

Том 78, Номер 2

ISSN 0044-4537  
Февраль 2004



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.malk.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 78 № 2 2004 Февраль

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, А.А. Лопаткин, В.В. Лунин,  
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторац,  
А.Я. Розовский, Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*),  
Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,  
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодковский

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"

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 78, номер 2, 2004

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамика 1',3'-дигидро-1',3',3'-триметил-6-нитроспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-(2Н)-индола] в области от  $T \rightarrow 0$  до 490 К  
*Т. Г. Кулагина, А. В. Маркин, Т. А. Быкова, Н. Н. Смирнова, Л. А. Смирнова, В. А. Барачевский* 199
- Реакции комплексообразования  $Ni^{2+}$  с этилендиамин-N,N'-диянтарной кислотой в водном растворе  
*А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, В. М. Никольский, Н. И. Лыткина* 206
- Определение стандартных энергий сгорания и энтальпий образования циклооктанзамещенных триангуланов  
*С. М. Пименова, С. В. Мельханова, В. П. Колесов, Т. С. Кузнецова, В. П. Воробьева* 210
- Энтальпии переноса изомеров диаза-18-краун-6-эфиров в различные растворители  
*В. П. Баранников, С. С. Гусейнов, А. И. Вьюгин* 216
- Кислородная нестехиометрия медьсодержащего кобальтита лантана  $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0.3$ )  
*А. Н. Петров, А. Ю. Зуев, Д. В. Панков, Е. С. Буянова* 220
- Термодинамический расчет фазовой диаграммы системы неодим-кислород  
*В. А. Лысенко* 223
- Энтальпии растворения никотинамида в водных растворах этанола и диметилсульфоксида  
*А. С. Курьшева, В. А. Шарнин, С. Ф. Леденков* 229
- Уравнение состояния и исключенный объем в многокомпонентных системах  
*А. И. Русанов* 234

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Полупроводниковые сенсоры свободных радикалов и молекул кислорода в жидких полярных средах  
*И. А. Мясников, Л. А. Обвинцева, А. П. Сысоева* 241
- Природа окисляющих частиц в каталитическом разложении  $H_2O_2$  солями Fe(III) в ацетонитриле  
*Ю. Н. Козлов, Г. В. Низова, Г. Б. Шульпин* 248

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Исследование особенностей структурообразования переохлажденной воды методом интегральных уравнений  
*Р. Д. Опарин, М. В. Федотова, В. Н. Тростин* 252
- Анизотропия поглощения и способность к агрегации фталоцианина кобальта в упорядоченных нематических растворителях  
*А. Гханадазех, К. Табатабайен, М. А. Занджанчи* 256
- Влияние последовательного изотопного H/D-замещения в молекуле метанола на объемные характеристики  
*Е. В. Иванов, Н. Г. Иванова, Е. Ю. Лебедева, В. К. Абросимов* 260
- Хемилюминесценция в растворе ионов металлов первого ряда переходных элементов  
*Ю. Б. Цаплев* 266
- Надмолекулярная организация и физико-химические свойства растворов циклогексан-этанол.  
О роли циклических агрегатов спирта  
*В. А. Дуров, О. Г. Терешин* 270

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Зонная структура твердых растворов изотопов водорода в палладии при низких температурах

*А. Б. Сазонов, А. В. Бочкарев, Э. П. Магомедбеков*

284

Динамика гидратных комплексов ионов меди(II) и марганца(II) в широком интервале температур по данным метода ЯМР-релаксации

*А. В. Баландинский, В. Е. Зорин, А. Г. Лундин*

291

Некоторые общие закономерности процессов распознавания образов сложными молекулярными системами

*Л. А. Грибов*

295

Схемы расчета свойств изомеров замещения бензола

*Ю. Г. Папулов, М. Г. Виноградова, П. С. Басалаева*

300

Влияние межмолекулярных взаимодействий на внутреннюю динамику пара-замещенных 1,2-дифенилэтано

*Д. И. Камалова, С. А. Петрова, А. Б. Ремизов, Р. А. Скочилов, Д. В. Чачков*

306

Исследование строения изомерных ( $\eta^6$ -флуорантен)хромтрикарбонильных комплексов и межкольцевых гаптотропных перегруппировок в них методом функционала плотности*И. П. Глоризов, А. Ю. Васильков, Ю. Ф. Опруненко, Ю. А. Устынюк*

313

ИК-спектроскопическое исследование кинетики конформационных переходов 1,9,10,11,12,12-гексахлор-4,6-диоксатрицикло[9,2,1,0<sup>2,8</sup>]додека-10-ена в растворах*А. Е. Климовицкий, А. Б. Ремизов, А. И. Скворцов, А. И. Фишман*

318

Анализ колебательной структуры УФ-спектра молекулы  $\beta,\beta$ -диметилакролеина и построение потенциальной функции внутреннего вращения*Л. А. Королева, В. В. Иванникова, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин*

324

Магнитный изотопный эффект и разделение изотопов в радикальных реакциях: теория

*В. Л. Бердинский, Л. Л. Ясина, А. Л. Бучаченко*

331

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Кинетика обмена галогенид-ионов на гидроксиде никеля

*А. С. Кольшкин, О. В. Нагорный, В. В. Вольхин*

335

Хемосорбция ионов Fe(III) желатин-иммобилизованными гексацианоферратами(II) типа  $M_2[Fe(CN)_6]$ *О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева*

340

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**Закономерности удерживания алкиладамантанов в высокоэффективной жидкостной хроматографии на колонке с пористым графитированным углеродом Nurcarb<sup>®</sup>*С. Н. Яшкин, Н. В. Соловова*

344

Термодинамические характеристики растворения сорбатов в жидкокристаллических фазах и селективные свойства жидких кристаллов в условиях газовой хроматографии

*Л. А. Онучак, И. М. Муханова, Е. П. Соколова*

348

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Гигантское фоторасширение в халькогенидных стеклах

*И. А. Чабан*

354

## **БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Термостабильность дрожжевой  $\beta$ -галактозидазы

*Л. Ф. Атякиева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай*

360

---

## **ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Определение полюса давления в уравнении Симона  
через внутреннее давление в жидкости

*В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин*

364

Энергия Гиббса образования кристаллов с реальной структурой  
при кристаллизации переохлажденных расплавов

*В. Д. Александров, В. А. Постников*

369

---

## **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Равновесный состав смеси азота с водой при давлении до 10 МПа

*О. А. Подмурная, О. И. Гудков, Н. И. Дубовиков*

373

Самодиффузия молекул в водных растворах тетраметилмочевины

*М. Н. Родникова, Ф. М. Самигуллин, Й. Бартел, Д. Б. Каюмова*

376

Разделение энантиомеров триметилсилильных производных аминокислот  
методом газовой хроматографии на хелатсодержащей неподвижной фазе

*Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко, А. Г. Лосев*

378

---

## **МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Лабораторный парогенератор для хроматографии в парах воды

*А. В. Чуйкин, С. В. Григорьев, А. А. Великов*

380

---

## **РЕЦЕНЗИИ**

Рецензия на книгу Х. Райхардта "Растворители и эффекты растворителей в органической химии"  
(Christian Reichardt. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.

Third, Updated and Enlarged Edition. Weinheim:

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 629 p.)

*Н. О. Мчедлов-Петросян*

383

---

## **ХРОНИКА**

Памяти Виктора Михайловича Жулина

384

---

---

Сдано в набор 22.08.2003 г.

Подписано к печати 15.12.2003 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.9 тыс.

Уч.-изд. л. 24.9

Бум. л. 12.0

Тираж 364 экз.

Зак. 8000

---

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредитель: Российская академия наук

---

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6

# Contents

---

---

## Vol. 78, No. 2, 2004

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

---

---

### CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Thermodynamic Properties of 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] in the Temperature Range from  $T \rightarrow 0$  to 490 K  
*T. G. Kulagina, A. V. Markin, T. A. Bykova, N. N. Smirnova, L. A. Smirnova, and V. A. Barachevskii* 199
- Complex Formation Reactions between  $\text{Ni}^{2+}$  and Ethylenediamine-N,N'-disuccinic Acid in Aqueous Solutions  
*A. I. Lytkin, N. V. Chernyavskaya, V. M. Nikol'skii, and N. I. Lytkina* 206
- The Determination of the Standard Energies of Combustion and Enthalpies of Formation of Cyclooctane Substituted Triangulanes  
*S. M. Pimenova, S. V. Mel'khanova, V. P. Kolesov, T. S. Kusnetsova, and V. P. Vorob'eva* 210
- The Enthalpies of Transfer of Diaza-18-crown-6 Isomers into Various Solvents  
*V. P. Barannikov, S. S. Guseinov, and A. I. V'yugin* 216
- Nonstoichiometry of Copper-Containing Lanthanum Cobaltite  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.3$ )  
*A. N. Petrov, A. Yu. Zuev, D. V. Pankov, and E. S. Buyanova* 220
- Thermodynamic Calculations of the Phase Diagram for the Neodymium–Oxygen System  
*V. A. Lysenko* 223
- The Enthalpies of Solution of Nicotinamide in Aqueous Solutions of Ethanol and Dimethylsulfoxide  
*A. S. Kurysheva, V. A. Sharnin, and S. F. Ledenkov* 229
- The Equation of State and Excluded Volume in Multicomponent Systems  
*A. I. Rusanov* 234
- 

### CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- Semiconducting Sensors of Free Radicals and Oxygen Molecules in Liquid Polar Media  
*I. A. Myasnikov, L. A. Obvintseva, and A. P. Sysoeva* 241
- The Nature of Oxidizing Particles in the Catalytic Decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  with Fe(III) Salts in Acetonitrile  
*Yu. N. Kozlov, G. V. Nizova, and G. B. Shul'pin* 248
- 

### PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- A Study of Structure Formation in Supercooled Water by the Method of Integral Equations  
*R. D. Oparin, M. V. Fedotova, and V. N. Trostin* 252
- Absorption Anisotropy and Aggregative Properties of Cobalt Phthalocyanine in Ordered Nematic Solvent  
*A. Ghanadzadeh, K. Tabatabaieian, and M. A. Zanjanchi* 256
- The Influence of Sequential H/D Isotopic Substitution in the Methanol Molecule on Its Volume Characteristics  
*E. V. Ivanov, N. G. Ivanova, E. Yu. Lebedeva, and V. K. Abrosimov* 260
- Chemiluminescence in Solutions of First Transition Series Metal Ions  
*Yu. B. Tsaplev* 266
- Supramolecular Organization and Physicochemical Properties of Cyclohexane–Ethanol Solutions and the Role Played by Cyclic Aggregates of the Alcohol  
*V. A. Durov and O. G. Tereshin* 270

The Enthalpies of Solution of DL- $\alpha$ -Alanine in Water–Alcohol Mixtures at 298.15 K <i>V. I. Smirnov, I. N. Mezhevoi, and V. G. Badelin</i>	280
<hr/>	
<b>STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY</b>	
The Band Structure of Solid Solutions of Hydrogen Isotopes in Palladium at Low Temperatures <i>A. B. Sazonov, A. V. Bochkarev, and E. P. Magomedbekov</i>	284
A NMR Relaxation Study of the Dynamics of Copper(II) and Manganese(II) Hydration Complexes over a Wide Temperature Range <i>A. V. Balandinskii, V. E. Zorin, and A. G. Lundin</i>	291
Some General Rules of Pattern Recognition by Complex Molecular Systems <i>L. A. Gribov</i>	295
Schemes for Calculating the Properties of Substituted Benzene Isomers <i>Yu. G. Papulov, M. G. Vinogradova, and P. S. Basalaeva</i>	300
The Influence of Intermolecular Interactions on the Internal Dynamics of <i>para</i> -Substituted 1,2-Diphenylethanes <i>D. I. Kamalova, S. A. Petrova, A. B. Remizov, R. A. Skochilov, and D. V. Chachkov</i>	306
A Study of the Structure of Isomeric ( $\eta^6$ -fluoranthene)chromiumtricarbonyl Complexes and Interring Haptotropic Rearrangements in Them by Density Functional Theory <i>I. P. Gloriozov, A. Yu. Vasil'kov, Yu. F. Oprunenko, and Yu. A. Ustynyuk</i>	313
An IR Spectroscopic Study of the Kinetics of Conformational Transitions of 1,9,10,11,12,12-Hexachloro-4,6-dioxatricyclo[9,2,1,0 <sup>2,8</sup> ]dodeca-10-ene in Solutions <i>A. E. Klimovitskii, A. B. Remizov, A. I. Skvortsov, and A. I. Fishman</i>	318
The Vibrational Structure of the UV Spectrum and the Internal Rotation Potential Function of the $\beta,\beta$ -Dimethylacrolein Molecule <i>L. A. Koroleva, V. V. Ivannikova, V. I. Tyulin, V. K. Matveev, and Yu. A. Pentin</i>	324
The Magnetic Isotope Effect and the Separation of Isotopes in Radical Reactions: Theory <i>V. L. Berdinskii, L. L. Yasina, and A. L. Buchachenko</i>	331
<hr/>	
<b>PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA</b>	
Kinetics of Halide Ion Exchange on Nickel Hydroxide <i>A. S. Kolyshkin, O. V. Nagornyi, and V. V. Vol'hin</i>	335
Chemisorption of Fe(III) Ions by Gelatin-Immobilized Hexacyanoferrates(II) $M_2[Fe(CN)_6]$ -Type <i>O. V. Mikhailov and T. B. Tatarintseva</i>	340
<hr/>	
<b>PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY</b>	
Regularities of the Retention of Alkyladamantanes on a Column Packed with Hypercarb Porous Graphitized Carbon in High-Performance Liquid Chromatography <i>S. N. Yashkin and N. V. Solovova</i>	344
Thermodynamic Characteristics of Dissolution of Sorbates in Liquid-Crystal Phases and Selectivity of Liquid Crystals in Gas Chromatography <i>L. A. Onuchak, I. M. Mukhanova, and E. P. Sokolova</i>	348
<hr/>	
<b>PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY</b>	
Giant Photoexpansion in Chalcogenide Glasses <i>I. A. Chaban</i>	354
<hr/>	
<b>BIOPHYSICAL CHEMISTRY</b>	
Thermal Stability of Yeast $\beta$ -Galactosidase <i>L. F. Atyaksheva, O. M. Poltorak, and E. S. Chukhrai</i>	360
<hr/>	
<b>OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY</b>	
Determination of the Pressure Pole in the Simon Equation from the Internal Pressure in the Liquid <i>V. P. Skripov and M. Z. Faizullin</i>	364

Gibbs Energy of Formation of Crystals with Real Structure during the Crystallization of Supercooled Melts <i>V. D. Aleksandrov and V. A. Postnikov</i>	369
---	-----

---

### SHORT COMMUNICATIONS

Equilibrium Composition of Nitrogen–Water Mixture at Pressures below 10 MPa <i>O. A. Podmurnaya, O. I. Gudkov, and N. I. Dubovikov</i>	373
Self-Diffusion of Molecules in Aqueous Solutions of Tetramethylurea <i>M. N. Rodnikova, F. M. Samigullin, I. Bartel, and D. B. Kayumova</i>	376
Gas-Chromatographic Separation of Enantiomers of Amino Acid Trimethylsilyl Derivatives on Chelate-Containing Immobile Phase <i>Yu. G. Slizhov, M. A. Gavrilenko, and A. G. Losev</i>	378

---

### METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL RESEARCH

A Laboratory Steam Generator for Chromatography in Water Vapor <i>A. V. Chuikin, S. V. Grigor'ev, and A. A. Velikov</i>	380
--	-----

---

### BOOK REVIEW

A Review of the Book by Dr. Christian Reichardt <i>Rastvoriteli i Effekty Rastvoritelei v Organicheskoi Khimii</i> (Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry) Third, Updated and Enlarged Edition. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 629 p.) <i>N. O. Mchedlov-Petrosyan</i>	383
--	-----

---

### CHRONICLE

Viktor Mikhailovich Zhulin (1930–2003)	384
--	-----

---

---

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 544.3

**ТЕРМОДИНАМИКА 1',3'-ДИГИДРО-1',3',3'-ТРИМЕТИЛ-  
6-НИТРОСПИРО[2Н-1-БЕНЗОПИРАН-2,2'-(2Н)-ИНДОЛА]  
В ОБЛАСТИ ОТ  $T \rightarrow 0$  ДО 490 К**

© 2004 г. Т. Г. Кулагина\*, А. В. Маркин\*, Т. А. Быкова\*, Н. Н. Смирнова\*,  
Л. А. Смирнова\*\*, В. А. Барачевский\*\*\*

\*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Научно-исследовательский институт химии

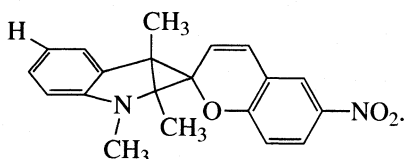
\*\*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

\*\*\*Российская академия наук, Центр фотохимии, Москва

Поступила в редакцию 06.12.2002 г.

Методами адиабатической вакуумной калориметрии в области от 6 до 345 К с погрешностью  $\sim \pm 0.2\%$  и динамической калориметрии в интервале от 300 до 490 К с погрешностью в основном  $\pm 1.5\%$  изучена температурная зависимость теплоемкости 1',3'-дигидро-1',3',3'-триметил-6-нитроспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-(2Н)-индола]. Определены температура и энтальпия его плавления. По полученным экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  для области от  $T \rightarrow 0$  до 470 К. В калориметре с изотермической оболочкой и статической бомбой измерена энергия сгорания 1',3'-дигидро-1',3',3'-триметил-6-нитроспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-(2Н)-индола]. Вычислены стандартные значения энтальпии сгорания  $\Delta_c H^\circ$  и термодинамические характеристики образования  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$  и  $\Delta_f G^\circ$  при 298.15 К и  $p = 101.325$  кПа.

