вириальные коэффициенты в уравнении состояния реального газа, учитывающие соответственно парные взаимодействия сорбат–сорбат и сорбат–газ-носитель, $\bar{V}_i^\circ$ – молярный объем чистого жидкого сорбата, $\bar{V}_i^\infty$ – парциальный молярный объем сорбата при бесконечном разбавлении в неподвижной фазе, $p_i^\circ$ – давление насыщенного пара сорбата (атм) при температуре $T_c$, $M_S$ – молярная масса неподвижной фазы, $R$ = 82.057 см$^3$ атм K$^{-1}$ моль$^{-1}$, $\bar{p}_t$ – среднее (по времени пребывания сорбата в колонке) давление ($\bar{p}_t = p_0/j_4^3$); $j_4^3 = (4/3)[(p_i/p_0)^3 - 1]/[(p_i/p_0)^4 - 1]$, $p_i$ – давление на входе в колонку.

Молярные объемы сорбатов $\bar{V}_i^\circ$ при температуре исследования рассчитывали методом, изложенным в [12]. Сопоставлением с экспериментальными данными для некоторых сорбатов установлено, что погрешность расчета не превышала 1%. При расчетах по уравнению (2) принимали, что $\bar{V}_i^\circ = \bar{V}_i^\infty$. Для расчета $p_i^\circ$ использовали уравнение Антуана, константы которого приведены в [12]. В связи с тем, что эти константы для циклооктана представлены в [13] только для интервала температур 100–190°C, была проведена их коррекция в область более низких температур сравнительным методом [14] с использованием в качестве базового соединения *н*-гексана. Вириальные коэффициенты (в том числе смешанные) рассчитывали с использованием критических параметров сорбатов и факторов ацентричности молекул [12].

**Таблица 1.** Объем, осевые отношения молекул и коэффициенты активности немезогенов в ОФПБ ($t_{NI}$ = 81.5 °C)

| № | Сорбат | $\tilde{v}_i^0$, Å$^3$ | $\Gamma_1$ | $\Gamma_2$ | $\gamma_{i,N}^\infty$ | $\gamma_{i,I}^\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | *н*-Гексан | 239 | 3.1 | 1.2 | 2.80 | 2.56 |
| 2 | Циклогексан | 194 | 1.0 | 1.1 | 1.95 | 1.73 |
| 3 | *н*-Гептан | 264 | 3.6 | 1.2 | 2.53 | 2.32 |
| 4 | Гептен-1 | 257 | 2.8 | 1.3 | 2.44 | 2.20 |
| 5 | *н*-Октан | 294 | 4.0 | 1.2 | 3.00 | 2.75 |
| 6 | Октен-1 | 286 | 3.1 | 1.3 | 2.48 | 2.26 |
| 7 | Циклооктан | 260 | 1.0 | 1.5 | 1.19 | 1.05 |
| 8 | Бензол | 149 | 1.1 | 1.9 | 1.11 | 1.01 |
| 9 | *м*-Ксилол | 222 | 1.3 | 2.0 | 1.28 | 1.15 |
| 10 | *п*-Ксилол | 222 | 1.4 | 1.9 | 1.22 | 1.09 |
| 11 | Тетрахлорметан | 177 | 1.0 | 1.0 | 1.35 | 1.19 |

Примечание. Величины объемов молекул немезогенных сорбатов в конденсированной фазе определены на основании рассчитанных значений их молярных объемов при $t_{NI}$ = 81.5°C.

**Таблица 2.** Избыточные молярные энтальпия (кДж/моль) и энтропия (Дж/(моль K)) немезогенов в бесконечно разбавленном растворе (растворитель ОФПБ)

| Сорбат | *N* (60–81 °C) | | *I* (83–130 °C) | |
|---|---|---|---|---|
| | $\bar{H}_i^{E,\infty}$ | $\bar{S}_i^{E,\infty}$ | $\bar{H}_i^{E,\infty}$ | $\bar{S}_i^{E,\infty}$ |
| 1 | 13.8 | 30.1 | 2.0 | 2.3 |
| 2 | 14.8 | 36.3 | 3.8 | 6.1 |
| 3 | 12.6 | 27.7 | 3.4 | 2.7 |
| 4 | 14.1 | 32.2 | 3.5 | 3.2 |
| 5 | 17.3 | 39.4 | 5.3 | 6.5 |
| 6 | 17.4 | 41.1 | 4.4 | 5.4 |
| 7 | 16.4 | 41.1 | 4.6 | 9.2 |
| 8 | 13.0 | 35.7 | 2.6 | 7.3 |
| 9 | 16.2 | 43.5 | 3.0 | 7.3 |
| 10 | 14.0 | 37.8 | 1.7 | 4.2 |
| 11 | 12.5 | 32.6 | 2.8 | 6.2 |

Примечание. Номера сорбатов см. табл. 1.

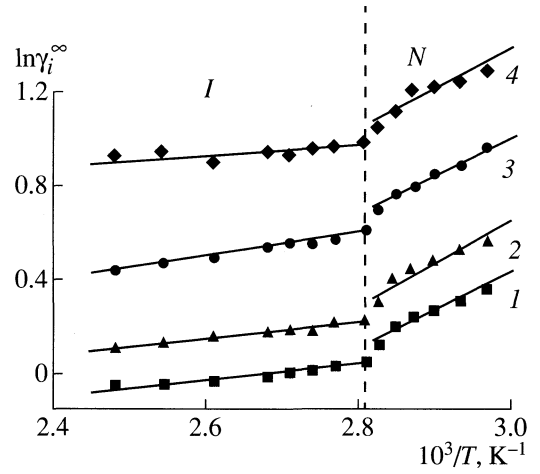



**Рис. 1.** Зависимости $\ln\gamma_i^\infty$ от $1/T$; *1* – бензол, *2* – тетрахлорметан, *3* – циклогексан, *4* – *н*-гексан.

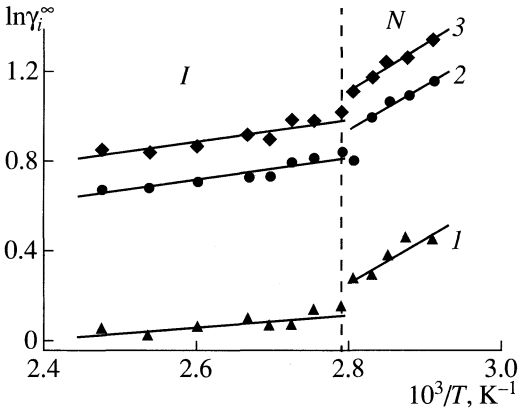



**Рис. 2.** Зависимости $\ln\gamma_i^\infty$ от $1/T$; *1* – *м*-ксилол, *2* – октен-1, *3* – *н*-октан.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты эксперимента представлены на рис. 1 и 2 в виде зависимости $\ln\gamma_i^\infty$ от обратной температуры, которые линейны в пределах одной фазы раствора. Значения $\gamma_{i,N}^\infty$ и $\gamma_{i,I}^\infty$ немезогенов, полученные экстраполяцией этих зависимостей для нематической и изотропной фаз на температуру нематико-изотропного перехода $T_{NI}$, представлены в табл. 1. Так как

$$\ln\gamma_i^\infty = \frac{\bar{H}_i^{E,\infty}}{RT} - \frac{\bar{S}_i^{E,\infty}}{R},$$

то избыточные парциальные энтальпии $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и энтропии $\bar{S}_i^{E,\infty}$ немезогенов рассчитывали из параметров линейных зависимостей $\ln\gamma_i^\infty - 1/T$ (табл. 2). Анализ данных рис. 1 и 2 приводит к выводу о том, что предлагаемый в настоящей работе новый метод определения $V_g^T$ позволяет получать линейные зависимости $\ln\gamma_i^\infty - 1/T$ в *N*- и *I*-фазах НЖК раствора с высоким коэффициентом линейной корреляции (от 0.92 до 0.97). Это служит основанием для надежного расчета величин $\gamma_{i,N}^\infty$, $\gamma_{i,I}^\infty$, $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и $\bar{S}_i^{E,\infty}$.

Как видно из данных табл. 3, $\ln(\gamma_{i,N}^\infty/\gamma_{i,I}^\infty) > 0$, что предсказывается молекулярно-статистической теорией смешанных нематических фаз. В рамках среднеполевой модели [15], не учитывающей ориентирующее воздействие НЖК на квазисферическую молекулу немезогена, имеющую "жесткое ядро" объема $\bar{v}_i^\circ$,

$$\ln\frac{\gamma_N^\infty}{\gamma_I^\infty} = \frac{\Delta S_{NI}\bar{v}_i^\circ}{R\bar{v}_1^\circ}, \qquad (3)$$

где $\bar{v}_i^\circ$ и $\bar{v}_1^\circ$ – объемы молекул немезогена и НЖК в конденсированной фазе, $\Delta S_{NI}$ – энтропия нематико-изотропного перехода.

При проведении расчетов по уравнению (3) отношение $\bar{v}_i^\circ/\bar{v}_1^\circ$ принималось равным отношению молярных объемов $\bar{V}_i^\circ/\bar{V}_1^\circ$, рассчитанных при $t_{NI}$ = 81.5°C. Значение молярного объема ОФПБ $\bar{V}_1^\circ$ = 421.57 см$^3$/моль определяли из экспериментальных данных о плотности при температуре $t_{NI}$ [16]. В табл. 3 приведены рассчитанные (по уравнению (3)) и экспериментальные значения отношения $\ln(\gamma_{i,N}^\infty/\gamma_{i,I}^\infty)$, полученные ГХ-методом. Для ароматических и циклических немезогенов расчетные величины $\ln(\gamma_{i,N}^\infty/\gamma_{i,I}^\infty)$ практически совпадают с хроматографическими, а для *н*-алканов и алкенов-1 выше экспериментальных на 5–8%, что связано с упрощенными представлениями модели, не учитывающей взаимной корреляции длинных осей молекул немезогена и НЖК. Расчетная величина $\ln(\gamma_{i,N}^\infty/\gamma_{i,I}^\infty)$ для тетрахлорметана меньше экспериментальной, возможно, вследствие способности атома хлора в молекуле тетрахлорметана за счет вакантных *d*-орбиталей взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму с молекулой ОФПБ [17], что также не учитывается моделью.

Известно, что величины $\gamma^{\infty}_{i,N}$ и $\gamma^{\infty}_{i,I}$ для сосуществующих фаз НЖК связаны с предельными наклонами линий фазовых равновесий $\beta^{\infty}_{N}$ и $\beta^{\infty}_{I}$ [18] уравнениями:

$$\beta^{\infty}_{N} = \frac{R}{\Delta S_{NI}}\left(\frac{\gamma^{\infty}_{i,N}}{\gamma^{\infty}_{i,I}} - 1\right), \quad (4)$$

$$\beta^{\infty}_{I} = \frac{R}{\Delta S_{NI}}\left(1 - \frac{\gamma^{\infty}_{i,I}}{\gamma^{\infty}_{i,N}}\right). \quad (5)$$

Величины $\beta^{\infty}_{N}$ и $\beta^{\infty}_{I}$ были рассчитаны на основании экспериментальных значений $\gamma^{\infty}_{i,N}$ и $\gamma^{\infty}_{i,I}$. Из приведенных в табл. 3 данных видно, что наибольшая депрессия температуры перехода $N \longleftrightarrow I$ наблюдается при добавлении к ОФПБ тетрахлорметана, молекулы которого имеют квазисферическую форму, и циклических углеводородов. Низкие значения $\beta^{\infty}_{N}$ и $\beta^{\infty}_{I}$ наблюдались в системах ОФПБ–*н*-алканы ($C_6$–$C_8$), причем они не зависели от молекулярной массы. Вероятно, это связано с влиянием двух противоположных факторов: с ростом молекулярной массы возрастает осевое отношение вытянутых конформеров, обладающих малым разрушающим воздействием на упорядоченную структуру нематического растворителя, но одновременно возрастает доля свернутых конформаций, сильно нарушающих ЖК-порядок [19].

Как известно, термодинамический анализ систем НЖК–немезоген предполагает также определение избыточных термодинамических функций. Из данных табл. 2 следует общая для всех систем закономерность–значения $\bar{H}^{E,\infty}_{i}$ и $\bar{S}^{E,\infty}_{i}$ положительны, но в нематическом растворе они гораздо больше, чем в изотропном, что было обнаружено и в других работах [20, 21]. Так как $\gamma^{\infty}_{i,N}$, $\gamma^{\infty}_{i,I} > 1$ (табл. 1), то положительные отклонения от идеальности при условии $\bar{S}^{E,\infty}_{i} > 0$ обусловлены действием энтальпийного фактора – эндотермическим тепловым эффектом смешения немезогенов с ОФПБ, наиболее сильно выраженным в нематической фазе. Это, очевидно, связано со значительным различием степени проявления дисперсионных взаимодействий однородных и разнородных молекул, особенно в растворе, имеющем ориентационную упорядоченность нематической фазы.

Положительные значения $\bar{H}^{E,\infty}_{i}$, в целом, возрастают с увеличением объема молекул немезогенов, однако, четкой корреляции между этими величинами не наблюдается. Это связано с тем,

**Таблица 3.** Расчетные (А) и экспериментальные (Б) значения $\ln(\gamma^{\infty}_{i,N}/\gamma^{\infty}_{i,I})$ и предельные наклоны линий фазовых диаграмм систем ОФПБ–немезоген

| Сорбат | А | Б | $\beta^{\infty}_{N}$ | $\beta^{\infty}_{I}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.14 | 0.09 | 0.22 | 0.20 |
| 2 | 0.11 | 0.12 | 0.32 | 0.28 |
| 3 | 0.16 | 0.09 | 0.22 | 0.20 |
| 4 | 0.15 | 0.10 | 0.27 | 0.24 |
| 5 | 0.17 | 0.09 | 0.22 | 0.20 |
| 6 | 0.17 | 0.09 | 0.22 | 0.20 |
| 7 | 0.16 | 0.12 | 0.32 | 0.28 |
| 8 | 0.09 | 0.10 | 0.24 | 0.22 |
| 9 | 0.13 | 0.10 | 0.27 | 0.24 |
| 10 | 0.13 | 0.11 | 0.29 | 0.26 |
| 11 | 0.10 | 0.12 | 0.32 | 0.28 |

Примечание. Номера сорбатов см. табл. 1.

что исследованные немезогены принадлежат к различным гомологическим рядам. Для трех исследованных гомологов *н*-алканов ($C_6$–$C_8$) обнаружено четно-нечетное альтернирование термодинамических характеристик в фазе *N*, что было замечено и ранее [22]. Возможно, что слабая корреляция длинных осей молекул НЖК и молекул немезогена сопровождается не только уменьшением интенсивности дисперсионных взаимодействий, но и увеличением объема при образовании нематического раствора. Это может быть одной из причин высоких положительных значений избыточной парциальной энтропии $\bar{S}^{E,\infty}_{i}$ немезогенов [3], а также симбатного изменения $\bar{H}^{E,\infty}_{i}$ и $\bar{S}^{E,\infty}_{i}$ в фазе *N* для различных гомологических рядов (рис. 3).

Другой возможной причиной положительных значений $\bar{S}^{E,\infty}_{i}$ является различие в объемах частично гибких молекул компонентов раствора (в 2–4 раза) [23]. Однако, так как этот фактор действует в обеих фазах раствора (*N* и *I*), то есть основания полагать, что высокие положительные значения $\bar{S}^{E,\infty}_{i}$ в фазе *N* обусловлены особенностями межмолекулярных взаимодействий и конформационных превращений немезогенов, растворенных в нематической матрице.

Для сопоставления энтальпийных и энтропийных вкладов в величину $\gamma^{\infty}_{i,N}$ немезогенов на рис. 3 представлены зависимости $\bar{H}^{E,\infty}_{i}/RT_{NI}$ от $\bar{S}^{E,\infty}_{i}/R$. Пунктирная линия на рис. 3 соответствует квази-

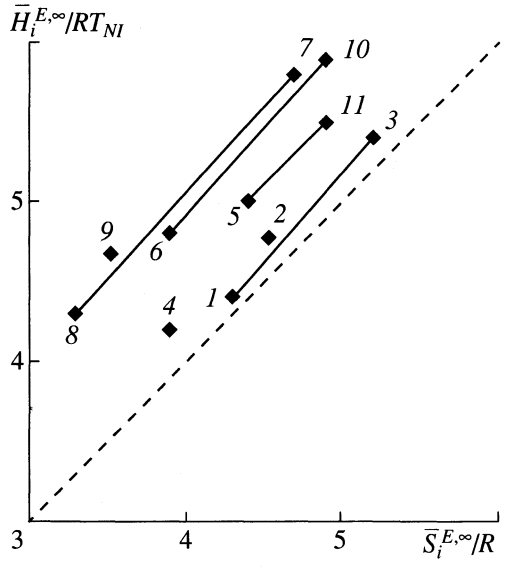



**Рис. 3.** Зависимость энтальпийного вклада в величину $\gamma_i^\infty$ от энтропийного в бесконечно разбавленных растворах немезогенов в ОФПБ при температуре $t_{NI}$ (нумерация точек соответствует росту значений $\gamma_i^\infty$ ); *1* – бензол, *2* – *п*-ксилол, *3* – *м*-ксилол, *4* – тетрахлорметан, *5* – циклогексан, *6* – гептен-1, *7* – *н*-октан, *8* – *н*-гептан, *9* – *н*-гексан, *10* – октен-1, *11* – циклооктан; пунктирная линия соответствует квазиидеальным растворам с $\gamma_i^\infty = 1$ при температуре $t_{NI}$.

идеальным растворам с $\gamma_{i,N}^\infty = 1$, в которых оба вклада взаимно компенсируют друг друга. Для немезогенов – членов гомологических рядов – наблюдается линейная корреляция энтальпийного и энтропийного вкладов, причем линии для исследованных гомологических рядов параллельны друг другу. Такая корреляция была обнаружена ранее в бинарных растворах трех нематических *п*-алканоилокси-*п*'-нитроазоксибензолов с *н*-алканолами [21]. Из рис. 3 видно, что для гипотетического немезогена с $\bar{H}_i^{E,\infty} = \text{const}$, принадлежащего к разным гомологическим рядам, избыточная парциальная энтропия $\bar{S}_i^{E,\infty}$ увеличивается в ряду *н*-алкан ⟶ алкен-1 ⟶ циклан ⟶ ароматический углеводород, обусловливая в той же последовательности уменьшение $\gamma_{i,N}^\infty$ (табл. 1).

Геометрическая анизотропия молекул характеризуется совокупностью двух чисел $\Gamma_1 = l/d$ и $\Gamma_2 = d/h$ ($l \geq d \geq h$ – представляют собой стороны параллелепипеда, в который может быть вписана молекула немезогена). При расчете осевых отношений молекул $\Gamma_1$ и $\Gamma_2$ для *н*-алканов и алкенов-1 выбирали наиболее вытянутую корформацию, а для циклических углеводородов – наиболее устойчивую. В случае *м*-ксилола параметр *l* определялся как расстояние между плоскостями, которые образуют атомы водорода заместителей. Параметры *l*, *d*, *h* определяли с учетом длин связей углерод–углерод, углерод–водород, валентных углов и ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода.

Анализируя данные, представленные в табл. 1 и 2 и на рис. 3, можно обратить внимание на то, что увеличение геометрической анизотропии молекул немезогенов ($\Gamma_1$, $\Gamma_2$) не всегда благоприятствует внедрению молекул немезогена в нематическую структуру ОФПБ. Это согласуется с данными работ [24, 25], в которых указанный факт подтверждается экспериментально и модельными статистико-термодинамическими расчетами. В ряду исследованных веществ линейные молекулы *н*-алканов и 1-алкенов имеют небольшую геометрическую анизотропию, однако, их внедрение в структуру нематического растворителя происходит со значительными потерями конформационной и вращательной подвижности, что находит свое отражение в пониженных значениях $\bar{S}_i^{E,\infty}$ по сравнению с другими немезогенами (рис. 3) и повышенных значениях $\gamma_{i,N}^\infty$ (табл. 1). Циклические углеводороды имеют меньшие значения $\gamma_{i,N}^\infty$ по сравнению с линейными углеводородами. Очевидно, это связано с тем, что они способны образовывать меньшее число устойчивых конформаций.

Ароматические соединения с жесткой (бензол) и полужесткой (ксилолы) структурой молекул имеют в исходном (до смешения) состояния малую конформационную подвижность, поэтому их избыточная парциальная энтропия в фазе *N* раствора максимальна, а значения $\gamma_{i,N}^\infty$ малы. Для ароматических соединений анизотропия формы молекулы играет существенную роль в их способности к сорбции в НЖК [26]. Так, различие в величинах $\gamma_{i,N}^\infty$ для *м*- и *п*-ксилола, типичное для малополярных нематиков (значение $\gamma_{i,N}^\infty$ для *п*-ксилола меньше, чем для *м*-ксилола), а также различие в величинах $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и $\bar{S}_i^{E,\infty}$ этих изомеров (табл. 2) связано с более выраженной корреляцией длинных осей молекул НЖК и *п*-изомера и вследствие этого более интенсивным дисперсионным взаимодействием по сравнению с *м*-изомером. При близких значениях молярного объема бензола и тетрахлорметана значение $\gamma_{i,N}^\infty$ у последнего выше, так как его молекулы имеют квазисферическую форму молекул и хуже растворяются в фазе *N*.

Таким образом, метод газожидкостной хроматографии, дополненной новым способом "холодной" градуировки колонки, весьма перспективен

для быстрого и надежного определения термодинамических характеристик растворов с жидкокристаллическими компонентами. Преимуществами нового способа (по сравнению с традиционным) являются уменьшение экспериментальных ошибок, связанных с измерением объемной скорости газового потока, бóльшая экспрессность, меньшая потеря массы жидкого кристалла при проведении ГХ-эксперимента в широком диапазоне повышенных температур.

Выражаем благодарность С.Ю. Кудряшову за помощь в расчете давления насыщенного пара циклооктана и участие в обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32587).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kelker H., Hatz R.* Handbook of liquid crystalls. Weinhaim etc.: Verl. Chem., 1980. P. 917.
2. *Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 5. С. 943.
3. *Oweimreen G.A., Lin G.C., Martire D.E.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 16. P. 2111.
4. *Habboush A.E., Farroha S.M., Kreishan A.Y.* // J. Chromatogr. 1994. V. A 664. P. 71.
5. *Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 71. № 9. С. 1724.
6. *Онучак Л.А., Гарькин В.П., Соколова Е.П. и др.* // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 502.
7. *Онучак Л.А., Овчинникова В.Н.* // Коллоидн. журн. 1996. Т. 58. № 1. С. 67.
8. *Соколова Е.П., Чурюсова Т.Г.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 893.
9. *Davankov V.A., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu. et al.* // Chromatographia. 1999. V. 49. № 7/8. P. 449.
10. *Даванков В.А., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1783.
11. *Everett D.H.* // Trans. Farad. Soc. 1965. V. 61. № 512. P. 1637.
12. *Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
13. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения) / Под ред. В.М. Татевского. М.: Гос. научно-техн. изд-во нефтяной и горнотопливной лит., 1960. 643 с.
14. *Карапетьянц М.Х., Чэн Гуанг-Юг.* Температуры кипения и давления насыщенного пара углеводородов. М.: Гостехиздат, 1961. С. 119.
15. *Martire D.E.* // The Molecular Phisics of Liquid Crystals / Ed. by G.R. Luckhurst, G.W. Gray. L.: Acad. Press, 1979. Ch. 11.
16. *Ernst S., Churjusova T., Sokolova E. et al.* // Cryst. Res. Technol. 1994. V. 29. № 2. P. 297.
17. *Эндрюс Л., Кифер Р.* Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1987. С. 297.
18. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
19. *Соколова Е.П.* // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. Вып. 6. С. 908.
20. *Егорова К.В., Вигдергауз М.С.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2777.
21. *Блохина С.В., Ольхович М.В., Шарапова А.В.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 12. С. 2010.
22. *Vigdergauz M.S., Petrova Ye.I.* // J. Chromatogr. 1990. V. 509. № 1. P. 15.
23. *Герасимов Я.И., Гейдерих В.А.* Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980. С. 52.
24. *Ghodbane S., Martire D.E.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 25. P. 6410.
25. *Крестов А.Г., Блохина С.В., Азарова Г.И.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 30.
26. *Соколова Е.П., Власов А.Ю., Козак П.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 1966. № 3. С. 561.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1660–1665

## МАТЕРИАЛЫ VIII ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА ПО ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕЗУ*

УДК 541.183

# НОВЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ И АФФИННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА

© 2002 г. Н. А. Самойлова, М. А. Краюхина, И. А. Ямсков

*Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

Получены новые полиэлектролитные комплексы хитозана и сополимеров малеиновой кислоты с N-винилпирролидоном, этиленом, стиролом. Методами турбидиметрии и колориметрии изучен процесс комплексообразования в системе хитозан–сополимер. С помощью ИК-спектроскопии подтверждено образование ионно- и ковалентно сшитых комплексов. Показано, что сорбенты на основе полиэлектролитных комплексов обладают ионообменными свойствами. Отмечено, что специфическая сорбционная емкость аффинных сорбентов, полученных модификацией ПЭК, в отношении лектина зародышей пшеницы возрастала в 6 раз, по сравнению с исходным хитозаном.

В последнее время все больший интерес вызывают работы по исследованию реакций между противоположно заряженными полиэлектролитами, приводящих к образованию полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Полиэлектролитные комплексы известного полисахарида хитозана находят применение в научных исследованиях, текстильной промышленности, медицине, они широко используются в качестве первапорационных мембран, геомсовместимых материалов, лекарственных форм с контролируемым выделением активного вещества и как сорбенты для аффинной хроматографии. Известны ПЭК хитозана – поликатиона с целым рядом природных и синтетических полианионов; в последние годы, в частности, появились публикации по исследованию взаимодействия хитозана с гликозаминогликанами [1, 2], полиуроновыми кислотами [3], полиакриловой кислотой [4], однако, сведений об изучении комплексов хитозана с сополимерами дикарбоновых кислот найдено не было.

В связи с этим нам представлялось интересным исследовать процесс комплексообразования поликатиона хитозана с рядом бифункциональных полианионов: сополимерами малеиновой кислоты с N-винилпирролидоном (ВПМК), этиленом (ЭМК) и стиролом (СМК), приводящий к образованию нерастворимых комплексов, а также возможность использования полученных поликомплексов в качестве ионообменных материалов и аффинных сорбентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан молекулярной массы 400 кДа со степенью дезацетилирования 76%. Сополимеры малеиновой кислоты получали гидролизом сополимеров малеинового ангидрида со стиролом (Стерлитамакский химкомбинат, $M$ = 50 кДа), этиленом (фирмы "Monsanto" (США), $M$ = 25 кДа) и N-винилпирролидоном ($M$ = = 40 кДа), синтезированным по методике [5]. Все сополимеры имели строгое чередование мономерных звеньев [6, 7], т.е. остатки малеиновой кислоты чередовались с соответствующим сомономером (N-винилпирролидоном, этиленом или стиролом). Для исследования специфической сорбции полученных аффинных сорбентов использовали лектин зародышей пшеницы (triticum vulgaris) фирмы "Sigma" (США).

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Спектрофотометрическое титрование ПЭК проводили на спектрофотометре "Specord UV-VIS" фирмы "CARL ZEISS YENA" (Германия) с использованием стеклянных кювет с длиной оптического пути 1 см; FT-IR спектры снимали в таблетках KBr на фурье-спектрометре Magna IR-720 фирмы "Nicolet" (США) с разрешением 2 $см^{-1}$

### *Турбидиметрические измерения*

Турбидиметрическое исследование взаимодействия растворов сополимеров с растворами хитозана проводили в интервале pH от 2 до 6 в 0.05н фосфатном буфере (pH 5, 6) и в буфере, содержащем 0.05 н HCl и 0.05 н $CH_3COONa$ (pH 2, 3, 4); pH растворов определяли при помощи pH-метра фирмы Fisher Scientific (США). Растворы хитозана (0.0012 М) в 2% уксусной кислоте оттитровывали растворами сополимеров ВПМК, ЭМК, СМК ($10^{-3}$ М) до заданных значений молярных со-

* Симпозиум состоялся 15–20 октября 2001 г. в г. Москве. Организаторы – Институт физической химии РАН, Научный совет по адсорбции и хроматографии.

отношений, регистрируя изменения оптической плотности при $\lambda = 500$ нм.

*Колориметрические измерения*

Колориметрическое титрование проводили при $\lambda = 665$ нм [8]. Метод основан на связывании катионного красителя метиленового голубого (МГ) с полианионом, которое сопровождалось уменьшением оптической плотности раствора МГ. Для получения комплекса катионного красителя МГ с полианионами – сополимерами малеиновой кислоты к 2 мл $2.0 \times 10^{-6}$ М раствора МГ, содержащего 0.001 моль/л NaCl, добавляли 200 мкл $10^{-4}$ М растворов сополимеров, регистрируя изменение оптической плотности. Затем полученный комплекс титровали $0.12 \times 10^{-3}$ М раствором хитозана до требуемых значений молярных соотношений реагирующих полимеров.

*Выделение полиэлектролитных комплексов и получение сорбентов на их основе*

Полиэлектролитные комплексы хитозана получали смешением (с последующим отделением и отмывкой выпавшего поликомплекса водой и ацетоном) расчетного количества 0.12 М раствора хитозана в 0.2% уксусной кислоте с расчетными количествами 0.1 М растворов сополимеров до конечной концентрации полимеров в смеси $10^{-2}$ М.

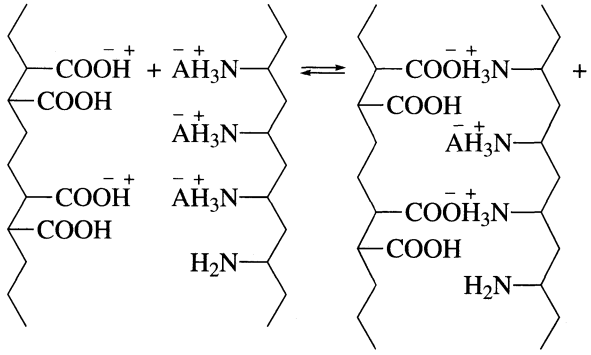
Для исследования ионообменных свойств ПЭК выделенные поликомплексы измельчали или, с целью улучшения эксплуатационных характеристик сорбентов, получали их сферически гранулированную форму, используя в качестве дисперсионной среды для смеси исходных растворов полимеров, полиэтилсилоксановую жидкость (ПЭС-5). С этой целью, водные растворы исходных полимеров (pH 1) перемешивали в течение 0.5 мин, затем смесь эмульгировали в ПЭС-5 и перемешивали 2 ч при 50°С. После нейтрализации реакционной смеси (1 М раствором $NaHCO_3$) и промывки ПЭК водой и ацетоном с последующим высушиванием получали светло-желтые сферические гранулы.

С целью предотвращения возможности диссоциации сорбентов при pH ≥ 10 и pH ≤ 2 ПЭК переводили в полностью нерастворимую форму, высушивая в течение 3 ч при 110°С в присутствии водоотнимающего агента ($P_2O_5$) в вакууме водоструйного насоса.

Аффинные сорбенты для лектина зародышей пшеницы (ЛЗП) получали ацетилированием ПЭК смесью $(CH_3CO)_2O$ : 3% $CH_3COOH$ : MeOH = = 1 : 5 : 10 (по объему) с последующим переводом в недиссоциирующую форму с помощью высушивания и прогрева, как указано выше.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Природный полиаминосахарид хитозан не растворяется в нейтральных и щелочных средах, поэтому образование ПЭК на его основе исследовали при pH ≤ 6. Очевидно, в данных условиях процесс комплексообразования представляет собой нейтрализацию части заряда полианионита (слабой поликислоты – сополимеров ВПМК, ЭМК, СМК) поликатионитом (слабым полиоснованием – хитозаном) и протекает по следующей схеме:



$$+ A^- + H^+,$$

где A – анион низкомолекулярной кислоты.

Обсуждаемая реакция электролитов полимерной природы в исследованном диапазоне концентраций сопровождается образованием нерастворимого полиэлектролитного комплекса за счет гидрофобизации образующейся макромолекулы. Этому способствует высокая локальная концентрация связанных в цепи функциональных групп реагирующих полимеров. В настоящей работе нами определены условия, при которых равновесие такой полимерной реакции практически нацело смещено вправо – это соответствует цели нашего исследования: выделение и использование ПЭК в качестве подложки для получения сорбентов.

На процесс взаимодействия полиэлектролитов существенное влияние оказывает степень ионизации полиэлектролитов. Для выявления условий, при которых реализовывалось бы максимальное число ионных связей между макромолекулами, рассчитаны степени ионизации (молярные доли каждой частицы) при различных значениях pH в соответствии с уравнениями [9]:

$$\alpha_{COO_1^-} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2},$$

$$\alpha_{COO_2^-} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2},$$

$$pK = pH - \lg\frac{\alpha_{NH_3^+}}{1 - \alpha_{NH_3^+}},$$

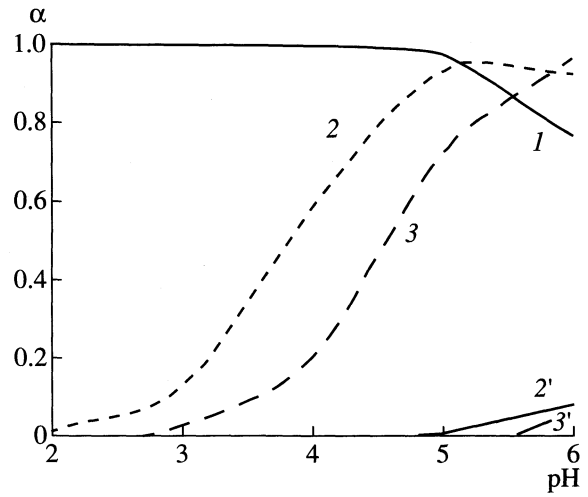



**Рис. 1.** Зависимости степени ионизации (α, доли каждой частицы в растворе) карбоксильных групп сополимеров ВПМК, СМК и аминогруппы хитозана от pH среды (теоретический расчет): *1* – аминогруппа хитозана; *2* и *2'* – первая и вторая карбоксильные группы ВПМК соответственно, *3* и *3'* – первая и вторая карбоксильные группы СМК соответственно.

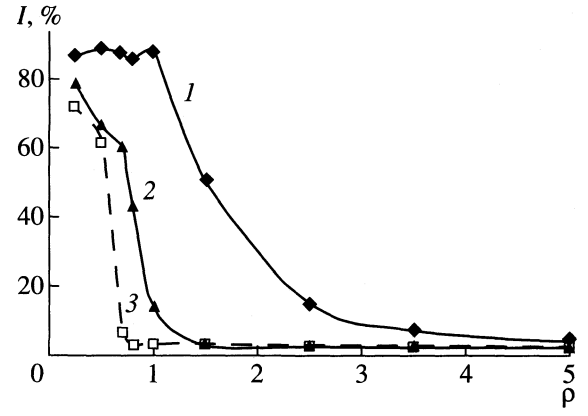



**Рис. 2.** Зависимости степени замещения (*I*) ионов метиленового голубого в комплексах с сополимерами от соотношения (ρ) полимеров в ПЭК (λ = 665 нм): ПЭК хитозана с сополимером малеиновой кислоты и винилпирролидона (*1*), малеиновой кислоты и стирола (*2*), малеиновой кислоты и этилена (*3*).

где $\alpha_{COO_1^-}$; $\alpha_{COO_2^-}$; $\alpha_{NH_3^+}$ – степени ионизации карбоксильных групп дикарбоновых поликислот (сополимеров) и аминогруппы хитозана соответственно; $K_1$, $K_2$ – константы диссоциации поликислот, рассчитанные из литературных данных: для сополимеров ВПМК $pK_1 = 3.85$, $pK_2 = 7.09$ [10] и сополимера СМК – $pK_1 = 4.6$, $pK_2 = 8.3$ [11] и $pK = 6.5$ – для аминогруппы хитозана [12].

Данные расчета степени ионизации реагирующих групп (рис. 1) подтверждают, что в исследуемом диапазоне pH в ионном взаимодействии участвует лишь одна карбоксильная группа звена малеиновой кислоты; область pH от 4 до 6 – наиболее оптимальная для образования ПЭК.

С помощью метода вытеснения хитозаном катионного красителя МГ из соответствующей соли карбоксилсодержащего полимера (рис. 2) и методом турбидиметрического титрования (рис. 3) нами выявлены закономерности образования ПЭК в результате взаимодействия противоположно заряженных полимеров.

При титровании растворами хитозана комплекса катионного красителя МГ с полианионами – сополимерами ВПМК, ЭМК и СМК, оптическая плотность, а, соответственно, и степень замещения красителя, увеличивались в результате вытеснения низкомолекулярного катиона поликатионом хитозана (рис. 2). Динамика процесса выявляет наличие иных, помимо ионных, взаимодействий между полимерами, что наглядно прослеживается в случае сополимеров стирола и N-винилпирролидона (рис. 2).

Турбидиметрический метод не дает представления о количестве ионных связей, образующихся между реагирующими макромолекулами. Однако по турбидиметрическим данным, учитывая пропорциональность выхода концентрированной фазы величине оптической плотности [13], можно оценить количество образующегося поликомплекса.

Смешение растворов сополимеров с растворами хитозана сопровождается помутнением с последующим разделением системы на две фазы: концентрированную (образование нерастворимого комплекса) и разбавленную (фиксируется максимальное значение оптической плотности растворов). Зависимость оптической плотности (мутности) от молярного соотношения звеньев, содержащих малеиновую кислоту, к остаткам глюкозамина (ρ), при значениях pH от 3 до 6 имеет экстремальный характер (рис. 3). Максимальное значение мутности (максимум преципитации) наблюдается при молярных соотношениях ρ = 0.8–1.5 – для ПЭК сополимера N-винилпирролидона и малеиновой кислоты с хитозаном (ВПМК–ХЗ), от 0.25 до 0.7 – для ПЭК сополимера этилена и малеиновой кислоты с хитозаном (ЭМК–ХЗ), ρ ≤ 0.25 – для ПЭК сополимера стирола и малеиновой кислоты и хитозаном (СМК–ХЗ) и зависело от значений pH. Следует отметить, что при титровании исходных растворов хитозана и сополимеров в исследуемом диапазоне pH и концентраций оптическая плотность не изменялась.

Роль стерического соответствия реагирующих групп макромолекул в образовании комплексов рассчитывали, исходя из данных о расстоянии между $NH_2$-группами хитозана (≈5.15 Å) [12] и между реагирующими группами малеиновой кислоты в соседних звеньях данных сополимеров

(≈5.02 Å). Последнее значение рассчитано для "идеальной" полимерной цепи с учетом расстояния между углеродными атомами связи C–C (1.54 Å), считая изгиб цепи аналогичным таковому в полиэтилене (угол между связями 109 град.). Согласно расчету, макромолекулы реагирующих полиэлектролитов могут связываться в комплекс в соотношении звеньев хитозан/сополимер = 1/1. Точнее, учитывая структуру хитозана, его каждая третья аминогруппа должна связываться с карбоксильной группой каждого третьего звена сополимера малеиновой кислоты. Однако для реальных систем, даже в разбавленных растворах (кривые турбидиметрии рис. 3), в ряде случаев можно видеть отклонение положений максимума от ρ = 1. Условие комплементарности взаимодействующих полимерных цепей при заданных молекулярных массах и исходных концентрациях полимеров может не соблюдаться, ввиду влияния как степени ионизации реагирующих групп, так и гидрофобности (гидрофильности) сополимеров малеиновой кислоты, а также конформации макромолекул в растворе.

В результате взаимодействия противоположно заряженных полимеров при pH 4, концентрациях ~$10^{-2}$ М и молярных соотношениях сополимеров и хитозана ρ = 0.5–5 удалось выделить нерастворимые полиэлектролитные комплексы с выходом до 70–80%. Максимальный выход наблюдали в случае сополимера ВПМК при ρ = 1, что, по-видимому, объясняется дополнительной стабилизацией нерастворимого ПЭК водородными связями с участием амидной группы пирролидонового кольца.