Соединение 1',3'-дигидро-1',3',3'-триметил-6-нитроспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-(2Н)-индол] (СП) – одно из наиболее известных фотохромных соединений (ФХМ) [1–3], структурная формула которого имеет вид



Интерес к исследованию СП связан с применением его для изготовления полимерных фотохромных материалов многократного использования и светофильтров переменной плотности [4]. Термодинамические свойства его не изучены, хотя они необходимы для расчета термодинамических характеристик реакций с участием СП.

Цель работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости, температуры и энтальпии плавления СП в области от 6 до 490 К; определение его энтальпии сгорания.

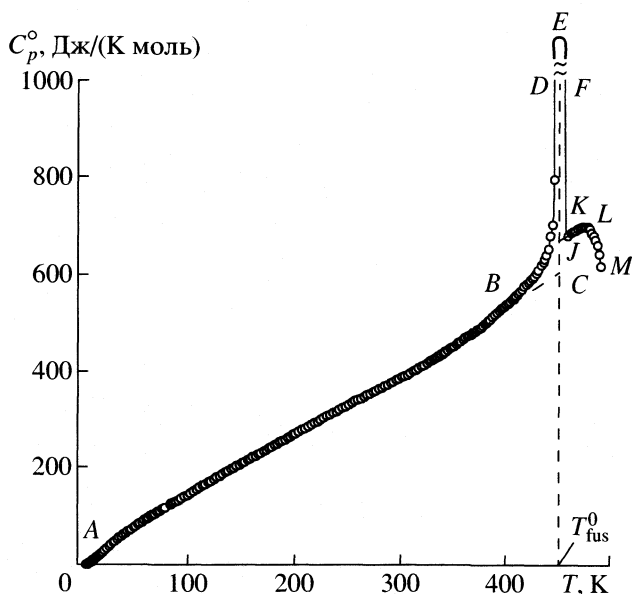
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец изученного СП – коммерческий продукт фирмы “Aldrich”, 99% чистоты,  $T_{\text{fus}}^\circ = 452\text{--}453$  К. Элементный анализ соответствует формуле  $C_{19}H_{18}O_3N_2$ ; найдено (мас. %): С – 70.80, Н –

5.63, N – 8.69; вычислено: С – 70.50, Н – 5.58, N – 8.59.

Для изучения теплоемкости ( $C_p^\circ$ ) СП в области от 6 до 345 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр марки “БКТ-3”. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в [5, 6]. Здесь отметим лишь, что калориметр позволяет получать значения  $C_p^\circ$  для веществ в твердом и жидком состояниях с погрешностью  $\pm 2\%$  при гелиевых температурах,  $\pm 0.5\%$  в интервале от 10 до 40 К и  $\pm 0.2\%$  в области от 40 до 350 К.

Для изучения теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений веществ в области от 300 до 640 К использовали автоматизированный термоаналитический комплекс (динамический калориметр), работающий по принципу тройного теплового моста [7, 8]. Конструкция калориметра и методика измерений теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений детально описаны в [7–9]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости эталонного образца синтетического корунда, а также термодинамических характеристик плавления индия, олова и свинца. В результате выявлено, что использованные калориметр и методика измерений позволяют получать значения теплоем-



Теплоемкость 1',3'-дигидро-1',3',3'-триметил-6-нитро-спиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-(2Н)-индола]: *AC* – кристаллический; *BDEFK* – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления; *JKL* – жидкий; *LM* – начало термического разложения;  $T_{\text{fus}}^0$  – температура плавления.

кости веществ в твердом и жидком состояниях с погрешностью в пределах  $\pm(1-3)\%$ , температур физических превращений – с погрешностью  $\sim\pm 0.5$  К и энтальпий переходов  $\pm 1\%$ .

Энергию сгорания СП измеряли в калориметре марки В-08 со статической бомбой и изотермической оболочкой, усовершенствованном в НИИХимии Нижегородского государственного университета. Существо усовершенствований, приведшее к значительному повышению точности измерений, описано в [10]. Отметим лишь, что подъем температуры измеряли платиновым термометром сопротивления, включенным в мостовую схему с высокочувствительным гальванометром в качестве нуля-инструмента; погрешность измерения сопротивления платинового термометра  $\pm 2 \times 10^{-5}$  Ом, что обеспечивает измерение подъема температуры в калориметрическом опыте с погрешностью 0.01%. Количество электроэнергии строго дозировалось во всех опытах за счет ряда батарей конденсаторов на платиновую проволоку, которая накалялась, но не плавилась, поджигая хлопчатобумажную нить, связанную непосредственно со сжигаемым веществом, находящимся в тигле. Все эти дополнения позволили получать воспроизводимость результатов измерений с погрешностью  $\sim 0.02\%$ .

Методика проведения опытов по измерению энергий сгорания принципиально не отличается

от описанной в [11]. Начальное давление кислорода в калориметрической бомбе составляло  $\sim 3 \times 10^3$  кПа. Начальная температура главного периода  $298.15 \pm 0.03$  К. Массу сгоревшего вещества определяли по навеске исследуемого образца. Газообразные продукты сгорания каждого опыта анализировали на содержание  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Погрешность определения  $\text{CO}_2$  составила 0.04 мас. %; оксид углерода не обнаружен ни в одном из опытов (чувствительность анализа на  $\text{CO}$  – 6 мг). Энергетический эквивалент калориметра  $W = 75697 \pm 12$  Дж/Ом (средний результат десяти определений) определяли по данным опытов по сжиганию бензойной кислоты марки К-1, полученной из НИИМетрологии им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург) ( $\Delta_c U = -26454.4$  Дж/г). Значение  $W$  указано с удвоенной среднеквадратичной ошибкой измерения ( $\delta$ ), вычисленной по формуле

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

где  $x$  – отклонение каждого значения от среднего,  $n$  – число опытов. Отметим, что при проверке калориметра по сжиганию янтарной кислоты нами получено значение стандартной энтальпии сгорания кислоты, совпадающее с паспортным (с погрешностью  $\pm 0.017\%$ ).

В опытах по сжиганию СП использовали парафин в качестве вспомогательного вещества. Энергию сгорания парафина измерили в десяти предварительных опытах, получив среднее значение ее в условиях в калориметрической бомбы  $\Delta_c U_{\text{пар}} = -46744 \pm 10$  Дж/г.

Теплоемкость СП измерена в адиабатическом вакуумном калориметре в интервале от 6 до 345 К (масса образца 0.5502 г) и в динамическом калориметре в области от 330 до 491 К (масса образца 0.5622 г). В двух сериях измерений  $C_p^\circ$  в условиях адиабатического вакуумного калориметра получено 155 экспериментальных значений (табл. 1). Следует отметить, что при изучении  $C_p^\circ = f(T)$  в динамическом калориметре в интервале от 300 до 350 К условия измерений подбирали так, чтобы значения  $C_p^\circ$  в адиабатическом и динамическом калориметрах совпадали с погрешностью 0.5%, поэтому полагали, что при  $T > 300$  К величина  $C_p^\circ$  измерена с погрешностью 0.5–1.5% (в табл. 1 в серии 3 дано каждое второе экспериментальное значение при средней скорости нагрева 0.017 К/с).

Усреднение экспериментальных точек  $C_p^\circ$  проводили с помощью степенных и полулогарифмических полиномов. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений  $C_p^\circ$  от со-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости  $C_p^\circ$  (Дж/(К моль)) 1',3'-дигидро-1',3',3'-триметил-6-нитропириро[2Н-1-бензопиран-2,2'-(2Н)-индола];  $M = 322.32$  г/моль

T, К	$C_p^\circ$	T, К	$C_p^\circ$	T, К	$C_p^\circ$	T, К	$C_p^\circ$	T, К	$C_p^\circ$
Серия 1		76.88	116.1	206.61	278.5	342.87	443.5	398.8	538.4
6.23	1.73	79.38	118.7	209.63	282.1	Серия 3		400.4	542.3
6.82	2.32	81.88	121.6	212.64	285.6	301.3	388.0	402.1	544.4
7.30	2.83	84.37	125.2	215.65	289.0	303.5	390.7	403.9	548.4
7.75	3.25	89.39	132.1	218.63	293.0	305.7	392.9	406.1	552.0
8.27	3.84	Серия 2		221.61	296.7	307.2	395.7	407.5	556.2
8.74	4.54	79.91	120.1	224.59	299.9	309.1	397.8	409.6	559.4
9.19	5.14	85.48	126.9	227.55	303.8	311.2	399.5	411.5	564.2
9.63	5.82	91.23	134.7	230.52	307.7	313.5	402.2	413.4	568.8
10.06	6.52	94.05	137.7	233.48	310.8	315.7	405.2	415.4	573.8
10.49	7.25	96.89	141.4	236.43	314.2	317.0	407.0	417.4	578.3
10.92	7.90	99.71	144.7	239.38	317.3	319.5	411.1	419.3	584.1
11.35	8.52	102.51	148.7	242.31	320.7	321.7	413.0	421.3	588.3
11.79	9.42	105.26	152.5	245.23	324.2	323.5	415.2	423.3	591.3
12.22	10.30	107.99	156.3	248.14	327.6	325.6	418.1	425.2	595.2
12.82	11.21	110.75	159.6	251.04	331.7	327.7	420.9	427.2	600.2
13.55	12.68	113.46	163.6	253.92	334.5	329.7	424.3	429.2	607.0
14.38	14.12	116.16	166.8	256.82	338.8	331.4	426.5	431.1	613.1
15.14	15.69	118.85	170.5	259.69	341.6	333.2	428.8	434.0	622.8
15.89	17.15	121.53	173.8	262.57	344.5	335.0	431.3	435.7	629.3
16.64	18.74	124.40	177.4	265.43	348.0	336.9	434.0	436.9	634.5
17.40	20.21	127.06	181.2	268.29	351.2	338.8	436.8	438.8	643.2
18.17	21.81	129.71	184.3	271.14	354.9	340.7	438.9	440.7	655.4
18.96	23.44	132.35	187.4	273.98	357.8	342.7	442.6	442.7	682.8
19.76	25.17	135.00	191.0	276.80	360.7	344.8	445.8	444.4	705.7
21.40	28.01	137.61	194.1	279.63	364.3	346.9	449.0	446.2	799.5
23.41	31.81	140.24	197.3	282.44	366.4	348.9	451.7	447.9	1231
25.40	35.85	142.83	200.6	285.25	370.5	350.9	454.9	449.4	2198
29.36	43.79	145.42	203.7	288.04	373.2	353.0	459.0	450.8	2654
31.32	47.23	148.00	206.9	290.82	376.8	355.1	461.8	452.0	4024
33.27	50.74	150.57	209.9	293.59	379.9	357.1	465.4	452.8	14530
35.22	54.22	153.14	213.1	288.04	373.2	359.2	468.6	453.7	4287
37.16	57.63	155.70	216.4	290.82	376.8	361.2	472.2	455.0	4953
39.09	61.09	158.25	219.2	293.59	379.9	363.1	474.5	456.7	1630
41.02	64.21	160.79	222.6	296.34	383.3	365.1	477.3	459.2	684.0
42.95	67.40	163.33	225.5	298.95	385.1	367.0	479.8	462.1	689.0
44.87	70.24	165.97	228.7	301.65	389.5	369.0	483.4	464.0	691.5
46.79	73.08	168.52	231.4	304.36	392.1	370.8	486.1	466.0	694.0
48.71	75.94	171.03	235.1	307.03	394.7	372.6	488.9	468.3	698.0
50.62	78.86	173.55	238.0	309.68	398.2	374.4	491.7	470.4	700.0
52.56	82.17	176.05	241.1	312.35	401.5	376.2	494.1	472.4	702.0
54.47	85.23	178.55	244.3	314.97	403.9	378.0	498.0	474.4	701.2
56.38	88.09	181.05	247.1	317.58	408.1	380.2	502.0	476.3	702.1
58.29	90.38	183.54	250.2	320.20	411.7	381.5	504.2	478.2	702.1
60.20	92.93	186.04	253.1	322.82	415.2	383.2	507.5	480.0	698.0
62.11	95.10	188.52	256.0	325.42	418.6	384.9	511.4	481.9	690.0
64.02	98.32	190.98	259.1	328.01	422.0	387.3	516.1	483.8	683.2
65.91	101.5	193.45	261.9	330.58	425.7	389.1	520.0	485.6	674.7
67.79	104.1	195.91	265.6	333.10	428.3	392.0	524.7	487.5	664.3
69.67	107.0	198.36	268.0	335.65	432.6	393.8	528.7	489.3	645.1
71.87	109.6	200.80	271.2	338.13	435.9	395.6	533.4	491.1	622.1
74.38	112.8	203.54	274.5	340.37	438.3	397.0	535.2		

**Таблица 2.** Температурные интервалы плавления ( $\Delta T$ ), максимальные значения кажущейся теплоемкости ( $C_{p, \max}^{\circ}$ ) и соответствующие им температуры ( $T_{\text{fus}}^{\circ}(\nu)$ ), энтальпии ( $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}$ ) плавления при разных скоростях нагрева ( $\nu$ ) калориметра с веществом

$\nu$ , К/с	$\Delta T$ , К	$C_{p, \max}^{\circ}$ , Дж/(К моль)	$T_{\text{fus}}^{\circ}(\nu)$ , К	$\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}$ , кДж/моль
0.017	401–471	14530	452.6	34.65
0.025	405–476	8550	453.1	33.78
0.033	403–473	4340	453.9	33.60

Примечание. Среднее значение  $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ} = 34.0 \pm 0.4$  кДж/моль.

ответствующей усредняющей кривой  $C_p^{\circ} = f(T)$  не превышало 0.14% в интервале от 6 до 50 К, 0.08% – в области от 50 до 150 К, 0.05% – в области от 150 до 350 К и 0.3% – в интервале от 350 до 490 К. Все

экспериментальные точки значений  $C_p^{\circ}$  и усредняющая кривая приведены в табл. 1 и на рисунке.

Измерения  $C_p^{\circ}$  в динамическом калориметре в интервале плавления проведены при трех скоростях нагрева: 0.017, 0.025 и 0.033 К/с. В табл. 2 приведены результаты опытов по измерению температуры плавления при различных скоростях нагрева ( $T_{\text{fus}}^{\circ}(\nu)$ ) и энтальпии ( $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}$ ) плавления в интервале от 400 до 480 К, полученные при нагреве калориметрической ампулы с исследуемым веществом.

В табл. 3 представлены данные опытов по сжиганию СП. Во всех опытах сгорание основного и вспомогательных веществ было полным (при визуальном осмотре внутренней поверхности бомбы после опытов никаких следов, указывающих на неполное сгорание, обнаружено не было). При расчете  $\Delta_c U_{\text{СП}}$  вносили обычные термохимические поправки: на сгорание парафина, хлопчатобумажной нити, образование раствора  $\text{HNO}_3$ . Среднее значение  $\Delta_c U$  указано с удвоенной среднеквадратичной ошибкой.

**Таблица 3.** Данные опытов по определению энергии сгорания 1',3'-дигидро-1',3',3'-триметил-6-нитроспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-(2Н)-индола],  $M = 322.32$  г/моль,  $T = 298.15$  К,  $p = 3 \times 10^3$  кПа

$m_{\text{СП}}$	$m_{\text{пар.}}$	$m_{\text{х.н.}}$	$\Delta R + \Delta(\Delta R)$	$-\Delta_c U$	$-\Delta_c U_{\text{пар.}}$	$-\Delta_c U_{\text{х.н.}}$	$-\Delta_f U_{\text{HNO}_3}$	$(m_{\text{CO}_2}^{\text{а}}/m_{\text{CO}_2}^{\text{б}}) \times 100\%$	$-\Delta_c U_{\text{СП}}$
0.1071	0.3377	0.0025	0.255865	19368.2	15785.0	42.7	29.4	99.06	32783.5
0.1158	0.3408	0.0026	0.261516	19795.9	15929.3	44.3	25.6	99.07	32787.4
0.1007	0.2510	0.0027	0.199326	15088.3	11732.8	46.0	13.8	98.99	32727.9
0.1056	0.2436	0.0020	0.196837	14900.1	11388.8	34.3	12.5	99.25	32807.8
0.1204	0.3164	0.0023	0.248146	18787.8	14796.7	38.5	16.3	99.01	32693.5
0.2197	0.1708	0.0022	0.201464	15250.2	7983.9	36.8	25.9	–	32788.3

Обозначения:  $m_{\text{СП}}$ ,  $m_{\text{пар.}}$ ,  $m_{\text{х.н.}}$  – массы навесок исследуемого образца СП, парафина и хлопчатобумажной нити соответственно (г),  $\Delta R + \Delta(\Delta R)$  – изменение сопротивления платинового термометра сопротивления с поправкой на теплообмен (Ом),  $\Delta_c U$  – общее количество энергии, выделяющееся при сжигании веществ в опыте в условиях калориметрической бомбы (Дж)  $\Delta_c U_{\text{пар.}}$ ,  $\Delta_c U_{\text{х.н.}}$ ,  $\Delta_f U_{\text{HNO}_3}$  – количество энергии, выделившейся в опыте при тех же физических условиях при сгорании парафина, хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания веществ, а также энергия образования раствора азотной кислоты соответственно (Дж),  $(m_{\text{CO}_2}^{\text{а}}/m_{\text{CO}_2}^{\text{б}}) \times 100\%$  – отношение масс  $\text{CO}_2$ , найденной в продуктах сгорания СП и вычисленной по его химической формуле,  $\Delta_c U_{\text{СП}}$  – энергия сгорания СП в условиях калориметрической бомбы (Дж/г);  $-\Delta_c \bar{U}_{\text{СП}} = 32764.7 \pm 36.0$  Дж/г =  $10560.7 \pm 11.6$  кДж/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Теплоемкость.* В изученной области температуры СП существует в кристаллическом и жидком состояниях (кривые *AC* и *KL* соответственно, рисунок). Резкое увеличение величины  $C_p^\circ$  и разрыв графика  $C_p^\circ - T$  (кривая *BDEFK*, рисунок) обусловлены плавлением кристаллов, а резкое уменьшение значения  $C_p^\circ$  в интервале от 470 до 490 К, вероятно, связано с началом термического разложения исследуемого образца (кривая *LM*).