Анализ ИК-спектров выделенных ПЭК [14] подтверждает наличие образовавшихся ионных связей. В ИК-спектрах ПЭК появляется новая полоса поглощения в области 1520–1507 $см^{-1}$, которая соответствует симметричным деформационным колебаниям ионизированных аминогрупп. В спектрах также присутствуют сильные полосы поглощения, характерные для бетаиновой структуры $COO^-NH_3^+$, содержащей карбоксильную группу и четвертичный атом N; поглощение при 1567–1551 $см^{-1}$ соответствует симметричным валентным колебаниям ионизированных карбоксильных групп $COO^-$ при 1408–1392 $см^{-1}$ – асимметричным валентным колебаниям карбоксилат–аниона. Кроме того, в спектрах присутствует полоса при 1719 $см^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям карбонила неионизованных карбоксильных групп.

Состав выделенных ПЭК, определенный по данным элементного анализа и потенциометрии, отличается от ожидаемого (данные турбидиметрии) в сторону возрастания содержания хитозана. По-видимому, это связано с тем, что ПЭК получали при значительно большей концентрации полимеров (увеличение на два порядка). В таких условиях конформация макромолекул более высокомолекулярного компонента системы – хитозана, по-видимому, не оптимальна для ионного взаимодействия.

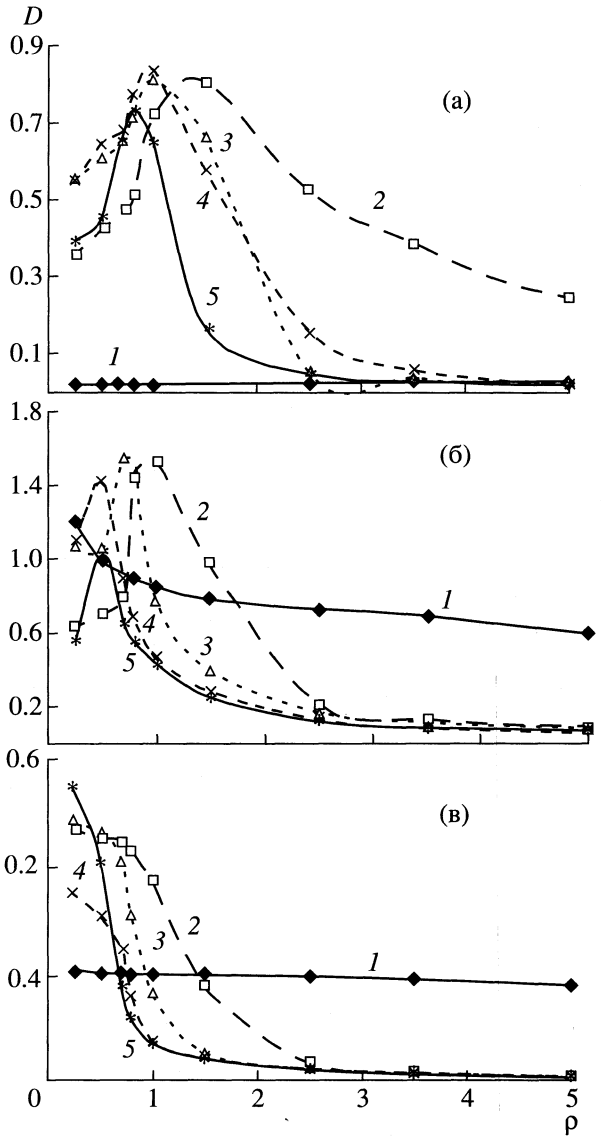



**Рис. 3.** Зависимости мутности ПЭК (*D*) от молярного соотношения реагирующих полимеров (ρ) при pH 2 (*1*), 3 (*2*), 4 (*3*), 5 (*4*), 6 (*5*) в условиях турбидиметрического титрования растворами хитозана растворов сополимеров малеиновой кислоты (λ = 500 нм): N-винилпирролидона (а), этилена (б), стирола (в).

Для получения сорбентов-ионитов ионно-сшитый хитозан переводили в ковалентно сшитый "жестким" высушиванием в вакууме в присутствии водоотнимающего агента. При этом в ИК-спектре возрастала интенсивность амидных полос 1669–1639 (амид I) и 1570–1557 $см^{-1}$ (амид II). Обработанный таким образом сорбент пред-

**Таблица 1.** Свойства ионообменников на основе ПЭК

| Сорбент | $x$ | $E$ | $y$ | | | $V$ | $z$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | pH 4 | pH 6 | pH 8 | | |
| ВПМК – ХЗ | 90.0 | 4.2 | 22.0 | 18.0 | 8.6 | 2.7 | 0.01–0.1 |
| ЭМК – ХЗ | 74.1 | 3.4 | 9.0 | 6.0 | 4.0 | 3.4 | 0.1–1.0 |
| СМК – ХЗ | 84.1 | 3.1 | 6.5 | 4.5 | 4.0 | 3.5 | 0.1–1.0 |

Обозначения: $x$ – содержание хитозана, мас. %; $E$ – обменная емкость, мг-экв/г; $y$ – набухаемость, мл/г; $V$ – удельный объем сухого сорбента, мл/г; $z$ – зернение, мм; ВПМК – ХЗ получен при $\rho = 0.5$, сферически гранулирован, остальные – при $\rho = 0.5$, механически измельчены.

ставлял собой слабоосновный анионит, устойчивый во всем диапазоне pH и, в отличие от хитозана, набухающий в водных средах. В табл. 1 приведены значения равновесной набухаемости таких сорбентов в бессолевых системах.

Предложенная схема синтеза ионитов позволяет получать помимо анионообменных и амфотерные материалы в цвиттерионной форме, путем изменения концентрации и соотношения исходных компонентов. Такие ионообменники обладают достаточно высокой обменной емкостью и могут быть использованы, в частности, для анализа и очистки пищевых продуктов и фармакологических препаратов, так как получаются в отсутствии органических растворителей и конденсирующих средств.

В настоящей работе после соответствующей модификации продемонстрирована возможность использования полученных нами ПЭК в качестве аффинных сорбентов. Известно, что олигомеры N-ацетил-D-глюкозамина являются специфическими лигандами для лектина зародышей пшеницы [15], применяемого для выделения и идентификации олигосахаридов, фракционирования полисахаридов, гликопротеинов и т.п. Хитин – поли-N-ацетил-D-глюкозамин и его частично дезацетилированное производное хитозан обладают жесткой кристаллической структурой, препятствующей эффективной сорбции ЛЗП. В данной работе в результате ацетилирования аминогрупп хитозана в ПЭК с последующим переводом ионной сшивки в ковалентную (как отмечено выше), мы получили сшитый хитин (ХТ). Этот сорбент набухал при нейтральных значениях pH и являлся эффективным сорбентом ЛЗП (табл. 2)

**Таблица 2.** Сорбция лектина зародышей пшеницы полиэлектролитными комплексами

| Сорбент | $y$ | $x'$ | β |
|---|---|---|---|
| ХЗ | 1 | 1.09 | 0.6 |
| ВПМК – ХТ | 14 | 3.87 | 3.4 |
| СМК – ХТ | 22 | 3.35 | 2.3 |
| ЭМК – ХТ | 14 | 2.28 | 3.5 |

Обозначения: $y$ – набухаемость в 0.1 М фосфатном буфере с 0.2 М NaCl (pH 7), мл/г; $x'$ – содержание остатков N-ацетилглюкозамина в сорбенте, ммоль/г; β – выход сорбента ЛЗП (специфическая элюция), мг/г. Сорбент ВПМК – ХТ сферически гранулирован, остальные – механически измельчены.

Специфические свойства сорбентов в отношении ЛЗП исследовали в динамическом режиме, с использованием стеклянной колонки 0.8 × 8 см при скорости элюирования от 10 до 15 мл/ч, а также в статическом режиме. В работе использовали 3–4 мл (0.3–0.4 г) сорбента и 2 мл (1.2 мг/мл) ЛЗП-стандарта в 0.1 М фосфатном буфере (pH 7), содержащем 0.2 М раствор хлористого натрия. После нанесения лектина сорбент промывали вышеуказанным буфером и буфером, содержащим 0.8 М раствор хлористого натрия. Элюировали ЛЗП 0.1 М раствором N-ацетил-D-глюкозамина. Выход ЛЗП оценивали по величине оптической плотности при $\lambda = 280$ нм.

Сорбционная емкость полученных аффинных сорбентов превышает таковую для исходного хитозана в ~6 раз (эта величина несколько ниже для ПЭК, содержащего сополимер малеиновой кислоты с гидрофобным сомономером – стиролом). Эти значения находятся на уровне сорбционной емкости сорбентов, традиционно применяемых для выделения данного агглютинина, однако, основное преимущество предлагаемых сорбентов заключается в чрезвычайной простоте их получения.

Сорбенты на основе ПЭК, как уже упоминалось выше, могут быть использованы как анионообменники, а также, после соответствующей модификации, в качестве биоспецифических сорбентов для аффинной хроматографии различных биологически активных веществ, разделения оптически активных изомеров, в фармакологии и медицине.

Авторы выражают искреннюю благодарность З.С. Клеменковой за помощь в снятии и обсуждении ИК-спектров полиэлектролитных комплексов, Н.Г. Гнатюк за помощь в экспериментальной работе, а также В.Е. Пискареву за любезное предоставление лектина-стандарта.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Dennziere A., Ferrier D., Pamour O., Domard A.* // Biomaterials. 1998. № 19. P. 1275.
2. *Francis Suh J.-K., Matthew H.W.T.* // Ibid. 2000. № 21. P. 2589.
3. *Cabera G., Arguelles-Monal W., Peniche C., Renaudo M.* // Polymer, 2000. V. 41. № 7. P. 2373.
4. *Ahn J.-S., Choi H.-K., Cho C.-S.* // Biomaterials. 2001. № 22. P. 923.
5. *Conix A., Smets G.* // J. Polymer Sci. 1995. V. 15. № 79. P. 221.
6. *Fehervarl F., Azorl M., Foldes-Berezsnich T., Tudos F.* // Polym. Bull. 1987. V. 18. P. 225.
7. *Смирнов А.И.* Чередующаяся сополимеризация простых виниловых эфиров с производными малеиновой кислоты: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 20 с.
8. *Gurov A.N., Nuss P.V., Gurova N.V., Dotdaev S.H.* // Food Hydrocolloids. 1988. V. 2. № 4. P. 297.
9. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2 ч. Ч.1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1989. 320 с.
10. *Rios H., Gargallo R., Radic D.* // Eur. Polym. J. 1985. V. 21. № 12. P. 1045.
11. *Мищенко В.Ф., Зубов В.А., Евдокимов В.А.* // Высокомолекуляр. соединения А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1934.
12. *Dennziere A., Ferrier D., Domard A.* // Carbohydr. Polym. 1996. V. 29. P. 317.
13. *Вайнерман Е.С., Гринберг В.Я., Толстогузов В.Б.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 198.
14. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. школа, 1971. 246 с.
15. *Луцик М.Д., Панасюк Е.Н., Луцик А.Д.* Лектины. Львов: Высш. школа, 1981. 156 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1666–1670*

## МАТЕРИАЛЫ VIII ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА ПО ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕЗУ

*УДК 541.183.24:[516.18 + 546.723-36]*

# АДСОРБЦИЯ ФОСФАТ-ИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ФЕРРОГЕЛЕЙ

**© 2002 г. С. И. Печенюк, Ю. П. Исаева**

*Российская академия наук, Кольский научный центр,*
*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты*

Изучена сорбция фосфат-ионов на свежеосажденных оксигидроксидах железа(III) (феррогелях) в зависимости от pH их осаждения и концентрации сорбата. Найдены: зависимость степени извлечения сорбата из раствора от pH осаждения феррогеля при постоянной исходной концентрации фосфат-ионов и изотермы адсорбции фосфат-ионов при постоянном значении pH осаждения феррогеля. Установлено, что с увеличением pH осаждения феррогеля степень извлечения фосфат-ионов уменьшается; изотермы адсорбции имеют максимум, соответствующий равновесным концентрациям фосфат-ионов в области 0.025–0.033 моль/л. Показано, что величина адсорбции фосфат-ионов уменьшается с увеличением отрицательного поверхностного заряда феррогелей. Вычислено максимальное число поверхностных центров, ответственных за сорбцию фосфат-ионов, равное 2.4 центров/нм$^2$.

Количество работ, посвященных изучению адсорбции анионов на различных адсорбентах, в том числе неорганических, всегда значительно уступало числу работ, посвященных сорбции катионов. Это в равной мере относится к простым и комплексным анионам [1, 2]. Обобщая литературные данные о механизме сорбции анионов на оксигидроксидах, можно сделать вывод, что они адсорбируются как на положительно, так и на отрицательно заряженной поверхности, вытесняя поверхностные гидроксилы и образуя с поверхностными атомами металла оксигидроксидов поверхностные комплексы состава, например, $=FePO_4H_2$, $(=Fe)_2PO_4H$, $=FePO_4H^-$, $(=Fe)_2PO_4^-$, $=FePO_4^{2-}$ [3, 4]. В результате специфической сорбции анионов точка нулевого заряда сдвигается в кислую область, т.е. в результате сорбции отрицательный заряд поверхности увеличивается, но рост pH в системе (увеличение собственного отрицательного заряда поверхности) приводит к снижению сорбции анионов [5–9]. Однако наблюдалось и обратное явление [10]. Имеется много противоречий, особенно в результатах исследования кинетики процесса сорбции [7, 10, 11]. Анализ литературных данных показывает, что механизм сорбции анионов далеко не ясен, в связи с чем актуально систематическое изучение этого явления.

В данной работе изучена сорбция фосфат-ионов на свежеосажденных оксигидроксидах железа(III) (феррогелях) в зависимости от pH их осаждения и концентрации сорбата.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления феррогелей использовали водный раствор $FeCl_3$ ("ч.д.а.") с концентрацией 111.4 г Fe/л (1.995 моль/л). Для получения каждого образца феррогеля брали 5 мл исходного раствора, т.е. 0.01 М оксигидроксида, что в пересчете на $Fe(OH)_3$ составляет 1.06 г. Для приготовления растворов сорбата использовали 0.1 м раствор $Na_2HPO_4$ (35.8 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ("х.ч.") в 1 л дистиллированной воды) с содержанием 3.1 г P/л. Спектрофотометрическое определение фосфора проводили [12] в растворе 1.25 г $NH_4VO_3$ и 10 мл концентрированной $HNO_3$ ("х.ч.") в воде (0.5 л) и растворе 30.26 г $(NH_4)_2MoO_4$ в 0.5 л 2.5 М серной кислоты. Феррогели осаждали 2 М раствором NaOH ("х.ч."). Все растворы без дополнительного ионного фона, т.е. постоянную ионную силу не поддерживали.

Для одного сорбционного эксперимента брали 0.01 М оксигидроксида железа и 250 мл раствора сорбата, который получали разбавлением аликвот исходного раствора $Na_2HPO_4$. Феррогель осаждали при определенном значении pH, прибавляя к аликвоте раствора $FeCl_3$, разбавленной в 4–5 раз, раствор NaOH до тех пор, пор пока достигнутое заданное значение pH осаждения ($pH_{oc}$) не оставалось постоянным в течение ~5 мин. Затем феррогель отделяли от маточного раствора и трижды промывали дистиллированной водой методом декантации с помощью центрифуги с $n = 2000$ об/мин, каждый раз по 5 мин. Интервал $pH_{oc}$ составлял 4–13 ед. pH (4, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13).

Отмытый феррогель репульпировали в воде, разбавляли в мерной колбе до 100 мл и вносили в раствор, содержащий аликвоту исходного раствора $Na_2HPO_4$, разбавленную до 150 мл. Интервал концентраций фосфат-ионов: от $0.94 \times 10^{-3}$ до $5.8 \times 10^{-2}$ моль/л (всего 10 значений). Суммарный объем суспензии составлял 250 мл. Систему вы-

держивали в течение 1 ч (предварительными опытами было установлено, что сорбционное равновесие устанавливается менее чем за 10 мин) при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при комнатной (18–20°C) температуре. Пробы суспензии из системы отбирали трижды, через каждые 20 мин, чтобы избежать ошибки, связанной с неправильным определением времени установления равновесия $\tau_р$. Пробы фильтровали через фильтр "синяя лента" и определяли в фильтрате остаточное содержание P (равновесную концентрацию, мг/л) спектрофотометрическим методом с ванадатом и молибдатом аммония на спектрофотометре СФ-26ЛОМО.

Контролировали также значение pH исходного раствора сорбата и суспензии. Все измерения pH проводили на иономере И.130.2М.1 со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 и вспомогательным электродом ЭВЛ-1М3.1. Оба электрода опускали в реакционную смесь.

Величину адсорбции рассчитывали по формуле

$$A, \text{ммоль/г} = [(c_{исх} - c_р) \times 0.25]/31.$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты, представленные в табл. 1, 2 и на рис. 1–3, отражают две зависимости: 1) зависимость величины сорбции фосфат-ионов от их равновесной[1] концентрации (изотермы сорбции) для феррогеля с данным pH осаждения в отсутствие постороннего электролита и 2) зависимость степени извлечения сорбата из раствора от $pH_{ос}$ феррогеля при постоянной исходной концентрации фосфат-ионов для всех использованных исходных концентраций сорбата в отсутствие постороннего ионного фона.

При всех $pH_{ос}$ мы наблюдали однотипные изотермы высокого сродства, проходящие через максимум в области 0.02–0.03 моль/л фосфат-ионов (табл. 1, рис. 1). По мере возрастания $pH_{ос}$ высота этого максимума снижается от ~2.3 до 1.2 ммоль/г; снижается и последняя точка зависимости для $pH_{ос}$ = 13 – от 1.5 до 0.5 ммоль/г. Не подлежит сомнению, что наблюдаемая сложная картина связана с воздействием двух факторов: состояния иона сорбата в растворе и заряда поверхности феррогеля.

Пользуясь значениями констант диссоциации фосфорной кислоты и выражениями для констант гидролиза дигидро-, гидрофосфат- и фосфат-ионов, мы вычислили величины pH, при которых в растворе доминирует каждая из этих форм. Сопоставление полученных величин и измеренных значений pH в используемых нами растворах сорбатов позволяет заключить, что доминирующей формой во всех исходных растворах

**Таблица 1.** Характерные точки изотерм адсорбции фосфат-ионов на феррогелях при различных значениях pH их осаждения

| pH | $A_{max}$ | $c_{max}$ | $A_{кон}$ | $c_{кон}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4 | 2.3 | 27.5 | 1.5 | 51.8 |
| 5 | 2.2 | 29.5 | 1.5 | 51.9 |
| 7 | 1.7 | 34 | 1.5 | 51.9 |
| 9 | 1.4 | 19.4 | 0.5 | 56.1 |
| 10 | 1.35 | 20 | 0.5 | 56.1 |
| 11 | 1.3 | 20 | 0.5 | 56.1 |
| 12 | 1.2 | 28 | 0.5 | 56.1 |
| 13 | 1.27 | 22 | 0.5 | 56.1 |

Обозначения: $A_{max}$ – сорбция в точке максимума изотермы, $c_{max}$ – соответствующая ей равновесная концентрация, $A_{кон}$ и $c_{кон}$ соответствуют последней точке изотермы; $A_i$, ммоль/г; $c_i$, ммоль/л.

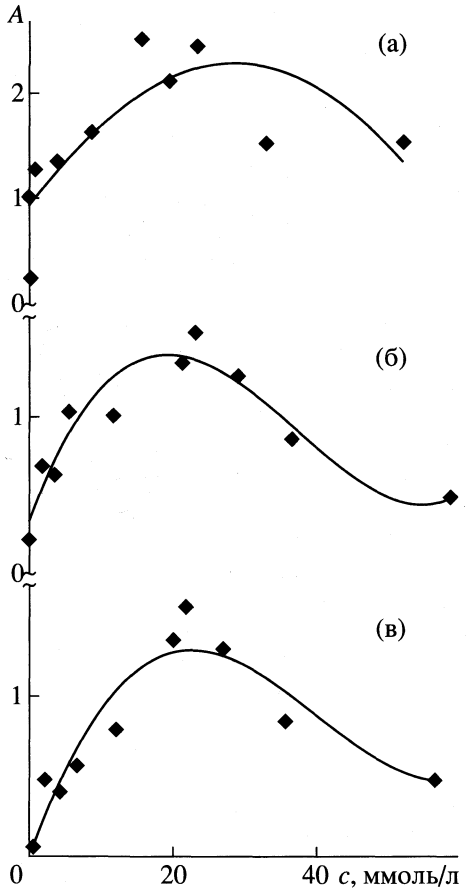



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции (A, ммоль/г геля при 18–20°C гидрофосфат-ионов на феррогелях с различными pH осаждения: а – 4, б – 9, в – 13; с – равновесная концентрация сорбата.

[1] В действительности все исследованные системы являются псевдоравновесными, поскольку аморфные гидрогели оксигидроксида железа(III) являются неравновесными твердыми фазами, которые не приходят к состоянию равновесия на протяжении эксперимента.

**Таблица 2.** Зависимость равновесных концентраций фосфат-ионов (ммоль/л) от их исходных концентраций ($c_{исх}$, ммоль/л) и pH осаждения сорбента в интервале от 4 до 13.

| $c_{исх}$ | 4 | 5 | 7 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.94 | 0 | 0 | 0 | 0.11 | 0.32 | 0.47 | 0.62 | 0.71 |
| 4.13 | 0.03 | 0.08 | 1.24 | 1.42 | 1.73 | 2.04 | 2.14 | 2.20 |
| 6.0 | 0.87 | 1.44 | 2.48 | 3.56 | 3.72 | 3.99 | 4.07 | 4.45 |
| 9.29 | 3.81 | 4.41 | 4.49 | 5.11 | 5.81 | 6.53 | 7.05 | 7.05 |
| 15.1 | 8.52 | 8.52 | 10.22 | 11.07 | 11.92 | 11.92 | 11.92 | 11.92 |
| 25.2 | 15.4 | 15.48 | 20.13 | 20.13 | 20.13 | 20.13 | 20.13 | 20.13 |
| 28.0 | 19.3 | 19.35 | 21.68 | 21.68 | 21.68 | 21.68 | 21.68 | 21.68 |
| 33.0 | 23.2 | 23.23 | 27.87 | 27.87 | 27.87 | 27.87 | 27.87 | 27.87 |
| 39.0 | 32.9 | 32.9 | 34.84 | 34.84 | 34.84 | 34.84 | 34.84 | 34.84 |
| 58.1 | 51.8 | 51.87 | 51.87 | 56.13 | 56.13 | 56.13 | 56.13 | 56.13 |

сорбата является $HPO_4^{2-}$. Однако это вовсе не означает, что именно указанная форма будет образовывать сорбционные комплексы на поверхности различным образом заряженного феррогеля. Для понимания наблюдаемой картины необходимо соотнести величины адсорбции с зарядом поверхности, количеством связей, которые ион сорбата будет образовывать с поверхностными центрами и с посадочной площадкой гидрофосфат-ионов.

В [13] мы показали, что величина удельной поверхности свежеосажденного феррогеля не зависит от $pH_{ос}$ и составляет (при описанной выше методике синтеза) ~585 м$^2$/г. Истинная точка нулевого заряда феррогеля находится при pH 8.1 [1, 14]. Следовательно, все феррогели, полученные при pH < 8, имеют положительный заряд поверхности, полученные при pH > 8 –отрицательный. Используя приведенные в [13] изотермы адсорбции OH-групп, мы рассчитали удельный заряд поверхности для использованных в данной работе феррогелей. Полученные данные приведены в табл. 3.

Анализ зависимостей pH суспензии от $pH_{ос}$ сорбента и исходной концентрации сорбата (рис. 2) позволяет увидеть, что при малых исходных концентрациях сорбата pH суспензии определяется величиной $pH_{ос}$. Видно также (рис. 2), что, как только в растворе появляется остаточная концентрация фосфора, значение pH суспензии начинает определяться совместным действием сорбата и сорбента. При относительно высоких значениях $pH_{ос}$ и исходных концентрациях фосфата оно почти одинаково и составляет 11–12. Рассчитаем состав фосфат-ионов в этой области pH. При избытке OH-групп в растворе имеет место равновесие:

$$HPO_4^{2-} + OH^- \Leftrightarrow PO_4^{3-} + H_2O,$$

$$K_р = K_{III}/K_w = 4.4 \times 10^{-13}/10^{-14} = 44.$$

($K_{III}$ – третья константа диссоциации ортофосфорной кислоты).

Если суммарная концентрация фосфата в равновесном растворе составляет 0.056 моль/л и pH 11.1 (p[OH] = 2.9) (табл. 2 и рис. 2), так что равновесная концентрация OH-групп составляет 0.00126 г-ион/л, то равновесная концентрация $PO_4^{3-}$ равна $x$, а равновесная концентрация $HPO_4^{2-}$ равна $0.056 - x$. Тогда $x/(0.056 - x) \times 1.26 \times 10^{-3} = 44$. Отсюда $x = 2.8 \times 10^{-3}$ моль/л, или 5% от содержания фосфата. В области исходных концентраций $(1–10) \times 10^{-3}$ моль/л значение pH равновесных растворов для $pH_{ос}$ 11–13 составляет 11.4, а равновесная концентрация OH-групп равна 0.0025 г-ион/л. Тогда, например, при исходной концентрации $HPO_4^{2-}$, равной 0.004 моль/л, $x = 0.0004$ моль/л или 10% от исходной концентрации.

Таким образом, по мере увеличения исходной концентрации фосфата и $pH_{ос}$ феррогеля в (псевдо)равновесной суспензии уменьшается содержание $PO_4^{3-}$-групп, которые должны обладать повышенной сорбируемостью, поскольку способны занимать три сорбционных центра. Если феррогель, осажденный при pH 12–13, содержит ~$10^{-3}$ г-ион/г избыточных OH-групп [1], то все они могут быть израсходованы на превращение при сорбции би-

**Таблица 3.** Удельный заряд поверхности феррогелей ($Q$, кЛ/м$^2$) при различных значениях pH осаждения

| pH | $Q$ | pH | $Q$ | pH | $Q$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0.24 | 8 | 0.02 | 11 | –0.20 |
| 6 | 0.16 | 9 | –0.07 | 12 | –0.28 |
| 7 | 0.10 | 10 | –0.12 | 13 | –0.36 |

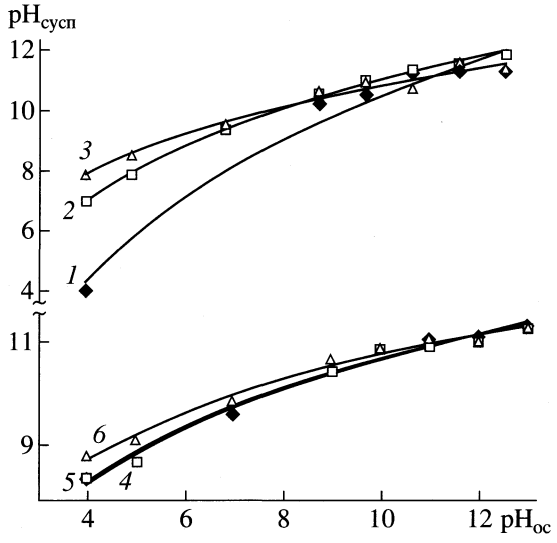



**Рис. 2.** Зависимости равновесного pH суспензии сорбента в растворе сорбата от pH осаждения сорбента при различных исходных концентрациях сорбата: *1* – 0.94, *2* – 4.13, *3* – 9.3, *4* – 15, *5* – 25, 6 – 39 ммоль/л.

дентатных ионов $HPO_4^{2-}$ в тридентатные $PO_4^{3-}$-ионы, что может обеспечить сорбцию $10^{-3}$ г-ионов $PO_4^{3-}$/г. Действительно, такая величина адсорбции близка к максимальной на изотермах для pH$_{ос}$ 11–13.

На рис. 3 приведено несколько типичных зависимостей величины адсорбции фосфат-ионов от pH$_{ос}$ при одинаковых исходных концентрациях сорбата, а в табл. 2 – все имеющиеся данные. Видно, что в области низких исходных концентраций сорбата (0.94 ммоль/л при pH$_{ос}$ 4–7 и 4.13 ммоль/л при pH$_{ос}$ 4–5) наблюдается практически полное извлечение. При дальнейшем увеличении исходной концентрации сорбата величины сорбции проходят через максимум, соответствующий исходным концентрациям 25–33 ммоль/л, как и на изотермах сорбции.

Горизонтальный конечный участок зависимости $A$ от pH$_{ос}$ для различных исходных концентраций, возможно, связан с появлением в растворе при подщелачивании феррогелем определенных количеств тридентатных ионов $PO_4^{3-}$, которые сорбируются предпочтительно, как и отмечено выше.

Можно предположить, что описанная выше форма изотерм сорбции гидрофосфат-ионов феррогелями и форма зависимости величины сорбции от pH осаждения геля связаны также с тем, что при увеличении исходной и соответственно равновесной концентраций сорбата возрастает ионная сила раствора (от 0.0003 до 0.16).

Интересно сопоставить полученную максимальную емкость (2.3 ммоль/г) с величиной посадочной площадки фосфат-ионов. Радиусы тетраэдрических анионов (перхлорат, сульфат, перманганат) составляют 2.3–2.4 Å [15]. Примем для фосфата радиус 2.25 Å. Тогда проекция негидратированного иона на плоскость займет площадь $s_{пос} = 3.14 \times 2.25^2 \times 10^{-20}$ м$^2$ $= 15.9 \times 10^{-20}$ м$^2$. Если для феррогеля $s_{уд} = 585$ м$^2$/г [6], то максимальная адсорбция негидратированных фосфат-ионов в мономолекулярном слое составит $A_{мон} =$ $= 585/15.9 \times 10^{-20} \times \times 6.023 \times 10^{23} = 6.1$ ммоль/г. Если использовать радиус гидратированного иона 2.85 Å, то соответствующая величина составит 3.8 ммоль/г. Можно предположить, что фосфат-ионы покрывают поверхность не обязательно мономолекулярным слоем или способны образо-

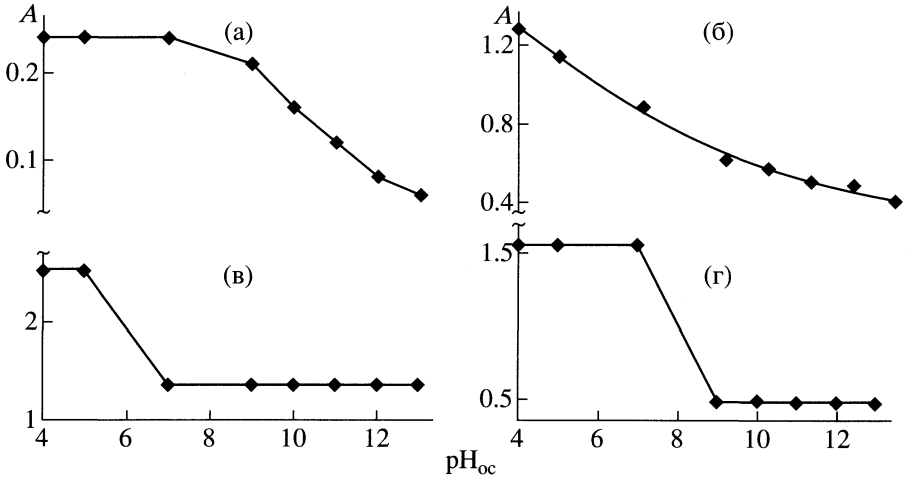



**Рис. 3.** Зависимости величины адсорбции ($A$, ммоль/г геля) гидрофосфат-ионов на феррогелях от pH осаждения геля при постоянных исходных концентрациях сорбата: а – 0.94, б – 6.0, в – 25.2, г – 58.0 ммоль/л.

вывать связи не с гидроксильными группами, а с ионами железа. В [7] приведено максимальное число центров, ответственных за сорбцию фосфата (2.45 нм$^{-2}$); по нашим данным – $2.3 \times 10^{-3} \times \times 6.023 \times 10^{23} / 585 \times 10^{18} = 2.37$ нм$^{-2}$. Совпадение очень хорошее.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32234).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Печенюк С.И.* Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на оксигидратах: Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1990.
2. *Печенюк С.И.* Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л.: Наука, 1991. 246 с.
3. *Hingston F.J., Atkinson R.J., Posner A.M., Quirk J.P.* // Nature. 1967. V. 215. № 5109. P. 1459.
4. *Grauer R., Stumm W.* // Colloid Polymer Sci. 1982. V. 260. № 10. P. 959.
5. *Tsung -Hui Hsia, Shang-Lien Lo, Cheng-Fang Lin, Dar-Yuan Lee.* // Colloids and Surfaces A. 1994. V. 85. P. 1.
6. *Driehaus W., Jekel M., Hildebrandt U.* // J. Water SRT-Aqua. 1998. V. 47. № 1. P. 30.
7. *Geelhoed J.S., Hiemstra T., van Riemsdijk W.H.* // Environ Sc. Technol. 1998. V. 32. P. 2119.
8. *Mesuere K., Fish W.* // Ibid. 1992. V. 26. № 12. P. 2357.
9. *Mesuere K., Fish W.* // Ibid. 1992. V. 26. № 12. P. 2365.
10. *Yates D.E., Healy T.W.* // J. Colloid Interface Sci. 1975. V. 52. № 2. P. 222.
11. *Crosby S.A., Millward G.E., Butler E.J. et al.* // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 1984. V. 19. P. 257.
12. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.; Л.: Химия, 1965. 976 с.
13. *Печенюк С.И., Матвеенко С.И., Семушин В.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 9. С. 1505.
14. *Печенюк С.И.* // Там же. 1999. № 2. С. 229.
15. *Templeton D.H., Dauben C.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 5237.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1671–1673*

## МАТЕРИАЛЫ VIII ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА ПО ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕЗУ

*УДК 543:544.08.*

# КИНЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ ПОЛИМЕРНЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЭЖХ

**© 2002 г. Б. Д. Кабулов, С. В. Залялиева, О. Н. Рузимуродов, Г. З. Бекмирзаева, Д. Т. Сатыбалдыева, М. Ю. Юнусов, С. Ш. Рашидова**

*Академия наук Республики Узбекистан,*
*Институт химии и физики полимеров, Ташкент*

Изучена кинетика полимеризации акрилонитрила на поверхности пористого микросферического силикагеля (ПМСС). Методами ИК-спектроскопии, сорбции и рентгенографии исследованы структурные особенности образцов сорбентов на основе ПМСС до и после модификации их полиакрилонитрилом. Проведено тестирование полученных сорбентов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В настоящее время поиск путей получения и исследования свойств композиционных сорбентов для хроматографии, широко использующихся в научных исследованиях и для решения многих практических задач, является актуальной и важной проблемой. Полимеризация на поверхности дисперсных наполнителей способствует повышению их однородности путем заполнения открытых пор и трещин полимеризующимся мономером, а также повышению их гидрофобности [1]. Процессы полимеризации весьма перспективны для модификации поверхностных свойств твердых наполнителей, пигментов, хроматографических сорбентов и др., а также для получения новых минерально-органических материалов [2].

Цель данной работы – изучение кинетики полимеризации акрилонитрила на поверхности пористого микросферического силикагеля (ПМСС) и исследование структурных изменений сорбентов в ходе модификации их полиакрилонитрилом (ПАН) физическими методами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Суспензионную полимеризацию осуществляли в течение 3 ч в токе азота в присутствии редокс-инициаторов: персульфата калия и метабисульфита натрия [3]. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Дрон-3М с монохроматизированным Cu$K_\alpha$-излучением при напряжении 15–30 кВ и силе тока 15–20 мА, которые подбирали в зависимости от образцов. Образцы готовили путем прессования измельченных препаратов в виде таблеток. Съемку проводили при значениях $2\theta$ = 10–25. ИК-спектры полученных образцов сорбентов снимали на спектрометре Specord-75-IR в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$. Таблетки готовили прессованием измельченных образцов с KBr.

Для изучения сорбционных свойств модифицированных ПАН образцов ПМСС и исходных компонентов были проведены сорбционные исследования на высоковакуумной сорбционной установке с ртутным затвором и кварцевыми весами Мак-Бена. Измерения проводили при помощи катетометра КМ-8 при остаточном давлении $10^{-3}$ Па и 25°С. В качестве сорбатов использовали воду и бензол.

Полученные образцы ПАН–ПМСС исследовали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на микроколоночном жидкостном хроматографе "Милихром 1А" (Россия) с УФ-детектором с изменяемой длиной волны [4]. Колонки заполняли в специально сконструированном устройстве для набивки колонок для ВЭЖХ при высоких давлениях. Для подачи растворителя в процессе набивки колонок применяли поршневой жидкостной насос от жидкостного хроматографа "Varian", позволяющий получать давление до 500 атм. Сорбенты перед набивкой колонки подвергали ультразвуковой обработке и седиментационной очистке от субмикронных частиц. Набивку колонок размером 60х2 мм сорбентом ПАН–ПМСС проводили при оптимальных условиях ($p$ = 150 атм, $V$ = 180 мл/ч, $t$ = 15–25 мин).

Селективность колонки $\alpha$ определяли отношением приведенных времен удерживания двух пиков [5]:

$$\alpha = (t_{R2} - t_0)/(t_{R1} - t_0),$$

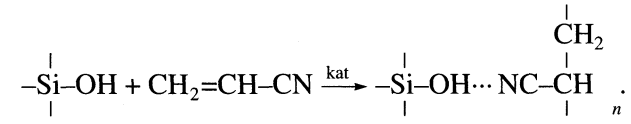
где $t_R$ – время удерживания исследуемого вещества; $t_0$ – время удерживания стандартного вещества.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью оптимизации путей получения полимерно-кремнеземных микросферических селективных сорбентов нами изучалась кинетика полимеризации акрилонитрила (АН) на поверхности ПМСС. При рассмотрении общей картины гетерогенной полимеризации необходимо иметь в виду, что существуют три отдельные области образования полимера [6]. Поскольку АН частично растворим в воде, возможно существование двухфазной жидкой системы: одна фаза будет обогащена, а другая – обеднена мономером. Три области полимеризации при ~60°С можно охарактеризовать следующим образом: полимеризация в растворе в водной фазе, полимеризация на поверхности и вклад реакций полимеризации внутри фазы полимера. При значительно более высоких температурах этот тип полимеризации, вероятно, нельзя будет отличить от полимеризации на поверхности.

Результаты исследований показали, что количество полимера на поверхности силикагеля возрастает с течением времени, причем скорость реакции непостоянна. Часть полимерных молекул сорбирована поверхностью, другая – связана с ней ковалентными связями. По-видимому, образование ковалентных связей между макромолекулами и поверхностью сорбента может происходить за счет реакции передачи цепи на гидроксильные группы с образованием на поверхности силикагеля активных радикалов, способных взаимодействовать с винильной группой мономера и таким образом инициировать реакцию роста цепи. Обработка сорбента диметилформамидом (ДМФА) для экстрагирования макромолекул ПАН, не связанных с поверхностью сорбента, показала, что в указанных условиях ~15% ПАН связаны с поверхностью сорбента, а большая часть ПАН просто сорбирована силикагелем.

Проведены исследования структурных особенностей образцов сорбентов на основе ПМСС до и после модификации их полиакрилонитрилом (ПАН) при разных соотношениях и разных способах получения [7]. Рентгенографическими исследованиями показано, что при введении модифицирующего полимера даже при соотношении ПАН : ПМСС = 1 : 1, модифицирующий полимер проявляется на дифрактограмме небольшим пиком в области $2\theta = 170°$ вместо довольно интенсивного максимума (рис. 1), характерного для ПАН. Это указывает на наличие сильных водородных связей между ПМСС и ПАН благодаря ориентации дипольных звеньев полиакрилонитрила отрицательным полюсом к силанольным группам поверхности:



Свидетельством аморфной структуры является также размытость контуров поглощения ИК-спектров образцов исходного ПМСС и полученных модификацией ПАН. Полную информацию о межмолекулярных взаимодействиях молекул ПАН с поверхностью ПМСС методом ИК-спектроскопии получить невозможно, так как спектры этих веществ в отдельных областях перекрываются. В ИК-спектре силикагеля наблюдаются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний гидроксильных групп молекул воды и силикагеля, а также полосы поглощения, относящиеся к водородным связям между ними. Как известно из [8], в области частот ниже 1200 $см^{-1}$ группируются полосы, относящиеся к основным и деформационным колебаниям скелета силикагеля, а также колебаниям адсорбированных молекул воды. Интенсивное поглощение в области 950–1200 $см^{-1}$ относится к колебаниям ковалентных связей Si–O. В области 800–2000 $см^{-1}$ располагаются менее интенсивные полосы обертонов и составных частей колебаний скелета силикагеля, налагающихся на полосу деформационных колебаний адсорбированных молекул воды. В области 2000–3000 $см^{-1}$ имеется окно прозрачности, куда не попадают полосы ни силикагеля, ни воды, поэтому его удобно использовать для наблюдения адсорбции органических веществ. В это окно и попадает полоса валентного колебания группы C≡N ($\nu_{CN}$) при 2245 $см^{-1}$ (рис. 2).

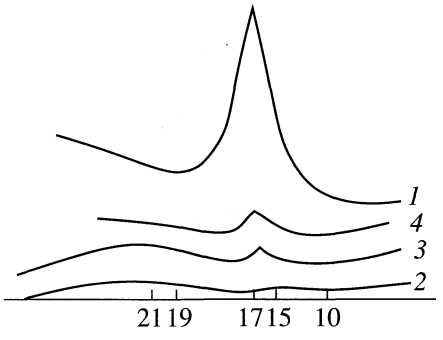



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов; *1* – исходный ПАН, *2* – исходный ПМСС, *3* – АН–ПМСС (1 : 1), *4* – механическая смесь ПАН : ПМСС (1 : 1).

Непрерывное поглощение в области 3000–3700 $см^{-1}$ соответствует основным валентным колебаниям гидроксилов силанольных групп силикагеля и адсорбированной воды. В пользу взаимодействия между силанольными группами поверхности силикагеля и акрилонитрилом, возможно, по реакции:

$$\equiv Si{-}OH + CH_2{=}CH{-}CN \longrightarrow \equiv Si{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CN$$

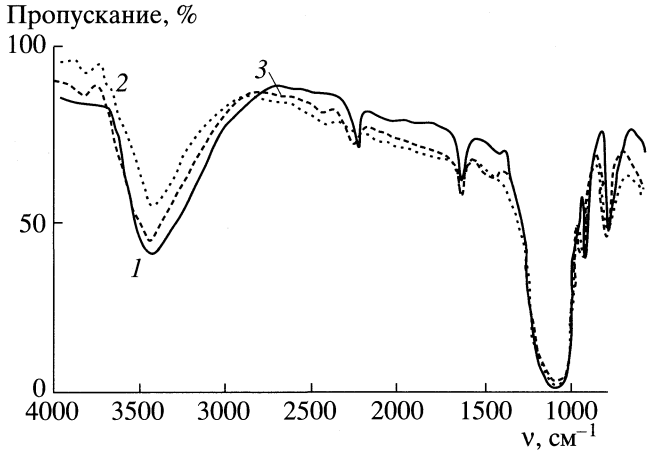



**Рис. 2.** ИК-спектры полиакрилонитрил-кремнеземного сорбента (*1*), исходного ПМСС (*2*) и механической смеси ПАН + ПМСС (1 : 1) (3).

свидетельствует исчезновение слабоинтенсивного поглощения в области 3750 см$^{-1}$ свободных, не участвующих в водородной связи силанольных групп продукта синтеза [9].

Для изучения сорбционных свойств модифицированных образцов ПМСС и исходных компонентов были проведены исследования на высоковакуумной сорбционной установке с ртутным затвором и кварцевыми весами Мак-Бена [10]. Выявлено, что значения сорбции и рассчитанные сорбционные характеристики зависят от состава капсулированного сорбента и используемого сорбата (табл. 1). Во всем диапазоне относительных давлений сорбционная способность ПАН-модифицированных сорбентов к парам воды и бензола ниже, чем у исходного ПМСС, и уменьшается с увеличением содержания модификатора (ПАН).

**Таблица 1.** Сорбция (мас. %) паров воды (В) и бензола (Б) образцами при 25°С (*h* – относительная влажность)

| *h*, % | ПМСС | | ПАН | | АН : ПМСС (1 : 1) | | ПМСС + + 2% ПАН | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | В | Б | В | Б | В | Б | В | Б |
| 10 | 0.30 | 0.50 | 0.20 | 0.20 | 0.15 | 0.40 | 0.20 | 0.40 |
| 30 | 0.50 | 0.90 | 0.40 | 0.25 | 0.25 | 0.60 | 0.50 | 0.75 |
| 50 | 0.60 | 1.80 | 0.50 | 0.30 | 0.35 | 0.75 | 0.70 | 1.00 |
| 65 | 1.00 | 3.40 | 0.60 | 0.40 | 0.55 | 1.45 | 0.80 | 1.50 |
| 80 | 2.40 | 6.40 | 0.80 | 0.60 | 1.10 | 2.90 | 1.20 | 3.10 |
| 90 | 4.30 | 11.60 | 1.00 | 0.90 | 2.10 | 4.20 | 1.90 | 4.60 |
| 100 | 17.1 | 13.70 | 1.80 | 1.40 | 6.90 | 6.20 | 4.50 | 6.50 |

**Таблица 2.** Данные по ВЭЖХ изомеров нитроанилина на ПАН–ПМСС-сорбенте (5–7 мкм), элюент – гексан : хлороформ : изопропанол (70 : 22 : 8), расход 50 мл/мин

| Изомер | $t_R$, с | α |
|---|---|---|
| *о* | 210 | 1.0 |
| *м* | 420 | 2.0 |
| *п* | 600 | 2.85 |

Хроматографические свойства тонких слоев полимера, нанесенных на поверхность кремнеземов, определяются свойствами поверхности кремнезема и свойствами макромолекул полимера. Способность к специфическим межмолекулярным взаимодействиям полиакрилонитрилу придает электронная плотность, сосредоточенная на атоме азота нитрильной группы. Синтезированные сорбенты оценивали методом ВЭЖХ искусственной смеси изомеров нитроанилина. При 290 нм определяли времена удерживания $t_R$, селективность α относительно *о*-нитроанилина и относительное изменение энергии Гиббса Δ(Δ*G*) адсорбции из отношения характеристик удерживания изучаемого вещества к полученным при одинаковых условиях для *о*-нитроанилина (табл. 2 ).

Таким образом, методом полимеризации акрилонитрила на поверхности сорбента получен полиакрилонитрильный пористый микросферический силикагель, исследованы его физико-химические и структурные свойства и проведено тестирование хроматографических свойств на примере ВЭЖХ изомеров нитроанилина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов А.Е., Сабуров В.В., Зубов В.П.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 3. С. 308.
2. *Varogui R., Perrerkorn E., Tran Q.* // Biolog. Chem. Hoppe-Seyler. 1987. V. 368. P. 782.
3. *Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М.* // Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. С. 276.
4. *Залялиева С.В., Кабулов Б.Д., Рузимурадов О.Н., Рашидова С.Ш.* // ДАН АН РУ. 1999. № 11. С. 49.
5. *Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. С. 150.
6. *Хэм Д.* Сополимеризация. М.: Химия, 1971. С. 368.
7. *Кабулов Б.Д., Рузимурадов О.Н., Залялиева С.В. и др.* // ДАН АН РУ. 2001. № 3. С. 37.
8. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. С. 56.
9. *Кабулов Б.Д., Рузимурадов О.Н., Залялиева С.В. и др.* // Тез. докл. 8 Всерос. симп. по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу. М., 2001. С. 100.
10. *Кабулов Б.Д., Рузимурадов О.Н., Бекмирзаева Г. и др.* // Тез. докл. Межд. конф. "Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции". М., 2001. С. 190.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1674–1681*

## МАТЕРИАЛЫ VIII ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА ПО ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕЗУ

*УДК 543.544: 541.183*

# СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

**© 2002 г. Л. Д. Белякова*, А. М. Волощук*, Л. М. Воробьева*, Э. Курбанбеков*, О. Г. Ларионов*, М. П. Цюрупа**, Л. А. Павлова**, В. А. Даванков****

*Российская академия наук*

** Институт физической химии, Москва*

*** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

Газохроматографическим методом изучены сорбционные свойства неполярных полимерных сорбентов с разным типом пористости. Найдены зависимости величин удерживания от природы адсорбируемых органических веществ. Определены термодинамические характеристики сорбции. Показано, что сорбционная емкость сверхсшитых полистиролов во многом определяется вкладом энтропийного фактора. Рассчитаны вклады специфического взаимодействия в общую энергию сорбции полярных веществ. Установлено, что исследованные полимеры по специфичности можно отнести к слабоспецифическим сорбентам.

Пористые органические полимеры обладают свойствами, весьма важными для их практического применения. Особую группу пористых полимеров составляют сорбенты для разделительных и накопительных хроматографических колонок, поглотители паров при очистке газовых выбросов от вредных загрязнений, поглотители органических примесей в системах тонкой очистки воды, сорбенты в биотехнологии и медицине. Применение пористых полимерных материалов открывает большие перспективы, так как имеется возможность регулировать не только пористую структуру сорбентов, но и химию их поверхности. Адсорбционные свойства типичных макропористых стирол-дивинилбензольных полимерных сорбентов типа Амберлит ХАД-2 изучены достаточно подробно. К настоящему времени создан новый класс полимерных сорбентов, получивших название сверхсшитые полистиролы. Многие свойства отличают эти полимеры от известных ранее полимерных сорбентов. Среди них наиболее яркими являются чрезвычайно низкая плотность упаковки полистирольных цепей в жесткой равномерно сшитой однофазной сетке, т.е. пористость нового типа, и способность набухать в любых жидких и газообразных средах независимо от сродства среды к полистиролу. Эти свойства обусловливают высокую сорбционную активность сверхсшитых полистиролов по отношению к органическим веществам, растворенным в воде или находящимся в воздухе [1, 2].

Сверхсшитые полистирольные сорбенты получают, вводя большое количество жестких мостиков между полистирольными цепями, растворенными в органическом растворителе. Одним из представителей сверхсшитых полистиролов является Purosep-200, выпускаемый фирмой Purolite International Ltd. (Великобритания) в промышленном масштабе. Однако сверхсшитые полимеры можно получать и другим путем, например, полимеризацией дивинилбензола в присутствии растворителя с хорошим термодинамическим сродством [3]. Для создания новых полимерных сорбентов заданного типа требуется всестороннее сравнительное изучение их пористой структуры и сорбционных свойств. Представляется перспективным исследовать сорбционные свойства этих материалов методом газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ). Он позволяет обнаружить тонкие эффекты взаимодействия адсорбат-адсорбент и быстро оценить степень сродства того или иного сорбата к полимеру [4–7].

В настоящей работе проводится сравнение свойств Purosep-200 с преобладающей микропористостью, типичного макропористого сорбента МПС-1 и сверхсшитого сорбента МПС-2 со свойствами, промежуточными между МПС-1 и Purosep-200. Два новых сорбента МПС-1 и МПС-2 предназначены для извлечения токсичных молекул из крови больных с почечной недостаточностью. В связи с этим, оценка механизма удерживания различных типов органических веществ может дать информацию, полезную для понимания их свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Макропористый сорбент МПС-1 получен радикальной полимеризацией 80%-го дивинилбензола в присутствии изооктана, а МПС-2 – полимеризацией 63%-го дивинилбензола в смеси изоок-

тана с толуолом; Purosep-200 – предоставлен фирмой-изготовителем.

Параметры пористой структуры сорбентов определяли из изотерм адсорбции паров азота при 77 K на весовой вакуумно-адсорбционной установке "Гравимат" фирмы "Нетч" (Германия) с чувствительностью микровесов (Сарториус 4303) 1 мкг при навеске до 1 г. Внутреннюю удельную поверхность $s$ рассчитывали по теории Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), суммарный объем пор $W_s$ определяли из изотерм сорбции азота при относительном давлении, близком к единице. Объем микропор $W_0$ и характеристическую энергию адсорбции $E_0$ определяли, используя теорию объемного заполнения микропор (уравнение Дубинина–Радушкевича) [8]. Удельную поверхность мезопор $s_{ме}$ рассчитывали сравнительным методом [9], в котором в качестве изотермы сравнения использовали усредненную изотерму низкотемпературной сорбции азота на непористых сажах [10].

Адсорбционные свойства сорбентов изучали методом газовой хроматографии [4–7, 11]. Использовали колонки длиной ~30 см и внутренним диаметром 2 мм и хроматограф "Автохром" с пламенно-ионизационным детектором. Навески сорбентов в колонках составляли ~0.2 г, диаметр зерна – 0.16–0.20 мм. Газом-носителем служил азот. Пробы адсорбатов вводили в виде пара микрошприцем. В качестве адсорбатов использовали органические вещества, способные к проявлению различных типов межмолекулярных взаимодействий. Хроматографические пики органических соединений на всех исследованных образцах были симметричны, причем найденные времена удерживания не зависели от величины пробы адсорбата. Это указывает на то, что при высоких температурах и малых степенях заполнения поверхности исследованные полимеры имеют хорошую кинетику массообмена и ведут себя как адсорбенты с однородной поверхностью. Для малых доз адсорбатов, когда имеет место только взаимодействие адсорбат–адсорбент, определяли удельные удерживаемые объемы $V_{g,1}$, пропорциональные константам адсорбционного взаимодействия Генри [12]. Величины $V_{g,1}$ измеряли при скоростях газа-носителя от 20 до 60 см$^3$/мин. В этом интервале $V_{g,1}$ практически не зависели от скорости газа-носителя, так что при высоких температурах за время движения хроматографической зоны межфазное равновесие практически достигалось даже в микропорах сорбентов.

Удельные удерживаемые объемы $V_{g,1}$ органических веществ разных классов на МПС-1 и МПС-2 измеряли при 140, 150, 160 и 170°C. Поскольку Purosep-200 удерживает органические вещества намного дольше, измерения $V_{g,1}$ для него проводили при более высоких температурах: 175, 190, 200, 210, 225 и 240°C. На рис. 1 в качестве

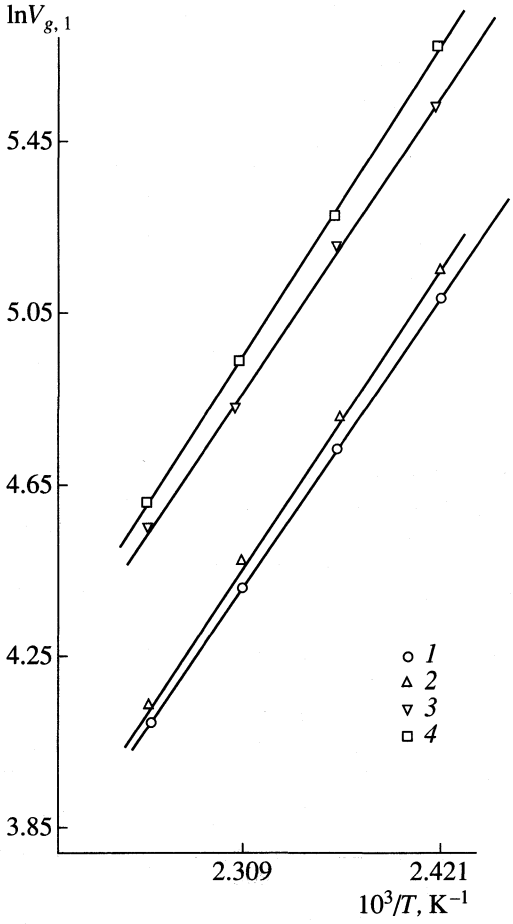



**Рис. 1.** Зависимости удельных удерживаемых объемов $\ln V_{g,1}$ от $1/T$ для МПС-1; адсорбаты: $CH_3COC_2H_5$ (*1*), $CH_3COOC_2H_5$ (*2*), $C_6H_6$ (*3*), $C_4H_9OH$ (*4*).

примера приведены зависимости $\ln V_{g,1}$ от $1/T$ для некоторых соединений. Из таких зависимостей для всех исследованных систем были рассчитаны дифференциальные мольные изменения внутренней энергии адсорбции $-\overline{\Delta U}_1$, равные дифференциальной теплоте адсорбции $\overline{q}_1$ (при постоянном объеме), а также величины стандартной энтропии адсорбции $-\overline{\Delta S}_1^0$ [12]. Вычисления проводили с использованием компьютерной программы, составленной С.Ю. Кудряшовым и С.В. Лапшиным (кафедра общей химии и хроматографии Самарского Государственного Университета), за которую авторы выражают им свою признательность.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Характеристика пористой структуры сорбентов.*

Сорбенты МПС-1 и Purosep-200 являются представителями двух разных классов пористых полимеров. МПС-1 получен радикальной полиме-

**Таблица 1.** Параметры пористой структуры исследованных сорбентов

| Образец | $s$, м$^2$/г | $s_{ме}$, м$^2$/г | $W_s$, см$^3$/г | $W_0$, см$^3$/г | $E_0$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| МПС-1 | 650 | – | 0.8* | 0.2 | 13.5 |
| МПС-2 | 710 | – | 1.1* | 0.2 | 12.6 |
| | | | 1.6 | | |
| Purosep-200 | 1050 | 250 | 0.66* | 0.4 | 18.6 |
| | | | 1.1 | | |

* Измерено при $p/p_s \approx 0.9$, в других случаях – при $p/p_s$, близком к единице.

ризацией дивинилбензола в присутствии осадителя образующегося полимера. Поэтому в процессе полимеризации система мономер–полимер–разбавитель распадается на фазы. После полного исчерпания мономера в системе присутствуют две фазы. Одна образована плотно упакованным, сильно сшитым и ненабухающим полимером, а другая является чистым растворителем. После удаления растворителя в грануле такого сорбента не происходит каких-либо заметных изменений в структуре, его адсорбционная активность определяется только величиной удельной поверхности.

Сверхсшитый сорбент Puresep-200 имеет пористость принципиально иного типа. Поры в таком сорбенте представляют собой лишь промежутки между рыхло упакованными полимерными цепями. В зерне этого сорбента нет границы раздела фаз, нет поверхности как таковой. Рассчитанная по методу БЭТ поверхность является кажущейся величиной, она характеризует лишь адсорбционную емкость сверхсшитого сорбента по парам азота. Размер пор в таком сорбенте должен быть малым. Конечно, в зерне микропористого сверхсшитого сорбента можно создать дополнительно крупные транспортные поры, в Purosep-200 они имеют диаметр порядка 100 нм по данным фирмы-изготовителя.

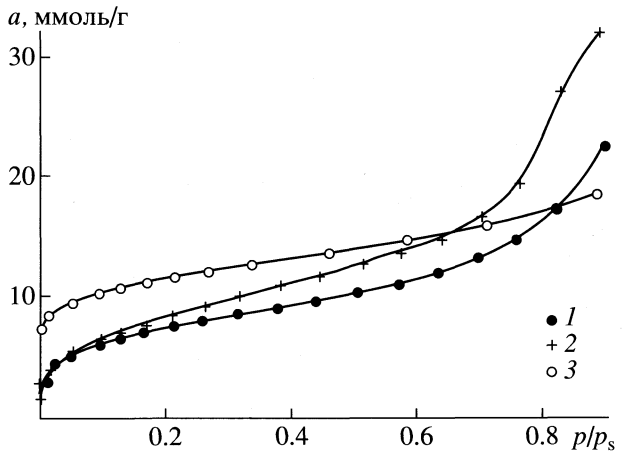



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции азота при 77 K на образцах МПС-1 (*1*), МПС-2 (*2*) и Purosep-200 (*3*).

Сорбент МПС-2 получен полимеризацией дивинилбензола в смеси изооктана и толуола. И в этом случае происходит распад на фазы и формирование пористой структуры. Однако наличие сольватирующего растворителя (толуола) придает жесткой сетке черты сверхсшитого полимера; МПС-2 набухает в толуоле и этаноле, увеличиваясь в объеме в 1.3 раза, но в отличие от типичных сверхсшитых структур данный полимер практически не набухает в воде.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции азота на трех исследованных полимерах. Выпуклый начальный участок на изотермах указывает на то, что все сорбенты имеют заметное количество микропор, а общий вид изотерм для МПС-1 и МПС-2 свидетельствует о том, что в структуре этих сорбентов есть и более крупные поры. Изотерма сорбции азота для Purosep-200 выглядит несколько иначе, сорбция при низких относительных давлениях существенно выше, а вид изотермы в целом характерен для микропористых сорбентов. Действительно, доля микропор в Purosep-200 достаточно велика – из 1.1 см$^3$/г общего объема пор 0.4 см$^3$/г приходится на долю микропор (табл. 1). Остальной объем образован крупными транспортными порами. В противоположность этому, объем микропор сорбента МПС-2 составляет только 0.2 см$^3$/г, тогда как суммарный объем пор достигает 1.6 см$^3$/г. Характеристическая энергия адсорбции $E_0$ азота для Purosep-200 достигает 18.6 кДж/моль, что также характерно для микропористых сорбентов. Для сорбентов МПС-1 и МПС-2 эта величина существенно ниже (~13-кДж/моль) и характеризует данные сорбенты как мезопористые (табл. 1).

Интересно, что внутренняя удельная поверхность и объем микропор сорбентов МПС-1 и МПС-2 оказались одинаковыми, несмотря на различные условия их получения. Поскольку изотермы сорбции азота при высоких относительных давлениях отличаются, логично предположить, что основное различие в структуре этих сорбентов заключается в размере и характере распределения крупных пор. Для Purosep-200 рассчитан также размер микропор, исходя из характеристической энергии адсорбции [13] для модели щелевидных пор. Он составляет 1.5 нм, что согласуется как с данными фирмы-изготовителя, так и с результатами, полученными в [14].

*Сорбционные свойства сорбентов.*

В табл. 2 и 3 приведены молекулярные массы, температуры кипения, поляризуемость и дипольный

**Таблица 2.** Молекулярные массы ($M$), температуры кипения, поляризуемости, дипольные моменты адсорбатов, удельные удерживаемые объемы ($V_{g,1}$) при 150°C веществ (мл/г), относительные (к $н$-$C_5H_{12}$) удерживаемые объемы, а также величины $-\Delta\bar{U}_1$ (кДж/моль) и $-\Delta\bar{S}_1^\circ$ (Дж/моль K) на образце МПС-1

| Адсорбат | $M$ | $t_{кип}$, °C | $a$, Å$^3$ | μ, D | $V_{g,1}$ | $V_{g,1}/V_{g,1,C5}$ | $-\Delta\bar{U}_1$ | $-\Delta\bar{S}_1^\circ$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $н$-$C_5H_{12}$ | 72.1 | 36.1 | 9.95 | 0 | 59.35 | 1.00 | 48 ± 2 | 91 ± 7 |
| $н$-$C_6H_{14}$ | 86.2 | 68.7 | 11.8 | 0 | 144.2 | 2.43 | 55 ± 2 | 100 ± 4 |
| $н$-$C_7H_{16}$ | 100 | 98.4 | 13.6 | 0 | 350.5 | 5.91 | 63 ± 3 | 104 ± 6 |
| $н$-$C_8H_{18}$ | 114 | 126 | 15.4 | 0 | 870.5 | 14.7 | 70 ± 2 | 113 ± 5 |
| $н$-$C_9H_{20}$ | 128 | 151 | 17.2 | 0 | 2221 | 37.4 | 76 ± 1 | 120 ± 5 |
| $C_6H_6$ | 78.1 | 80.1 | 10.6 | 0 | 178.1 | 3.00 | 49 ± 2 | 81 ± 5 |
| $C_6H_5CH_3$ | 92.1 | 111 | 12.2 | 0.37 | 486.1 | 8.19 | 59 ± 4 | 98 ± 7 |
| $п$-$C_6H_4(CH_3)_2$ | 106 | 139 | 14.2 | 0.00 | 1204 | 20.3 | 69 ± 2 | 114 ± 5 |
| $м$-$C_6H_4(CH_3)_2$ | 106 | 139 | 14.2 | 0.34 | 1119 | 18.9 | 68 ± 2 | 111 ± 3 |
| $о$-$C_6H_4(CH_3)_2$ | 106 | 144 | 14.2 | 0.62 | 1345 | 22.7 | 68 ± 4 | 109 ± 7 |
| $(C_2H_5)_2O$ | 74.1 | 34.6 | 9.02 | 1.17 | 56.52 | 0.95 | 46 ± 3 | 83 ± 7 |
| $(C_3H_7)_2O$ | 102 | 89.5 | 10.8 | 1.17 | 327.9 | 5.52 | 61 ± 2 | 105 ± 5 |
| $(C_4H_9)_2O$ | 130 | 142 | 12.6 | 1.17 | 1995 | 33.6 | 71 ± 3 | 113 ± 6 |
| $(CH_3)_2CO$ | 58.1 | 56.5 | 6.30 | 2.85 | 48.05 | 0.81 | 49 ± 4 | 92 ± 7 |
| $CH_3COC_2H_5$ | 72.0 | 79.6 | 8.10 | 2.85 | 113.1 | 1.91 | 50 ± 1 | 86 ± 2 |
| $CH_3COOC_2H_5$ | 88.0 | 77.1 | 9.10 | 1.81 | 124.4 | 2.09 | 51 ± 1 | 89 ± 2 |
| $CH_3COOC_3H_7$ | 102 | 102 | 10.9 | 1.78 | 322.2 | 5.43 | 58 ± 2 | 97 ± 4 |
| $CH_3COOC_4H_9$ | 116 | 118 | 12.7 | 1.71 | 780.1 | 13.1 | 63 ± 3 | 102 ± 7 |
| $C_2H_5OH$ | 46.1 | 78.4 | 5.10 | 1.68 | 28.28 | 0.48 | 43 ± 4 | 82 ± 7 |
| $C_3H_7OH$ | 60.1 | 97.8 | 6.90 | 1.64 | 73.44 | 1.24 | 48 ± 1 | 86 ± 2 |
| $C_4H_9OH$ | 74.1 | 118 | 8.70 | 1.63 | 192.2 | 3.24 | 53 ± 2 | 90 ± 5 |
| $C_5H_{11}OH$ | 88.1 | 138 | 10.6 | 1.65 | 514.4 | 8.67 | 58 ± 2 | 89 ± 5 |
| $CH_2Cl_2$ | 84.9 | 39.8 | 6.40 | 1.62 | 45.20 | 0.76 | 44 ± 5 | 80 ± 8 |
| $CHCl_3$ | 119 | 61.7 | 8.20 | 1.06 | 101.8 | 1.71 | 45 ± 3 | 76 ± 7 |
| $CCl_4$ | 154 | 76.5 | 10.5 | 0.00 | 163.9 | 2.76 | 54 ± 5 | 93 ± 8 |
| $C_6H_5Cl$ | 113 | 132 | 12.3 | 1.69 | 768.8 | 12.9 | 59 ± 2 | 93 ± 4 |
| $CH_3CN$ | 41.1 | 80.0 | 4.20 | 3.94 | 33.90 | 0.57 | 38 ± 1 | 68 ± 2 |

ные моменты молекул сорбатов [12], удельные удерживаемые объемы $V_{g,1}$ при 150°C и относительные (нормированные по $н$-пентану) удерживаемые объемы этих молекул, а также $-\overline{\Delta U}_1$ и $-\overline{\Delta S}_1^\circ$ для образцов МПС-1 и МПС-2. В табл. 4 приведены такие же данные для Purosep-200 (но $V_{g,1}$ – для 200°C). Удерживание в гомологических рядах сорбатов растет с ростом температуры кипения этих соединений, их молекулярной массы и поляризуемости молекул; МПС-1 удерживает все соединения немного дольше, чем МПС-2, особенно это различие заметно в случае кетонов и спиртов.

Сравнение относительных объемов удерживания $н$-алканов и галогенуглеводородов, в адсорбции которых основную роль играет дисперсионное взаимодействие, показывает, что МПС-2 проявляет более сильные дисперсионные взаимодействия, нежели МПС-1. Относительные удерживаемые объемы ароматических углеводородов, простых и сложных эфиров для обоих сорбентов приблизительно одинаковы, в то время как для кетонов, спиртов и ацетонитрила, адсорбированных на МПС-2, они немного меньше, чем на МПС-1 (табл. 2, 3). Вероятно, сорбент МПС-1 несколько более полярен, чем МПС-2. Возможно, это вызвано тем, что при его синтезе использовали заметно большее количество инициатора, перекиси бензоила. Карбоксильные остатки молекул инициатора, включенные в полимерную сетку, вполне могут придать этому сорбенту большую специфичность.

**Таблица 3.** Удельные удерживаемые объемы $V_{g,1}$ при 150°C органических веществ (мл/г), относительные удерживаемые объемы, а также величины $-\Delta\bar{U}_1$ (кДж/моль) и $-\Delta\bar{S}_1^\circ$ (Дж/(моль K)) на образце МПС-2 (молекулярные массы, температуры кипения, поляризуемости и дипольные моменты адсорбатов см. в табл. 2)

| Адсорбат | $V_{g,1}$ | $V_{g,1}/V_{g,1,C5}$ | $-\Delta\bar{U}_1$ | $-\Delta\bar{S}_1^\circ$ |
|---|---|---|---|---|
| *н*-$C_5H_{12}$ | 47.12 | 1.00 | 46 ± 1 | 87 ± 2 |
| *н*-$C_6H_{14}$ | 125.7 | 2.67 | 54 ± 1 | 96 ± 3 |
| *н*-$C_7H_{16}$ | 323.6 | 6.87 | 62 ± 2 | 106 ± 5 |
| *н*-$C_8H_{18}$ | 797.9 | 16.9 | 69 ± 1 | 117 ± 2 |
| *н*-$C_9H_{20}$ | 1997 | 42.4 | 77 ± 1 | 128 ± 3 |
| $C_6H_6$ | 144.8 | 3.07 | 51 ± 1 | 88 ± 2 |
| $C_6H_5CH_3$ | 377.6 | 8.01 | 58 ± 0.2 | 96 ± 0.5 |
| *м*-$C_6H_4(CH_3)_2$ | 919.3 | 19.5 | 62 ± 2 | 97 ± 4 |
| *о*-$C_6H_4(CH_3)_2$ | 1044 | 22.2 | 61 ± 2 | 95 ± 4 |
| $(C_2H_5)_2O$ | 44.1 | 0.94 | 43 ± 2 | 79 ± 4 |
| $(C_3H_7)_2O$ | 256.4 | 5.44 | 58 ± 2 | 99 ± 3 |
| $(C_4H_9)_2O$ | 1638 | 34.8 | 75 ± 1 | 123 ± 5 |
| $(CH_3)_2CO$ | 31.3 | 0.66 | 50 ± 1 | 98 ± 2 |
| $CH_3COC_2H_5$ | 81.0 | 1.72 | 49 ± 2 | 86 ± 5 |
| $CH_3COOC_2H_5$ | 93.8 | 1.99 | 48 ± 2 | 84 ± 5 |
| $CH_3COOC_3H_7$ | 250.2 | 5.31 | 58 ± 1 | 99 ± 1 |
| $CH_3COOC_4H_9$ | 623.2 | 13.2 | 64 ± 1 | 106 ± 2 |
| $CH_3OH$ | 6.25 | 0.13 | 36 ± 6 | 76 ± 8 |
| $C_2H_5OH$ | 15.6 | 0.33 | 42 ± 2 | 70 ± 5 |
| $C_3H_7OH$ | 50.0 | 1.06 | 49 ± 1 | 91 ± 2 |
| $C_4H_9OH$ | 137.6 | 2.92 | 52 ± 2 | 90 ± 4 |
| $C_5H_{11}OH$ | 369.0 | 7.83 | 58 ± 1 | 96 ± 3 |
| $CH_2Cl_2$ | 31.3 | 0.66 | 43 ± 2 | 81 ± 4 |
| $CHCl_3$ | 81.3 | 1.73 | 47 ± 1 | 82 ± 2 |
| $CCl_4$ | 137.6 | 2.92 | 48 ± 1 | 80 ± 2 |
| $C_6H_5Cl$ | 612.9 | 13.0 | 60 ± 1 | 96 ± 2 |
| $CH_3CN$ | 21.9 | 0.46 | 41 ± 3 | 80 ± 7 |

Сорбент Purosep-200 (табл. 4) удерживает органические вещества всех классов значительно дольше, чем два других сорбента, хотя величины удельной поверхности для них отличаются всего в 1.5 раза. Интересно отметить, что мезопористые полидивинилбензольные сорбенты удерживают бензол чуть сильнее или примерно также, как *н*-гексан. В случае Purosep-200 наблюдается обратная картина. Очевидно, удерживание сорбатов на Purosep-200 определяется не только термодинамическим сродством сорбат–сорбент, но и молекулярно-ситовым эффектом. Малые поры в этом сорбенте оказываются более доступными для гибкой линейной молекулы *н*-гексана нежели для недеформируемого ароматического кольца, в результате чего $V_{g,1}$ *н*-гексана становится больше $V_{g,1}$ бензола. Этот факт говорит также о том, что размер значительной доли микропор в Purosep-200 все же меньше 1.5 нм, определенных адсорбционным методом.

Теплоты адсорбции данных веществ на образцах МПС и Purosep-200 близки (табл. 2–4, рис. 3а), но энтропии адсорбции органических соединений на Purosep-200 заметно выше, чем на МПС (рис. 3б). Повышенная адсорбционная активность образца Purosep-200 по сравнению с МПС объясняется большим вкладом в энергию адсорбции энтропийного члена.

В табл. 5 приведены величины $V_{g,1}$ некоторых органических соединений на исследованных полимерах и для сравнения на неполярном макропористом сорбенте Амберлит ХАД-2 (величина удельной поверхности 300 м$^2$/г) и полярном макропористом полимерном сорбенте Пороласе ГМ-2Б

**Таблица 4.** Удельные удерживаемые объемы $V_{g,1}$ при 200°C органических веществ (мл/г), относительные удерживаемые объемы, а также величины $-\Delta\bar{U}_1$ (кДж/моль) и $-\Delta\bar{S}_1^\circ$ (Дж/(моль K)) на образце Purosep-200 (молекулярные массы, температуры кипения, поляризуемости и дипольные моменты адсорбатов см. в табл. 2)

| Адсорбат | $V_{g,1}$ | $V_{g,1}/V_{g,1,C5}$ | $-\Delta\bar{U}_1$ | $-\Delta\bar{S}_1^\circ$ |
|---|---|---|---|---|
| *н*-$C_5H_{12}$ | 123.3 | 1.00 | 45 ± 2 | 64 ± 4 |
| *н*-$C_6H_{14}$ | 328.7 | 2.66 | 53 ± 2 | 72 ± 5 |
| *н*-$C_7H_{16}$ | 856.9 | 6.95 | 63 ± 1 | 84 ± 1 |
| $C_6H_6$ | 277.9 | 2.25 | 50 ± 2 | 67 ± 3 |
| $(CH_3)_2CO$ | 89.40 | 0.73 | 47 ± 2 | 71 ± 3 |
| $CH_3OH$ | 16.90 | 0.13 | 38 ± 2 | 62 ± 4 |
| $C_2H_5OH$ | 47.13 | 0.38 | 43 ± 3 | 68 ± 6 |
| $C_3H_7OH$ | 134.3 | 1.09 | 52 ± 2 | 75 ± 3 |
| $C_4H_9OH$ | 356.4 | 2.89 | 58 ± 1 | 82 ± 1 |
| $CH_2Cl_2$ | 67.67 | 0.55 | 41 ± 2 | 61 ± 3 |
| $CHCl_3$ | 165.6 | 1.34 | 47 ± 1 | 66 ± 2 |
| $CCl_4$ | 285.6 | 2.32 | 50 ± 1 | 67 ± 2 |
| $CH_3CN$ | 56.80 | 0.64 | 43 ± 2 | 65 ± 4 |
| $CH_3NO_2$ | 84.60 | 0.69 | 45 ± 2 | 66 ± 4 |

($s$ = 222 м$^2$/г). Этот сорбент был получен сополимеризацией в бензоле дивинилбензола, этилстирола и глицидилметакрилата [15]. Как видно из табл. 5, Purosep-200 удерживает *н*-гексан более, чем в 40 раз, а бензол почти в 30 раз дольше, чем ХАД-2. Удерживание полярных соединений на Purosep-200 тоже значительно и превосходит удерживание на полярном полимерном сорбенте ГМ-2Б в 7–10 раз. Иными словами, вклад дисперсионных взаимодействий при адсорбции на Purosep-200 превышает вклад специфических взаимодействий при адсорбции на ГМ-2Б.

Если расположить в ряд по возрастанию величин удерживания на МПС-1 органические вещества с близкими молекулярными весами (72–78) и близкими α, для которых вклад дисперсионного взаимодействия в общую энергию сорбции приблизительно одинаков (табл. 2), они расположатся следующим образом: *н*-$C_5H_{12}$ (относительный удельный объем 1.0) ~ $(C_2H_5)_2O$ (1.0) < $C_6H_6$ (3.0) < < $C_4H_9OH$ (3.2). Из изомеров ксилола наибольшее удерживание наблюдается для *о*-ксилола, молекула которого имеет максимальный дипольный момент среди трех изомеров ксилола. Если сравним удерживание на МПС метилэтилкетона и бутилового спирта, имеющих близкие молекулярные массы, то видим, что удерживаемый объем для бутилового спирта значительно больше, чем для метилэтилкетона, хотя дипольный момент *н*-бутанола меньше, чем у метилэтилкетона. Очевидно, при адсорбции *н*-бутанола имеет место специфическое донорно-акцепторное взаимодействие типа водородных связей с электронодонорными ароматическими фрагментами полимера. В [4] также было показано наличие слабых специфических взаимодействий, в частности, образование π–π-комплексов, при адсорбции бензола и полярных молекул на сверхсшитых полистирольных сорбентах.

Представляло интерес оценить методом ГАХ [12] вклад специфического взаимодействия $\Delta(-\overline{\Delta U}_{1,\text{спец}})$ в общую энергию адсорбции некоторых соединений, специфически адсорбирующихся на исследованных полимерных сорбентах. Для этого мы использовали формулу [4, 12]:

$$\Delta(-\overline{\Delta U}_{1,\text{спец}}) = -\overline{\Delta U}_{1,\text{п.с.}} - (-\overline{\Delta U}_{1,\text{гип.}н\text{-алк.}}),$$

где $-\overline{\Delta U}_{1,\text{п.с.}}$ – дифференциальное мольное изменение внутренней энергии адсорбции для полярного соединения, а $(-\overline{\Delta U}_{1,\text{гип.}н\text{-алк.}})$ – аналогичная величина для гипотетического *н*-алкана, поляризуемость которого равна поляризуемости специфически адсорбирующегося полярного соединения. Для МПС и Purosep-200 были определены вклады специфического взаимодействия с бензолом, диэтиловым эфиром, ацетоном и бутиловым спиртом. В табл. 6 приведены такие же сведения для неполярных макропористых стирол-дивинилбензольных сорбентов Амберлит ХАД-2 ($s$ = 300 м$^2$/г) [15] и Полисорб-1 ($s$ = 274 м$^2$/г) [16] и полярных сорбентов: Тенакс-GC (поли-*пара*-2,6-дифенилфениленоксид, $s$ = 20 м$^2$/г) [16], Поролас СГ-2Т (сополимер этилстирола, дивинилбензола и мета-

**Таблица 5.** Удельные удерживаемые объемы $V_{g,1}$ (мл/г) при 200°C на полимерных адсорбентах разной природы

| Адсорбаты | μ, D | XAD-2 [15] | ГМ-2Б [15] | МПС-1 | МПС-2 | Purosep-200 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *н*-$C_6H_{14}$ | 0 | 7.4 | 13 | 24.3 | 24.0 | 329 |
| $C_6H_6$ | 0 | 11 | 22 | 39.9 | 30.9 | 278 |
| $C_2H_5OH$ | 1.7 | 3.2 | 5.5 | 7.36 | 5.47 | 47.1 |
| $(CH_3)_2CO$ | 2.7 | 3.9 | 8.7 | 10.4 | 6.86 | 89.4 |
| $CH_3CN$ | 4.0 | 3.4 | 9.1 | 11.0 | 6.86 | 56.8 |

**Таблица 6.** Вклады специфического взаимодействия $\Delta(-\Delta\overline{U}_{1,\text{спец}})$, кДж/моль в общую энергию адсорбции для некоторых полярных соединений на полимерных сорбентах разной природы

| Адсорбенты | Адсорбаты | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $C_6H_6$ | $(C_2H_5)_2O$ | $(CH_3)_2CO$ | $C_4H_9OH$ |
| XAD-2 [15] | 0.8 | 0.4 | 6 | 6 |
| Полисорб-1 [16] | – | 0.8 | 10 | 12 |
| Тенакс-GC [16] | – | 13 | 12.5 | 8.8 |
| Поролас СГ-2Т [17, 18] | 3 | 10.5 | 16.7 | 20.9 |
| Порапак Т [19] | 6.3 | 8.8 | 18.0 | 17.6 |
| МПС-1 | 1–1.5 | 2 | 12 | 13 |
| Purosep-200 | 0 | – | 13 | 16 |

криловой кислоты, $s$ = 680 м$^2$/г) [17,18] и Порапак Т (сополимер стирола с этиленгликольдиметакрилатом, $s$ = 200–300 м$^2$/г) [19].