Представлялось интересным получить значения фрактальной размерности  $D$  [12] для изученного СП. Значения  $D$  позволяют судить о характере гетеродинамичности твердых тел. Согласно [13] величину  $D$  можно получить из графика зависимости  $\ln C_v$  от  $\ln T$  и уравнения

$$\ln C_v = \ln A + D \ln(T/\theta_{\max}). \quad (2)$$

Для конкретного твердого тела  $A = 3D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\xi(D + 1)$  – постоянная величина, где  $N$  – число атомов, составляющих условный моль,  $k$  – константа Больцмана,  $\gamma(D + 1)$  –  $\gamma$ -функция,  $\xi(D + 1)$  –  $\xi$ -функция Римана. Можно без заметной погрешности допустить, что для  $T < 30$  К у изученного СП величина  $C_p^\circ = C_v$  [14] и тогда, используя соответствующие экспериментальные данные о теплоемкости, мы получили  $D = 2.7$  для интервала от 11 до 25 К. Известно [15], что для цепной структуры  $D = 1$ , слоистой – 2 и пространственной – 3. Таким образом, можно предположить, что структура СП занимает промежуточное состояние между пространственной и слоистой структурами.

*Термодинамические характеристики плавления* СП при  $p = 101.325$  кПа:  $T_{\text{fus}}^\circ = 453.1 \pm 0.5$  К,  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 34.1 \pm 0.4$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{fus}}S^\circ = 75.3 \pm 0.9$  Дж/(К моль),  $\Delta C_p^\circ(T_{\text{fus}}^\circ) = 24.0 \pm 0.7$  Дж/(К моль).

Температура плавления ( $T_{\text{fus}}^\circ$ ) определена по экспериментальным данным о температурах плавления  $T_{\text{fus}}^\circ(v)$ , найденных при разных скоростях нагрева (табл. 2) путем приведения их к  $v = 0$ . Для этого использовали метод, описанный в [16, 17]. Энтальпию плавления  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$  рассчитали графически, как разность интегралов кажущейся (кривая *BDEFK*, рисунок) и нормальной (пунктирные линии *BC* и *JK*, рисунок) зависимостей  $C_p^\circ$  по температуре в интервале плавления. За мольную энтальпию плавления  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$  приняли среднюю энтальпию плавления, полученную при измерении  $C_p^\circ$  в динамическом калориметре (табл. 2). Энтропию плавления  $\Delta_{\text{fus}}S^\circ$  вычислили с использованием  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$  и  $T_{\text{fus}}^\circ$  по формуле

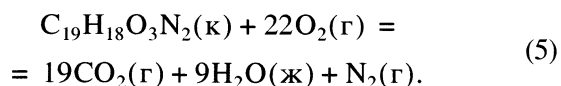
$$\Delta_{\text{fus}}S^\circ = \Delta_{\text{fus}}H^\circ / T_{\text{fus}}^\circ. \quad (3)$$

*Термодинамические функции.* Для расчета термодинамических функций (табл. 4) температурную зависимость  $C_p^\circ$  экстраполировали от 6 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \quad (4)$$

где  $D$  – символ функции теплоемкости Дебая,  $n = 6$  и  $\Theta_D = 81.91$  К – специально подобранные параметры. Уравнение (4) описывает экспериментальные значения  $C_p^\circ$  в интервале от 6 до 11 К с погрешностью  $\sim 1.6\%$ . Принимали, что при  $T < 6$  К уравнение (4) воспроизводит значения  $C_p^\circ$  приблизительно с той же погрешностью. Энтальпия и энтропия вычислены численным интегрированием зависимостей  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$ , функция Гиббса – по значениям энтальпии и энтропии при соответствующих температурах. Методика расчета функций описана, например, в [18]. Полагаем, что погрешность вычисленных значений функций составляет от 2 до 1% при  $T < 30$  К, 0.6% – в интервале от 30 до 80 К, 0.3% – от 80 до 340 К, 1.6% – от 340 до 470 К.

*Энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования при 298.15 К и  $p = 101.325$  кПа.* По среднему значению  $\Delta_c U_{\text{СП}}$  вычислили величину  $\Delta_c U_{\text{СП}}^\circ = -10561.7 \pm 11.6$  кДж/моль и энтальпию сгорания  $\Delta_c H^\circ = -10566.6 \pm 11.6$  кДж/моль. Методики расчета  $\Delta_c U^\circ$  по  $\Delta_c U$ , а также  $\Delta_c H^\circ$  по  $\Delta_c U^\circ$  аналогичны опубликованным в [11]. Сгорание СП соответствовало уравнению



В круглых скобках приведены физические состояния реагентов: *k* – кристаллический, *g* – газообразный, *j* – жидкий.

Энтальпия, энтропия и функция Гиббса образования СП соответственно равны:  $\Delta_f H^\circ = 517.5 \pm 11.6$  кДж/моль,  $\Delta_f S^\circ = -1380.4 \pm 3.2$  Дж/(К моль),  $\Delta_f G^\circ = 929.1 \pm 12.5$  кДж/моль. При расчете  $\Delta_f H^\circ$  использовали стандартные энтальпии образования жидкой воды и газообразного диоксида углерода, приведенные в [19]. Энтропию образования рассчитали по данным об энтропии СП (табл. 4) и литературным данным [19] об энтропиях газообразных водорода, кислорода и азота, кристаллического углерода в форме графита. Функцию Гиббса образования вычислили по значениям  $\Delta_f H^\circ$  и  $\Delta_f S^\circ$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-40136, 02-03-32320) и Минпромнауки РФ.

**Таблица 4.** Термодинамические функции 1',3'-дигидро-1',3',3'-триметил-6-нитроспиро-[2Н-1-бензопиран-2,2'-(2Н)-индола],  $M = 322.32$  г/моль,  $p = 101.325$  кПа

$T, K$	$C_p^o$ , Дж/(К моль)	$H^o(T) - H^o(0)$ , кДж/моль	$S^o(T)$ , Дж/(К моль)	$-[G^o(T) - H^o(0)]$ , кДж/моль	$T, K$	$C_p^o$ , Дж/(К моль)	$H^o(T) - H^o(0)$ , кДж/моль	$S^o(T)$ , Дж/(К моль)	$-[G^o(T) - H^o(0)]$ , кДж/моль
Кристалл					250	330.2	43.32	339.6	41.58
5	0.889	0.00112	0.296	0.00036	260	341.7	46.68	352.8	45.04
10	6.450	0.0171	2.309	0.00591	270	353.0	50.15	365.9	48.63
15	15.38	0.0712	6.543	0.0271	280	364.3	53.74	378.9	52.36
20	25.40	0.173	12.33	0.0739	290	375.6	57.44	391.9	56.21
25	35.40	0.325	19.08	0.1520	298.15	384.9	60.54	402.4	59.45
30	44.93	0.526	26.38	0.2655	300	387.1	61.25	404.8	60.20
40	62.35	1.064	41.75	0.6058	310	398.9	65.18	417.7	64.31
50	78.13	1.768	57.38	1.101	320	411.3	69.23	430.6	68.55
60	92.90	2.623	72.94	1.753	330	424.4	73.41	443.4	72.92
70	106.9	3.623	88.33	2.560	340	438.6	77.72	456.3	77.42
80	120.2	4.760	103.5	3.519	350	454.0	82.19	469.2	82.05
90	132.4	6.024	118.4	4.628	360	473.1	86.83	482.3	86.80
100	145.3	7.411	133.0	5.885	370	490.5	91.65	495.5	91.69
110	158.7	8.931	147.4	7.287	380	507.7	96.64	508.8	96.71
120	171.9	10.58	161.8	8.834	390	525.4	101.8	522.2	101.9
130	184.7	12.37	176.1	10.52	400	544	107.1	535.8	107.2
140	197.2	14.28	190.2	12.35	410	564	112.7	549.4	112.6
150	209.3	16.31	204.3	14.33	420	583	118.4	563.3	118.1
160	221.4	18.46	218.1	16.44	430	601	124.3	577.2	123.8
170	233.5	20.74	231.9	18.69	440	621	130.5	591.3	129.7
180	245.7	23.13	245.6	21.08	450	640	136.8	605.4	135.7
190	257.9	25.65	259.2	23.60	453.1	646	138.7	609.8	137.5
200	270.2	28.29	272.8	26.26	Жидкость				
210	282.5	31.06	286.3	29.06	453.1	670	172.8	685.1	137.5
220	294.7	33.94	299.7	31.99	460	683	177.4	695.1	142.3
230	306.7	36.95	313.0	35.05	470	698	184.3	709.9	149.3
240	318.5	40.08	326.4	38.25					

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photochromism. Techn. Chem. / Ed. by G.H. Brown. N.Y.: Wiley-Interscience. 1971. V. 111. 853 p.
2. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977. 280 с.
3. Барачевский В.А., Козенков В.М., Квасников Е.Д. // Успехи научной фотографии. 1978. Т. 19. С. 108.
4. Холманский А.С., Дюмаев К.М. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 2. С. 241.
5. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
6. Varushchenko R.M., Druzinina A.I., Sorokin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
7. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
8. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Veher A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
9. Kabo A.G., Diky V.V. // Ibid. 2000. V. 347. P. 79.
10. Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
11. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Т. 2. М.: МГУ. 1966. 433 с.
12. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
13. Изотов А.Д., Шебершинева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань. 1996. С. 200.
14. Lebedev B.V., Kulagina T.G. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 595.
15. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
16. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
17. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 16.
18. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
19. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1. Ч. 1.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49:(546.74+547.7)

РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Ni<sup>2+</sup>  
С ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N'-ДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ  
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2004 г. А. И. Лыткин\*, Н. В. Чернявская\*, В. М. Никольский\*\*, Н. И. Лыткина\*

\*Ивановский государственный химико-технологический университет

\*\*Тверской государственный университет

E-mail: ail@isuct.ru

Поступила в редакцию 20.09.2002 г.