Для неполярного ХАД-2 вклады специфического взаимодействия не превышают 6 кДж/моль (табл. 6). Для полярных полимерных сорбентов вклад специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции значительно больше. Поскольку неполярные стирол-дивинилбензольные сорбенты содержат фенильные кольца, то специфичность сорбции вышеуказанных соединений обусловлена их взаимодействием с π-электронами фенильных колец, т.е. эти сорбенты следует классифицировать как слабоспецифические адсорбенты типа III по классификации А.В. Киселева [12]. Полярные сорбенты содержат наряду с фенильными кольцами еще и функциональные группы разной природы. Поэтому вклады специфического взаимодействия для них заметно больше, например, вклад специфического взаимодействия при адсорбции бутилового спирта на Поролас СГ-2Т, содержащего карбоксильные группы метакриловой кислоты, достигает 21 кДж/моль. К группе слабоспецифических сорбентов можно отнести МПС-1 и Purosep-200, для которых вклад специфического взаимодействия с π-электронами бензола мал, а с функциональными группами ацетона и спирта составляет 12–16 кДж/моль.

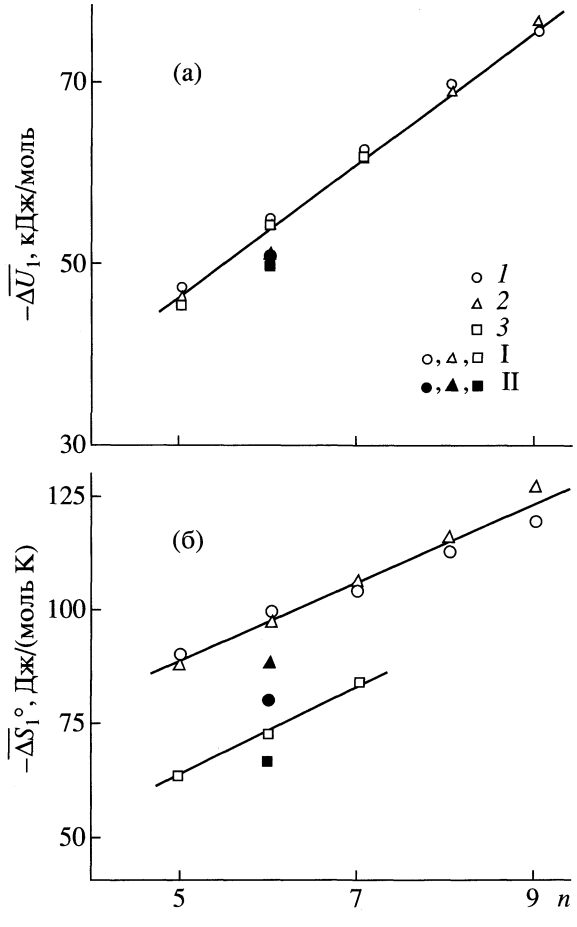



**Рис. 3.** Зависимости теплот адсорбции (а) и энтропии адсорбции (б) *н*-алканов (I) и бензола (II) от числа атомов углерода $n$ в молекуле на МПС-1 (*1*), МПС-2 (*2*) и Purosep-200 (*3*).

В [20] отмечен значительный вклад π–π-взаимодействий в механизм удерживания органических веществ в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ на сверхсшитом полистирольном сорбенте MN-200 (аналоге Purosep-200). Автор [20], основываясь на ненадежном элементном анализе MN-200 [14] и его способности удерживать неорганические анионы, предполагает, что на поверхности MN-200 присутствуют кетонные, эфирные и спиртовые функциональные группы и даже катионообменные группы трех типов: слабокислые, сильнокислые и фенольные. Однако последние измерения показали отсутствие в MN-200 титруемых количеств катионообменных и анионообменных групп. Очевидно, природа межмолекулярных взаимодействий на поверхности сверхсшитых полистиролов MN-200 и Purosep-200 в условиях ВЭЖХ и ГАХ требует дальнейшего исследования.

Таким образом, сорбенты МПС-1 и МПС-2 удерживают неполярные и полярные органические вещества как за счет дисперсионных взаимодействий, так и за счет слабых донорно-акцепторных взаимодействий с π-электронной системой ароматических колец полимера. Основываясь на этом выводе и на результатах оценки пористой структуры, можно прогнозировать, что эти сорбенты должны проявлять способность адсорбировать многие белковые и небелковые молекулы токсинов, в частности из физиологических жидкостей. Purosep-200 не годится для такой цели, поскольку поры в нем слишком малы для крупных молекул белков. Однако важным свойством этого сверхсшитого полимера является сильное удерживание органических веществ при низкой температуре и резкое уменьшение удерживания при нагреве. Поэтому данный сорбент весьма перспективен для концентрирования микропримесей органических веществ, присутствующих в воздухе, что позволяет после термодесорбции количественно проанализировать их методами газовой хроматографии или хромато-масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97427).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цюрупа М.П.* Сверхсшитый полистирол – новый тип полимерных сеток: Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1985. 423 с.
2. *Davankov V.A., Tsyurupa M.P.* // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. P. 1881.
3. *Davankov V., Pavlova L., Tsyurupa M. et al.* // J. Chromatogr. B. 2000. V. 739. P. 73.
4. *Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 696.
5. *Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А.* // Там же. 1996. Т. 70. С. 1476.
6. *Белякова Л.Д., Курбанбеков Э., Ларионов О.Г. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 8. С. 1502.
7. *Белякова Л.Д., Курбанбеков Э., Ларионов О.Г. и др.* // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. С. 617.
8. *Dubinin M.M.* // Carbon. 1983. V. 21. P. 356.
9. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
10. *Волощук А.М., Дубинин М.М., Московская Т.А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 2. С. 277.
11. *Белякова Л.Д., Волощук А.М., Воробьева Л.М. и др.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 501.
12. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. 256 с.
13. *Stoeckli H.F., Rebstein P., Ballerini L.* // Carbon. 1990. V. 28. P. 907.
14. *Streat M., Sweetland L.A.* // Trans. I. Chem. Eng. 1998. V. 76. P. 115.
15. *Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 705.
16. *Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С., Протонина И.С.* // Там же. 1993. Т. 67. С. 2005.
17. *Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С.* // Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. С. 19.
18. *Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С. и др.* // Там же. 1993. Т. 34. С. 248.
19. *Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С., Протонина И.С.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 2260.
20. *Пеннер Н.А.* Сверхсшитые полистирольные сорбенты для ВЭЖХ. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000. 178 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1682–1690*

## МАТЕРИАЛЫ VIII ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА ПО ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕЗУ

*УДК 541.64:541.127:543.422.25*

# ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И БЕНЗОЛА В СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ

**© 2002 г. Р. Ш. Вартапетян*, Е. В. Хозина*, М. П. Цюрупа**, В. А. Даванков****

*Российская академия наук*

** Институт физической химии, Москва*

*E-mail: vartapet@phyche.ac.ru*

*** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

Методами ЯМР-релаксации и самодиффузии изучена подвижность молекул бензола и воды, адсорбированных в сверхсшитых полистирольных сорбентах (СПС) МТ-65 и MN-100. Установлен многоэкспоненциальный характер релаксационных затуханий поперечной ядерной намагниченности физически адсорбированных молекул, свидетельствующий о существовании различных "фаз" адсорбированных молекул, обусловленном неоднородностями пористой структуры адсорбентов. С учетом вклада от "структурных" протонов СПС по данным ЯМР-релаксации in situ оценены параметры пористой структуры исследуемых образцов. Изучена адсорбция паров воды на СПС. Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля измерены коэффициенты самодиффузии адсорбированных молекул воды при различных заполнениях СПС. Полученные результаты сравнены с данными для полимерных метакрилатных сорбентов, обладающих нежесткой структурой, и активных углей как адсорбентов с относительно жесткой структурой.

Полимерные сорбенты как правило обладают нежестким каркасом, изменяющим свои параметры в различной степени при адсорбции веществ в зависимости от их химической природы. В связи с этим определение параметров пористой структуры адсорбционными методами, т.е. при адсорбции какого-либо вещества, принятого за стандарт (азот, бензол), как это делается в случае практически не набухающих углеродных адсорбентов [1, 2], во многом теряет смысл. Например, в работах [3, 4] при изучении адсорбционных свойств метакрилатных полимерных сорбентов (МПС) не обнаружено какой-либо корреляции между удельной поверхностью адсорбентов, определенной по адсорбции/десорбции азота, и адсорбцией паров воды. Однако микропористые полимерные сорбенты нового класса – сверхсшитые полистиролы типа "Стиросорб" (созданные М.П. Цюрупой и В.А. Даванковым в ИНЭОС РАН [5]) в зависимости от типа и количества сшивающего агента могут обладать различной жесткостью сетки и заметно отличаться своими свойствами от обычных полимерных адсорбентов.

Стиросорбы получают сшиванием цепей линейного полистирола, растворенного в дихлорэтане или циклогексане, бифункциональными соединениями (*н*-ксилилендихлоридом, монохлордиметиловым эфиром и др.) в присутствии катализатора Фриделя–Крафтса. По данным электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния и гель-проникающей хроматографии сорбенты, полученные в среде циклогексана, содержат микро- и мезопоры [6], а в среде дихлорэтана – в основном микропористые [5]. В [6–9] при изучении сорбционных и газохроматографических свойств показано, что стиросорбы относятся к гидрофобным адсорбентам. Заметные величины адсорбции паров воды на них наблюдаются только при относительных давлениях $p/p_s \geq 0.9$ [6].

Исходя из изложенного, представляется интересным оценить параметры пористой структуры стиросорбов при адсорбции органического вещества и воды. Для решения этой задачи использовались импульсные методы ЯМР, позволяющие получать независимую in situ информацию о состоянии адсорбированных молекул (их подвижности), а также о пористой структуре адсорбентов. Отличительной чертой методов ЯМР является возможность проведения многократных измерений в одной и той же адсорбционной системе без какого-либо существенного влияния на нее. В работах [10, 11] измерения ЯМР-релаксации и самодиффузии адсорбированных молекул бензола и воды использованы для определения подвижности адсорбированных молекул и оценки параметров пористой структуры активных углей. Полученные результаты хорошо согласуются с данными о механизмах адсорбции бензола и воды в активных углях и дополняют их. Кроме того, методами ЯМР получена информация о пористой структуре, практически недоступная для обычных адсорбционных методов (связность пор, размеры областей различной пористости) [10, 11].

Параметры пористой структуры изученных сорбентов и предельные величины адсорбции паров воды

| Сорбент | $s$, м$^2$/г | $W$, см$^3$/г | $x_0$, нм | $a_m$, ммоль/г | $a_s$, ммоль/г |
|---|---|---|---|---|---|
| MN-100 | 1000 | 0.5 | 0.9 | 0.13 | 11.5 |
| MT-65 | 1050 | – | 0.8 | 0.13 | 19.1 |
| G-60 | 51 | 1.2 | – | 0.32 | 14.2 |
| DETA | 67 | 1.0 | – | 1.30 | 27.9 |
| AM | 81 | 1.3 | – | 1.09 | 21.3 |
| MEA | 49 | 1.1 | – | 0.96 | 45.9 |
| Bz | 60 | – | – | 0.10 | 1.6 |
| ФАС-1 | 680 | 0.32 | 0.24 | 0.20 | 13.3 |
| ФАС-2 | 1600 | 0.60 | 0.67 | 0.08 | 31.5 |
| ФАС-3 | 2300 | 0.67 | 0.80 | 0.05 | 48.5 |
| ФАС-4 | 1000 | 0.61 | 0.60 | 0.09 | 41.6 |

Примечание. Удельная поверхность для MN-100 и MT-65 определена по методу БЭТ из изотерм адсорбции, для остальных сорбентов – из изотерм тепловой десорбции $N_2$. Объем адсорбционного пространства $W$ для MN-100 определен по изотерме адсорбции *н*-пентана [8], а для ФАС – по изотерме адсорбции азота [11], для остальных – по поглощению воды [4]. Количество первичных адсорбционных центров для адсорбции молекул воды ($a_m$) определено по сравнительным графикам [3, 4]. Полуширина пор ($x_0$) для щелевидной модели для ФАС-3 и ФАС-4 определена по методу МР из изотерм адсорбции $N_2$ для стиросорбов [8] и АУ [11], для остальных сорбентов – по обобщенному соотношению Стекли.

Цель настоящей работы – изучение пористой структуры сверхсшитых полистирольных сорбентов (СПС) по данным ЯМР-релаксации и самодиффузии молекул воды и бензола, адсорбированных на СПС, а также сравнение результатов с данными, полученными для активных углей и пористых метакрилатных сорбентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись активные угли типа ФАС, пористые метакрилатные адсорбенты (МПС) и два образца стиросорбов (сверхсшитых полистирольных сорбентов (MN-100 и MT-65). Образец MN-100 – сорбент, выпускаемый в промышленных масштабах фирмой "Purolite International Ltd." (Великобритания) под торговой маркой "Macronet Hupersol MN-100". Он отличается наличием аминогрупп в количестве 0.2–0.4 мг-экв/г. Образец MT-65 является лабораторным аналогом промышленного сорбента той же фирмы MN-200 и не содержит аминогрупп. Параметры пористой структуры этих сорбентов, приведенные в таблице, взяты из работы [8] (в [8] образец MT-65 обозначен как MN-200). Образцы MN-100 и MT-65 относятся к адсорбентам с относительно жестким каркасом и не должны значительно набухать в среде органических веществ [7]. Изученные МПС обладали сходной структурой, содержащей 40% сшивающего агента этилендиметакрилата и 60% мономера – 2,3-эпоксипропилметакрилата (G-60). Химическое состояние поверхности образцов различалось: изучали исходный образец (G-60) и образцы, модифицированные гидрофильными аминогруппами различной основности – диэтилентриамином (DETA), аммиаком (AM) и моноэтаноламином (MEA), а также гидрофобными бензильными группами (Bzl). Активные угли представляли собой лабораторные аналоги промышленного полимерного угля типа ФАС с различными размерами пор. Данные для МПС и активных углей взяты из работ [3, 4] и [4, 11] соответственно.

Оценка параметров пористой среды по данным ЯМР-релаксации основана на теории ядерной магнитной релаксации жидкости в порах [12–14]. Согласно теории [12–14], релаксация ядерной намагниченности жидкости в пористом материале определяется геометрией пор, пространственным распределением стоков намагниченности на поверхности пор и в объеме жидкости, и диффузией молекул к этим стокам. Если молекулы не связаны химически с поверхностью, то диффузия обеспечивает условия быстрого обмена между молекулами вблизи поверхности, с характерным временем релаксации $T_s$, и молекулами, релаксирующими как объемная жидкость, т.е. с $T_{bulk}$. Условие $T_s \ll T_{bulk}$ в типичных микро- и мезопористых адсорбентах выполняется практически всегда, причем причина ускорения релаксации вблизи поверхности не имеет значения. В качестве поверхностных стоков магнитной энергии могут выступать поверхностные функциональные группы, дефекты решетки и т.д. К ускорению релаксации приводит и уменьшение степеней свободы молекул на межфазной границе. Исходя из этого, авторы [14] показали, что в условиях быстрой диффузии, когда время релаксации намного превышает время прохождения молекулой расстояний

порядка характерного размера поры ($x$), справедливо выражение:

$$T_i = V/\mu_i s \sim x, \quad i = 1, 2, \qquad (1)$$

где $s$ и $V$ – соответственно поверхность и объем поры. Тогда наблюдаемое в эксперименте распределение времен ЯМР-релаксации будет связано с распределением пор по размерам.

Метод ЯМР-релаксации позволяет получать информацию о подвижности молекул в диапазоне смещений порядка нанометров. На более крупном масштабе смещений молекул (микрометры) информацию о пористой структуре можно получить, исследуя самодиффузию методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП [15, 16]). Величины коэффициентов самодиффузии ($D$) определяют из анализа затухания амплитуды спинового эха – диффузионного затухания в результате действия определенных последовательностей радиочастотных и градиентных импульсов [15–17].

В гомогенной среде зависимость логарифма амплитуды $A$ спинового эха от квадрата величины ИГМП ($g^2$) линейна и пропорциональна коэффициенту самодиффузии молекул [15]:

$$\lg A(g^2)/A(0) = -\gamma^2\delta^2 g^2 t_d D, \qquad (2)$$

$$A(0) = A_0 \exp(-\tau_1/T_2 - 2\tau_2/T_1), \qquad (3)$$

где $A(0)$ – амплитуда спинового эха в отсутствие градиентного импульса, $\gamma$ – гиромагнитное отношение протона, $\delta$ – длительность градиентного импульса с амплитудой $g$, $D$ – коэффициент самодиффузии. Многоэкспоненциальность диффузионного затухания свидетельствует о наличии молекул, движущихся с различными скоростями, что в свою очередь, может быть связано с гетерогенностью среды (наличием областей различной пористости). Однако в данной работе при сравнении величин $D$ для веществ в различных адсорбентах в первом приближении будем пользоваться средними величинами $\bar{D}$, которые определяются из начального участка кривой диффузионного затухания [16, 17].

Измерения ЯМР-релаксации проводили в Казанском государственном университете на аппаратуре, разработанной на кафедре молекулярной физики КГУ (частота резонанса протонов 19 МГц, величина градиента магнитного поля 0.1 Т/м, диапазон измеряемых времен релаксации $10^{-5}$–5 с). Процессы поперечной релаксации анализировали по сигналам свободной индукции, следующим за импульсной последовательностью радиочастотных импульсов $90^\circ_x - \tau - 90^\circ_y$ – "солид-эхо" [18], а также с помощью последовательности Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (КПМГ) [19].

Эксперименты ЯМР с ИГМП по измерению коэффициентов самодиффузии ($D$) молекул воды выполнялись в ИФХ РАН на аппаратуре, разработанной на кафедре молекулярной физики Казанского университета. Частота резонанса протонов составляла 60 МГц. Максимальная величина градиента магнитного поля составляла 50 Т/м, интервалы между ИГМП или времена наблюдения за диффузией ($t_d$) составляли, как правило, 10 мс. Измерения проводили при 303 K.

При изучении ЯМР-релаксации бензола и воды заполнение образцов адсорбатом проводили следующим образом. Навеску адсорбентов в тонкостенной стеклянной ампуле откачивали при определенной температуре (673 K в случае активных углей и 383 K в случае полимерных адсорбентов) в течение 2 ч, затем взвешивали. После этого образец снова откачивали, и микрошприцем через вакуумное уплотнение вводили определенное количество вещества, которое испарялось в ампуле с образцом, предварительно помещенной в сосуд Дьюара с жидким азотом; после этого ампулу отпаивали. Количество поглощенного вещества контролировали повторным взвешиванием. Концентрацию адсорбата рассчитывали в мас. %. Такую процедуру считали аналогом заполнения из паровой фазы.

При изучении самодиффузии воды, кроме указанного выше способа, заполнение образцов проводили путем заливания для полного заполнения всех пор и последующего контролируемого ступенчатого уменьшения количества воды за счет испарения. Величины $D$ измеряли на каждой "ступени" заполнения образцов. Заполнение ($\theta$, г/г) определяли как отношение массы поглощенного вещества к массе откачанного при соответствующей температуре адсорбента. Это позволило изучить самодиффузию молекул при заполнении всего порового пространства активных углей и полимерных сорбентов (в этом случае величина $\theta > 1$), что не достигается при адсорбции из паровой фазы, а также измерить $D$ для молекул воды в полимерных сорбентах при величинах адсорбции меньше предельной величины адсорбции из паровой фазы. Во всех случаях запаянную ампулу выдерживали при 373 K в течение нескольких часов для выравнивания концентрации адсорбата в гранулах адсорбента. После охлаждения ампулу помещали в термостатируемую ячейку ЯМР-спектрометра.

Изотермы адсорбции паров воды измеряли на вакуумной адсорбционной установке с пружинными кварцевыми микровесами чувствительностью $10^{-5}$ г на образцах, предварительно откачанных до постоянной массы при 383 K.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Адсорбция паров воды.* На рис. 1 представлены изотермы адсорбции паров воды на изученных стиросорбах и, для сравнения, на некоторых МПС и активных углях. Видно, что изотермы для стиросорбов и активных углей схожи по форме и отличаются от полученных на МПС. Выпуклый характер изотерм при относительных давлениях $p/p_s \approx 0.6$–$0.7$ свидетельствует о заполнении микропор сорбентов водой. Для МПС наблюдаются вогнутые изотермы во всей области $p/p_s$, характерные для непористых или мезопористых углеродных адсорбентов [20]. Совпадение изотерм адсорбции паров воды на образцах MN-100 и MT-65 при $p/p_s < 0.55$ свидетельствует о равенстве количеств первичных адсорбционных центров [3, 20], несмотря на наличие аминогрупп в образце MN-100 и их отсутствие в образце MT-65. По-видимому, количество аминогрупп в MN-100 невелико и не вносит заметного вклада в величину адсорбции на фоне других первичных адсорбционных центров, либо аминогруппы образуются на месте центров другого типа. Следует отметить, что указанные центры играют определяющую роль при адсорбции паров воды на различных адсорбентах особенно в области низких $p/p_s$. При этом для пористых МПС влияние первичных адсорбционных центров охватывает более широкую область $p/p_s$, чем для активных углей [3]. Различие изотерм адсорбции паров воды на MN-100 и MT-65 при $p/p_s > 0.55$ обусловлено различием адсорбционных объемов этих адсорбентов.

*ЯМР-релаксация и оценка параметров пористой структуры.* При исследовании методами ЯМР полимерных и углеродных образцов следует иметь в виду, что изучаемые образцы содержат атомы водорода, которые входят в состав химически связанных с поверхностью соединений или принадлежат структуре. Для получения корректных данных о пористой структуре на основании параметров ЯМР-релаксации необходимо разделить вклады от "структурных" протонов образца и от протонов адсорбированных молекул воды и бензола. На рис. 2 представлен сигнал $g(t)$ в образцах MN-100 и MT-65, подвергнутых сушке при 383 K в течение 4 ч. Сигнал удалось аппроксимировать суммой двух функций:

$$g(t) = p_1\exp(-t^2W_2/2) + (1 - p_1)\exp(-t/T_2), \quad (4)$$

где $W_2$ – второй момент линии поглощения ЯМР, $T_2$ – время поперечной (спин-спиновой) релаксации, $p_1$ и $(1 - p_1)$ – доли протонов с соответствующими $T_2$.

Известно, что затухание поперечной намагниченности означает необратимую потерю фазовой памяти спинов вследствие их взаимодействия друг с другом. Интенсивность этого взаимодействия определяется расположением ядер относительно друг друга, т.е. структурой вещества. Роль молекулярного движения сводится к уменьшению степени взаимного влияния спинов. Так, в твердых аморфных веществах при отсутствии движения (частота молекулярного движения меньше $10^5$ Гц) сигнал свободной индукции описывается гауссовой функцией:

$$g(t) = \exp(-t^2W_2/2). \quad (5)$$

В случае быстрых молекулярных движений, усредняющих диполь-дипольные взаимодействия, функция релаксации экспоненциальна:

$$g(t) = \exp(-t/T_2). \quad (6)$$

Таким образом, естественно соотнести быстрорелаксирующую компоненту в сигнале свобод-

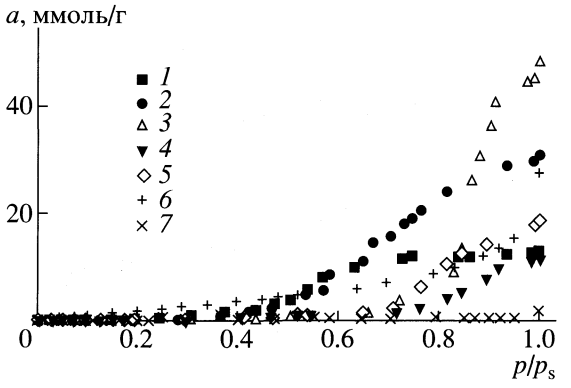



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции паров воды при 293 K на изученных образцах стиросорбов, активных углей и метакрилатных полимерных адсорбентов: *1* – ФАС-1, *2* – ФАС-2, *3* – ФАС-3, *4* – MN-100, *5* – MT-65, *6* – G-60-DETA, *7* – G-60-Bzl.

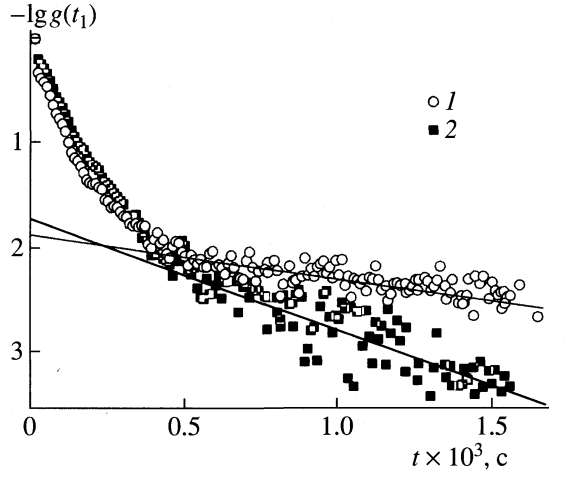



**Рис. 2.** Сигналы свободной индукции $g(t)$ в образцах MT-65 (*1*) и MN-100 (*2*), выдержанных в течение 4 ч при 378 K. Прямые – результат аппроксимации функцией $(1 - p_1)\exp(-t/T_2)$; $p_1 = 0.97$, $T_2 = 0.047$ мс (MN-100) и $p_1 = 0.98$, $T_2 = 0.2$ мс (MT-65).

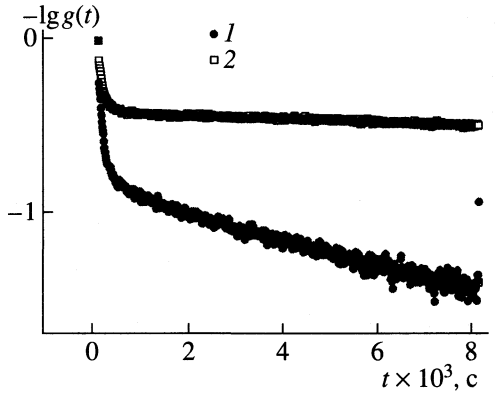



**Рис. 3.** Сигналы $g(t)$ в адсорбционных системах стиросорб–вода при содержании воды 10%, *1* – MN-100, *2* – MT-65.

ной индукции $g(t)$, которая описывается гауссовой функцией (5) с соответствующей долей в общем сигнале $p_1 \sim 0.97$ с вкладом неподвижных протонов, принадлежащих структуре адсорбента. Компонента, аппроксимируемая функцией (6), описывает релаксацию с соответствующим временем релаксации $T_2 \sim 4 \times 10^{-5}$ с остаточных молекул воды, не удаляемых при нагревании адсорбентов до 383 K.

По мере заполнения водой пор исследуемых адсорбентов MN-100 и MT-65 сигнал $g(t)$ становится более сложным. Так, представленные на рис. 3 сигналы $g(t)$, полученные в образцах MN-100 и MT-65, содержащих по 10% воды, аппроксимируются суммой трех функций:

$$g(t) = p_1 \exp(-t^2 W_2/2) + \\ + p_2 \exp(-t/T_{2\min}) + p_3 \exp(-t/T_{2\max}), \quad (7)$$

где $T_{2\min}$ и $T_{2\max}$ – минимальное и максимальное времена ЯМР-релаксации, определяемые при аппроксимации кривой $g(t)$; $p_1$, $p_2$ и $p_3$ – доли молекул, релаксация которых описывается той или иной функцией. Как следует из изложенного, компонента $g(t)$, описываемая гауссовой функцией (5), представляет собой вклад неподвижных протонов, принадлежащих структуре адсорбента. Остальные слагаемые определяют релаксацию молекул воды в порах исследуемых адсорбентов.

Как было отмечено выше, согласно теории [12–14], соотношение (1), позволяющее оценить размеры пор, в которых адсорбируются молекулы воды или бензола, справедливо в условиях быстрой диффузии. Оценим время прохождения пор размером $x$ =1–100 нм молекулами воды или бензола с $D \sim 10^{-9}$ м$^2$/с, при 298 K. Используя соотношение Эйнштейна $\langle a^2 \rangle = 6Dt_d$, получим $t_п \sim 10^{-10}$–$10^{-11}$ с. Очевидно, что $t_п \ll T_{2\min} \sim 10^{-5}$ с, где $T_{2\min}$ – наименьшее время, наблюдаемое в исследуемых адсорбционных системах, т.е. условие быстрой диффузии выполняется. В этом случае справедливо соотношение (1), из которого следует пропорция

$$T_{2\min}/x_{\min} = T_{2\max}/x_{\max}, \quad (8)$$

где $x_{\min}$ и $x_{\max}$ – наименьший и наибольший размеры пор, в которых наблюдаются адсорбированные молекулы. Таким образом, можно определить, например, $x_{\max}$, зная остальные множители пропорции. Оценивая характерные размеры пор исследуемых адсорбентов MT-65 и MN-100 по релаксации адсорбированных воды и бензола, естественно отталкиваться от размеров молекул воды и бензола. Резонно считать, что наименьший размер микропор MT-65 и MN-100 соответствует размерам молекул воды и бензола. В работе [21] проведены анализ и систематизация линейных размеров различных молекул по результатам, полученным различными авторами с применением различных методик расчета. В частности, для молекул воды приведены размеры от 0.276 до 0.348 нм. В наших оценках примем за размеры молекул воды и бензола, а следовательно, и за наименьшие размеры пор, соответствующие временам $T_{2\min}$, размеры 0.30 и 0.37 нм соответственно.

При определении величины $T_{2\max}$ необходимо иметь в виду следующее. Корректное определение $T_2$ по форме спада $g(t)$ возможно при условии $T_2 \ll T_2^*$, где $T_2^*$ – время релаксации за счет неоднородности постоянного поля магнита [22]. Кроме того, необходимо учитывать влияние трансляционной диффузии молекул образца в неоднородном поле. Таким образом, метод определения времен спин-спиновой релаксации по $g(t)$ пригоден только для коротких времен релаксации. Поэтому для корректного анализа наиболее медленно спадающей компоненты и более точного определения $T_{2\max}$, использовалась многоимпульсная последовательность КПМГ [19], позволяющая исключить влияние диффузии и неоднородности постоянного поля. На рис. 4 в качестве примеров представлены затухания поперечной намагниченности, полученные в результате действия последовательности КПМГ в образцах вода – MN-100 и бензол – MN-100.

Оценим максимальный размер пор $x_{\max}$, используя результаты разложения релаксационных затуханий (рис. 3 и 4) на компоненты со временами релаксации: наименьшим $T_{2\min}$, определенным по $g(t)$, и наибольшим $T_{2\max}$, определенным по затуханию намагниченности, следующим за последовательностью КПМГ. При этом полагаем, что значение $T_{2\min}$ соответствует релаксации в наименьшей поре с размером $x_{\min}$, соизмеримым с молекулярным размером 0.37 нм (в случае бензола) или 0.30 нм (в случае воды).

На рис. 5 представлены зависимости наибольшего размера пор адсорбентов MN и MT, запол-

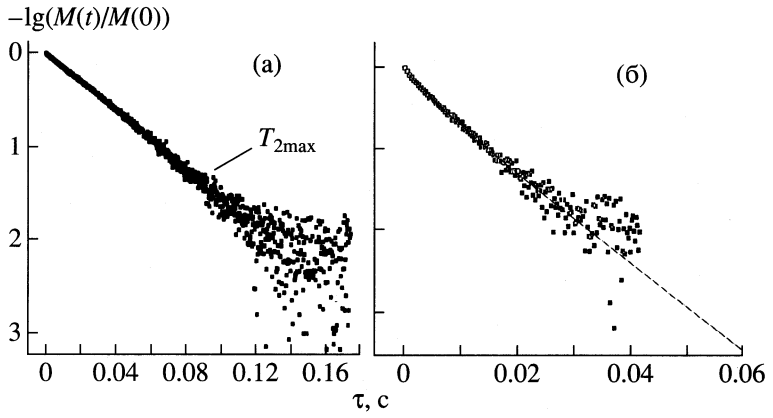



**Рис. 4.** Спады намагниченности в адсорбционных системах: а – MN-100 – вода (10 мас. %), б – MN-100 – бензол (25 мас. %) после действия последовательности КПМГ, τ = 100 мкс.

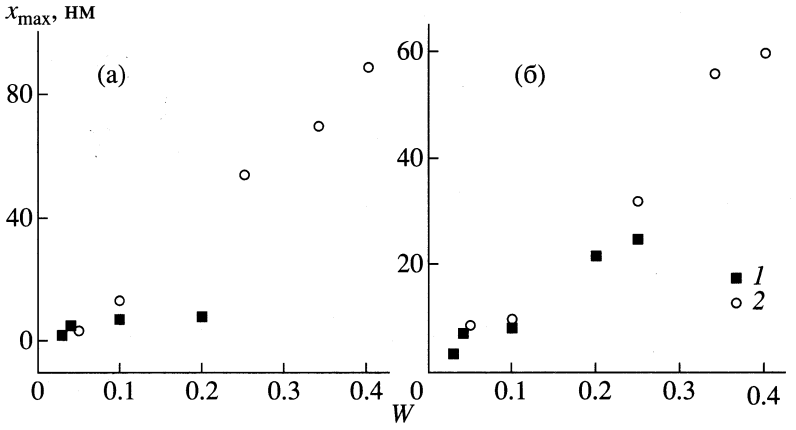



**Рис. 5.** Зависимости наибольшего размера пор образцов MN-100 (*1*) и МТ-65 (*2*), заполняемых водой (а) и бензолом (б) при адсорбции, от массовой доли жидкости (вода, бензол).

няемых водой (а) и бензолом (б) при адсорбции, от массовой доли жидкости. Очевидно, что по мере роста величины адсорбции жидкости заполняют поры большего размера. При этом значение $x_{max}$(МТ-65) > $x_{max}$(MN-100) при всех заполнениях пор, как водой, так и бензолом.

В работе [23] показано, что по данным ЯМР-релаксации можно судить о распределении пор в пространстве (связности пор различных размеров). Действительно, условия быстрой диффузии предполагают только одно время релаксации в каждой поре, тогда наблюдаемое распределение времен релаксации связано с распределением пор по размерам, т.е.

$$P_i(T_{2i}) \longrightarrow P(x_i). \qquad (9)$$

При этом уравнение (1) справедливо, даже если на поверхности действует более чем один механизм релаксации. В этом случае режим "быстрой диффузии" предполагает усреднение по всем областям, различающимся плотностью стоков поверхностной релаксации. В случае бимодального распределения пор по размерам возможны два варианта распределения пор в пространстве.

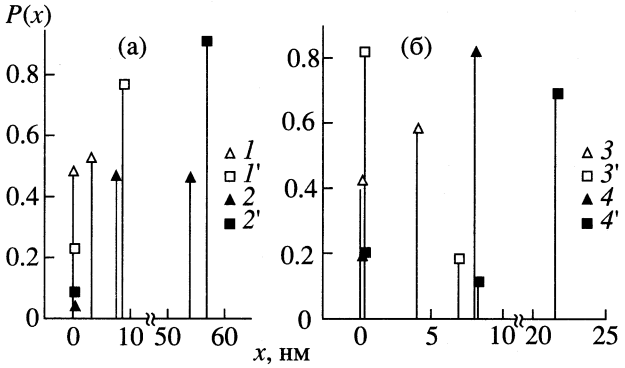



**Рис. 6.** Распределения молекул воды и бензола в порах МТ-65 (а) и MN-100 (б) при различных содержаниях воды (*1*–*4*) и бензола (*1'*–*4'*); *1*, *1'* – 5, *2*, *2'* –34, *3*, *3'* –3, *4*, *4'* – 20 мас. %.

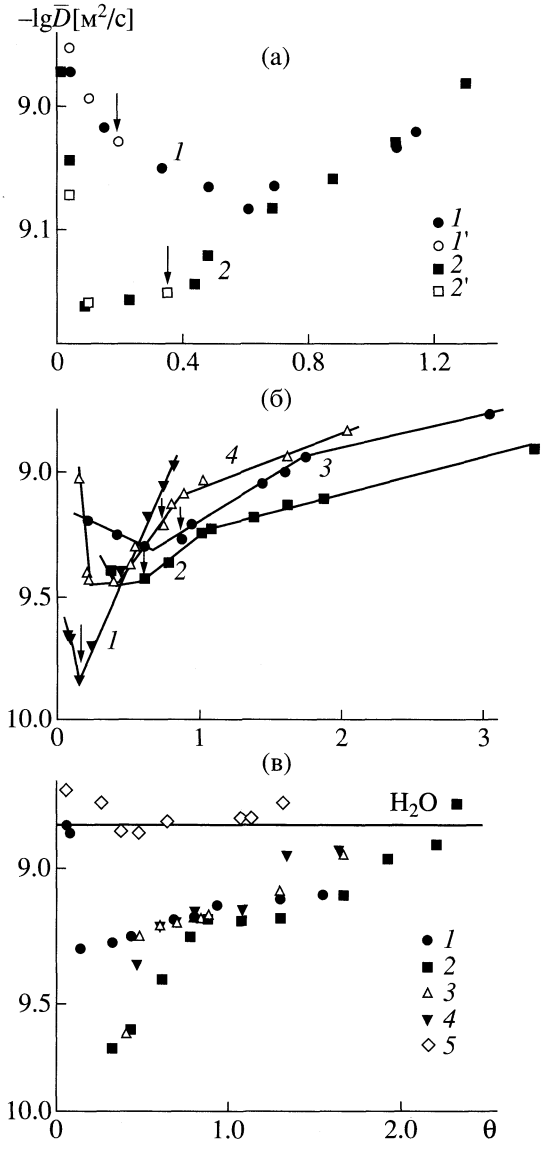



**Рис. 7.** Зависимости от заполнения коэффициентов самодиффузии молекул воды, адсорбированной на стиросорбах (а: *1*, *1'* – MN-100, *2*, *2'* – MT-65, *1'*, *2'* – заполнение из паровой фазы), на активных углях (б: *1* – ФАС-1, *2* – ФАС-2, *3* – ФАС-3, *4* – ФАС-4) и в МПС (в: *1* – G-60, *2* – DETA, *3* – AM, *4* – MEA, *5* – Bzl). Стрелками указаны образцы с предельными заполнениями из паровой фазы.

1. Большие и малые поры перемешаны в пространстве. В этом случае релаксация описывается одной экспонентой с неким усредненным временем.

2. Большие и малые поры разделены в пространстве (другими словами, области различной пористости изолированы друг от друга). Тогда релаксация описывается многоэкспоненциальной функцией, и распределение времен релаксации отражает распределение пор по размерам.

Итак, наблюдаемое многоэкспоненциальное распределение времен релаксации в исследуемых адсорбционных системах вода – MT-65(MN-100) и бензол – MT-65(MN-100) указывает на существование областей различной пористости, размеры которых порядка нескольких диффузионных пробегов молекул бензола за время релаксации.