Калориметрическим методом определены энтальпии реакций комплексообразования этилендиамина-N,N'-диянтарной кислоты (H<sub>4</sub>A) и никеля(II) в водном растворе при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0, 1.5 (KNO<sub>3</sub>). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов NiA<sup>2-</sup> и NiHA<sup>-</sup>. Дано трактование полученных величин.

Этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота (H<sub>4</sub>A, Edds) является структурным аналогом этилендиаминтетрауксусной кислоты и обладает той же дентатностью, но отличается наличием в молекуле вторичных атомов азота. Этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота является активным биоорганическим лигандом и используется в качестве стимулятора роста растений.

В [1–3] различными методами определены константы устойчивости комплексов Ni<sup>2+</sup> с H<sub>4</sub>A состава 1 : 1 без учета возможности существования протонированных комплексов (табл. 1). В качестве наиболее вероятных значений нами приняты константы, представленные в [4], где экспериментальные результаты получены при нескольких концентрационных соотношениях и обработаны с учетом протекания всех максимально возможных процессов, таких как диссоциация комплексона, гидролиз металла, образование моно- и бипротонированных комплексов (табл. 1).

Константы пересчитывали на нулевую и фиксированные значения ионной силы [5, 6]. Изменение энтальпии в реакциях комплексообразования Ni(II) с H<sub>4</sub>A известно при 298.15 К и одном значении ионной силы (0.5 KNO<sub>3</sub>):  $\Delta_r H_{NiA^{2-}} = -35.46 \pm \pm 0.30$  кДж/моль [7].

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение энтальпий реакций комплексообразования Ni<sup>2+</sup> с H<sub>4</sub>A в широком интервале pH и концентраций фонового электролита, а также расчет термодинамических характеристик процессов образования комплексов при фиксированных и нулевом значениях ионной силы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемый в работе препарат H<sub>4</sub>A синтезирован в Тверском государственном университете [8] и очищен нами перекристаллизацией из этилового спирта. Алкалометрическим и потенциометрическим методами установлено, что состав препарата отвечает формуле H<sub>4</sub>A · H<sub>2</sub>O. Содержание основного вещества составило 99.36%. В работе использован Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O марки “х.ч.”, перекристаллизованный из дистиллята, и бескарбонатный раствор КОН марки “х.ч.”. Концентрацию никеля уточняли комплексонометрическим методом. В качестве фонового электролита использовался перекристаллизованный нитрат калия марки “ч.д.а.”.

Экспериментально определяли энтальпии взаимодействия раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (концентрации 0.5786 моль/кг) с 0.01 М раствором H<sub>4</sub>A, имею-

**Таблица 1.** Константы устойчивости комплексов Ni<sup>2+</sup> с этилендиамин-N,N'-диянтарной кислотой при ионной силе, равной 0.1 (KNO<sub>3</sub>). В скобках приведены значения lgβ для NiHA<sup>-</sup>

Метод	t°	lgβ (NiA <sup>2-</sup> )	Ссылка
Спектрофотометрия	20	18.02 ± 0.03	[1]
Электрофорез	–	17.4	[2]
Потенциометрия	25	16.78 ± 0.3	[3]
Потенциометрия	25	16.00 ± 0.04 (9.53 ± 0.05)	[4]
Спектрофотометрия	25	16.02 ± 0.08 (9.35 ± 0.08)	

**Таблица 2.** Тепловые эффекты ( $\Delta_{\text{mix}}H$  и  $\Delta_{\text{dil}}H$ , кДж/моль) взаимодействия Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.5786 моль/л) с растворами этилендиаминдиантарной кислоты при 298.15 К

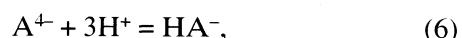
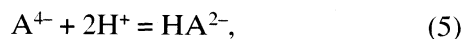
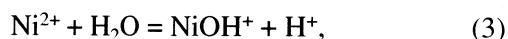
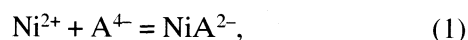
<i>I</i>	<i>m</i>	$c_{\text{Ni}^{2+}}^0 \times 10^3$	$c_{\text{A}^{4-}}^0 \times 10^3$	$c_{\text{H}^+}^0 \times 10^3$	$\Delta_{\text{mix}}H$	$-\Delta_{\text{dil}}H_{\text{cp}}$
pH <sub>исх</sub> 10.8–11.0						
0.5	0.76880	9.933	1.007	-0.09373	-39.696	2.167 ± 0.027
	0.75630	9.711	1.007	-0.09373	-39.353	
	0.77500	10.013	1.007	-0.11700	-39.313	
	0.77820	10.054	1.007	-0.11700	-39.309	
1.0	0.76845	9.928	1.007	-0.0890	-41.972	2.145 ± 0.057
	0.75780	9.791	1.007	-0.0890	-41.524	
	0.76650	9.903	1.007	-0.0890	-41.989	
1.5	0.77325	9.990	1.007	-0.08973	-42.347	0.194 ± 0.018
	0.77625	10.029	1.007	-0.08973	-42.268	
	0.77130	9.965	1.007	-0.08973	-42.116	
	0.77095	9.961	1.007	-0.08973	-41.900	
pH <sub>исх</sub> 3.6–4.0						
0.5	0.42115	5.441	1.007	28.02	5.076	2.506 ± 0.161
	0.41620	5.377	1.007	28.02	4.071	
	0.41525	5.365	1.007	28.02	5.393	
	0.41390	5.348	1.007	28.02	4.988	
1.0	0.41510	5.363	1.007	28.00	4.099	2.234 ± 0.038
	0.41375	5.346	1.007	28.00	4.213	
	0.41700	5.388	1.007	28.00	4.374	
	0.41750	5.394	1.007	28.00	3.874	
1.5	0.42150	5.446	1.007	28.00	4.523	0.584 ± 0.059
	0.41200	5.323	1.007	28.00	4.143	
	0.42190	5.451	1.007	28.00	4.422	
	0.41425	5.352	1.007	28.00	4.284	

Обозначения: *I* – ионная сила; *m* – навеска, г;  $c_{\text{Ni}^{2+}}^0$ ,  $c_{\text{A}^{4-}}^0$ ,  $c_{\text{H}^+}^0$  – концентрация ионов, моль/л.

щим pH от 10.87 до 11.00 (или 3.60–4.00), а также теплоты разведения Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в растворах фонового электролита. Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [9], в качестве датчика температуры использовали термистор КМТ-14. Калибровку калориметра осуществляли по электрическому току, максимальная тепловая чувствительность  $(0.5\text{--}2) \times 10^{-2}$  Дж/мм шкалы самописца, относительная погрешность (по теплотам растворения стандартных веществ) от 0.1 до 0.3%. Полученные экспериментальные данные при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0, 1.5 (KNO<sub>3</sub>) приведены в табл. 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При обработке экспериментальных данных учитывали возможное протекание следующих процессов:



**Таблица 3.** Термодинамические характеристики образования комплексов  $\text{NiA}^{2-}$  и  $\text{NiHA}^-$  при 298.15 К

Процессы	$I$	$-\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль К)
$\text{Ni}^{2+} + \text{A}^{4-} = \text{NiA}^{2-}$	0	$27.19 \pm 0.21$	$102.4 \pm 0.3$	$252 \pm 1$
	0.5	$34.41 \pm 0.13$	$88.4 \pm 0.3$	$181 \pm 1$
	1.0	$37.46 \pm 0.14$	$87.4 \pm 0.3$	$168 \pm 1$
	1.5	$39.83 \pm 0.10$	$87.5 \pm 0.3$	$160 \pm 1$
$\text{Ni}^{2+} + \text{HA}^{3-} = \text{NiHA}^-$	0	$4.52 \pm 0.70$	$62.7 \pm 0.3$	$195 \pm 3$
	0.5	$11.31 \pm 0.35$	$52.3 \pm 0.3$	$137 \pm 2$
	1.0	$14.07 \pm 0.13$	$51.6 \pm 0.3$	$125 \pm 1$
	1.5	$17.67 \pm 0.16$	$51.8 \pm 0.3$	$114 \pm 1$