На рис. 6 представлены распределения $P(x)$ молекул воды и бензола по порам того или иного размера в MT-65 (а) и MN-100 (б) по данным измерений $T_2$ в соответствии с соотношением (8). Данные приведены для различных содержаний воды и бензола в порах исследуемых адсорбентов. Отметим, что масштаб размеров пор, рассчитанных по временам ЯМР-релаксации, соответствует по классификации М.М. Дубинина [24] характерному масштабу микропор ($x \le 2$ нм) и мезопор ($2 < x \le 50$ нм) при достаточно большом заполнении и в целом согласуется с данными для этих адсорбентов, полученными методами адсорбции и ртутной порометрии [8]. Очевидно, что интервал размеров заполняемых пор MT-65 при адсорбции водой и бензолом ($0.30 \le x < 60$ нм) шире, чем в MN-100 ($0.30 \le x < 25$ нм), т.е. в MT-65 более широкое распределение пор по размерам. Очевидно также, что бензол преимущественно адсорбируется в бóльших порах MT-65 ($x = 56$ нм) и MN-100 ($x = 21.7$ нм) по сравнению с водой: $x = 54$ (MT-65) и 7.5 нм (MN-100) во всем изученном интервале содержаний адсорбата. Это можно объяснить адсорбционной деформацией (набуханием) адсорбентов, более существенным при адсорбции бензола, чем воды [25]. Второй возможной причиной является то, что в изученных образцах стиросорбов первичные центры для адсорбции молекул воды расположены преимущественно в относительно малых порах, что обусловливает преимущественную сорбцию воды в них.

Сравним полученные данные с результатами исследования пористой структуры активных углей по данным ЯМР-релаксации воды и бензола, проведенными ранее [11]. В изученных активных углях также выполнялись условия быстрой диффузии, что позволило определить распределения молекул воды и бензола по порам. В отличие от СПС (MT-65 и MN-100) во всех изученных углях бензол адсорбируется преимущественно в микропорах и в меньшей степени в мезопорах с размерами <8 нм. Адсорбированная вода распределяется как в микро-, так и в мезопорах в зависимости от концентрации первичных адсорбционных центров. Однако максимальный размер пор, в которых адсорбировалась вода, не превышал 9 нм, что меньше значения $x_{max}$, обнаруженного в исследуемых стиросорбах.

Таким образом, исследования особенностей ЯМР-релаксации воды и бензола в порах MT-65 и MN-100 позволили получить информацию о па-

раметрах пористой структуры исследуемых адсорбентов и некоторых особенностях адсорбции бензола и воды на стиросорбах.

*Особенности самодиффузии воды и бензола в углеродных и полимерных адсорбентах.* Детальное изучение самодиффузии адсорбированных молекул воды и бензола в стиросорбах и МПС, аналогичное проведенному для активных углей [10, 11], будет проведено в дальнейшем, здесь же рассмотрим значения $\overline{D}$. Отметим только, что в образцах, как и в случае для активных углей [10], как правило, наблюдали неэкспоненциальное затухание спинового эха и зависимость $D$ от времени диффузии в интервале времен 5–100 мс.

На рис. 7а, б, в приведены зависимости $\overline{D}$ для воды от заполнения θ для активных углей, стиросорбов и МПС. Видно, что зависимости $\overline{D}$ воды от θ для изученных адсорбентов проходят через минимум. Рост $\overline{D}$ при низких θ связан с быстрым обменом между адсорбированной и паровой фазами в мезо- и макропорах, приводящим к так называемому "эффекту усиленной диффузии". Этот эффект исчезал при заполнении крупных пор активных углей перфторированным эфиром, когда влияние паровой фазы исключалось [10]. Рост $\overline{D}$ при высоких θ обусловлен увеличением доли слабосвязанной воды.

С ростом размера микропор активных углей (см. таблицу) положение минимума на зависимости $\overline{D}(\theta)$ смещается в область более высоких заполнений (рис. 7а). Влияние первичных адсорбционных центров в приведенных зависимостях $\overline{D}(\theta)$ для углей не проявляется. В адсорбционных системах вода–активный уголь было возможно измерять $\overline{D}$ вплоть до величин $\theta \approx 0.03$, при меньших заполнениях сигнал спинового эха исчезал, по-видимому, из-за малых значений времен спин-спиновой релаксации $T_2$ (см. уравнение (3а)). Отсутствие какого-либо влияния указанных центров на зависимости $\overline{D}(\theta)$ наблюдается также в случае стиросорбов, обладающих одинаковыми количествами этих центров (рис. 7б).

Из данных рис. 7а и б, видно, что независимо от способа заполнения активных углей и стиросорбов (из паровой фазы или из жидкой) для каждого образца наблюдается единая зависимость $\overline{D}$ от θ. В этом смысле диффузионное поведение адсорбированных молекул в активных углях с относительно жестким скелетом схоже с поведением в сверхсшитых стиросорбах MN-100 и MT-65. В отличие от углей и изученных стиросорбов, не удалось измерить $\overline{D}$ для воды, адсорбированной на МПС из паровой фазы, даже при предельных заполнениях пор. Кроме того, заметно влияние первичных адсорбционных центров на подвижность воды в порах МПС (рис. 7в), что не наблюдалось для воды в активных углях и стиросорбах. Так, наибольшие значения $\overline{D}$ для воды во всей области заполнений наблюдаются для МПС, модифицированного гидрофобными бензильными группами (кривая *5*), а наименьшие – для гидрофильного МПС, модифицированного DETA. В целом зависимости $\overline{D}(\theta)$ для воды в МПС похожи на аналогичные зависимости для активных углей и стиросорбов. Однако основной отличительной особенностью полученных зависимостей $D(\theta)$ воды в порах МПС, адсорбированной из жидкой фазы, является то, что они охватывают область заполнений, в которой при адсорбции воды из паровой фазы измерить $D$ не удалось. В настоящее время можно только отметить, что подвижность молекул воды, адсорбированных на МПС, зависит от способа введения в поры: адсорбция из паровой фазы или из жидкой. Возможно, это связано с тем, что при заполнении МПС жидкой водой их структура существенным образом изменяется вследствие набухания.

Из изложенного можно заключить, что диффузионное поведение молекул воды в изученных стиросорбах MN-100 и MT-65 ближе к поведению в активных углях, обладающих относительно жестким каркасом, чем в метакрилатных полимерных сорбентах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование особенностей ЯМР-релаксации воды и бензола в стиросорбах MN-100 и MT-65 показало, что неэкспоненциальность релаксационного затухания поперечной ядерной намагниченности физически адсорбированных молекул воды и бензола в порах изученных полимерных адсорбентов обусловлена распределением пор по размерам, зоны различной пористости разделены в пространстве. Результаты расчета максимального размера пор, в которых адсорбируются вода и бензол, определили преимущественную адсорбцию бензола в бóльших порах MT-65 и MN-100 по сравнению с водой, в противоположность механизмам адсорбции воды и бензола в АУ [11]. Анализ распределения молекул адсорбата по порам MT-65 и MN-100 указал на более широкое распределение пор в MT-65 по сравнению с MN-100. Интервал пор исследованных стиросорбов, в которых адсорбируются вода и бензол, оказался более широким по сравнению с АУ. Диффузионное поведение молекул воды в стиросорбах MN-100 и MT-65 и в АУ, обладающих относительно жестким каркасом, сходно и отличается от поведения в метакрилатных полимерных сорбентах. Согласно адсорбционным данным, аминогруппы MN-100 либо недо-

ступны для молекул воды при адсорбции из паровой фазы, либо их количество невелико и не вносит заметного вклада в величину адсорбции на фоне других адсорбционных центров. В дальнейшем предполагается применение предложенного выше метода, протестированного для активных углей и стиросорбов, адсорбентов с относительно жестким каркасом, для оценки параметров пористой структуры набухающих полимерных адсорбентов.

Авторы выражают благодарность Л.Д. Беляковой за обсуждение данных и ценные рекомендации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32060 и № 00-15-97427).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. С. 105–112.
2. *Дубинин М.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 1. С. 9.
3. *Платонова Н.П., Татаурова О.Г., Вартапетян Р.Ш. и др.* // Там же. 1995. № 11. С. 2163.
4. *Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Гранкина Т.Ю. и др.* // Структура и динамика молекулярных систем. Ч. I. Йошкар-Ола – Казань – М., 1997. С. 131, 140.
5. *Davankov V.A., Tsyrupa M.P.* // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. P. 1881.
6. *Belyakova L.D., Davankov V.A., Tsyrupa M.P., Shevchenko T.I.* // Adv. Colloid and Int. Sci. 1986. V. 25. P. 249.
7. *Белякова Л.Д., Курбанбеков Э., Ларионов О.Г. и др.* // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. № 5. С. 617.
8. *Белякова Л.Д., Курбанбеков Э., Ларионов О.Г. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 8. С. 1502.
9. *Белякова Л.Д.* // Всерос. симп. по теории и практике хроматографии и электрофореза, посвященный 95-летию открытия хроматографии М.С. Цветом. Самара: Изд. Самарского ун-та, 1999. С. 151.
10. *Хозина Е.В., Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М.* // Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. № 2. С. 252.
11. *Хозина Е.В., Вартапетян Р.Ш., Идиятуллин Д.Ш.* // Изв. АН. Сер. хим. В печати.
12. *Brownstein K.R., Tarr C.E.* // Phys. Rev. A., 1979. V. 19. P. 2446.
13. *Korringa J., Seevers D.O., Torrey H.C.* // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 1143.
14. *Cohen H., Mendelson K.S.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 1127.
15. *Stejscal E.O., Tanner J.E.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 288.
16. *Karger J., M. Ruthven D.* Diffusion in zeolites and other microporous Solids. N.Y.; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: John Wiley&Sons Inc., 1992. P. 589.
17. *Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1987. С. 224.
18. *Levitt M.H., Freeman R.* // J. Magan. Reson. 1981. V. 43. P. 65.
19. *Carr H.Y., Purcell E.M.* // Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 630.
20. *Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М.* // Успехи химии. 1995. V. 64. P. 1055.
21. *Ainscough A.N., Dollimore D.* // Langmuir. 1987. V. 3. № 5. P. 708.
22. *Вашман А.А., Пронин И.С.* Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 232.
23. *D'Orazio F., Tarcson J.C., Halperin W. et al.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 742.
24. *Дубинин М.М.* // Успехи химии. 1955. Т. 24. С. 513.
25. *Tsyurupa M.P., Andreeva A.I., Davankov V.A.* // Angew. Makromol. Chem. 1978. B. 70. S. 179.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1691–1696*

## МАТЕРИАЛЫ VIII ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА ПО ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕЗУ

*УДК 543.544*

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**© 2002 г. Л. А. Онучак*, Р. А. Минахметов*, В. А. Куркин****

**Самарский государственный университет*

***Самарский государственный медицинский университет*

*onuchak@ssu.samara.ru*

Рассмотрены закономерности удерживания бензола, фенола и его производных, содержащих в качестве заместителей в бензольном кольце гидроксильные, метильные и гликозидные группы, в обращенно-фазовом варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии в системе Сепарон SGX $C_{18}$ – бинарная подвижная фаза ацетонитрил–вода. Показана неприменимость модели Скотта–Кучеры для описания хроматографического удерживания фенольных соединений в широком диапазоне концентраций модификатора (ацетонитрила) от 10 до 70 об. %. Более точное описание хроматографического удерживания изученных соединений достигнуто при использовании квазихимической вытеснительной модели удерживания. Рассчитаны константы равновесия квазихимических реакций адсорбции и ассоциации исследованных соединений с модификатором в подвижной фазе.

В современной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) изучение взаимосвязи между параметрами удерживания, строением и физико-химическими свойствами веществ является актуальной задачей. Большой интерес представляет исследование хроматографического удерживания фенольных соединений, которые широко распространены в природе и объектах окружающей среды. Синтетические фенольные соединения являются приоритетными загрязнителями воды, воздуха, почвы. Природные фенольные соединения (фенилпропаноиды, флавоноиды и др.) входят в состав ряда лекарственных растений и обладают широким спектром фармакологических свойств [1]. Большинство разделений фенольных соединений методом ВЭЖХ осуществляется в обращенно-фазовом (ОФ) варианте на сорбентах с химически связанными алкильными группами. Подвижная фаза представляет собой водный раствор органического модификатора (чаще всего метанола или ацетонитрила).

Цель работы – изучение закономерностей удерживания некоторых синтетических и природных фенольных соединений, содержащих полярные (-OH) и неполярные ($-CH_3$) заместители в разных положениях бензольного кольца, а также гликозидные группы, в ОФ ВЭЖХ при использовании системы Сепарон SGX $C_{18}$ – ацетонитрил–вода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

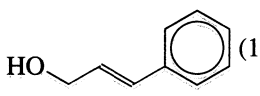
Исследования проводили на микроколоночном жидкостном хроматографе Милихром-1, модифицированном системой подачи подвижной фазы с помощью насоса фирмы "Жилсон" (Франция). Детектирование осуществляли УФ-спектрофотометром при длине волны $\lambda = 254$ нм. Стальная колонка (80 × 2 мм) была заполнена ОФ-сорбентом Сепарон SGX $C_{18}$ с диаметром частиц 6 мкм (Элсико, Москва). В качестве элюента использовали водные растворы ацетонитрила с концентрацией от 10 до 70 об. %. Элюент дегазировали на установке УЗДН-2Т. Условия эксперимента: объемная скорость потока подвижной фазы 200 мкл/мин, объем вводимой пробы 10 мкл (0.1–1.0 мас. % растворы сорбата в подвижной фазе).

Факторы удерживания сорбатов рассчитывали по формуле

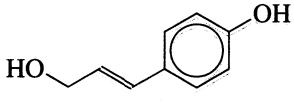
$$k = (t_R - t_M)/t_M, \quad (1)$$

где $t_R$ – время удерживания исследуемого вещества, $t_M$ – время удерживания несорбирующегося вещества ($NaNO_3$).

Объекты исследования представлены в табл. 1, структурные формулы соединений 13–18 приведены ниже:




(13),

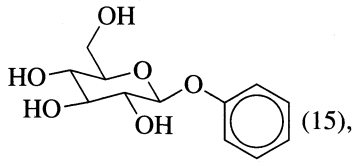


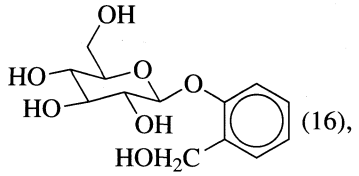

(14),

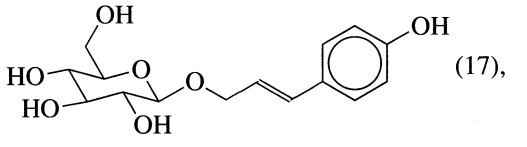
**Таблица 1.** Молекулярная структура и физико-химические свойства адсорбатов

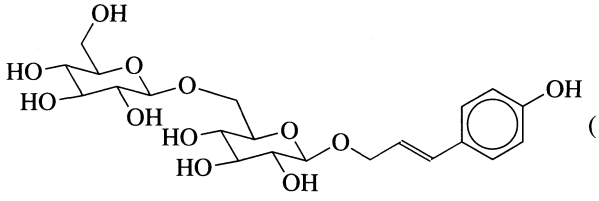
| № | Соединение | μ, D [2] | $R_D$ [3] | $x$ [4] |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Бензол | 0 | 26.31 | 4.15 |
| 2 | Фенол | 1.70 | 27.83 | 6.05 |
| 3 | Пирокатехин | 2.58 | 29.36 | 7.95 |
| 4 | Резорцин | 1.53 | 29.36 | 7.95 |
| 5 | Гидрохинон | 0 | 29.36 | 7.95 |
| 6 | Пирогаллол | 1.57* | 30.88 | 9.85 |
| 7 | *о*-Крезол | 1.44 | 32.45 | 5.57 |
| 8 | *м*-Крезол | 1.60 | 32.45 | 5.57 |
| 9 | *п*-Крезол | 1.64 | 32.45 | 5.57 |
| 10 | 2,3-Диметилфенол | 1.25 | 37.07 | 5.10 |
| 11 | 3,5-Диметилфенол | 1.53 | 37.07 | 5.10 |
| 12 | 2,5-Диметилфенол | 1.44 | 37.07 | 5.10 |
| 13 | Коричный спирт | 1.79 | 41.22 | 4.62 |
| 14 | *п*-Кумаровый спирт | 1.18* | 42.74 | 6.52 |
| 15 | О-β-D-Фенилглюкозид | 4.56* | 61.20 | 11.5 |
| 16 | Салицин | 1.86* | 67.34 | 12.91 |
| 17 | Триандрин | 2.76* | 76.11 | 11.97 |
| 18 | Розавин | 1.57* | 106.43 | 15.52 |

* Значения дипольных моментов молекул рассчитаны с помощью программы Hyperchem.


(15),


(16),


(17),


(18).

В работе использовали соединения 1–6 квалификации "х.ч.", соединения 7–13 фирмы "Мерк". Природные фенолы (соединения 14, 16–18) выделены из растительного сырья методом колоночной хроматографии и идентифицированы методами ТСХ, ЯМР и масс-спектрометрии [1]. Соединение 15 синтезировано Белоусовой З.П. на кафедре органической химии Самарского государственного университета. Идентификация соединения 15 проводилась методами ЯМР и масс-спектрометрии. В табл. 1 представлены некоторые физико-химические свойства веществ – дипольный момент μ [2], молекулярная рефракция $R_D$ [3], а также гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ-$x$) молекул, рассчитанный по аддитивной схеме из групповых чисел [4].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Факторы удерживания $k$ исследованных веществ при различных составах подвижной фазы представлены в табл. 2. В целом порядок выхода соединений из колонки сохраняется при изменении состава подвижной фазы и сильно нарушается только в области малых и больших концентраций модификатора в подвижной фазе, особенно в случае природных фенолов (розавин, триандрин, салицин). Максимальное удерживание наблюдается у бензола, а минимальное – у О-β-D-фенилглюкозида. Замена протона гидроксильной группы в молекуле фенола на гликозидный остаток приводит к резкому уменьшению удерживания соединения за счет сильных специфических взаимодействий с молекулами полярного элюента. Именно поэтому все природные фенолы, содержащие гликозидные группы в молекуле, имеют малые значения $k$.

Влияние на удерживание положения присоединенных к молекуле фенола гидроксильных групп рассмотрено на примере дигидроксибензолов. Из дигидроксибензолов больше всего удерживается пирокатехин (*о*-изомер), что, очевидно, связано с возникновением внутримолекулярной водородной связи между близко расположенными друг к другу гидроксильными группами. У резорцина и гидрохинона ОН-группы удалены друг от друга на расстояние, препятствующее образованию водородной связи. Вследствие этого они элюируются из колонки раньше, чем пирокатехин. Удерживание пирогаллола, содержащего три ОН-группы, сопоставимо с удерживанием бензола. Возможно, что это также связано с образованием внутримолекулярных водородных связей в молекуле, в результате чего данный адсорбат проявляет себя как достаточно гидрофобное вещество. Присоединение к молекуле фенола метильных групп приводит к значительному росту удерживания за счет усиления неспецифических взаимодействий молекул адсорбатов с неполярным адсорбентом. При этом в ряду *фенол* ⟶ ⟶ *крезолы* ⟶ *ксиленолы* наблюдается закономерный рост удерживания. При всех составах подвижной фазы удерживание крезолов увеличи-

**Таблица 2.** Факторы удерживания $k$ исследованных соединений в системе Сепарон SGX $C_{18}$ – ацетонитрил–вода

| Адсорбат | Содержание ацетонитрила в подвижной фазе, об. % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10 (0.037) | 20 (0.079) | 30 (0.128) | 40 (0.186) | 50 (0.256) | 60 (0.340) | 70 (0.445) |
| 1 | – | 29.00 | 15.46 | 7.05 | 3.59 | 2.32 | 1.39 |
| 2 | 8.79 | 4.69 | 2.97 | 1.67 | 1.07 | 0.80 | 0.58 |
| 3 | 3.29 | 1.89 | 1.40 | 0.80 | 0.59 | 0.48 | 0.39 |
| 4 | 2.50 | 1.37 | 1.00 | 0.64 | 0.46 | 0.42 | 0.32 |
| 5 | 1.33 | 0.82 | 0.75 | 0.51 | 0.39 | 0.37 | 0.27 |
| 6 | – | 26.77 | 9.74 | 4.08 | 1.98 | 1.25 | 0.75 |
| 7 | 22.29 | 10.54 | 4.87 | 2.69 | 1.57 | 1.05 | 0.73 |
| 8 | 19.00 | 9.00 | 4.25 | 2.34 | 1.38 | 0.97 | 0.70 |
| 9 | 21.97 | 9.89 | 4.55 | 2.51 | 1.44 | 0.97 | 0.70 |
| 10 | – | 21.77 | 8.74 | 3.97 | 2.12 | 1.37 | 0.86 |
| 11 | – | 21.92 | 8.46 | 3.87 | 2.02 | 1.30 | 0.83 |
| 12 | – | 23.09 | 9.72 | 4.00 | 2.18 | 1.37 | 0.86 |
| 13 | – | 14.23 | 5.09 | 2.52 | 1.41 | 1.00 | 0.70 |
| 14 | 9.99 | 2.86 | 1.26 | 0.79 | 0.53 | 0.49 | 0.36 |
| 15 | 1.32 | 0.54 | 0.32 | 0.30 | 0.26 | 0.22 | 0.15 |
| 16 | 1.90 | 1.08 | 0.51 | 0.48 | 0.34 | 0.23 | 0.19 |
| 17 | 6.17 | 1.08 | 0.32 | 0.26 | 0.23 | 0.17 | 0.15 |
| 18 | 26.04 | 2.95 | 0.49 | 0.34 | 0.25 | 0.19 | 0.15 |

Примечание. В скобках приведено содержание ацетонитрила в подвижной фазе в мольных долях. Обозначения см. табл. 1. Прочерк означает, что соединение не элюируется.

вается в ряду *мета* ⟶ *пара* ⟶ *орто*. В случае ксиленолов наибольшее удерживание наблюдается у 2,5-диметилфенола. Экранирование ОН-группы и вытянутая форма молекулы усиливают дисперсионные взаимодействия с адсорбентом. Практически при всех составах элюента меньше всего удерживается 3,5-диметилфенол. Вероятно, это связано с доступностью ОН-группы для межмолекулярных взаимодействий с элюентом, что приводит к сильному взаимодействию с полярной подвижной фазой.

Так как взаимодействие адсорбата с адсорбентом в ОФ ВЭЖХ обусловлено действием дисперсионных сил притяжения, то можно было бы ожидать роста удерживания с увеличением объема молекулы адсорбата, ее поляризуемости или величины молекулярной рефракции $R_D$. Анализ данных, в том числе приведенных в табл. 1 и 2, показал, что для исследованных соединений корреляция между $\lg k$ и величиной молекулярной рефракции отсутствует. Очевидно, это связано с тем, что нами рассмотрен широкий спектр фенольных соединений, значительно различающихся по числу и положению гидроксильных и других полярных групп в молекуле, способных к проявлению сильных специфических взаимодействий с молекулами полярной подвижной фазы. В ОФ ВЭЖХ должна наблюдаться взаимосвязь между удерживанием и такой характеристикой молекул адсорбата, которая включает в себя как интенсивность взаимодействия гидрофобных групп молекул с поверхностью обращенно-фазового сорбента, так и гидрофильных групп с молекулами полярной подвижной фазы. В области малых концентраций модификатора такой обобщенной характеристикой может быть безразмерная величина ГЛБ молекулы. Шкала ГЛБ была введена [4] для подбора одного или смеси поверхностно-активных веществ (эмульгаторов) с целью получения прямых и обратных эмульсий. Значения ГЛБ веществ и групповые числа ГЛБ рассчитываются из экспериментальных данных, в том числе калориметрических и хроматографических [5]. Величина ГЛБ характеризует способность вещества к перераспределению и адсорбции в двухфазной системе углеводород - вода, причем увеличение гидрофильности вещества сопровождается ростом ГЛБ его молекулы (табл. 1).

На рис. 1 представлена зависимость $\lg k$ от $x^{-1}$, построенная по данным удерживания всех исследованных соединений, за исключением пирогаллола. Эта зависимость описывается линейным уравнением

$$\lg k = 10.09/x - 1.20 \qquad (2)$$

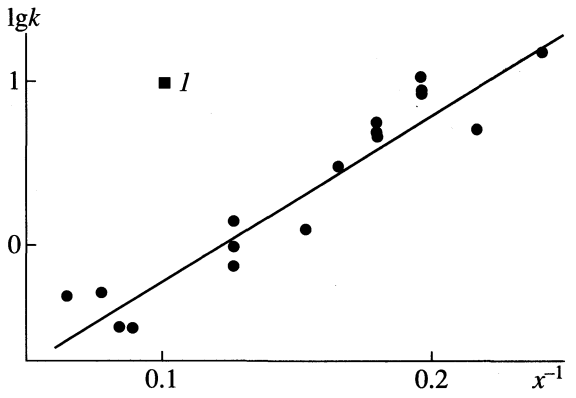



**Рис. 1.** Зависимость логарифма фактора удерживания адсорбатов ($\lg k$) от обратной величины гидрофильно-липофильного баланса ($x^{-1}$) при 30 об. % ацетонитрила в подвижной фазе (1 – пирогаллол).

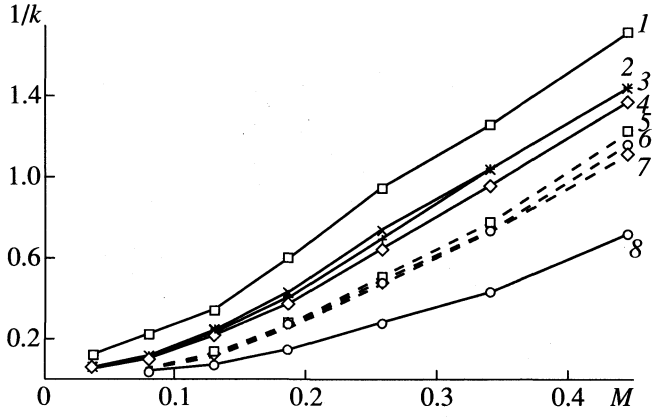



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости обратной величины фактора удерживания ($1/k$) адсорбатов от мольной доли (М) содержания ацетонитрила в подвижной фазе: *1* – фенол, *2* – *м*-крезол, *3* – *п*-крезол, *4* – *о*-крезол, *5* – 3,5-диметилфенол, *6* – 2,3-диметилфенол, *7* – 2,5-диметилфенол, *8* – бензол.

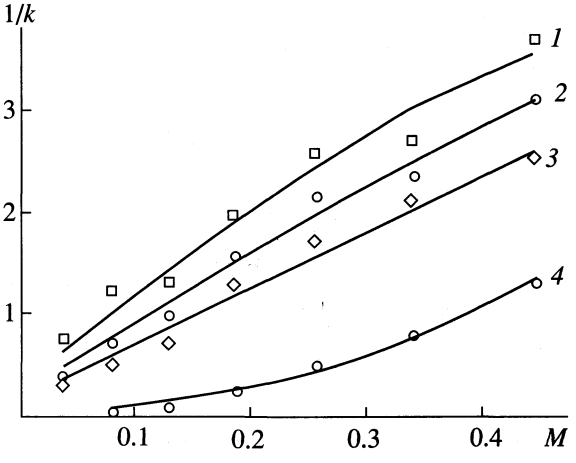



**Рис. 3.** Зависимости обратной величины фактора удерживания ($1/k$) адсорбатов от мольной доли (М) содержания ацетонитрила в подвижной фазе, построенная по (3): *1* – гидрохинон, 2 – резорцин, *3* – пирокатехин, *4* – пирогаллол.

с коэффициентом линейной корреляции 0.958. С ростом гидрофобности ($x^{-1}$) адсорбатов их удерживание возрастает. Однако, величина ГЛБ не чувствительна к изомерам положения и внутримолекулярной водородной связи. Это является одной из причин разброса экспериментальных точек на рис. 1.

В жидкостной хроматографии с бинарными элюентами часто используются вытеснительные модели удерживания Скотта–Кучеры [6] и Снайдера–Сочевинского [7], связывающие удерживание сорбатов с составом подвижной фазы. Однако эти модели не всегда адекватно описывают хроматографическое удерживание веществ в широком интервале концентраций модификатора, что выражается в нелинейности зависимостей параметра удерживания от содержания модификатора в подвижной фазе. Как отмечено в [8, 9], это может быть связано с влиянием процессов ассоциации однородных и разнородных молекул. В [8, 9] разработана модель удерживания, учитывающая ассоциацию молекул хроматографируемого соединения с молекулой модификатора, а также самоассоциацией молекул модификатора в подвижной фазе. На основании учета этих факторов, а также рассмотрения квазихимических реакций адсорбции – десорбции адсорбата и модификатора по вытеснительному механизму получено уравнение [8, 9]:

$$1/k = (1/\varphi K_S)(1 + K_{SM}M/L) \times \\ \times [1 + (K_M - 1)M - K_{SM}SM/L^2 - K_{MM}M(1 - L^2)/L^2], \quad (3)$$

где $K_S$ – константа равновесия квазихимической реакции адсорбции адсорбата (S); $K_M$ – константа равновесия адсорбции модификатора – более сильно адсорбирующегося компонента подвижной фазы (М); $K_{SM}$ – константа ассоциации адсорбата и модификатора; $K_{MM}$ – константа самоассоциации молекул модификатора; $S, L, M$ – мольные доли сорбата (S), воды (L) и модификатора (М) в подвижной фазе; $\varphi$ – фазовое отношение хроматографической колонки. Без учета ассоциации типа SM и MM в подвижной фазе уравнение (2) принимает вид

$$1/k = [1 + (K_M - 1)M]/\varphi K_S, \quad (4)$$

что соответствует формуле Скотта–Кучеры:

$$1/k = A + BM, \quad (5)$$

где $A$ и $B$ – константы.

Анализ (3) показывает, что в случае преобладания межмолекулярных взаимодействий типа SM наблюдается более быстрое уменьшение удерживания с ростом концентрации модификатора в подвижной фазе, а в случае преобладания взаимодействий типа MM наблюдается его замедление. Представленные на рис. 2 зависимости $1/k$ от М для бензола, крезолов и ксиленолов свиде-

тельствуют о преобладании ассоциации типа SM, тогда как для многоатомных фенолов (за исключением пирогаллола) – типа MM (рис. 3). Кривые для природных фенолов имеют крутой начальный участок, сменяющийся сравнительно плавными вогнутыми или выпуклыми линиями, причем для салицина, розавина, *n*-кумарового и коричного спиртов характер кривых свидетельствует о возможности ассоциации типа SM, тогда как для O-β-D-фенилглюкозида и триандрина такая ассоциация мало вероятна.

Из экспериментальных данных и с учетом приведенных в [9] (для системы ОФ сорбент–подвижная фаза ацетонитрил–вода) значений константы адсорбции модификатора $K_M = 34$ и константы самоассоциации модификатора $K_{MM} = 1$, нами рассчитаны значения констант адсорбции $K_S$ и ассоциации $K_{SM}$ для изученного ряда фенольных соединений (табл. 3). Анализ данных, представленных в табл. 3, показывает, что ассоциация SM действительно вносит заметный вклад в удерживание синтетических фенолов и бензола ($K_{SM} > K_{MM}$). Отрицательные значения $K_{SM}$, полученные для некоторых природных фенолов, а также гидрохинона и резорцина, связаны с погрешностью как эксперимента, так и расчета. Однако можно утверждать, что для этих соединений ассоциации с молекулами ацетонитрила в подвижной фазе не наблюдается ($K_{SM} < K_{MM}$).

Для соединений, представленных в табл. 3, начиная с бензола и до фенола включительно, значения константы адсорбции $K_S$ выше чем константа адсорбции ацетонитрила, т.е. $K_S > K_M$, тогда как для всех соединений начиная с *n*-кумарового спирта и до O-β-D-фенилглюкозида $K_S < K_M$. В последнюю группу попадают все исследованные природные фенолы, а также многоатомные фенолы, за исключением пирогаллола. Таким образом, константы $K_S$ и $K_{SM}$, связанные с процессами адсорбции сорбата и его сольватации в растворе, существенно зависят от природы адсорбата и строения его молекул, в частности, от количества гидрофильных и гидрофобных групп в молекуле. Обе константы заметно увеличиваются с ростом гидрофобности сорбата, особенно в случае константы адсорбции $K_S$.

Линейная корреляция $k - K_S$, которая имеет место при небольших концентрациях ацетонитрила в элюенте, свидетельствует о том, что различие в удерживании фенольных соединений связано с различием в их адсорбируемости на гидрофобной поверхности ОФ сорбента, рис. 4. С ростом концентрации ацетонитрила в элюенте эта корреляция сильно нарушается, что связано с увеличением вклада процессов сольватации в подвижной фазе в суммарное удерживание. Полученные нами закономерности характеризуют удерживание

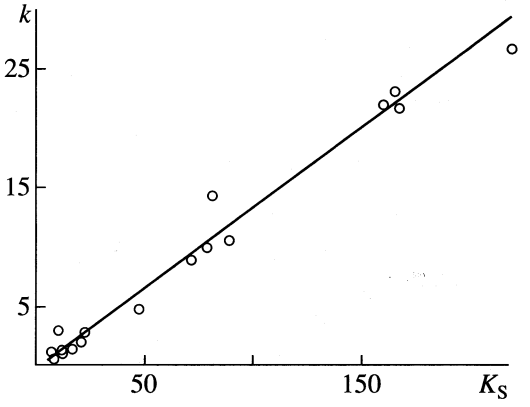



**Рис. 4.** Зависимость фактора удерживания $k$ от константы адсорбции $K_S$ фенольных соединений для элюента ацетонитрил–вода (20 : 80 об. %).

молекулярной формы соединения, а не ионизированной. Это следует из результатов экспериментов, которые показали, что в интервале pH от 3 до 7 изменение pH элюента не влияет на величину фактора удерживания $k$ всех исследованных соединений.

**Таблица 3.** Константы адсорбции $K_S$ и ассоциации сорбат–модификатор $K_{SM}$ исследованных соединений в системе Сепарон SGX $C_{18}$ – ацетонитрил–вода

| Адсорбат | $\varphi K_S$ | $K_S$ | $K_{SM}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 99.70 | 332.34 | 4.90 |
| 2 | 13.98 | 46.59 | 0.83 |
| 3 | 6.03 | 20.12 | 0.09 |
| 4 | 4.61 | 15.37 | –0.03 |
| 5 | 3.53 | 11.77 | –0.17 |
| 6 | 65.68 | 218.92 | 6.28 |
| 7 | 26.36 | 87.88 | 1.90 |
| 8 | 21.23 | 70.77 | 1.42 |
| 9 | 23.38 | 77.94 | 1.70 |
| 10 | 50.01 | 166.72 | 3.75 |
| 11 | 47.85 | 159.49 | 3.74 |
| 12 | 49.67 | 165.57 | 3.57 |
| 13 | 24.06 | 80.20 | 1.77 |
| 14 | 6.28 | 20.93 | 0.27 |
| 15 | 2.18 | 7.28 | –0.06 |
| 16 | 3.33 | 11.11 | 0.30 |
| 17 | 1.98 | 6.60 | –0.10 |
| 18 | 2.86 | 9.53 | 0.44 |

Примечания. Константа адсорбции ацетонитрила $K_M = 34$, константа самоассоциации ацетонитрила $K_{MM} = 1$, фазовое отношение в колонке $\varphi = 0.3$ [9]. Обозначения см. табл. 1.

Таким образом, несмотря на достаточно грубые допущения, сделанные в модели [10], уравнение (3), полученное на ее основе, достаточно хорошо описывает удерживание фенольных соединений, в том числе природных фенолов, в ОФ ВЭЖХ с использованием бинарного элюента ацетонитрил–вода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Интеграция" (код проекта КО 357).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Куркин В.А.* Фенилпропаноиды – перспективные природные биологически активные соединения. Самара: СамГМУ, 1996. 80 с.
2. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971. 414 с.
3. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983. 350 с.
4. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
5. Эмульсии / Под. ред. Ф.Шермана. Л.: Химия, 1972. С. 135.
6. *Scott R.P.W., Kucera P.* // J. Chromatogr. 1977. V. 142. P. 213.
7. *Snyder L.R.* Principles of Adsorption Chromatography. N.Y.: Marcel Dekker, 1968. 413 p.
8. *Ланин С.Н., Лялюнина Э.М., Никитин Ю.С., Шония Н.К.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 146.
9. *Ланин С.Н., Ланина Н.А., Никитин Ю.С.* // Там же. 1995. Т. 69. № 11. С. 2045.
10. *Ланин С.Н., Никитин Ю.С.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 10. С. 1971.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1697–1702

## МАТЕРИАЛЫ VIII ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА ПО ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕЗУ

УДК 544.42

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА МИЦЕЛЛЯРНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**© 2002 г. Е. Г. Сумина, С. Н. Штыков, Н. В. Тюрина**

*Саратовский государственный университет*

*E-mail: shtykovSN@info.sgu.ru*

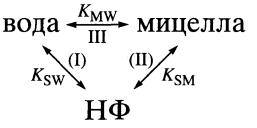
На примере реагентов класса сульфофталеинов, флуоресцеинов и фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда рассмотрены основные закономерности и физико-химические особенности мицеллярной тонкослойной хроматографии.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) используются в тонкослойной хроматографии (ТСХ) более 20 лет. В зависимости от состояния ПАВ в элюенте и механизма хроматографического разделения веществ выделяют два варианта ТСХ.

1. Мицеллярная ТСХ (МТСХ) [1–3]. В этом случае концентрация ПАВ в растворе превышает критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) и в водной подвижной фазе (ПФ) присутствуют мицеллы. Разделение гидрофильных и гидрофобных, заряженных и нейтральных компонентов смеси основано на их избирательной солюбилизации и последующем переносе мицеллами ПАВ.

2. Ион-парная ТСХ (ИПТСХ) с гидрофобными взаимодействиями [4–6], в которой используются только ионные ПАВ. В этом варианте ТСХ анионы или катионы ПАВ, концентрация которых в водной или водно-органической ПФ ниже ККМ, являются гидрофобными противоионами разделяемых соединений. Селективность разделения в ИПТСХ определяется различной устойчивостью и гидрофобностью таких ионных пар.

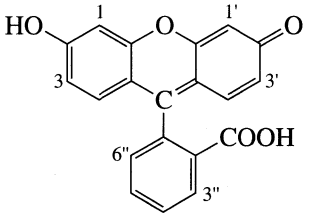
Механизмы разделения в ИПТСХ и МТСХ различны. В первом случае эффективность разделения сорбатов зависит от их распределения только между неподвижной фазой (НФ) и ПФ, во втором – от соотношения трех коэффициентов распределения: между неподвижной фазой (НФ) и водой ($K_{SW}$), НФ и мицеллой ($K_{SM}$), а также дополнительного распределения внутри самой ПФ, в системе мицелла–вода ($K_{MW}$), как показано на схеме [7]:



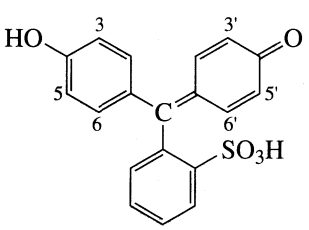

Цель настоящей работы – выявление физико-химических особенностей метода МТСХ. В качестве модельных соединений использовали кислотные реагенты ксантенового и трифенилметанового рядов и мицеллообразующие ПАВ бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), додецилсульфат натрия (ДДС) и Тритон Х-100 (ТХ-100).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $1 \times 10^{-3}$ М водно-этанольные (50 об. %) растворы флуоресцеина (I), дибромфлуоресцеина (II), эозина (III), эритрозина (IV), бенгальского розового (V), фенолового красного (VI), бромфенолового красного (VII), бромфенолового синего (VIII), крезолового красного (IX), тимолового синего (X), бромтимолового синего (XI), алюминона (XII), сульфохрома (XIII), эриохромцианина R (XIV), хромазурола S (XV) и эриохромазурола B (XVI). Реагенты имели квалификацию “ч.д.а.” или “ч”. Общие формулы реагентов:




(I–V)




(VI–XI)

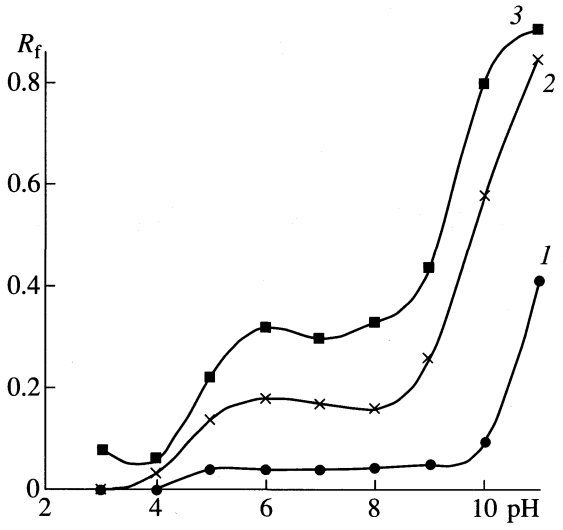
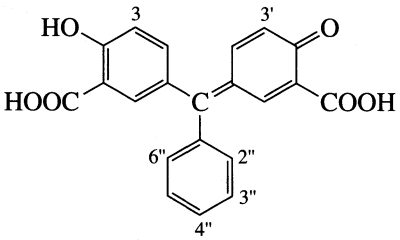



**Рис. 1.** Зависимости величины $R_f$ реагентов ряда флуоресцеина от кислотности среды; ПФ – 0.002 М ЦТАБ, НФ – Плазмахром; *1* – IV, *2* – II, *3* – I.




(XII–XVI)

Заместители в указанных положениях представлены ниже:

| | |
|---|---|
| I | 1,1',3,3',3",6" – H |
| II | 1,1' – Br; 3,3',3",6" – H |
| III | 1,1',3,3' – Br; 3",6" – H |
| IV | 1,1',3,3' – I; 3",6" – H |
| V | 1,1',3,3' – I; 3",6" – Cl |
| VI | 3,3',5,5',6,6' – H |
| VII | 3,3' – Br; 5,5',6,6' – H |
| VIII | 3,3',5,5" – Br; 6,6' – H |
| IX | 3,3' – $CH_3$; 5,5',6,6' – H |
| X | 3,3' – *i*-$C_3H_7$; 6,6' – $CH_3$; 5,5' – H |
| XI | 3,3' – *i*-$C_3H_7$; 6,6' – $CH_3$; 5,5' – Br |
| XII | 3,3',2", 6" – H; 3" – COOH; 4" – OH |
| XIII | 3,3' – $CH_3$; 2",4" – $SO_3H$; 3",6" – H |
| XIV | 3,3' – $CH_3$; 2" – $SO_3H$; 3",4",6" – H |
| XV | 3,3' – $CH_3$; 2",6" – Cl; 3" – $SO_3H$; 4" – H |
| XVI | 3,3' – $CH_3$; 2",6" – Cl; 3",4" – H |

В качестве ПФ применяли водные мицеллярные растворы анионного ПАВ – додецилсульфата натрия, катионного ПАВ – бромида цетилтриметиламмония, неионного ПАВ – Тритона X-100. Содержание основного вещества в препаратах ПАВ составляло не менее 96–98%. Исходные водные растворы концентрации 0.05–0.1 М готовили растворением точной навески в дистиллированной воде при нагревании до 40–50°C. Рабочие растворы получали разбавлением исходных непосредственно перед употреблением. Необходимое значение кислотности водных мицеллярных ПФ (МПФ) создавали с помощью ацетатно-аммиачных буферных растворов. Значения pH контролировали на pH-метре pH 673 М с индикаторным стеклянным и хлоридсеребряным электродом сравнения.

Для получения хроматограмм использовали хроматографические пластинки "Силуфол UV-254" фирмы "Kavalier", "Плазмахром" с привитой фазой $C_3$, изготовленные МПО "Манометр". Использовали метод восходящей хроматографии в камерах, предварительно насыщенных парами подвижной фазы. Каплю раствора реагента наносили на линию старта, высушивали на воздухе и затем пластинку помещали в хроматографическую камеру. Контроль разделения осуществляли по величине относительной подвижности реагентов $R_f$.

Идентификацию зон реагентов ряда флуоресцеина осуществляли визуально по собственной окраске, а также по люминесценции в УФ-свете. Сульфофталеины идентифицировали по собственной окраске до или после обработки пластин парами аммиака, идентификацию зон фенолкарбоновых кислот проводили обработкой полученных хроматограмм раствором хлорида алюминия, согласно [8], и по собственной окраске.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценивали влияние следующих факторов: кислотности среды в МПФ, природы, концентрации и длины углеводородного радикала ПАВ, природы сорбатов и сорбентов. Выбор реагентов связан с их широким применением в различных методах анализа [9], а также с возможностью оценить влияние гидрофобности в указанных ниже рядах на хроматографическое поведение в ПФ, содержащих мицеллы ПАВ. Проведенные исследования позволили выделить ряд физико-химических закономерностей и особенностей, характерных для МПФ, которые рассмотрены ниже.

*Влияние кислотности.* Известно, что исследуемые реагенты являются слабыми органическими кислотами и в зависимости от pH среды могут находиться в растворе в различных формах [10]:

$$H_2R \longleftrightarrow HR^- \longleftrightarrow R^{2-}$$ (флуоресцеины),

$$H_2R^+ \longleftrightarrow H_2R \longleftrightarrow HR^- \longleftrightarrow R^{2-}$$

(сульфофталеины),

$$H_4R \longleftrightarrow H_3R^- \longleftrightarrow H_2R^{2-} \longleftrightarrow HR^{3-} \longleftrightarrow R^{4-}$$

(фенолкарбоновые кислоты).

Диссоциация реагентов часто осложнена таутомерными равновесиями, что приводит к одновременному существованию в растворе большого числа частиц различной природы и осложняет выбор величин pH, при которых наблюдаемые явления можно было бы однозначно и корректно интерпретировать [11]. Необходимо было найти область pH, в которой все реагенты находились в одной форме.

Типичная зависимость величины $R_f$ реагентов ряда флуоресцеина от кислотности среды на примере МПФ, содержащей ЦТАБ, показана на рис. 1. Видно, что с увеличением pH и ростом отрицательного заряда частиц происходит возрастание подвижности реагентов. Подобное поведение наблюдается и для остальных соединений. Это согласуется с описанным в литературе поведением реагентов кислотной природы. Ионы реагентов, образующиеся при диссоциации в щелочной среде, слабее связываются с силикагелем, OH-группы которого в таких условиях находятся в диссоциированном состоянии ($pK_{дис}$ = 5–7) [12]. Число отрицательных зарядов на поверхности НФ увеличивается, сорбция ионизированных частиц реагентов ослабляется и они более активно переносятся МПФ [13–17]. В щелочной среде реагенты сульфофталеинового и флуоресцеинового рядов находятся в одной и той же форме $R^{2-}$. В связи с этим в дальнейшей работе использовали значения pH, соответствующие условию полной диссоциации реагентов.

Анализ результатов показывает, что природа неподвижной фазы (Силуфол, Плазмахром) существенно не влияет на поведение исследуемых веществ. Однако хроматографические зоны, полученные на Плазмахроме, более компактны. Поэтому при дальнейших исследованиях использовали преимущественно эту НФ.

*Влияние природы, концентрации ПАВ и длины углеводородного радикала* на хроматографическое поведение реагентов изучали в ПФ на основе мицеллярных растворов ЦТАБ, ДДС и ТХ-100. Установлено, что использование МПФ на основе неионного ПАВ ТХ-100 нецелесообразно в связи с образованием размытых и некомпактных хроматографических зон. МПФ, содержащие ЦТАБ и ДДС, напротив, пригодны для разделения реагентов. Анализ полученных данных (рис. 2) позволяет отметить следующие закономерности в поведении реагентов в таких МПФ.

1. С увеличением концентрации ПАВ ($c_{ПАВ}$) в ПФ значения $R_f$ растут, что согласуется с данными [7, 18, 19]. Причиной является сдвиг равновесия солюбилизации в системе вода–мицелла вправо

$$M + R \longleftrightarrow M(R),$$

где M – мицелла, а M(R) – система мицелла–солюбилизат.

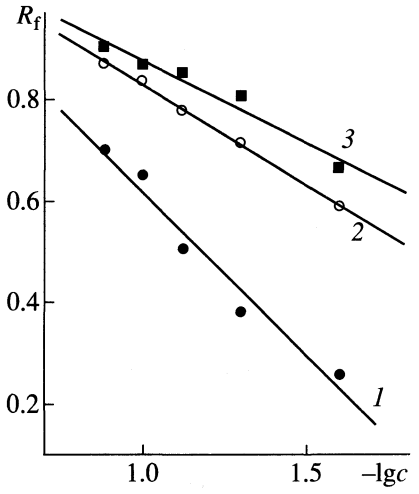



**Рис. 2.** Влияние концентрации ДДС в МПФ на величину $R_f$ реагентов ряда сульфофталеина; НФ – Плазмахром, pH 10; *1* – X, *2* – VII, *3* – VI.

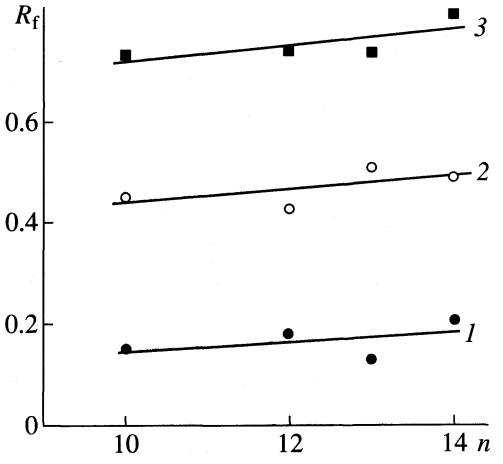



**Рис. 3.** Влияние длины ($n$) углеводородного радикала ($C_n$) алкилсульфатов на подвижность флуоресцеинов; НФ – Плазмахром, $c_{ПАВ}$ = 0.025 M, pH 10; *1* – IV, *2* – II, *3* – I.

2. С возрастанием гидрофобности реагента его подвижность уменьшается и усиливается удерживание неподвижной фазой. Примерами являются полученные нами следующие ряды гидрофобности изученных реагентов [16, 20]:

$$I < II < III < IV < V,$$

$$IX < X < XI,$$

$$VI < VII < VIII,$$

$$XII < XIII < XIV < XV < XVI.$$

Влияние длины цепи ПАВ на подвижность реагентов изучали на примере алкилсульфатов натрия с количеством атомов углерода в неполярном радикале от 10 до 14. Из рис. 3 видно, что с ростом числа атомов углерода в молекуле ПАВ

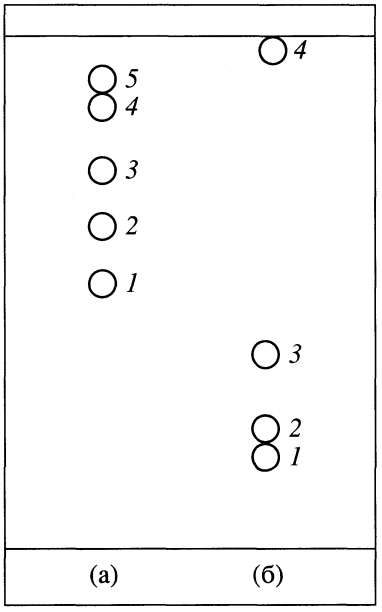



**Рис. 4.** Хроматограммы реагентов ряда флуоресцеина (а) и фенолкарбоновых кислот (б) в МПФ; ПФ – 0.025 М ДДС, НФ – Плазмахром; а: *1* – V, *2* – IV, *3* – III, *4* – II, *5* – I (pH 10); б: *1* – XVI, *2*, *3* – XV, *4* – XIII (pH 7).

наблюдается незначительное монотонное возрастание подвижности реагентов флуоресцеинового ряда, связанное со сдвигом равновесия (1) вправо в результате усиления гидрофобных взаимодействий [10].

Таким образом, нами установлены следующие закономерности и особенности мицеллярной ТСХ

**Таблица 1.** Величины подвижности $R_f$ и порядок элюирования реагентов в водно-органических ПФ (ВОПФ) и МПФ на основе ДДС (НФ – Силуфол)

| Реагент | ВОПФ | МПФ |
|---|---|---|
| I | 0.22 | 0.78 |
| II | 0.33 | 0.74 |
| III | 0.38 | 0.68 |
| IV | 0.39 | 0.65 |
| V | 0.40 | 0.52 |
| VI | 0.33 | 0.77 |
| VII | 0.45 | 0.66 |
| VIII | 0.65 | 0.59 |
| XII | 0.03 | – |
| XIII | 0.05 | 0.78 |
| XIV | 0.17 | 0.45 |
| XV | 0.23 | 0.46 |
| XVI | 0.36 | 0.10 |

Примечание. ВОПФ для реагентов I–VIII – диоксан : аммиак (25%): изопропанол (2 : 1 : 1), для XIII–XVI – этилацетат : : изопропанол : аммиак (5 : 3 : 3).

[15–17, 20, 21]: 1) в мицеллярной ТСХ целесообразно использовать ионные ПАВ; 2) подвижность реагентов растет при увеличении гидрофильности реагентов, заряда иона реагента и длины углеводородного радикала и концентрации ПАВ; 3) наличие двойного слоя растворителя на хроматограмме; 4) динамическая модификация поверхности силикагеля ионами ПАВ, сорбированными из ПФ; 5) изменение порядка элюирования веществ на прямой фазе; 6) возможность одновременного разделения гидрофильных и гидрофобных соединений. Рассмотрим некоторые из них более подробно.

Наличие двойного фронта растворителя на хроматограмме в растворах ПАВ уже обсуждалось в литературе, например в работе [7], и наблюдалось нами для исследуемых реагентов. Первый фронт подвижной фазы является водным и содержит лишь отдельные молекулы (ионы) ПАВ. Это связано с сильной адсорбцией ПАВ при движении МПФ вдоль неподвижной фазы. Второй фронт содержит мицеллы ПАВ с солюбилизированными в них разделяемыми компонентами. Следствием адсорбции ПАВ на НФ являются другие две особенности мицеллярной ТСХ: динамическая модификация поверхности и обращение порядка элюирования на прямой НФ. Динамическая модификация (гидрофобизация) поверхности силикагеля подтверждается обращением порядка элюирования реагентов по сравнению с водно-органическими ПФ (табл. 1). Такое поведение характерно для обращенно-фазовой ТСХ и проявлялось для всех исследуемых систем.

Возможность одновременного разделения гидрофильных и гидрофобных соединений показана на рис. 4. Как видно из приведенных данных, более гидрофобные соединения имеют меньшую подвижность и, по-видимому, солюбилизированы в мицеллах ПАВ. Гидрофильные, наоборот, движутся с водным фронтом ПФ. Установленные закономерности согласуются с рядами гидрофобности, представленными для исследованных соединений.

Таким образом, мицеллы ПАВ одновременно изменяют свойства не только подвижной, но и неподвижной фазы. Причиной является адсорбция ПАВ при движении ПФ вдоль твердой поверхности сорбента и динамическое модифицирование НФ [3, 15–17, 22, 23].

*Расчет коэффициентов распределения веществ в мицеллярной ТСХ.* Селективность разделения веществ с использованием МПФ зависит от особенностей их распределения в "трехфазной" системе (см. схему). Количественная оценка этого распределения служит основой прогноза эффективности разделения сложных смесей органических соединений в условиях мицеллярной ТСХ.

Для расчета коэффициентов распределения веществ в системе вода–мицелла использовали уравнение [18]:

$$\frac{R_f}{1-R_f} = \frac{V_M}{V_S}\left[\frac{(K_{MW}-1)v}{K_{SW}}\right]c_M + \frac{V_M}{V_S}\frac{1}{K_{SW}}, \qquad (1)$$

где $V_S$ – объем неподвижной фазы, $V_M$ – объем подвижной фазы; $V_S/V_M$ – "фазовое отношение", численно равное $A_S/A_M$ (отношению фаз в сечении слоя); $v$ – парциальный удельный объем (мл/г), $v$ = 0.862 мл/г для ДДС [24]; $c_M$ – концентрация мицелл в подвижной фазе: $c_M = c$ – ККМ, где $c$ – общая концентрация ПАВ в ПФ, ККМ – критическая концентрация мицеллообразования г/мл; $K_{MW}$ – коэффициент распределения между МПФ и водой; $K_{SW}$ – коэффициент распределения реагента между неподвижной фазой и водой.

Данное соотношение можно представить уравнением прямой $y = ax + b$, где

$$a = \frac{V_M}{V_S}\left[\frac{(K_{MW}-1)v}{K_{SW}}\right], \quad b = \frac{V_M}{V_S}\frac{1}{K_{SW}}. \qquad (2)$$

Из отношения коэффициентов $a$ и $b$ получаем зависимости

$$\frac{a}{b} = \frac{V_M(K_{MW}-1)vK_{SW}V_S}{V_SK_{SW}V_M} = (K_{MW}-1)v, \qquad (3)$$

$$K_{MW} = a/bv + 1, \qquad (4)$$

позволяющие определить коэффициенты распределения реагентов между водой и мицеллярной фазой (равновесный процесс (III) на схеме). Используя уравнение (2), можно также рассчитать коэффициент распределения между водой и неподвижной фазой (равновесный процесс (I) на схеме).

Для расчета коэффициентов распределения реагентов в системе вода–мицелла ПАВ нами получены зависимости подвижности исследуемых реагентов от мицеллярной концентрации ДДС в подвижной фазе и построены графики в координатах $R_f/(1-R_f) = f(c_M)$ (рис. 5). Результаты расчета коэффициентов распределения представлены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что введение гидрофобных атомов галогенов в молекулу органического соединения приводит к увеличению $K_{MW}$. Однако для сульфофталеинов это увеличение не столь велико, как для флуоресцеинов.

Поскольку заряд реагентов и мицеллы одинаков, мы полагаем, что данное связывание происходит за счет гидрофобных взаимодействий [2, 10, 25, 26]. Механизм гидрофобного взаимодействия реагентов с мицеллой ДДС подтверждается также резким увеличением их связывания при введении алкильных заместителей.

Расчет коэффициентов распределения $K_{SW}$ показал, что тенденция, наблюдаемая при связывании реагентов с НФ, в целом подобна их связыванию с

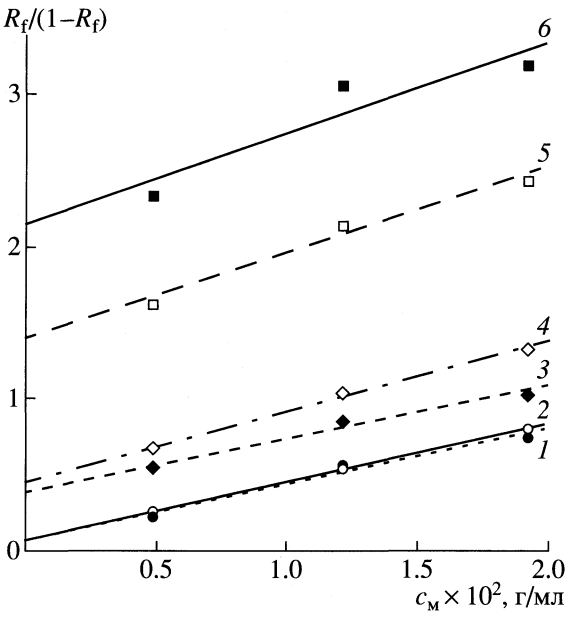



**Рис. 5.** Зависимости $R_f/(1 - R_f)$ от концентрации мицеллярной формы ДДС для сульфофталеинов. Величина $R_f$ является средним значением из результатов трех определений; *1* – X, *2* – XI, *3* – VIII, *4* – IX, *5* – VII, *6* – VI.

мицеллами ПАВ. Это объясняется динамической модификацией НФ в процессе хроматографирования [27]. Можно, однако, отметить, что присутствие галогенов или алкильных заместителей приводит к несколько более сильному возрастанию $K_{SW}$ по сравнению с $K_{MW}$. В то же время сравнение коэффициентов распределения $K_{MW}$ и $K_{SW}$ показывает, что процесс переноса сорбатов в мицеллы ПАВ преобладает над их адсорбцией на НФ, т.е. равновесный процесс M + R ⟷ (MR) сдвинут вправо. Это еще раз объясняет причину роста величин $R_f$ с повышением концентрации ПАВ в растворе.

**Таблица 2.** Коэффициенты распределения $K_{MW}$, $K_{SW}$, энергии переноса $\Delta G_{пер}$ реагентов из воды в мицеллы ДДС и энергии адсорбции $\Delta G_{адс}$ реагентов на НФ при 297 K (кДж/моль)

| Реагент | $K_{MW}$ | $-\Delta G_{пер}$ | $K_{SW}$ | $-\Delta G_{адс}$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 13.1 | 6.8 | 0.3 | –3.3 |
| III | 105 | 11.5 | 3.6 | 1.5 |
| IV | 431 | 14.9 | 11.7 | 2.1 |
| VI | 33.2 | 8.6 | 0.50 | –2.2 |
| VII | 48.1 | 9.6 | 0.80 | –1.4 |
| VIII | 108 | 11.6 | 3.1 | 1.0 |
| IX | 119 | 11.8 | 2.6 | 0.5 |
| X | 681 | 16.1 | 18.6 | 2.4 |
| XI | 710 | 16.2 | 18.5 | 2.2 |

Из полученных результатов нами рассчитаны энергии переноса реагентов в мицеллы ПАВ [28] и энергии их адсорбции [29] по следующим формулам:

$$\Delta G_{\text{пер}} = -RT\ln K,$$

$$\Delta G_{\text{адс}} = 2.3RT\lg\left(\frac{A_S}{A_M}\right) - 2.3RT\lg\left(\frac{1-R_f}{R_f}\right).$$

Как видно из данных табл. 2, эти значения коррелируют с коэффициентами распределения и подтверждают преимущественное распределение исследуемых сорбатов в малополярную среду мицелл ПАВ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32649).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Armstrong D.W., Terril R.Q.* // Anal. Chem. 1979. V. 51. № 13. P. 2160.
2. *Armstrong D.W., McNeely M.* // Anal. Lett. 1979. V. A12. P. 1285.
3. *Hinze W.L.* // Ann. Chim. (Ital.). 1987. V. 77. № 1–2. P. 167.
4. *Van Petegheim C., Bijl J.* // J. Chromatogr. 1981. V. 210. № 1. P. 113.
5. *Kovacs–Hadady K., Szilagyi J.* // Ibid. 1991. V. 553. № 1–2. P. 459.
6. *Сумина Е.Г., Ермолаева Е.В., Тюрина Н.В., Штыков С.Н.* // Заводск. лаб. 2001. Т. 67. № 5. С. 5.
7. *Armstrong D.W., Nome F.* // Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 1662.
8. *Акимова Т.Г., Сянава Е.М., Саввин С.Б.* // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 6. С. 999.
9. *Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М. и др.* Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1979. 752 с.
10. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). М.: Наука, 1991. 304 с.
11. *Мчедлов-Петросян Н.О., Миндрина В.Ф., Никишина Л.Е.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 3. С. 670.
12. Руководство по современной тонкослойной хроматографии. М.: Химия, 1994. 311 с.
13. *Кибардин С.А., Макаров К.А.* Тонкослойная хроматография в органической химии. М.: Химия, 1978. 126 с.
14. *Perdih A.* // Vestn. Slov. Kem. Drus. 1990. V. 37. № 4. P. 423.
15. *Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Паршина Е.В.* // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 7. С. 747.
16. *Shtykov S.N., Sumina E.G., Smushkina E.V., Tyurina N.V.* // J. Planar Chromatogr.-Modern TLC. 1999. V. 12. № 2. P. 129.
17. *Shtykov S.N., Sumina E.G., Smushkina E.V., Tyurina N.V.* // Ibid. 2000. V. 13. № 3. P. 182.
18. *Armstrong D.W., Stine G.Y.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 10. P. 2962.
19. *Armstrong D.W., Stine G.Y.* // Anal. Chem. 1983. V. 55. № 14. P. 2317.
20. *Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2001. Т. 44. № 4. С. 10.
21. *Сумина Е.Г., Смушкина Е.В., Штыков С.Н., Тюрина Н.В.* // Заводск. лаб. 2001. Т. 67. № 10. С. 13.
22. *Pelizzetti E., Pramauro E.* // Anal. Chim. Acta. 1985. V. 169. P. 1.
23. *Medina Hernandez M.J., Garcia Alvarez-Coque M.C.* // Analyst. 1992. V. 117. № 5. P. 831.
24. *Mukerjee P.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 1733.
25. *Миргород Ю.А.* // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. № 1. С. 143.
26. *Jansson M., Stilbs P.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 1. P. 113.
27. *Armstrong D.W., Bui K.H.* // J. Liquid Chromatogr. 1982. V. 5. № 6. P. 1043.
28. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. М.: Высш. школа, 1988. С. 114.
29. *Гейсс Ф.* Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография). Т. 1, 2. М.: Химия, 1999.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1703–1707*

## МАТЕРИАЛЫ VIII ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА ПО ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕЗУ

*УДК 543.544.42:547.1.13*

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНХРОМТРИКАРБОНИЛА НА ИХ УДЕРЖИВАНИЕ В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**© 2002 г. Н. П. Макаренко*, Т. И. Куликова*, В. К. Черкасов*, Я. И. Яшин****

**Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород*

***НПО "Химавтоматика", Москва*

Рассмотрено влияние структуры молекул производных анилинхромтрикарбонила на их удерживание в нормально-фазовом варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии. Установлены основные закономерности удерживания шестнадцати исследуемых соединений.

Существует необходимость использования быстрых и надежных методов разделения и анализа элементоорганических соединений как в процессе синтеза, так и для последующих практических и исследовательских целей. Одним из таких методов является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), которая отличается широкими возможностями [1]. Однако нельзя в полной мере использовать возможности ВЭЖХ без знания основных закономерностей удерживания элементоорганических соединений на различных адсорбентах и выбора на этой основе оптимальных условий для их разделения. Проблема взаимосвязи между строением, свойствами молекул и их хроматографическим удерживанием в настоящее время наиболее актуальна и является предметом многих исследований [2–4], авторы которых стремятся обосновать количественную зависимость между молекулярной структурой и хроматографическими параметрами. В [5] проводится корреляция между параметрами удерживания и структурой ароматических оксиальдегидов и оксикислот, используя константы гидрофобности. Авторы [6, 7] считают, что стерические эффекты заместителей играют важную роль при разделении соединений в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ.

Исследование производных анилинхромтрикарбонила представляет интерес как с точки зрения изучения влияния структуры молекул на их удерживание в ВЭЖХ, так и для оптимизации условий разделения такого типа соединений для практических и исследовательских целей. Хроматографическое разделение хромтрикарбонильных комплексов мезитилена, *м*-ксилола, толуола и бензола [8, 9] и биэлементоорганических соединений, содержащих одновременно переходный и непереходный элементы, таких как аренхромтрикарбонильных комплексов сурьмы и висмута [10] проводилось в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ. Также с помощью метода ВЭЖХ проводилось разделение энантиомеров хиральных комплексов аренхромтрикарбонила и циклопентадиенил титана [11]. В [12] показана возможность использования эксклюзионной хроматографии для разделения соединений ряда тиофенхромтрикарбонила (ТХК) и проводится корреляционный анализ между логарифмом молекулярной массы производных ТХК и объемом их элюирования.

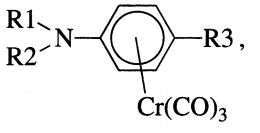
Целью настоящей работы является изучение закономерностей удерживания производных анилинхромтрикарбонила в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения выполнены на жидкостном хроматографе "Цвет 304" (УФ-детектор, $\lambda = 254$ нм), $t = 20 \pm 1$°C. Разделительные колонки из нержавеющей стали 190 × 4 мм, заполненные адсорбентом Silasorb 600 (фирма "Lachema", Чехия), размер зерен 5 мкм, удельная поверхность 550 ± 100 м$^2$/г. Подвижная фаза: гексан–тетрагидрофуран (ТГФ, очищенный по методу [13]); скорость элюента – 1.7 см$^3$/мин. Для определения мертвого объема использовали четыреххлористый углерод.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены исследованные производные анилинхромтрикарбонила общей формулы:




а также значения величин их удерживания на гидроксилированном силикагеле при элюировании би-

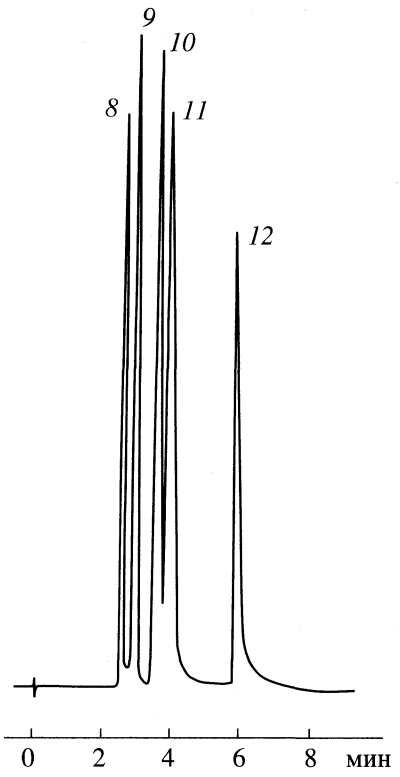



**Рис. 1.** Хроматограмма разделения смеси анилинхромтрикарбонилов 8–12. (Номера идентичны соединениям табл. 1).

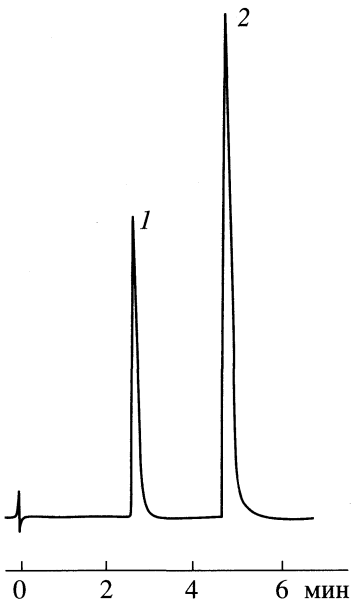



**Рис. 2.** Хроматограмма разделения N-метил-N-пропиланилина (*1*) и N-метил-N-пропиланилинтрикарбонил хрома (*2*).

нарной подвижной фазой гексан–ТГФ, при содержании в ней 9% модификатора (ТГФ). Из полученных результатов следует, что времена удерживания исследованных соединений уменьшаются с увеличением как числа атомов углерода в алкильном заместителе, так и степени стерического экранирования свободной пары электронов атома азота.

Для соединений первой группы (1–7, R3 = H) у которых один алкильный заместитель атома азота сохраняется постоянным ($Pr^i$ для соединений 1, 3, 6; $Pr^n$ для соединений 1, 2, 5), а стерическая константа Тафта ($E_s$) [14] и число атомов углерода другого заместителя увеличивается, наблюдается, в обоих случаях, общая закономерность: время удерживания уменьшается с увеличением размера алкильного заместителя. По-видимому, с ростом длины цепи алкильного заместителя, во-первых, возрастает неспецифическое межмолекулярное взаимодействие адсорбат–элюент и, во-вторых, усиливаются пространственные препятствия образованию водородной связи *n*-электронов атома азота с поверхностью полярного адсорбента. В среднем относительное изменение энергии адсорбции Гиббса $\Delta(\Delta G)$ (табл. 2), приходящееся на одну $CH_2$-группу при удлинении цепи, составляет –460 Дж/моль.

Практически на такую же величину (–455 Дж/моль) изменяется значение $\Delta(\Delta G)$, при замещении атома водорода на метильную группу в *пара*-положении бензольного кольца. Более сильное удерживание соединения 7 связано с тем, что заместитель R2 = Bz имеет дополнительную систему $\pi$-электронов, принимающих участие в специфическом межмолекулярном взаимодействии адсорбат–адсорбент.

Разделение производных анилинхромтрикарбонила второй группы (соединения 8–12, заместитель R3 = $CH_3$) осуществлено за шесть минут (рис. 1).

Для соединений 13–15 третьей группы (заместитель R3 = OMe) наблюдается значительное увеличение времени удерживания в сравнении с соединениями первых двух групп. Наличие в молекулах 13–15 метокси-заместителя вызывает дополнительное специфическое ММВ этого заместителя с поверхностью полярного адсорбента. Вклад метоксигруппы, замещающей метильную группу, в изменение энергии адсорбции Гиббса в среднем в 1.5 раза больше, чем метоксигруппы, замещающей атом водорода в *пара*-положении бензольного кольца (табл. 2).

В соединении 16 атом азота и бензольное кольцо разделены метиленовой группой. Ввиду отсутствия сопряжения свободной электронной пары атома азота с бензольным кольцом, электронная плотность на атоме азота (в соединении 16) выше, чем для соединений 1–15. Поэтому наблюдается более сильное специфическое ММВ с участием *n*-электронов атома азота с адсорбентом, и соединение 16 не элюируется при выбранных нами условиях.

**Таблица 1.** Время удерживания ($t'_R$) производных анилинхромтрикарбонила и стерические константы Тафта заместителей ($R_1$, $R_2$)

| Соединения | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | $t'_R$, мин | $-E_{s(R1,R2)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $Pr^n$ | $Pr^i$ | H | 3.07 | 0.36 |
| | | | | | 0.47 |
| 2 | Et | $Pr^n$ | H | 3.58 | 0.07 |
| | | | | | 0.36 |
| 3 | Et | $Pr^i$ | H | 3.75 | 0.07 |
| | | | | | 0.47 |
| 4 | Me | Bu | H | 3.80 | 0.00 |
| | | | | | 0.39 |
| 5 | Me | $Pr^n$ | H | 4.28 | 0.00 |
| | | | | | 0.36 |
| 6 | Me | $Pr^i$ | H | 4.42 | 0.00 |
| | | | | | 0.47 |
| 7 | Me | Bz | H | 5.42 | 0.00 |
| | | | | | 0.38 |
| 8 | $Pr^n$ | $Pr^n$ | Me | 2.50 | 0.36 |
| | | | | | 0.36 |
| 9 | $Pr^i$ | $Pr^i$ | Me | 2.87 | 0.47 |
| | | | | | 0.47 |
| 10 | Me | $Pr^n$ | Me | 3.55 | 0.00 |
| | | | | | 0.36 |
| 11 | Et | Et | Me | 3.78 | 0.07 |
| | | | | | 0.07 |
| 12 | Me | Me | Me | 5.60 | 0.00 |
| | | | | | 0.00 |
| 13 | $Pr^n$ | $Pr^n$ | OMe | 3.50 | 0.36 |
| | | | | | 0.36 |
| 14 | Me | $Pr^n$ | OMe | 5.50 | 0.00 |
| | | | | | 0.36 |
| 15 | Et | Et | OMe | 5.68 | 0.07 |
| | | | | | 0.07 |
| 16 | Me | Me | Bz | – | 0.00 |
| | | | | | 0.00 |

Обозначения: Me = $CH_3$, Et = $C_2H_5$, $Pr^n$ = $n$-$C_3H_7$, $Pr^i$ = $i$-$C_3H_7$, Bu = $n$-$C_4H_9$, Bz = $CH_2C_6H_5$, OMe = $OCH_3$; соединение 16 – N,N-диметилбензиламин трикарбонил хрома.

Хромтрикарбонильная группа вносит свой вклад в увеличение удерживания и на примере пары соединений, приведенной на рис. 2, он равен –1300 Дж/моль. Для узкого ряда соединений: 1, 3, 6 (а); 1, 2, 5 (б); 8, 11, 12 (в) рассмотрена зависимость логарифма исправленного времени удерживания ($\lg t'_R$) производных анилинхромтрикарбонила от: числа атомов углерода ($n$) в заместителе при атоме азота (I), стерических констант Тафта ($E_s$) для этих же алкильных заместителей R1 и R2 (II). Коэффициент корреляции ($r$) для случая I оказался равным 0.9982 (а), 0.9991 (б), 0.9998 (в). Для случая II значение $r$ = 0.9611 (а), 0.9099 (б), 0.9481 (в).

**Таблица 2.** Изменение энергии адсорбции Гиббса $\Delta(\Delta G)$ (Дж/моль)

| Соединения | $t'_{R2}/t'_{R1}$ | $-\Delta(\Delta G)$ | $-\Delta(\Delta\bar{G})$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 10/5 | 455 | 455 |
| 2 | 5/14 | 600 | 600 |
| 3 | 8/13 | 820 | |
| 4 | 10/14 | 1060 | 960 |
| 5 | 11/15 | 990 | |
| 6 | 1/3 | 490 (490) | 440 |
| 7 | 3/6 | 400 (400) | |
| 8 | 1/2 | 378 (378) | 410 |
| 9 | 2/5 | 434 (434) | |
| 10 | 8/10 | 854 (427) | 427 |
| 11 | 9/11 | 1008 (504) | 490 |
| 12 | 11/12 | 955 (477) | |
| 13 | 13/14 | 1100 (550) | 550 |

Примечание. Величина $\Delta(\Delta G) = -RT\ln(t'_{R2}/t'_{R1})$, где $R$ – газовая постоянная 8.31 Дж/(моль K), $T$ – температура, K, $t'_{R2}$ и $t'_{R1}$ – исправленные времена удерживания соединений. Приведены величины при изменении заместителя в *napa*-положении бензольного кольца (1–5) и с изменением длины цепи алкильного заместителя $R_1$, $R_2$ (6–13). Обозначения соединений см. табл. 1. В скобках приведены значения $-\Delta(\Delta G)$, приходящиеся на одну метиленовую группу.

Таким образом, рассчитанные коэффициенты корреляции для узкого набора соединений показывают, что удерживание зависит от числа атомов углерода в алкильном заместителе атома азота. Для описания удерживания более широкого ряда исследуемых соединений в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ использовали линейное корреляционное уравнение

$$\lg t'_R = A_1 + A_2E_{s(R1)} + A_3E_{s(R2)} + A_4\sum n_{C(R1R2)} \quad (1)$$

и

$$\lg t'_R = A_1 + A_2E_{s(R1)} + A_3E_{s(R2)} + A_4\sum n_{C(R1R2R3)} + A_5E_{s(R3)}, \quad (2)$$

где $t'_R$ – исправленное время удерживания сорбатов; $n_C$ – число атомов углерода в заместителе; $E_s$ – стерические константы Тафта заместителей; $A_i$ – коэффициенты уравнений.

**Таблица 3.** Параметры корреляции по уравнениям (1), (2)

| Группа | Коррелируемые параметры | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $-A_4$ | $A_5$ | $r$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Уравнение (1) Объем выборки = 6 | | | | | |
| I | $E_{s(R1)}$, $E_{s(R2)}$ | 0.51 | −0.40 | 0.24 | – | – | 0.903 | 0.03 |
| | $\Sigma n_C$ | 0.94 | – | – | 0.07 | – | 0.984 | 0.01 |
| | $E_{s(R1)}$, $\Sigma n_C$ | 0.89 | −0.07 | – | 0.06 | – | 0.989 | 0.01 |
| | $E_{s(R2)}$, $\Sigma n_C$ | 0.91 | – | 0.08 | 0.08 | – | 0.987 | 0.01 |
| | $E_{s(R1)}$, $E_{s(R2)}$, $\Sigma n_C$ | 0.82 | −0.11 | 0.15 | 0.06 | – | 0.997 | 0.01 |
| | | | Объем выборки = 5 | | | | | |
| II | $E_{s(R1)}$, $E_{s(R2)}$ | 0.68 | −0.24 | −0.36 | – | – | 0.880 | 0.09 |
| | $\Sigma n_C$ | 0.89 | – | – | 0.08 | – | 0.980 | 0.03 |
| | $E_{s(R1)}$, $\Sigma n_C$ | 0.96 | 0.21 | – | 0.10 | – | 0.994 | 0.02 |
| | $E_{s(R2)}$, $\Sigma n_C$ | 0.89 | – | −0.02 | 0.08 | – | 0.980 | 0.04 |
| | $E_{s(R1)}$, $E_{s(R2)}$, $\Sigma n_C$ | 0.96 | 0.21 | 0.01 | 0.10 | – | 0.994 | 0.03 |
| | | | Объем выборки = 11 | | | | | |
| I + II | $E_{s(R1)}$, $E_{s(R2)}$ | 0.67 | −0.38 | −0.16 | – | – | 0.844 | 0.06 |
| | $\Sigma n_C$ | 0.90 | – | – | 0.07 | – | 0.915 | 0.04 |
| | $E_{s(R1)}$, $\Sigma n_C$ | 0.84 | −0.14 | – | 0.06 | – | 0.931 | 0.04 |
| | $E_{s(R2)}$, $\Sigma n_C$ | 0.92 | – | 0.18 | 0.09 | – | 0.939 | 0.04 |
| | $E_{s(R1)}$, $E_{s(R2)}$, $\Sigma n_C$ | 0.88 | −0.08 | 0.14 | 0.08 | – | 0.943 | 0.04 |
| | | | Уравнение (2) Объем выборки = 11 | | | | | |
| I + II | $E_{s(R1)}$, $E_{s(R2)}$, $E_{s(R3)}$ | 0.67 | −0.30 | −0.28 | – | −0.04 | 0.864 | 0.06 |
| | $E_{s(R1)}$, $E_{s(R2)}$, $E_{s(R3)}$, $\Sigma n_C$ | 1.01 | 0.098 | 0.01 | 0.09 | −0.06 | 0.985 | 0.02 |
| | $E_{s(R1)}$, $E_{s(R2)}$, , $\Sigma n_C$ | 1.01 | 0.099 | −0.03 | 0.09 | 0.01 | 0.985 | 0.02 |
| | $E_{s(R1)}$, $\Sigma n_C$ | 1.01 | 0.11 | – | 0.09 | – | 0.984 | 0.02 |
| | $E_{s(R2)}$, $\Sigma n_C$ | 0.95 | – | −0.03 | 0.07 | – | 0.981 | 0.02 |
| | $\Sigma n_C$ | 0.95 | – | – | 0.08 | – | 0.979 | 0.02 |

Обозначения: $r$ – коэффициент множественной корреляции, $s$ – стандартное отклонение, $A_1$–$A_5$ – коэффициенты (1), (2).