Необходимые для расчета константы кислотно-основного взаимодействия  $\text{H}_4\text{A}$  взяты из работы [10], а комплексообразования  $\text{Ni}^{2+}$  с  $\text{H}_4\text{A}$  – из [4]. Гидролиз  $\text{Ni}$  учитывался по данным [11]. Расчет по [12] показал, что в области  $\text{pH} > 8$  связывание в комплекс состава  $\text{NiA}^{2-}$  составляет ~100%, вклад процессов (4) и (8) составляет ~8%, поэтому поправку на тепловой эффект этих процессов учитывали по уравнению

$$\Delta H_{\text{NiA}^{2-}} = (\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H) - \alpha_{(4)}\Delta H_{\text{HA}^{3-}} - \alpha_{(8)}\Delta H_{\text{W}}, \quad (9)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H$  – тепловой эффект смешения 0.01 М раствора  $\text{H}_4\text{A}$ , нейтрализованного до  $\text{pH} 10.8$ , с раствором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\Delta_{\text{dil}}H$  – тепловой эффект разведения  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в растворах фонового электро-

**Таблица 4.** Стандартные энтальпии образования комплексов (кДж/моль) и температурно-зависимые и независимые составляющие процессов комплексообразования при 298.15 К

Процесс	$-\Delta H^\circ$	$\Delta H_3^\circ$	$-\Delta H_{\text{из}}^\circ$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{En}^- = \text{Ni}(\text{En})_2$	40.0	11.5	51.5
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Ida}^{2-} = \text{Ni}(\text{Ida})_2^{2-}$	37.5	19.3	56.8
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Nta}^{3-} = \text{Ni}(\text{Nta})_2^{4-}$	31.2	22.7	53.9
$\text{Ni}^{2+} + \text{Edta}^{4-} = \text{NiEdda}^{2-}$	28.0	25.9	53.9
$\text{Ni}^{2+} + \text{Edds}^{4-} = \text{NiEdds}^{2-}$	27.2	24.3	50.0
$\text{Ni}^{2+} + \text{HEdds}^{3-} = \text{NiHEdds}^-$	4.5	17.8	-22.4

лита;  $\alpha_{(4)}\Delta H_{\text{HA}^{3-}}$  и  $\alpha_{(8)}\Delta H_{\text{W}}$  – поправки на тепловые эффекты процессов (4) и (8).

Энтальпию образования комплекса  $\text{NiHA}^-$ , доля которого составляла ~81% в области  $\text{pH}$  от 2.7 до 2.5 рассчитывали по уравнению

$$\Delta H_{\text{NiHA}^-} = \{(\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H) - \alpha_{(1)}\Delta H_{\text{NiA}^{2-}} - \alpha_{(4)}\Delta H_{\text{HA}^{3-}} - \alpha_{(5)}\Delta H_{\text{H}_2\text{A}^{2-}} - \alpha_{(6)}\Delta H_{\text{H}_3\text{A}^-} - \alpha_{(7)}\Delta H_{\text{H}_4\text{A}}\} / \alpha_{(2)}, \quad (10)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H$  – тепловой эффект взаимодействия 0.01 М раствора  $\text{H}_4\text{A}$  ( $\text{pH} 3.5$ ) и раствора  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\Delta_{\text{dil}}H$  – тепловой эффект разведения  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в растворе  $\text{KNO}_3$ ,  $\alpha_{(2)}$  – полнота протекания процесса (2),  $\alpha_{(1)}\Delta H_{\text{NiA}^{2-}}$ ,  $\alpha_{(4)}\Delta H_{\text{HA}^{3-}}$ ,  $\alpha_{(5)}\Delta H_{\text{H}_2\text{A}^{2-}}$ ,  $\alpha_{(6)}\Delta H_{\text{H}_3\text{A}^-}$  и  $\alpha_{(7)}\Delta H_{\text{H}_4\text{A}}$  – поправки на тепловые эффекты процессов (1) и (4–7). Значения  $\Delta H_{\text{HA}^{3-}}$ ,  $\Delta H_{\text{H}_2\text{A}^{2-}}$ ,  $\Delta H_{\text{H}_3\text{A}^-}$ ,  $\Delta H_{\text{H}_4\text{A}}$  и  $\Delta H_{\text{W}}$  были взяты из работ [13, 14].

Значения  $\Delta H_{\text{NiA}^{2-}}$  и  $\Delta H_{\text{NiHA}^-}$ , рассчитанные по [15], приведены в табл. 3 при 298.15 К и нескольких значениях ионной силы; здесь же приводятся стандартные термодинамические характеристики изучаемых процессов. Изменение энтальпии в процессах (1) и (2) при нулевой ионной силе рассчитывали по [6].

Экзотермичность теплового эффекта образования этилендиаминдисуцинатных комплексов никеля увеличивается с ростом ионной силы (табл. 3). Изменение энтропии имеет большое положительное значение, уменьшающееся с ростом ионной силы. Значения тепловых эффектов комплексообразования  $\text{NiA}^{2-}$  при значении ионной силы 0.5 ( $\text{KNO}_3$ ) удовлетворительно совпадают с литературными [7].

В табл. 4 приведены температурнозависимые  $\Delta H_3^\circ$  и независимые  $\Delta H_{\text{нз}}^\circ$  составляющие [16, 17] термодинамических характеристик процессов комплексообразования никеля с этилендиамином (En) [16], иминодиацетатом (Ida), нитрилотриацетатом (Nta) [18], этилендиаминтетраацетатом (Edta) [19]. Величина  $\Delta H_3^\circ$  связана с координацией металлом, в основном, атомов кислорода карбоксильных групп, а  $\Delta H_{\text{нз}}^\circ$  – атомов азота. Для комплексов, содержащих в координационной сфере два атома азота и разное число глициновых циклов, температурно-независимый вклад примерно одинаков, а  $\Delta H_3^\circ$  растет с увеличением заряда присоединяемого лиганда.

Для протонированного комплекса вклад  $\Delta H_{\text{нз}}^\circ$  становится положительным, а  $\Delta H_3^\circ$  сохраняет примерное постоянство, что свидетельствует о разрыве связи металл–азот и координации металла лишь кислородом карбоксильных групп. Это подтверждает и резкое уменьшение экзотермичности процесса образования протонированного комплекса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Majer I., Springer V., Kopecka B.* // Chem. Zvesti. 1966. V. 20. P. 414.
2. *Majer I., Iort V., Dvorokova E., Iurcova M.* // Ibid. 1968. V. 22. P. 415.
3. *Самсонов А.П., Горелов И.П.* // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. № 8. С. 2204.
4. *Васильев В.П., Зайцева Г.А., Рогова О.В.* // Там же. 1989. Т. 34. № 2. С. 381.
5. *Devies C.W.* // J. Chem. Soc. 1938. P. 2098.
6. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
7. *Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 7. С. 20.
8. *Малахаев Е.Д., Никольский В.М., Горелов И.П.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 11. С. 2601.
9. *Васильев В.П., Козловский Е.В., Мокеев А.А.* // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 8. С. 2318.
10. *Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1429.
11. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1978. С. 46.
12. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
13. *Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф.* // Теоретические методы описания свойств растворов. Иваново. 1987. С. 81.
14. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. С. 740.
15. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
16. *Васильев В.П.* // Там же. 1985. Т. 30. № 1. С. 3.
17. *Васильев В.П.* // Там же. 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.
18. *Кутуров М.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново. 1984.
19. *Васильев В.П., Белоногова А.К.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 11. С. 2982.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ СГОРАНИЯ И ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛООКТАНЗАМЕЩЕННЫХ ТРИАНГУЛАНОВ

© 2004 г. С. М. Пименова\*, С. В. Мельханова\*, В. П. Колесов\*, Т. С. Кузнецова\*,  
В. П. Воробьева\*\*

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

\*\*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

E-mail: kolesov@thermo.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 23.01.2003 г.

В водяном калориметре с изотермической оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой впервые измерены стандартные энергии сгорания четырех циклооктанзамещенных триангуланов и одного родственного им соединения. Для двух соединений стандартные энтальпии испарения определены экспериментально, для остальных – оценены. Вычислены стандартные энтальпии образования этих соединений в жидком и газообразном состояниях. На основе полученных данных проанализирована возможность оценки энтальпий образования полициклических углеводородов данного класса аддитивными методами.

Полициклические углеводороды, в состав которых входят малые циклы, обладают повышенной энергией напряжения, необычными физико-химическими свойствами, и поэтому давно привлекают внимание исследователей. Особое место среди напряженных полициклических углеводородов занимают производные циклопропана, в том числе *триангуланы* – соединения, содержащие спирочлененные циклопропановые фрагменты. Триангуланы и их производные обладают уникально высокими энергиями напряжения и одновременно стабильны. Эти свойства делают триангуланы и их производные перспективными компонентами топлив [1]. В то же время для теоретической химии интересно изучение связи энергетических свойств триангуланов со структурными особенностями их молекул [2, 3].