В табл. 3 представлены результаты обработки результатов по (1), (2). Заведомо не были включены в расчеты соединения 7, 13, 14, 15, т.к. эти соединения имеют заместители Bz, $OCH_3$, которые дополнительно специфически взаимодействуют с адсорбентом, в отличие от алкильных. Из этих данных следует, что удерживание исследуемых соединений зависит как от числа углеродных атомов в заместителе, так и от стерического экранирования активного центра. Коэффициент корреляции повышается при обработке данных с использованием параметров множественной корреляции $E_{s(R1)}$, $E_{s(R2)}$, $E_{s(R3)}$, $\sum n_C$. Из величин коэффициентов корреляции, приведенных в табл. 3, можно заключить, что удерживание анилинхромтрикарбонилов может быть удовлетворительно предсказано с помощью линейных уравнений (1), (2).

Авторы выражают благодарность А.Н. Егорочкину за помощь в обсуждении результатов работы, Л.П. Прохорову и Р.Г. Назарову – за предоставленные анилинхромтрикарбонилы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Яшин Я.И.* // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 11. С. 2043.
2. *Ermoshkin A.E., Makarenko N.P., Sakodynskii K.I.* // J. Chromatogr. 1984. V. 290. № 2. P. 377.
3. *Ecring W.* // Z. Chem. 1985. B. 25. № 7. S. 240.

4. *Kaliszan R.* Structure and retention in chromatography: A chemometric approach. Horwood, Amsterdam, 1997. P. 224.
5. *Немировский В.Д., Домнин А.А., Костенко В.Г.* // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 11. С. 2043.
6. *Чумаков Ю.И., Кабулов Б.Д.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 6. С. 1463.
7. *Ermoshkin A.E., Makarenko N.P., Muslin D.V., Sakodynskii K.I.* // Chromatography 84 / Ed. by H. Kalasz, L.S. Ettre. Budapest: Akademiai Kiado, 1986. P. 117.
8. *Veening H., Greenwood J.M., Shanks W.H., Willeford B.R.* // Chem. Commun. 1969. V. 22. P. 1305.
9. *Welleford B.R., Veening H.* // J. Chromatography. 1982. V. 251. № 1. P. 61.
10. *Шушунова А.Ф., Прохорова Л.П., Аладьин А.А., Додонов А.А.* // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 11. С. 2079.
11. *Pertici P., Borgherini F., Vitulli G. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 268. P. 323.
12. *Цыряпкин В.А., Нефедова М.Н., Ляховецкий Ю.И., Широков В.А.* // Металлоорган. химия. 1989. Т. 2. № 5. С. 1186.
13. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966. С. 602.
14. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. С. 319.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1708–1710*

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

*УДК 539.232:546.221*

# ФОТОУТОМЛЯЕМОСТЬ ПЛЕНОК СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА

**© 2002 г. Г. Ф. Новиков, Ю. В. Метелева**

*Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, п. Черноголовка*

*E-mail: novikov@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 05.12.2001 г.

Изучена корреляция кинетики "фотоутомляемости" люминесценции и почернения поверхности ("фотопроцесс") при УФ-фотолизе кадмий-цинк-сульфидных пленок, полученных из хлоридных тиомочевинных координационных соединений. Показано, что эффект "фотоутомляемости" полностью компенсируется учетом поглощения света продуктами фотопроцесса (погрешность эксперимента 30%).

Беер и Боршардт [1] одними из первых обнаружили эффект "фотоутомляемости" (снижение) люминесценции, возбуждаемой УФ-светом, в монокристаллах CdS со временем освещения. Они предположили, что причиной "фотоутомляемости" является образование новых центров рекомбинации в кристаллах при освещении. Это предположение впоследствии определило интерес исследователей к цинк-кадмий-сульфидным пленкам как перспективным с точки зрения создания систем реверсивной люминесцентной записи оптической информации (см., например, [2]).

С другой стороны, в ряде работ (см., например, [3]) сообщалось, что при визуальном наблюдении воздействие УФ-света на сульфидные пленки при больших уровнях экспозиции приводит к почернению верхнего слоя пленки – косвенное указание на протекание фотолиза. Авторы [4, 5] на основании исследований СВЧ-фотопроводимости таких пленок предположили, что начальные стадии этого фотопроцесса – формирование металлических кластеров.

Таким образом, сформировалось достаточно широко цитируемая не только в статьях, но и в монографиях (см., например, [1]) точка зрения, согласно которой в кадмий-цинк-сульфидных пленках процессы, ответственные за "фотоутомляемость" люминесценции, и процессы, приводящие к почернению, одни и те же. В то же время детальный механизм и одного, и другого явлений все еще остается не раскрытым [6, 7], а, следовательно, и их взаимосвязь не очевидна. Об этом же свидетельствует и отмеченное в [8] отсутствие влияния экспонирования УФ-светом на время жизни фотоэлектронов в таких пленках, регистрируемое СВЧ-методами.

В данной работе представлены результаты одновременных измерений кинетики прямого почернения и уменьшения люминесценции на пленках $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, легированных хлором.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ выращивали методом пиролиза аэрозоля [9] водных растворов хлоридных тиомочевинных координационных соединений кадмия и цинка на нагретой ситалловой подложке. Температуру подложки варьировали в интервале 523–773 K. Толщина пленок составляла 3–5 мкм. "Чувствительность" пленок к УФ-свету зависела от условий синтеза [2]. Основные исследования проводили на наиболее чувствительных пленках, синтезированных при 573 K.

Основная трудность проведения спектральных измерений на таких объектах обусловлена вкладом рассеяния света пленками на ситалловой подложке и пространственной неоднородностью интенсивности света в луче лазера, обычно применяемого для их экспонирования. Для снижения роли таких факторов применена специальная методика измерений, схематически показанная на рис. 1. Образец размещали под углом 45° к лучу лазера. Использовали азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda$ = 337 нм, длительность импульса ~$10^{-8}$ с) со светофильтром "УФС-2". Отраженный свет регистрировали фотоумножителем ФЭУ-1, люминесценцию в области $\lambda > 600$ нм – двумя фотоумножителями ФЭУ-1

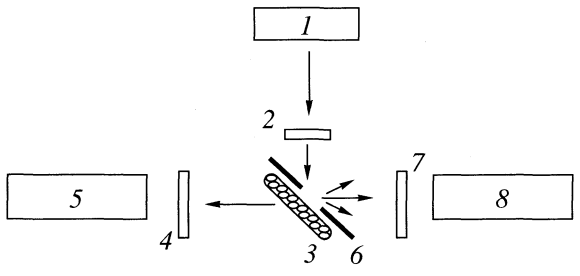



**Рис. 1.** Схема измерений 1; *1* – лазер, *2* – светофильтр ($\lambda$ = 337 нм), *3* – образец, *4* – светофильтр ($\lambda > 600$ нм), *5* – ФЭУ-2, *6* – диафрагма, *7* – блок светофильтров ($\lambda$ = 337 нм, $\lambda > 600$ нм), *8* – ФЭУ-1.

и ФЭУ-2 (марки ФЭУ-39), изменяя спектральную область для ФЭУ-1 переключением светофильтров ("УФС-2", "КС-14") в блоке светофильтров. Свет собирали в телесном угле 0.014 стер, определяющемся положением фотоумножителей относительно образца. Для уменьшения влияния рассеянного отраженного УФ-света использовали диафрагму.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Так как коэффициент поглощения света в CdS, рассчитанный на основании данных [10] для $\lambda = 337$ нм, очень большой ($k_{337} = 2 \times 10^7$ м$^{-1}$), и поглощение света интенсивности $I_0$ происходит на расстояниях, много меньших толщины пленки, то естественно ожидать, что почернение пленки локализовано в тонком слое вблизи поверхности. Тогда для интерпретации данных можно принять следующую простую модель. Отраженный от поверхности пленки свет $\lambda = 337$ нм с интенсивностью $I_{отр}$ попадает прямо на ФЭУ-1. Не отразившийся свет частично поглощается в "черном" слое, а частично проходит через него, вызывая люминесценцию образца. Свет люминесценции $I_L^{(1)}$ также частично поглощается "черным" слоем и частично проходит сквозь него, попадая на ФЭУ-1. Существенно, что в такой модели и возбуждающий свет, и свет люминесценции проходят через "черный" слой, в то время как отраженный свет непосредственно попадает на ФЭУ-1. Свет люминесценции интенсивности $I_L^{(2)}$ попадает на ФЭУ-2, не проходя через "черный" слой. Он проходит лишь через образец, который практически не изменяет свои свойства во время измерений, а перепоглощение света люминесценции, как следует из данных [10], невелико.

Логарифм отношения $I_L^{(2)}/I_L^{(1)}$ определяет оптическую плотность растущего при фотолизе "черного" слоя $k_{600}x(N)$, где $k_{600}$ – эффективный коэффициент поглощения слоя для $\lambda > 600$ нм, $x(N)$ – толщина слоя ($N$ – число квантов света).

На рис. 2 представлены результаты одновременного измерения двумя ФЭУ при длительном освещении пленки $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ импульсами лазера с частотой 100 Гц. Видно, что уже при первых импульсах УФ-света резко изменяются условия отражения от поверхности. В дальнейшем, хотя визуально оцениваемая оптическая плотность слоя растет, условия отражения изменяются слабо. В то же время интенсивность люминесценции продолжает снижаться. Кинетика спада не зависела от частоты (25–100 Гц) следования импульсов; она определялась лишь количеством квантов падающего на образец света.

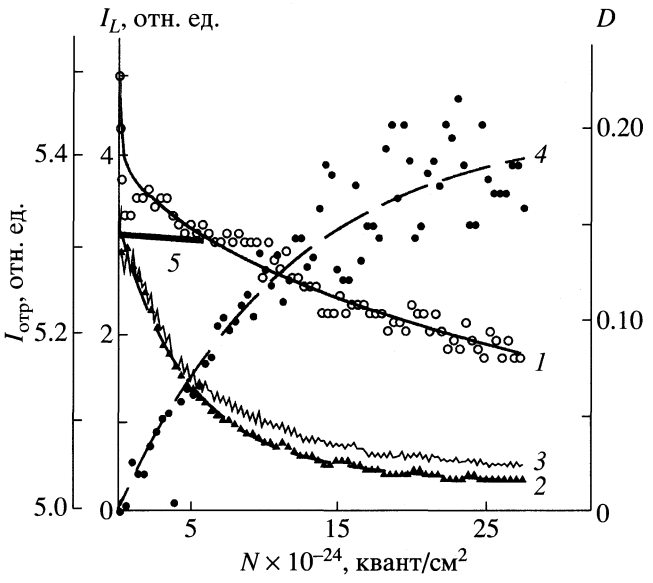



**Рис. 2.** Зависимости от количества падающего на пленку $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ числа квантов УФ-света ($\lambda = 337$ нм): отраженного света (*1*), люминесценции в области $\lambda >$ > 600 нм освещаемой (*2*) и тыльной (*3*) сторон пленки (кривая *3* приведена к начальной амплитуде кривой *2*); *4* – логарифм отношения кривых *3* и *2*, т.е. оптическая плотность "черного" слоя; *5* – результат преобразования кривой *3*.

На рис. 2 (кривая *3*) представлена также зависимость люминесценции от времени освещения по измерениям с тыльной стороны образца с помощью ФЭУ-2; по начальной амплитуде она совмещена с кривой *2*. Зависимость логарифма отношения кривых *3* и *2* (эффективная оптическая плотность "черного слоя") от времени показана кривой *4*. Перестроением оси абсцисс в логарифмический масштаб можно придать кривой *4* общепринятый вид "фотографической кривой" и формально оценить "фотографическую чувствительность" пленки: превышение оптической плотности $D_{600}$ на 0.2 ед. над "вуалью" достигается при ~20 Дж/см$^2$. (Столь низкая величина "чувствительности" неудивительна, если учесть вполне ожидаемое отклонение от взаимозаместимости (закон Роуза–Фаулера) при длительности импульса ~$10^{-8}$ с и интенсивностях света в импульсе ~$10^{21}$–$10^{22}$ квант/(см$^2$ с) используемого лазера).

Конечно, кривая *4* рис. 2 демонстрирует лишь закон, по которому нарастает поглощение "черного" слоя. Однако этот факт свидетельствует о необходимости корректировки спада люминесценции (кривая *3*) по обеим осям. К сожалению, практически ничего неизвестно об оптических свойствах "черного" слоя для $\lambda = 337$ нм: ни о закономерностях преломления, ни о коэффициенте поглощения света. Поэтому для измерения оптической плотности $D_{337}$ была применена дополнительная методика, схематически показанная на

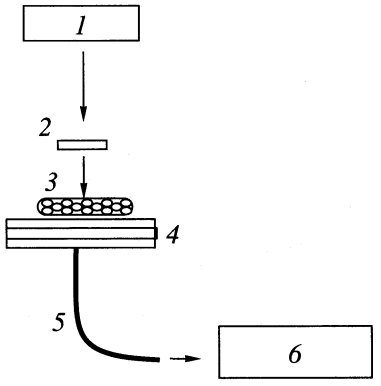



**Рис. 3.** Схема измерений 2; *1* – лазер, *2* – светофильтр, ($\lambda$ = 337 нм), *3* – образец, *4* – преобразователь, *5* – световод ($\lambda$ > 540 нм), *6* – ФЭУ.

рис. 3. Цель применения такой схемы – максимально исключить влияние рассеяния УФ-света пленкой, приводящего к возникновению фоновой люминесценции, и неоднородности "черного пятна". В непосредственной близости от образца располагался световод; преобразователь (фильтры "УФС-2" + "ЖС-19" + "ЖС-4") предотвращал попадание УФ-света в световод и преобразовывал УФ-свет в люминесценцию, интенсивность которой служила мерой прошедшего через образец УФ-света. Сравнение интенсивностей прошедшего света через область пятна и через незасвеченную часть, регистрируемых ФЭУ, дало оценку: $D_{337}$ = 0.53 (среднее значение по результатам 10 опытов).

Результат преобразования кривой *3* рис. 2 с учетом угла падения света (дополнительный коэффициент 0.7) в схеме рис. 1 представлен кривой *5*. Поглощение света 337 нм "черным" слоем привело к сжатию оси абсцисс для кривой *5* и полной компенсации эффекта "фотоутомляемости" люминесценции (погрешность эксперимента 30%). Таким образом, по-видимому, взаимосвязь исследованных явлений существенно более сложная, чем предполагается в ряде публикаций, в которых обсуждаются вопросы "фотоутомляемости" люминесценции в кадмий-цинк-сульфидных пленках. Между тем, полученные данные вместе с результатами исследования СВЧ-фотопроводимости таких пленок [4–6, 8] позволяют предположить, что механизм фотопроцесса (формирования стабильных металлических кластеров) в существенной своей части включает диффузию частиц, не акцептирующих электрон (например, нейтральных атомов металла).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского и Белорусского фондов фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-32397, № 00-03-81200 Бел2000_а; РФФИ МАС 01-03-06206).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. М.: Мир, 1989. 109–145 с.
2. *Метелева Ю.В., Клюев В.Г., Семенов В.Н., Коробкина Н.А.* // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 2001. Т. 46. № 5. С. 59.
3. *Korsunskaya N.E., Markevich I.V., Dzhumaev B.R. et al.* // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 1999. V. 2. № 1. P. 42.
4. *Метелева Ю.В., Новиков Г.Ф., Сермакашева Н.Л., Семнов В.Н.* // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 7. С. 30.
5. *Метелева Ю.В., Наумов А.В., Сермакашева Н.Л. и др.* // Там же. 2001. Т. 20. № 9. С. 39.
6. *Meteleva Yu.V., Sermakasheva N.L., Tataurov A.V., Novikov G.F.* // Abstracts of ICP–XX, 30 July–4 August 2001, Moscow, PP166. P. 390–391.
7. *Wu F., Zhang J.Z., Kho R., Mehra R.K.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 330. P. 237.
8. *Метелева Ю.В., Старов И.П., Новиков Г.Ф.* // Тез. докл. 2-й межд. конф. "Актуальные проблемы современной науки", Самара, 11–13 сентября 2001. Ч. 3. С. 78.
9. *Семенов В.Н., Наумов А.В.* // Вестн. ВГУ. Сер. Химия, биология. 2000. № 2. С. 50.
10. *Гавриленко В.И., Грехов А.М. и др.* Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев: Наук. думка, 1987. С. 243.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1711–1714*

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*УДК 546.431.64356*

# РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В КУПРАТЕ (Bi,Pb)-2212

**© 2002 г. Л. А. Андреев, О. Н. Петрова**

*Московский институт стали и сплавов*

Поступила в редакцию 10.10.2001 г.

Для изучения равновесий в системе "висмутовая керамика–кислород" применен прямой манометрический метод, основанный на снятии кинетических кривых установления равновесного давления при изотермическом отжиге образца в замкнутом объеме. На основании полученных зависимостей "убыль кислорода из образца–давление кислорода" выявлены границы области ограниченной растворимости кислорода в купрате (Bi,Pb)-2212 для 993 K и получены данные, необходимые для построения изотермы растворимости кислорода.

Электрофизические свойства перовскитоподобных ВТСП – купратов – непосредственно зависят от содержания растворенного кислорода [1], поэтому информация о влиянии термодинамических условий на его растворимость в этих материалах имеет первостепенное теоретическое и практическое значение. На основании имеющихся данных сформулированы вполне определенные модельные представления о строении растворов кислорода в ВТСП-купратах типа $RBa_2Cu_3O_y$ (R = Eu, Y, Er). Например, эти данные позволяют идентифицировать их как растворы внедрения, по свойствам которых согласуются с предпосылками модели Фаулера–Гуггенгейма [2, 3]. В то же время термодинамические аспекты, относящиеся к поведению растворов кислорода в висмутовых купратах типа Bi-2212, Bi-2223 и (Bi,Pb)-2212, изучены в значительно меньшей степени. В частности, по-видимому, отсутствуют надежные экспериментальные данные, характеризующие взаимосвязь между давлением газа $p$ и равновесной концентрацией раствора $c$ при изотермических условиях, которые лежат в основе модельной идентификации растворов газов в твердых растворах.

Растворимость кислорода в висмутовых ВТСП – купратах указанных составов – изучалась лишь в работах [4–6]. Результаты получены с помощью одной и той же методики и, естественно, нуждаются в подтверждении с использованием какой-либо альтернативной методики. Представлялось интересным манометрическим методом исследовать равновесия в системе "висмутовая керамика–кислород". Этот метод сравнительно малоинерционен и обеспечивает высокую чувствительность измерений количества выделившегося газа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах керамики оптимального состава $(Bi_{0.8}Pb_{0.2})_2Sr_{1.7}Ca_{2.3}Cu_3O_y$ цилиндрической формы (∅ = 2.4 мм, $l$ = 10 мм), которые получали методом вакуумной инжекции расплава в холодную кварцевую трубку. После затвердевания их отжигали на воздухе в последовательности: 775 K – 2 ч, 973 K – 2 ч, 1113 K – 20 ч. Фазовый состав образцов на различных стадиях их обработки определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 в $CoK_\alpha$-излучении. В исходном состоянии наряду с основной фазой (Bi,Pb)-2212 в образцах присутствовали также значительные количества CuO и $Ca_2PbO_4$.

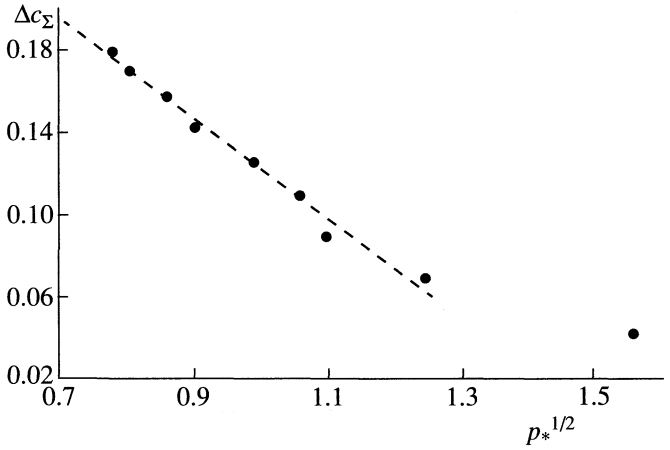
В каждом опыте образец подвергали вакуумному отжигу в замкнутом объеме системы при определенной температуре, одновременно регистрировали изменения давления выделяющегося кислорода. Опыт завершался установлением равновесия. Затем, после закалки образца, для чего его быстро переводили из зоны печи в холодную часть измерительной ячейки, из установки откачивали выделившийся кислород. Далее образец отжигали вновь. Подобную "циклическую" обработку образца многократно повторяли. Давление кислорода (0.1–15 Па) измеряли манометром сопротивления типа Пирани. Манометр предварительно градуировали по кислороду. Количество кислорода, выделившегося из образца за один цикл дегазации $\Delta q_i$, вычисляли по равновесному давлению $p_{*i}$ с помощью соотношения

$$\Delta q_i = \gamma p_{*i},$$

где $\gamma$ – калибровочная постоянная, найденная по измеренному давлению кислорода в системе после введения в нее известного количества кислорода. Детальное описание примененной здесь измерительной установки приведено в [7].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты РФА, проведенного на исследуемом образце после различного числа вакуумных




Изотерма растворимости кислорода в купрате (Bi,Pb)-2212 при 993 K, $\Delta c_\Sigma$, моль O/моль 2212.

отжигов, показали, что с увеличением потерь кислорода фазовый состав образца изменяется. На первой стадии дегазации происходит распад CuO, сопровождающийся образованием $Cu_2O$. По мере протекания этого процесса и соответствующего ему некоторого уменьшения содержания кислорода равновесное давление кислорода оставалось постоянным. При дальнейшем увеличении потерь кислорода $\left(\sum_i \Delta q_i\right)$ наблюдалось исчезновение $Ca_2PbO_4$. Результаты РФА показали, что после завершения этого процесса основой материала, как и до термообработки, является фаза 2212. Наряду с ней также присутствуют $Cu_2O$ и CaO. Исчезновение $Ca_2PbO_4$ не приводит к образованию какой-либо новой свинцовосодержащей фазы, и естественно предположить, что этот процесс сопровождается растворением свинца в присутствующей фазе 2212.

На обратимость подобного рода превращений, обусловленных изменениями равновесного давления кислорода, указывают результаты исследований ряда авторов, в частности [8–10]. Поскольку радиусы ионов $Bi^{3+}$, $Pb^{2+}$ и $Sr^{2+}$ различаются незначительно (соответственно 0.120, 0.126 и 0.120 нм [11]), то взаимозаменяемость этих ионов в соответствующих узлах решетки, и, следовательно, некоторая растворимость свинца в рассматриваемых фазах легко предсказуемы. Факт замещения ионов $Bi^{3+}$ на $Pb^{2+}$ в исследуемых фазах был многократно подтвержден экспериментально, в частности, авторами [12]. Внедрению ионов $Pb^{2+}$ в узлы $Sr^{2+}$ должна способствовать характерная для них высокая концентрация вакансий [13]. Отмеченный нами выше факт растворения свинца фазой 2212 при удалении кислорода из образца согласуется с результатами работы [9], в которой было установлено увеличение растворимости свинца в фазах 2212 и 2223 при уменьшении равновесного давления кислорода. Этот факт может быть связан с тем, что в условиях дефицита кислорода свинец в решетку оксида будет переходить в виде ионов $Pb^{2+}$, размеры которых близки к размерам основных катионов решетки ($Bi^{3+}$, $Sr^{2+}$). Вследствие сравнительно меньших затрат на создание упругих искажений решетки процесс растворения свинца в виде $Pb^{2+}$ может стать энергетически более предпочтительным, чем растворение в виде $Pb^{4+}$.

Рассмотрим особенности выделения кислорода при дальнейшем термоциклировании образца, которое имеет место после завершения распада $Ca_2PbO_4$ и растворения свинца в фазе 2212. Для этого этапа обработки характерно сосуществование трех фаз: 2212 (основная), $Cu_2O$ и CaO. По мере увеличения числа циклов вакуумной обработки, т.е. с ростом суммарных потерь кислорода $\left(\sum_i \Delta q_i\right)$ в некоторых пределах изменения этой величины наблюдалось монотонное уменьшение равновесного давления кислорода над образцом $p_*$. Поскольку в исследуемом интервале температур соединения $Cu_2O$ и CaO практически устойчивы, и при достигнутой чувствительности используемой манометрической аппаратуры давление кислорода, обусловленное их распадом, столь мало, что не может быть измерено, то наблюдаемое в этих опытах газовыделение связано лишь с выделением кислорода из фазы 2212. Монотонный характер наблюдаемой зависимости $p_* = f\left(\sum_i \Delta q_i\right)$ типичен для растворов газов в твердых растворителях, и есть основание идентифицировать эту зависимость как фрагмент изотермы, отражающей изменения растворимости кислорода в свинцовосодержащей фазе 2212. Согласно данным РФА, после достижения величиной $\sum_i \Delta q_i$ некоторого предельного значения, которому соответствует определенная равновесная концентрация растворенного кислорода, наблюдается распад раствора кислорода в фазе 2212 с образованием безмедной фазы 2210.

Полученные нами данные о количественном фазовом составе исследуемого материала можно рассматривать лишь как ориентировочные. Однако информация подобного рода, на наш взгляд, может быть получена расчетным путем на основании данных о химическом составе исходного многофазного материала и составах фаз, сосуществующих после распада CuO и $Ca_2PbO_4$. Поскольку на рассматриваемом этапе термообработки образца висмут, свинец и стронций, согласно нашим данным, присутствуют лишь в фазе 2212, то их содержание в образовавшейся фазе 2212 должно быть таким же, как и в исходном материале. Если также принять, что в образовавшейся фазе 2212 содержание кальция и меди

будет характерным для такого типа соединений, то эту фазу можно представить формулой $(Bi_{0.8}Pb_{0.2})_2Sr_{1.7}Ca_{1.3}Cu_2O_x$ (молекулярная масса 892.6 г).

Тогда превращение исходного материала к рассматриваемому этапу термоциклирования можно, минуя промежуточные стадии, описать уравнением

$$(Bi_{0.8}Pb_{0.2})_2Sr_{1.7}Ca_{2.3}Cu_3O_y \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (Bi_{0.8}Pb_{0.2})_2Sr_{1.7}Ca_{1.3}Cu_2O_x + CaO + (1/2)Cu_2O.$$

В результате этого процесса образуются равные количества молей фазы 2212 и CaO, т.е. $n(2212) = n(CaO) = n$ и $n/2$ молей $Cu_2O$. Зная массу образца и молекулярные массы веществ, образующих фазы керамики, а также величину $n$, можно определить количества той или иной фазы в образце. При этом величина $n$ требуется для определения концентрации растворенного кислорода именно в фазе 2212, что позволяет от изменений количества кислорода в образце $\sum_i \Delta q_i$ перейти к изменениям концентрации $\sum_i \Delta c_i$, моль O/моль 2212.

Как уже отмечалось, полученные здесь данные позволили выявить область ограниченной растворимости кислорода в свинцовосодержащей фазе 2212. При этом максимальная концентрация растворенного кислорода для исследуемой области соответствует равновесному давлению кислорода, при котором происходит распад $Ca_2PbO_4$, сопровождающийся растворением свинца в фазе 2212, а минимальная концентрация соответствует пределу, при котором происходит распад данной фазы с образованием безмедной фазы $Bi_2Sr_2CaO$. Авторами работы [14] были получены данные об изменениях содержания кислорода в образце 2212-керамики в зависимости от давления кислорода при сравнительно более высоких давлениях, превышающих упругость кислорода при диссоциации CuO ($p_{O_2} \geq 15$ Па). Из этого следует, что результаты авторов [14] отражают не истинную зависимость концентрации растворенного кислорода в фазе 2212 от давления, а связаны с иными фазовыми изменениями в образце, также сопровождающимися потерей кислорода.

Зависимость равновесного давления кислорода $p_*$ от изменений концентрации растворенного кислорода $\Delta c_\Sigma$ для выявленной здесь области ограниченной растворимости, приведена в таблице. Указанные в таблице изменения концентрации кислорода $\Delta c_\Sigma$ отсчитываются от некоторого состояния, находящегося вблизи верхней границы области ограниченной растворимости.

Представлялось интересным рассмотреть возможность описания полученных здесь данных (таблица) по абсорбции кислорода какой–либо из известных изотерм, используемых обычно при описании поведения твердых растворов внедрения [2, 3]. Естественно рассмотреть простейшее уравнение Сивертса. Если $c_s$ – общая концентрация мест абсорбции кислорода в образце, а $K$ – константа равновесия для процесса

Равновесное давление кислорода $p_*$ (Па) при различных температурах отжига и концентрациях кислорода в купрате (Pb, Bi)-2212 ($\Delta c_\Sigma$, моль O/моль 2212)

| $\Delta c_\Sigma$ | $p_*$ | $\Delta c_\Sigma$ | $p_*$ | $\Delta c_\Sigma$ | $p_*$ | $\Delta c_\Sigma$ | $p_*$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 993 K | | | | | | 1023 K | |
| 0 | 4.75 | 0.110 | 1.12 | 0.158 | 0.74 | 0 | 10.8 |
| 0.042 | 2.41 | 0.127 | 0.98 | 0.170 | 0.65 | 0.105 | 5.5 |
| 0.069 | 1.55 | 0.142 | 0.81 | 0.180 | 0.61 | 0.180 | 3.8 |
| 0.090 | 1.20 | | | | | | |

$$(1/2)O_2(г) = [O], \quad (1)$$

где [O] – кислород в твердом растворе, то, согласно уравнению Сивертса, концентрация растворенного кислорода в фазе 2212 при давлении $p_*$ составит

$$c_* = c_s K p_*^{1/2}. \quad (2)$$

Если $c_*^0$ – начальная концентрация растворенного кислорода, то убыль концентрации $\Delta c_\Sigma$ в области действия закона Сивертса будет следовать уравнению

$$\Delta c_\Sigma = c_*^0 - c_s K p_*^{1/2}. \quad (3)$$

График зависимости (3), построенной по данным таблицы, приведен на рисунке. Линейность этого графика в большей части изменения переменной $p_*^{1/2}$ подтверждает согласие приведенных данных с уравнением (3). Экстраполяцией асимптотической ветви зависимости $\Delta c_\Sigma = f(p_*^{1/2})$, соответствующей малым давлениям кислорода $p_*^{1/2} \longrightarrow 0$, получено значение концентрации растворенного кислорода в фазе 2212 при равновесии с $Ca_2PbO_4$ для 993 K, равное $c_*^0 = 0.37 \pm 0.04$ моль O/моль 2212. По наклону этой зависимости найдена величина параметра $c_sK$ для 993 K, равная $0.24 \pm \pm 0.02$ моль O/(моль 2212 $Па^{1/2}$). Аналогичные данные, полученные для 1023 K, можно рассматривать лишь как ориентировочные. Теплота процесса (1) в связи с этим не оценивалась.

Величина $c_*^0$ может быть также получена по кинетическим данным, характеризующим зависимость скорости выделения растворенного кислорода при вакуумной дегазации образца керамики от его концентрации.

Авторы выражают благодарность Б.С. Бокштейну за помощь при обсуждении результатов настоящей работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ципенюк Ю.М.* Физические основы сверхпроводимости. М.: Изд. МФТИ, 1996. С. 81–84.
2. *Burger J.P., Lesneur L., Nicols M. et al.* // J. Phys. France. 1987. V. 48. № 9. P. 1419.
3. *Strobel P., Capponi J.J., Marezio M. et al.* // Solid State Commun. 1987. V. 64. № 4. P. 513.
4. *Hauck J., Biekman K., Chernyaev S., Mika K.* // European Conf. on Applied Superconductivity, University of Edinburgh, 3–6 July, 1995. P. 187.
5. *Toledano J.C., Strobel P.S., Morin D. et al.* // Appl. Superconduct. 1993. V. 1. № 3. P. 581.
6. *Chernyaev S., Hauck J., Mozaev A. et al.* // Physica C. 1995. V. 243. P. 139.
7. *Андреев Л.А., Петрова О.Н., Комаров А.О. и др.* // Материаловедение. 1998. № 6. С. 9.
8. *Lee H.K., Lee K.V., Ha D.H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. № 12. P. 1249.
9. *MacManus-Driscoll J.L., Yi. Z.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 5. P. 1322.
10. *MacManus-Driscoll J.L., Yi. Z.* // Supercond Sci. Technol. 1997. V. 10. P. 970.
11. *Новиков И.И., Розин К.М.* Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. М.: Металлургия, 1990. С. 88–89.
12. *Wilhelm M., Eibl O.* // Solid State Commun. 1989. V. 70. № 2. P. 137.
13. *Hinnen C., Nguyen van Huong C., Marcus P.* // J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom. 1995. V. 73. P. 283.
14. *Ghigna P., Spinolo G., Flor G. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 21. P. 13 426.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1715–1718

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.14

# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ НА ЛОКАЛЬНЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

**© 2002 г. В. А. Ломовской, А. А. Ходяков, В. В. Громов**

*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва*

Поступила в редакцию 15.01.2002 г.

Методом внутреннего трения исследован изотактический полипропилен (ПП) с молекулярной массой $M = 1.2 \times 10^5$, плотностью $\rho = 0.930$ г/см$^3$ и степенью кристалличности ≈55%. Установлено, что процесс электрической поляризации повышает температуру пика потерь в спектре внутреннего трения, отвечающего процессу сегментальной подвижности цепей (механическое стеклование) в основной аморфной фазе ПП. Предположено, что внешние электрические воздействия на ПП приводят к возможной преимущественной ориентации групп $CH_3$ относительно цепи главной валентности за счет вращения группы $CH(CH_3)$ вокруг оси полимерной цепи. При этом в структуре ПП зафиксировано (при понижении температуры) энергетически неравновесное положение групп $CH(CH_3)$, что приводит к "размораживанию" локальной подвижности этих групп при более низких температурах $T_\beta$. Показано, что отжиг наэлектризованного ПП при температурах не выше $T_{пл}$ приводит к исчезновению наведенного внешним электрическим полем локального неравновесного структурного состояния ПП, вследствие чего спектр внутреннего трения возвращается к спектру исходного неэлектризованного ПП.

Полипропилен (ПП) относится к аморфно-кристаллическим системам, имеющим, в отличие от полиэтиленов (ПЭ), в повторяющемся звене метильную группу $CH_3$ [1–3]. Известно, что дипольный момент ПЭ равен нулю, а замена Н-атома атомом С влечет за собой появление дипольного момента [4]. Аморфно-кристаллические полимеры имеют три аморфные фракции [5]. Кроме того, известно, что полимерные цепи ПП могут иметь различную микроструктуру: изотактическую, атактическую и синдиотактическую [6]. Исследования локальной подвижности отдельных структурно-кинетических подсистем, позволяет определить влияние различных типов электрических или радиационных воздействий на их структурные изменения [7–9].

Можно выделить три этапа исследования диссипативных процессов: 1) экспериментальное исследование локальных диссипативных процессов по спектрам внутреннего трения, 2) выявление на этих спектрах всех возможных релаксационных и нерелаксационных механизмов диссипации части энергии внешнего воздействия, 3) исследование влияния различных видов и доз внешних облучений на изменение структурных особенностей ПП.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

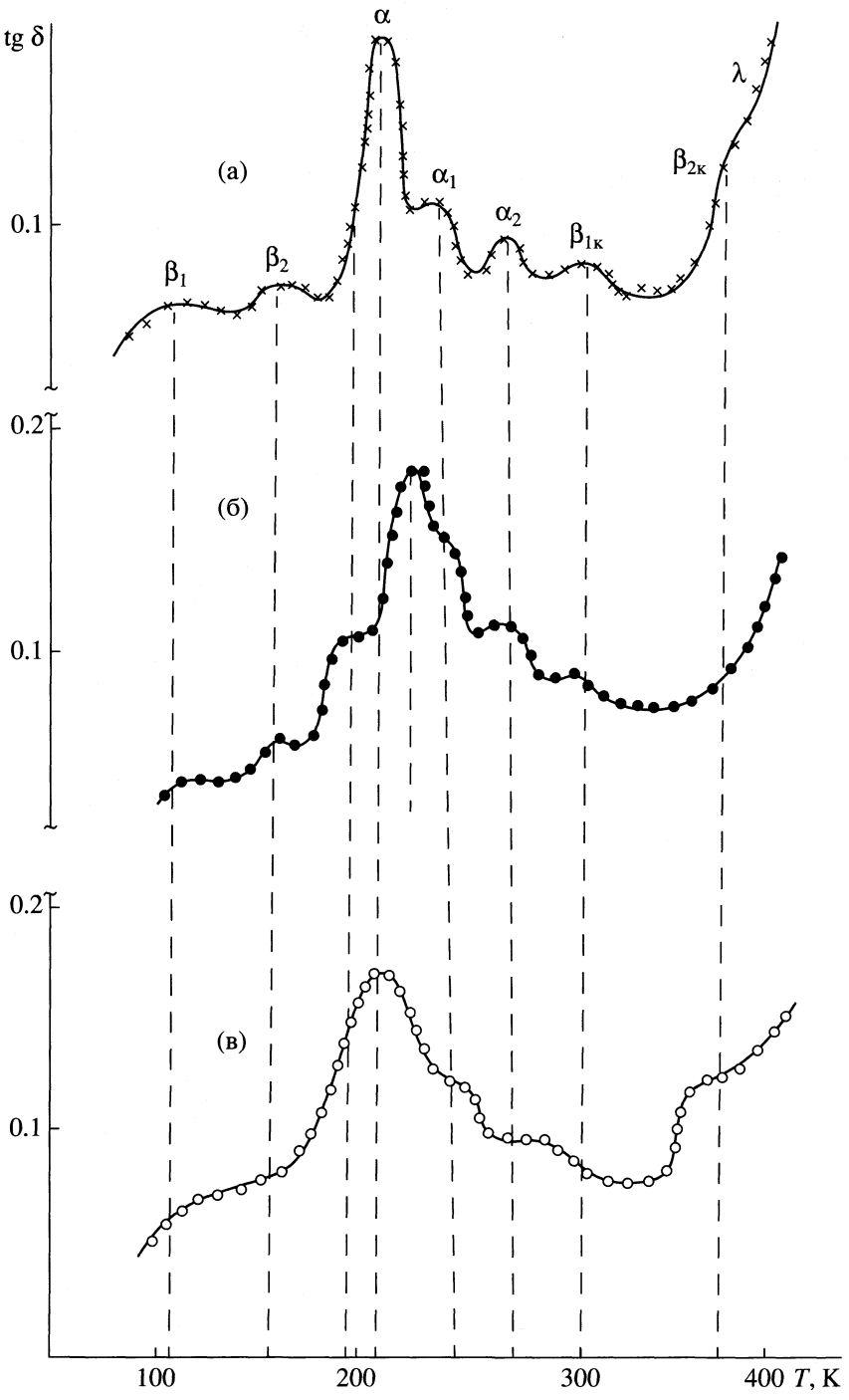
Исследовали изотактический ПП с молекулярной массой $M = 1.2 \times 10^5$, плотностью $\rho = 0.930$ г/см$^3$ и степенью кристалличности ≈55%. Температура плавления данного ПП равна 175°С. Образцы ПП предварительно отжигали при температуре $T = T_{пл} - 15$ K в течение 60 мин, а затем подвергали воздействию постоянного электрического поля. Исследуемые образцы имели форму пластин размером $20 \times 5 \times 2$ мм.

Электризацию ПП проводили в постоянном электрическом поле напряженностью $1.2 \times 10^5$–$8.5 \times 10^5$ В/м при температуре на 20–30° K ниже температуры плавления ПП в течение 0.3–3 ч на воздухе с последующим охлаждением образцов до комнатной температуры (20°С). Напряжение к образцам подводили с помощью блокирующих электродов. Величина поляризации полипропилена составила $\lesssim 10^{-4}$ Кл/м$^3$. Спектры внутреннего трения исследовали методом нерезонансных вынужденных крутильных колебаний в интервале температур от 150 до 400 K в диапазоне частот от $10^{-3}$ до $10^{-1}$ Гц, методом свободнозатухающих крутильных колебаний при частоте $\nu \approx 5$–7 Гц и методом резонансных вынужденных колебаний в диапазоне частот $\nu = 10^2$–$10^3$ Гц.

Для количественной характеристики локальных диссипативных процессов по спектрам внутреннего трения определяли тангенс угла механических потерь. Каждое измерение проводили в изотермическом режиме ($T_i$ = const), нагрев производили в атмосферных условиях со скоростью $w = 2$ К/мин [8].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке, а, представлен спектр внутреннего трения исходного ПП, полученный при $\nu \approx 5$–7 Гц. Он практически совпадает с полученным в рабо-




Спектры внутреннего трения ПП с $M = 1.2 \times 10^5$, плотностью $\rho = 0.930$ г/см$^3$ и степенью кристалличности $\alpha \approx 55\%$ (частота внешних механических воздействий $\nu = 5$–$7$ Гц); а – исходный образец, б – после электризации, в – после отжига при $T = 400$ K.

те [10], где приведена также структурная трактовка каждого из наблюдаемых в спектре пиков потерь.

Воздействие на ПП постоянных электрических полей в течение определенного промежутка времени приводит к изменениям спектра (рисунок, б), и при ~193 K проявляется интенсивный релаксационный процесс. Природа этого процесса представляется нам связанной с изменениями микротактичности в расположении цепей макромолекул в основной аморфной фазе, состоящей из "свободных" цепей. Эти свободные цепи могут быть не связаны своими концами с кристаллитами в лучах сферолитов, т.е. представлять собой

Температуры (K) релаксационных переходов в ПП при ν = 7 Гц для исходного образца (а), после электризации (б) и отжига при 400K (в)

| Образец | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\beta_{1к}$ | $\beta_{2к}$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| а | 129 | 174 | 212 | 214 | 249 | 277 | 317 | 377 | 375 |
| б | 129 | 174 | 193 | 236 | 249 | 277 | 317 | – | – |
| в | 129 | 174 | 212 | 214 | 249 | 277 | – | – | 375 |

Примечание. За переходы в $\beta_i$- и $\beta_{ik}$-состояния ответственна мелкомасштабная подвижность групп $CH_2$ в различных соответственно аморфных и кристаллических структурных состовляющих. Переходам в β-состояние соответствует вращение группы $CH(CH_3)$вокруг оси полимерной цепи, переходам в и α- $\alpha_i$-состояния – сегментальная подвижность в различных аморфных структурных состовляющих, переходу в λ-состояние – распад микрообъмных физических узлов молекулярной сетки.

замкнутые петли и цепи, полностью расположенные в основной аморфной фазе ПП. Кроме того, локальные изменения микротактичности в расположении свободных цепей макромолекул могут произойти и в случае, если концы цепей входят в различные ламели кристаллитов, но при этом основная масса цепи располагается в основной аморфной фазе.

Замена в цепи ПЭ атома водорода на атом углерода группы $CH_3$ приводит к появлению в ПП дипольного момента, в результате взаимодействия которого с внешним электрическим полем возникает определенная упорядоченность и могут образовываться физические надмолекулярные структуры в основной аморфной фазе ПП. Таким образом, внешние электрические воздействия на ПП заключаются в возможной ориентации групп $CH_3$ относительно цепи главной валентности. Ориентация группы $CH_3$ возможна лишь при вращении группы $CH(CH_3)$ вокруг оси полимерной цепи. Следовательно, наблюдаемый пик потерь в спектре внутреннего трения $tg\delta - f(T)$ может быть отнесен к β-процессу релаксации (по классификации релаксационных процессов, предложенной Г.М. Бартеневым [6]).

Данная трактовка появления β-пика потерь не противоречит изменению микротактичности полимерных цепей в основной аморфной фазе. По-видимому, вращение групп $CH(CH_3)$ под действием электрического поля приводит к увеличению доли атактических (или синдиотактических) групп в структурных составляющих. Это должно привести к повышению температуры стеклования (определяемой при наложении механических воздействий) основной аморфной фазы (при той же частоте внешних механических воздействий), что и наблюдается в спектре внутреннего трения (рисунок, б).

Указанная температура стеклования или температура α-процесса релаксации в исходном ПП равна $T_\alpha$ = 214 K, а после электрообработки $T_\alpha$ = 236 K (таблица). Увеличение $T_\alpha$ за счет возможного изменения соотношения микротактичных составляющих структуры ПП и фиксация групп $CH(CH_3)$ в энергетически неравновесном положении приводят к "размораживанию" локальной подвижности этих групп при более низких температурах $T_\beta$. Так, для исходного ПП температура $T_\beta$ = 212 K, что приводит к перекрытию пика β-релаксации в спектре $tg\delta - f(T)$ более интенсивным пиком потерь, связанным с процессом α-релаксации. После электризации интервал между $T_\beta$ = 193 K и $T_\alpha$ = 236 K будет достаточным, чтобы произошло разделение пиков потерь для β- и α-релаксации, что отчетливо проявляется в спектре (рисунок, б).

Отметим, что вследствие электризации ПП в спектре $tg\delta - f(T)$ (рисунок, б) исчезли пик потерь, связанный с мелкомасштабной подвижностью групп $CH_2$ в одной из возможных кристаллических составляющих структуры сферолитов ($\beta_{1к}$), и пик потерь, связанный с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки в основной аморфной фазе (λ-пик). Причину исчезновения пика $\beta_{1к}$ на данном этапе исследований определить не представляется возможным. Причиной исчезновения λ-пика, по-видимому, является его смещение в область более высоких температур при изменении надмолекулярной организации цепей в основной аморфной фазе, вызванной электризацией ПП. Данный вывод обосновывается тем, что при повторном исследовании спектра $tg\delta - f(T)$ после охлаждения ПП от 400 K пик потерь, связанный с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки, снова появляется на спектре (рисунок, в).

В процессе охлаждения ПП (скорость охлаждения $w$ = 2 K/мин) и при последующем повторном исследовании спектра внутреннего трения (рисунок, в) пик потерь α-процесса релаксации снова вернулся к температуре $T_\alpha$ = 214 K, а пик потерь β-релаксации снова перекрылся более интенсивным пиком процесса сегментальной подвижности в основной аморфной фазе ПП.

Отжиг наэлектризованного ПП при температурах не выше $T_{пл}$ приводит к исчезновению наведенного внешним электрическим полем локаль-

ного неравновесного структурного состояния ПП, вследствие чего спектр $\mathrm{tg}\,\delta - f(T)$ возвращается к спектру исходного ненаэлектризованного ПП. Процесс возврата или потери электризации зависит от времени и температуры исследуемого ПП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32064).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты / Пер. с англ. под ред. Ю.К. Годовского и В.С. Папкова. М.: Мир, 1976. 623 с.
2. *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* Надмолекулярная структура полимеров / Под ред. С.Я. Френкеля. Л.: Химия, 1977. 240 с.
3. *Андрианова Г.П.* Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974. 239 с.
4. *Дебай П.* Полярные молекулы / Пер. с нем. Н.К. Щодро. М.; Л.: Гос. научно-техн. изд-во, 1931. 247 с.
5. *Pakula T., Pluta M., Kryszewski M.* // Polymery. 1978. V. 23. N 8–9. P. 286.
6. *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1992. 383 с.
7. *Ломовской В.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1998. Т. 40А. № 10. С. 1618.
8. *Громов В.В., Ломовской В.А., Саунин Е.И., Зиновьев В.В.* // Журн. физ. химии 1998. Т. 72. № 8. С. 1534.
9. *Ломовской В.А., Липсон А.Г., Ломовская Н.Ю., Гагина И.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42А. № 6. С. 980.
10. *Бартенев Г.М., Алигулиев Р.М.* // Там же. 1984. Т. 26А. № 6. С. 1236.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1719–1721*

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

*УДК 543.226:541.11+541.17*

# ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НА КИНЕТИКУ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$

**© 2002 г. А. А. Кабанов**

*Красноярский государственный педагогический университет*

Поступила в редакцию 29.10.2001 г.

Установлено, что добавки FeO, α-$Fe_2O_3$ и α-FeO(OH) снижают термическую устойчивость препарата $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$ при 825°C симбатно с их магнитной восприимчивостью при этой температуре.

В [1, 2] приведены новые данные по составу, физико-химическим свойствам и термической устойчивости карбоната кальция (кальцита). Эти данные дают новую научную основу для обсуждения природы разной термической устойчивости природных известняков. Для их пополнения изучено влияние добавок оксидов железа, типичных для известняков, на кинетику термического разложения кальцита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались реактивы: $CaCO_3$ марки "ч.д.а." (кальцит), FeO марки "ч" (вюстит) и α-$Fe_2O_3$ (гематит) марки "ч.д.а.". Добавка FeO(OH) (гетит) синтезировалась по методике [3]. От всех препаратов отсеивалась смесь фракций с размером частиц ∅ < 0.08 мм. Все они проходили обезгаживание в течение 6 ч при 200°C, после чего стабилизировались над $P_2O_5$ не менее 10 суток. Соответствие препаратов своему составу и структуре проводилось рентгенофазовым анализом с использованием дифрактометра ДРОН-3. Добавки вводились непосредственно в навеску кальцита и смесь тщательно перемешивалась на часовом стекле. Методики измерения магнитной восприимчивости и кинетических исследований разложения соответствовали работам [1, 2].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгенофазовый анализ показал, что исходный препарат $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$ находится в модификации кальцита и, с учетом чувствительности метода, в нем никаких других фаз нет. Разложение этого препарата при 825°C может быть [1, 2] представлено реакцией:

$$CaCO_3 \cdot 0.17H_2O \rightleftharpoons CaO + CO_2 + 0.17H_2O. \quad (1)$$

В действительности разложение этого препарата при 825°C не заканчивается и вся вода не удаляется [1, 2]. Разложение кальцита в первые 140 мин идет до 60%, а во второй стадии (еще 220 минут) – до 95%. В первой стадии разложение кальцита идет в кинетической области и заканчивается "ложным равновесием", обусловленным закрытием частичек кальцита кожухом из CaO. Постепенно под этим кожухом давление $CO_2$ становится достаточным для образования сквозных пор и разложение кальцита продолжается. Однако оно идет уже в диффузионной области, так как скорость разложения кальцита лимитируется уже

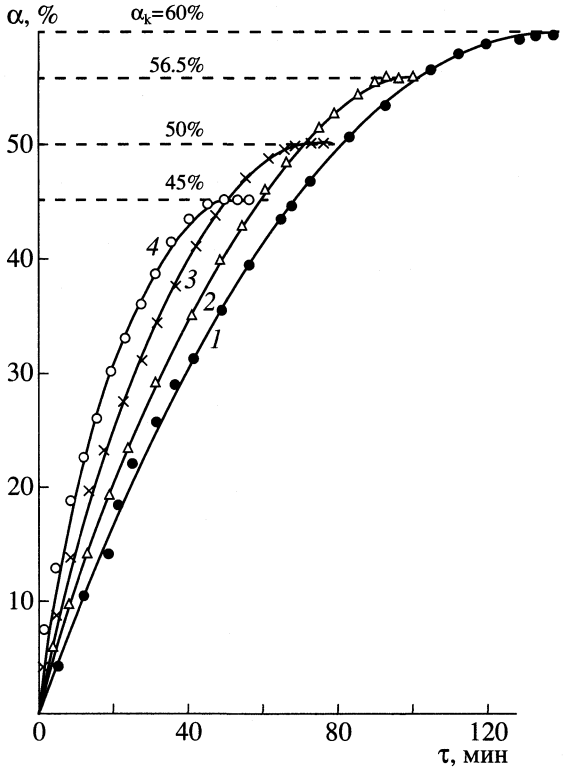



**Рис. 1.** Кинетические кривые разложения кальцита с добавками при 825 ± 0.5°C: *1* – $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$ без добавок; *2* – с 2 мас. % FeO; *3* – с α-$Fe_2O_3$; *4* – с α-FeO(OH); α и τ – степень и время разложения; $\alpha_к$ – степень разложения кальцита по достижении "ложного равновесия".

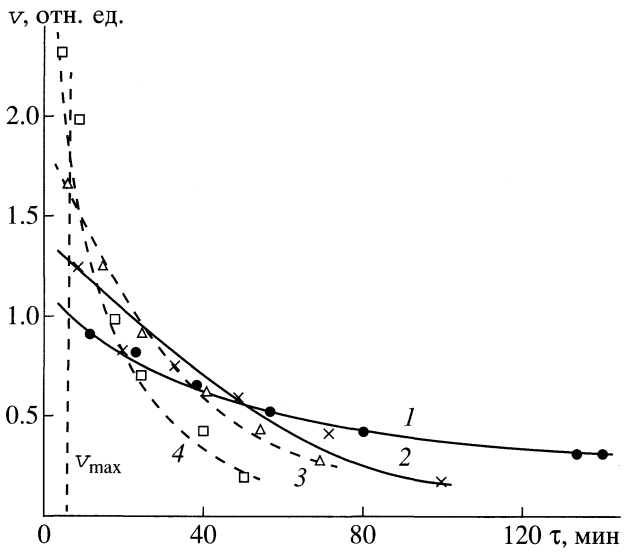



**Рис. 2.** Зависимости скорости разложения от времени при 825° ± 0.5°C. Обозначения см. рис. 1.

скоростью диффузии $CO_2$ через слой твердого продукта разложения (CaO). Это подтверждается низким значением скорости разложения кальцита: она в 55 раз ниже значения максимальной скорости разложения кальцита после первых 6 мин разложения при 825°C. Вторым подтверждением начала диффузионного механизма разложения кальцита после 140 мин разложения является постоянство скорости разложения кальцита.

На рис. 1 мы нанесли данные разложения кальцита без добавок (кривая *1*), полученные в [2]. Они соответствуют только периоду до "ложного равновесия", т.е. описывают разложение кальцита в кинетической области. При 100%-ном разложении должны бы выделиться из навески кальцита (0.100 г) 22.4 мл $CO_2$. Выделяется же до "ложного равновесия" только 13.5 мл $CO_2$. Максимальное значение скорости разложения кальцита (взято через 6 мин разложения) равно $v_{max} = 0.51 \pm 0.10$ мл/мин.

Разложение кальцита до "ложного равновесия" хорошо описывается уравнением сокращающейся сферы [4]:

$$k\tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}, \qquad (2)$$

где $k$ – константа скорости (по нашим данным при 825°C [2] $k = 0.005$ мин$^{-1}$); $\tau$ – время разложения; $\alpha$ – степень разложения.

Дифференцируя это уравнение по времени, получим выражение для скорости разложения препарата:

$$d\alpha/d\tau = 3k(1 - \alpha)^{2/3}. \qquad (3)$$

Из (3) видно, что разложение кальцита начинается с максимальной скорости, постепенно уменьшаясь. Это уменьшение связано с покрытием частичек кальцита кожухом из CaO, чему сопутствует сокращение размера частичек исходного препарата, т.е. сокращение сферы (если считать исходные частички препарата сферическими).

Из рис. 1 и 2 следует, что добавки оксидов железа увеличивают исходную скорость разложения кальцита, но приводят в конечном итоге к установлению "ложного равновесия" кальцита при меньшей степени его разложения. Более того, уменьшение степени разложения кальцита и, соответственно, рост его максимальной скорости антибатны величине удельной магнитной восприимчивости добавок (рис. 3) при 25°C. Это вполне

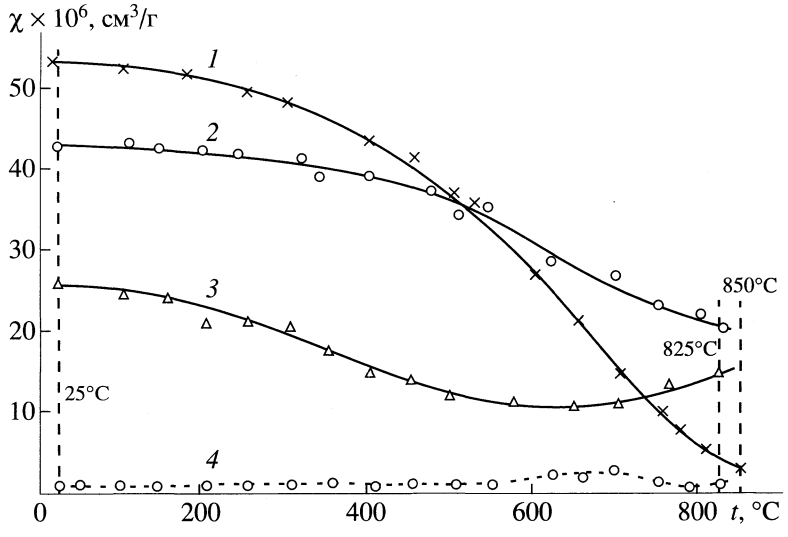



**Рис. 3.** Зависимости удельной магнитной восприимчивости образцов от температуры: *1* – FeO; *2* – α-$Fe_2O_3$; *3* – α-FeO(OH); *4* – $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$.

соответствует модели сокращающейся сферы: добавка ускоряет формирование кожуха из CaO на поверхности частичек кальцита, замедляя в последующем разложение кальцита в большей степени, чем без добавок (рис. 3). Для полноты и большей объективности данных мы сопоставили $v_{max}$ разложения кальцита (через 6 мин разложения) без добавок и с добавками с величиной магнитной восприимчивости добавок, взятой при температуре разложения (825°C). Оказалось (рис. 4), что в этом случае $v_{max}$ кальцита изменяется симбатно магнитной восприимчивости добавок. Исключение – максимум от α-FeO(OH), вполне объяснимый наложением другого ускоряющего фактора (помимо магнитного поля добавок). Дело в том, что α-FeO(OH) при 825°C разлагается, давая [3] $\alpha$-$Fe_2O_3$ в метастабильном и высокодисперсном состоянии. А такие добавки всегда каталитически активнее [5, 6], чем соответствующие реактивы.

Все добавки являются (рис. 3) парамагнетиками, что дополнительно свидетельствует о принадлежности взятых гематита и гетита к α-модификациям. Данные рис. 4 указывают на эффективное направление подбора катализаторов (оксидов *d*-элементов) разложения известняков: больше дисперсность и выше удельная магнитная восприимчивость при температуре разложения известняка.

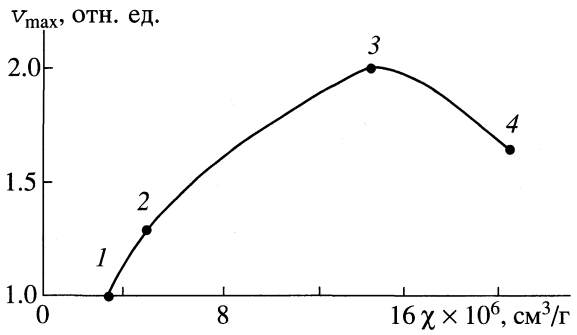



**Рис. 4.** Изменение максимальной скорости разложения кальцита с добавками от величины магнитной восприимчивости добавок при 825°C: *1* – кальцит без добавок, *2* – с добавкой FeO, *3* – с FeO(OH), *4* – с $Fe_2O_3$.

Полученные данные в совокупности дают основу для обсуждения природы термической устойчивости природных известняков.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кабанов А.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 746.
2. *Кабанов А.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 227.
3. *Реми Г.* Курс неорганической химии. Т. 2. М.: Мир, 1966. С. 304.
4. *Болдырев В.В.* Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Изд. ТГУ, 1958. С. 61.
5. *Будников П.П., Гинстлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971.
6. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1722–1724

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422:541.8

# ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПИРИДИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**© 2002 г. Г. А. Абакумов*, О. В. Козырева**, Б. И. Поляков*, Л. С. Чуйко***

**Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

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

Поступила в редакцию 09.01.2002 г.

Измерены УФ-спектры поглощения пиридина в водных растворах с добавлением солей LiCl, NaCl, KCl. Установлено взаимодействие между молекулой пиридина и ионами металлов, возрастающее в ряду $Li^+$, $Na^+$, $K^+$. На основе спектральных данных определены константы кислотно-основного равновесия пиридина с ионами металлов.

Исследование физико-химических свойств гетероароматических молекул в водных растворах в присутствии реагентов, в частности, кислот и солей, помимо научного интереса имеет большое практическое значение, например, для создания методик измерения концентрации этих молекул в природных водах, для разработки методов осаждения ионов тяжелых металлов и т.д. Свойства гетероароматических соединений и, в частности, пиридина, в водных растворах к настоящему времени изучены достаточно хорошо [1–3]. Гораздо меньше изучено их взаимодействие в водных растворах с солями металлов. Так, в работах [4, 5] рассчитана энергия возможного взаимодействия молекулы пиридина с ионом $Li^+$. О наличии взаимодействия пиридина с ионами щелочных металлов свидетельствуют также косвенные экспериментальные данные, такие как влияние солей на структуру и интенсивность полос колебаний в спектре комбинационного рассеяния пиридина [6] или на температурно-концентрационные зависимости растворов гетероароматических молекул [7].

В данной работе исследовано влияние солей щелочных металлов (LiCl, NaCl, KCl) на электронные спектры поглощения пиридина в водных растворах. На этой основе рассчитаны константы кислотно-основного равновесия пиридина с ионами $Li^+$, $Na^+$ и $K^+$.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали пиридин марки "х.ч.", растворитель – дистиллированная вода (бидистиллят, водородный показатель pH 7). Отсутствие примесей в пиридине проверяли сравнением измеренного спектра его поглощения в циклогексане с данными [8]. Соли непосредственно перед приготовлением просушивали. Концентрация пиридина в растворах ($10^{-5}$–$10^{-4}$ M) была постоянной в каждой серии экспериментов. Концентрацию солей $c$ в пределах серии варьировали в диапазоне $10^{-7}$–3 M, при этом учитывали уменьшение концентрации пиридина при работе с большими концентрациями солей ($c \geq 0.5$ M). Дополнительно с помощью pH-метра-милливольтметра Mera-Tronic V-628 и ион-селективных электродов фирмы "Иоником-альфа" измеряли константы активности ионов металлов в растворах солей $pK_i$, необходимые в дальнейшем для определения констант кислотно-основного равновесия ион металла – пиридин ($pK$).

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Hitachi-557 в диапазоне длин волн 190–350 нм. Использовали стандартные кварцевые кюветы 1 × 1 см, оптическая плотность образцов не превышала 1.5. Температура опытов составляла 20–22°C.

Принято считать, что ион металла ведет себя по отношению к молекуле пиридина как слабая кислота (кислота Льюиса–Полинга), являясь акцептором неподеленной пары электронов гетероатома молекулы пиридина [9]. Поэтому для расчетов констант взаимодействия $pK$ мы использовали известный спектроскопический метод, разработанный для обычных кислот (кислот Бренстеда) [10].

Согласно этому методу, при взаимодействии одноосновной кислоты (протона $H^+$) и основания (гетероароматической молекулы) константу кислотно-основного равновесия $pK$ рассчитывают по измеренным коэффициентам экстинкции растворов $\varepsilon$ (или оптической плотности образцов одинаковой длины), используя выражение

$$pK = pH^* - \lg\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon^*}, \quad (1)$$

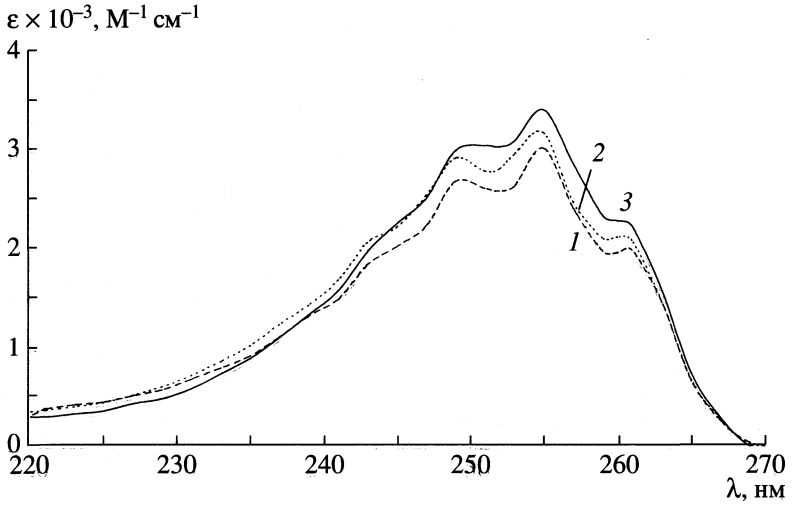



**Рис. 1.** Спектры поглощения пиридина в водных растворах без добавления (*1*) и в присутствии 0.05 (*2*) и 0.7 М KCl (*3*).

где $\varepsilon_1$ – коэффициент экстинкции раствора "в режиме насыщения", т.е. при больших концентрациях кислоты, когда все молекулы основания "присоединены" к протонам $H^+$, $\varepsilon_2$ – то же для раствора без добавления кислоты; $\varepsilon^*$ – то же для раствора, соответствующего точке перегиба экспериментальной зависимости $\varepsilon = \varepsilon(-\lg c) = \varepsilon(\mathrm{pH})$, pH* – значение pH, соответствующее точке перегиба. Для расчета константы кислотно-основного равновесия при взаимодействии иона металла и основания p$K$ в выражении (1) необходимо, очевидно, заменить константу активности протона pH на константу активности иона p$K_i$:

$$\mathrm{p}K = \mathrm{p}K_i^* - \lg\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon^*}, \qquad (2)$$

где $\mathrm{p}K_i^*$ – значение p$K_i$, соответствующее точке перегиба.

Коэффициент экстинкции $\varepsilon$ по обсуждаемому методу обычно измеряют в максимуме первой полосы спектра поглощения. Вместо $\varepsilon$ можно использовать интегральную величину $\int_{\nu_1}^{\nu_2}\varepsilon(\nu)d\nu$, где $\nu_1$ и $\nu_2$ – частоты спектра, соответствующие длинно- и коротковолновой границам первой полосы поглощения, что, по-видимому, дает большую точность результатов. Мы использовали оба способа.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно [1–3], что добавление кислот Бренстеда приводит к существенному изменению коэффициентов экстинкции и к заметным изменениям формы спектра поглощения гетероароматических соединений. В наших экспериментах при добавлении солей в водные растворы пиридина экстинкция растворов возрастает, однако, рост этот существенно меньше, чем в случае протонирования. Кроме того, рост становится заметным при добавлении солей в больших концентрациях ($c \gtrsim 10^{-3}$ М), чем в случае кислот ($10^{-4}$ М). Изменение формы спектра по мере роста $c$ также намного слабее, чем при взаимодействии пиридина с протоном. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры поглощения пиридина в воде при нескольких концентрациях хлористого калия. Добавление двух других солей дает еще меньший эффект.

Столь существенные различия в степени увеличения интенсивности спектров обусловлены, на наш взгляд, различным характером связей, образующихся между молекулой пиридина и ионом металла (при добавлении солей) и молекулой пиридина и протоном (при добавлении кислот). В [5] показано, что при протонировании пиридина меняется геометрия молекулы. В то же время, по данным [4], взаимодействие молекулы пиридина с ионом $Li^+$ не приводит к заметному изменению геометрии. В первом случае, очевидно, образуется сильная ковалентная связь, при которой протон обобществляет неподеленную пару электронов атома азота, в случае взаимодействия "ион металла – гетеромолекула" связь не является ковалентной.

На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость коэффициента экстинкции $\varepsilon$ в максимуме спектра поглощения пиридина (длина волны 255 нм) от концентрации KCl. Рассчитанные по таким кривым в соответствии с выражением (2) константы кислотно-основного равновесия p$K_i$ оказались равными $0.70 \pm 0.15$, $1.1 \pm 0.2$ и $2.1 \pm 0.4$ для взаимодействия пиридина с ионами $Li^+$, $Na^+$ и $K^+$ соответственно. Несколько контрольных измере-

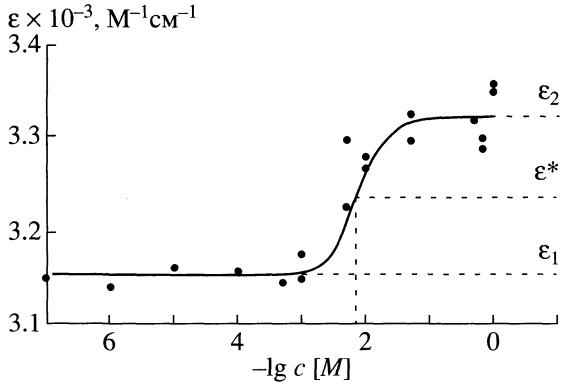



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента экстинкции ε водного раствора пиридина на длине волны 255 нм от концентрации KCl.

ний константы взаимодействия "пиридин–протон" с использованием в качестве донора протона кислоты HCl дали значения p$K$ в диапазоне 4.8–5.3, что удовлетворительно (с точностью ±10%) согласуется с литературными данными (p$K$ = 5.2 [11]).

Эксперимент, таким образом, показал, что в водных растворах наиболее сильной "кислотой" по отношению к пиридину является ион калия. Из этого факта, однако, не следует, что энергия взаимодействия пиридина непосредственно с ионом $K^+$ больше, чем с ионами $Li^+$ и $Na^+$. Известно, что в отличие от ионов $K^+$, ионы $Na^+$ и, особенно, $Li^+$ способны образовывать устойчивые комплексы с молекулами воды [12]. Поэтому не исключено, что с пиридином в водных растворах взаимодействуют в основном не сами ионы $Li^+$ и $Na^+$, а имеющие гораздо бóльшие размеры их комплексы с молекулами $H_2O$, образование которых значительно уменьшает "интенсивность" взаимодействия с пиридином самих ионов $Li^+$ и $Na^+$. Возможно, именно поэтому взаимодействие "ион лития–пиридин" проявляется в спектрах при весьма высоких концентрациях LiCl в воде ($c \geqslant 0.1$ M), тогда как изменения спектра для случая иона калия начинаются при концентрации KCl на два порядка меньшей величины ($c \approx 10^{-3}$ M).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хигаси К., Баба Х., Рембаум А.* Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967.
2. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964.
3. *Taft R.W.* // Proton transfer reactions / Ed. by E.F. Caldin, V. Gold. N.Y.: Wiley, 1975.
4. *Alcami M., Mo O., de Paz J.J.G., Yanez M.* // Theor. Chim. Acta. 1990. V. 77. P. 1.
5. *Mo O., de Paz J.J.G., Yanez M.* // J. Mol. Struct. Theochem. 1987. V. 150. P. 135.
6. *Перелыгин И.С., Краузе А.С.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. С. 1231.
7. *Brovchenko I.V., Oleinikova A.V.* // J. Chem. Phys. 1997. V.106. № 18. P. 7756.
8. Absorption spectra in the ultraviolet and visible region. Budapest, Hungary: Akad. Kiado, 1971. V. XV. P. 155–158.
9. *Людер В., Цуффанти С.* Электронная теория кислот и оснований. М., 1950.
10. *Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия,1986. 199 с.
11. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. С. 225.
12. *Burgess J.* Metal Ions In Solution. N.Y.; L.; Sydney; Toronto: Chichester, 1978. P. 182–186.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1725–1726*

## ХРОНИКА

# ВЛАДИМИР ВЯЧЕСЛАВОВИЧ БОЛДЫРЕВ (К СЕМИДЕСЯТИПЯТИЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



8 апреля 2002 г. исполнилось 75 лет со дня рождения действительного члена Российской академии наук Владимира Вячеславовича Болдырева.

Окончив в 1948 г. Томский государственный университет, В.В. Болдырев после защиты кандидатской диссертации с 1951 по 1958 годы работал на кафедре неорганической химии ТГУ, затем заведовал кафедрой радиационной химии Томского политехнического института, в 1962 г. защитил докторскую диссертацию. В 1963 г. В.В. Болдырев по рекомендации академика Н.Н. Семенова перешел на работу в Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Академии наук СССР, где организовал лабораторию кинетики химических реакций в твердой фазе. С 1976 по 1998 г. В.В. Болдырев возглавлял Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН.

В.В. Болдырев – один из основателей Сибирской школы химии твердого тела, авторитет которой высок как у нас в стране, так и за рубежом. В 40-е годы им были начаты исследования в этой области с целенаправленнным изучением связи между реальной структурой твердых веществ и их реакционной способностью. В 50–60-е годы В.В. Болдыревым был разработан метод регулирования радиационной устойчивости твердых тел путем введения допантов, а также выполнен цикл работ по влиянию предварительного облучения на скорость термического разложения твердых веществ. Продолжение этих работ привело к открытию радиационно-термического эффекта, суть которого сводится к тому, что при больших мощностях дозы облучения часть создаваемых радиацией дефектов не отжигается, а может принимать участие в твердофазных химических процессах, инициируемых термически.

В 60–70-е годы В.В. Болдыревым проведены исследования взаимосвязи между механизмом реакции и ролью дефектов в кристаллах, сформулирован подход, позволяющий на основании результатов исследований подойти к решению задачи управления скоростью химических реакций в твердой фазе путем создания в кристалле именно тех дефектов, к изменению концентрации которых особенно чувствительна лимитирующая стадия реакции.

Один из важнейших итогов деятельности в этом направлении явилась впервые сформулированная В.В. Болдыревым проблема локализации и автолокализации химических реакций в твердой фазе, являющаяся основной в современных теориях механизма и кинетики химических реакций в твердой фазе, лимитируемых кинетической стадией. Практика последующего развития химии твердого тела подтвердила правильность и большую ценность этого предвидения, определяющего развитие нового направления в топохимии.

В последующий период получили развитие исследования в области механохимии неорганических веществ как метода получения метастабильных состояний твердых веществ, что привело к созданию механохимических методов ускорения процессов вскрытия минерального сырья, получения новых материалов.

Показана возможность управления реакционной способностью твердых веществ путем модификации их механических свойств через обратную связь между реакцией и создаваемыми ею механическими напряжениями.

За цикл работ в области механохимии оксидных и металлических систем В.В. Болдыреву в составе авторского коллектива в 1993 г. была присуждена Государственная премия РФ в области науки и техники.

В.В. Болдыревым опубликовано более 700 научных трудов, в том числе 9 монографий, около 70 изобретений и патентов. Среди его учеников более 40 кандидатов и 11 докторов наук. В.В. Болдырев возглавляет кафедру химии твердого тела в Новосибирском государственном университете, созданную по его инициативе в 1983 г. В настоящее время В.В. Болдырев – директор Научно-образовательного центра "Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии" при Новосибирском государственном университете.

В течение ряда лет В.В. Болдырев состоял членом редакционных советов научных журналов и изданий: Кинетика и катализ, Известия СО АН СССР (серия химическая), Журнала научной и прикладной фотографии и кинематографии, Журнала неорганической химии, Журнала физической химии, Неорганические материалы, Успехи химии, Химия в интересах устойчивого развития, Annales de Chemie (Masons, Paris), Reactivity of Solids (Elsevier, Amsterdam), Journal of Materials Synthesis and Processing (Plenum Press, New York), Communications in Kinetics and Catalysis (Elsevier, Amsterdam; Acad. Kiado, Budapest), Reviews in Solid State Chemistry (World Publ., Singapore), Molecular Solid State series (John Wiley and Sons, Ltd, Chichester), Materials Science Foundation (Encyclopedia for the New Millenium) (Trans. Tech. Publ., Inc, Zurich).

В 1992–96 г.г. В.В. Болдырев – президент Международного консультативного комитета по реакционной способности твердых веществ. С 1988 по 1997 г. он – президент Международной механохимической ассоциации при IUPAC. В.В. Болдырев – член бюро Европейской Ассоциации по прикладной физической химии, иностранный член Японского общества порошковой технологии, член Американского химического общества и действительный член Российской академии естественных наук. С 2000 г. В.В. Болдырев является членом Национального комитета российских химиков. Имеет правительственные награды: Орден Трудового Красного Знамени, Орден "Знак почета" и медали.

Друзья и коллеги желают Владимиру Вячеславовичу здоровья и успехов в научном творчестве.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 9, с. 1727

## ХРОНИКА

# ПАМЯТИ И.С. ПЕРЕЛЫГИНА (1937–2002)

24 января 2002 г. ушел из жизни заведующий кафедрой общей физики Уфимского государственного авиационного технического университета (УГАТУ) академик Российской академии естественных наук, заслуженный деятель науки РФ, Игорь Сергеевич Перелыгин.

И.С. Перелыгин родился в многодетной семье рабочего 1 апреля 1937 г. в г. Чистополе в Татарстане. В 1961 г. он окончил физико-математический факультет Казанского государственного университета; научно-педагогическую деятельность начал в 1961 г. в Казанском государственном университете сначала ассистентом кафедры оптики и спектроскопии, а с 1963 по 1965 г. – старшим преподавателем, затем доцентом кафедры общей физики; с августа 1965 г. до последнего дня заведовал кафедрой общей физики Уфимского авиационного института (с 1992 г. – УГАТУ).

И.С. Перелыгин был одним из ведущих специалистов в области молекулярной спектроскопии и ее применения к исследованию строения вещества, автором двух монографий и свыше 300 научных работ, опубликованных в отечественных и зарубежных изданиях. Им внесен первостепенный вклад в развитие одной из фундаментальных проблем современного естествознания: исследования межмолекулярных, межионных, ион-молекулярных взаимодействий и их влияния на динамику частиц в конденсированных средах. Выполненные И.С. Перелыгиным в 1967–74 г.г. исследования влияния физико-механических факторов на структуру политетрафторэтилена позволили выработать оптимальную технологию производства из этого полимера трубопроводов для гидравлических систем летательных аппаратов нового поколения.

И.С. Перелыгиным создана крупная научная школа, работы которой широко известны как у нас в стране, так и за рубежом. Среди его учеников два доктора и около 30 кандидатов наук. Его неоднократно приглашали за рубеж для чтения лекций в университетах Германии, Франции, Канады, Польши, Австрии, США и других стран. Кафедра, руководимая И.С. Перелыгиным в течение более 36 лет, по уровню оснащенности учебных и научных лабораторий, кадровому составу, постановке учебно-воспитательной, методической и научно-исследовательской работы неизменно занимала достойное место не только среди лучших кафедр университета, но и среди общенаучных кафедр технических вузов России.

Память о профессоре И.С. Перелыгине навсегда останется в сердцах тех, кто его знал, имел возможность общаться и работать вместе с ним.

# К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия "Журнала физической химии" принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – "Электрохимия", "Кинетика и катализ", "Журнал структурной химии", "Высокомолекулярные соединения", "Коллоидный журнал" и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел "Краткие сообщения", не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество с указанием почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

## Порядок выплаты авторского гонорара по "Журналу физической химии"

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3 месяца после выхода номера журнала по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.
2. Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара (необходимо сообщить об этом в редакцию при возвращении корректуры, указать Имя и Отчество полностью).
3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.
4. Гонорар можно получать по доверенности.

Сдано в набор 22.03.2002 г. Подписано к печати 22.07.2002 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.0 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 367 экз. Зак. 6508

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

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6