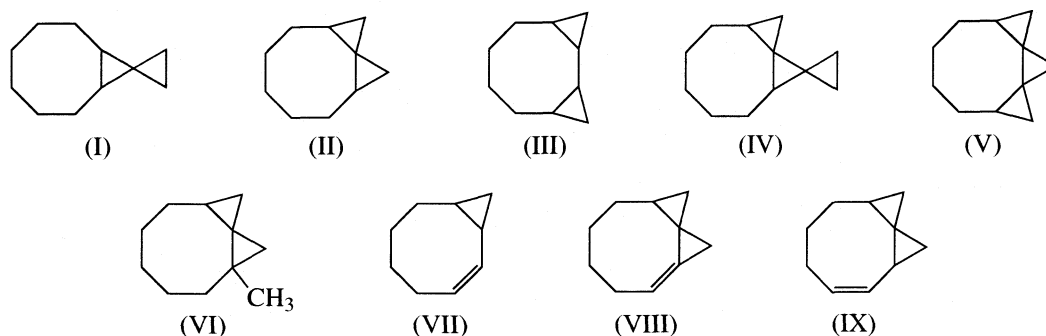
В результате поисков новых препаративных методов синтеза на Химическом факультете

МГУ впервые были синтезированы уникальные соединения нового класса – циклооктанзамещенные триангуланы, содержащие один или два спироаннелированных атома углерода. Необычная энергетика циклооктанзамещенных триангуланов, связанная с их уникальными структурными особенностями, представляет большой интерес и является предметом исследования в настоящей работе. Нами были впервые определены стандартные энтальпии сгорания и образования четырех циклооктанзамещенных триангуланов (I, II, IV и V) и одного родственного им соединения (III): I – спиро(бицикло[6.1.0]нонан)-9,1'-циклопропана,  $C_{11}H_{18}$ ; II – *транс*-трицикло[7.1.0.0<sup>1,3</sup>]декана,  $C_{10}H_{16}$ ; III – трицикло[7.1.0.0<sup>1,9</sup>]декана,  $C_{10}H_{16}$ ; IV – спиро(трицикло[7.1.0.0<sup>1,3</sup>]декан)-10,1'-циклопропана,  $C_{12}H_{18}$ ; V – тетрацикло[8.1.0.1<sup>3,5</sup>]ундекана,  $C_{11}H_{16}$  (рисунок, табл. 1).

**Таблица 1.** Физико-химические свойства циклооктанзамещенных триангуланов и трицикло[7.1.0.0<sup>1,9</sup>]декана

Соединение	Формула	<i>M</i>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$-du/dr$	$t_{кип}$ , °C
I	$C_{11}H_{18}$	150.26392	0.8930	0.0292	175
II	$C_{10}H_{16}$	136.23704	0.9113	0.0292	175
III	$C_{10}H_{16}$	136.23704	0.9141	0.0292	160–162
IV	$C_{12}H_{18}$	162.27492	0.9430	0.0292	200
V	$C_{11}H_{16}$	148.24804	0.9440	0.0292	175

Примечание. Молекулярная масса *M* соединений рассчитана по рекомендации IUPAC [7]. Величина  $du/dr$  (Дж/(г МПа)) циклооктанзамещенных триангуланов принята равной значению для незамещенных триангуланов [8];  $\rho$  – плотность.



Структурные формулы полициклических соединений (I–V) и содержащихся в них примесей (VI–IX).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I и IV синтезировали по методике [4], II и V – по методике [5], III – по методике [6]. Все вещества очищали на хроматографе ПАХВ-0.8 (15% SE-30, 6м, газ-носитель – гелий, скорость 120 мл/мин, 100–150/200–250). Чистоту образцов контролировали на хроматографе ХРОМ-5 (15% SE-30, 6м, 100–120/200–250) с пламенно-ионизационным детектором. Вследствие трудоемкости синтеза образцы веществ получали в небольших количествах. Это создало дополнительные трудности для препаративной очистки веществ и для термодимических измерений. Окончательно было получено по 0.7 г веществ I, II и III и всего лишь по 0.2 г соединений IV и V. Физико-химические свойства исследованных веществ представлены в табл. 1. Полученные соединения IV и III (образец № 2) имели чистоту 100.0 мас. %. В соединениях I, III (образец № 1) и V обнаружено 0.1–0.3 мас. % примесей, в соединении II содержалось 4 мас. % *цис*-изомера II, 2.6 мас. % соединения III и 0.4 мас. % соединения VI (рис. 1). В соединении I титрованием по методу Фишера влаги обнаружено не было.

Для определения изменения стандартной внутренней энергии при сгорании веществ I–V (далее стандартная энергия сгорания  $\Delta_c u^\circ$ ) использовали жидкостной калориметр с изотермической оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой [9]. Температуру измеряли медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему с чувствительностью  $\sim 4 \times 10^{-5}$  К. Энергетический эквивалент ( $W$ ) калориметра устанавливали путем сжигания эталонной бензойной кислоты ( $\Delta_f u(\text{б.к.}) = 26434.0 \pm 2.2$  Дж/г при 298.15 К и стандартизированных условиях сжигания). В сериях опытов с веществами I, IV и V энергетический эквивалент калориметра был равен  $54329 \pm 10$  Дж/Ом, с веществами II и III –  $54269 \pm 8$  Дж/Ом. Погрешности распределения всех величин в настоящей работе рассчитывали как  $\pm ts$ , где  $t$  – коэффициент Стьюдента для 95%-ного доверительного интервала,  $s$  – стандартное отклонение среднего. В погрешность определения энергетического эквивалента включена также погрешность определения энергии сгорания эталонной бензойной кислоты.

Перед сжиганием вещества I–V (по 0.03–0.12 г) герметично запаивали в ампулы из териленовой

**Таблица 2.** Результаты типичных калориметрических опытов по определению стандартных энергий сгорания соединений I–V

Соединение	$n$	$m_{\text{в-ва}}$ , Г	$m_{\text{б.к.}}$ , Г	$m_{\text{пл.}}$ , Г	$W\Delta R_{\text{пл.}}$ , Дж	$q_{\text{всп.}}$ , Дж	$q_{\text{HNO}_3}$ , Дж	$q_{\text{ст.с.}}$ , Дж	$-\Delta_c u^\circ$ , Дж/г	$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle$ , Дж/г	$A(\text{CO}_2)$ , %	$\langle A(\text{CO}_2) \rangle$ , %
I	6	0.100743	0.229650	0.008082	10905.9	6251.2	0.7	5.2	46145.1	$45137 \pm 20$	99.89	$99.91 \pm 0.03$
II	6	0.116030	0.195837	0.008598	10712.4	5369.9	4.6	5.6	45956.2	$45966 \pm 14$	99.99	$99.99 \pm 0.03$
III	8	0.066062	0.278061	0.008685	10579.9	7543.7	1.2	5.5	45844.8	$45789 \pm 34$	100.01	$99.98 \pm 0.04$
IV	3	0.057065	0.296408	0.006232	10593.5	7972.1	1.2	5.7	45816.2	$45871 \pm 167$	99.84	$99.86 \pm 0.12$
V	3	0.076712	0.266870	0.009226	10764.9	7260.5	2.1	5.5	45583.5	$45567 \pm 68$	99.96	$99.98 \pm 0.06$

Примечание. Средние значения стандартных энергий сгорания ( $-\Delta_c u^\circ$ ) исследованных веществ приведены с учетом поправок на энергию сгорания примесей. В расчетах использованы следующие величины: стандартная энергия сгорания эталонной бензойной кислоты  $-\Delta_c u^\circ(\text{б.к.}) = 26413.7 \pm 2.2$  Дж/г, вычислена из приведенной в тексте величины энергии сгорания бензойной кислоты при стандартизированных условиях сжигания; стандартная энергия сгорания териленовой пленки  $-\Delta_c u^\circ(\text{пл.}) = 22924.6 \pm 8.2$  Дж/г, количество  $\text{CO}_2$ , образующееся при сгорании 1 г пленки,  $2.2872 \pm 0.0004$  г; стандартная энергия реакции образования 0.1 н. раствора азотной кислоты из  $\text{N}_2(\text{г})$ ,  $\text{O}_2(\text{г})$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  равна  $-59.8$  кДж/моль [11].

**Таблица 3.** Результаты типичных калориметрических опытов по определению стандартных энтальпий испарения соединений II и V (кДж/моль)

Соединение	<i>n</i>	<i>T</i> , К	<i>m</i> <sub>в-ва</sub> , г	$(P/q) \times 10^6$ , Дж/(мм с)	<i>s</i> , мм <sup>2</sup>	<i>v</i> , мм/мин	<i>Q</i> , Дж	$\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$	$\langle \Delta_{\text{vap}}H_m^\circ \rangle$
II	4	293.15	0.007212	66.651	3410	5	2.7274	51.52	50.9 ± 1.4
V	5	287.65	0.003922	25.723	4610	5	1.4230	53.79	53.8 ± 0.9

пленки. Для достижения необходимого в опыте подъема температуры в качестве вспомогательного вещества использовали спрессованную в таблетки эталонную бензойную кислоту. В платиновый тигель помещали таблетку бензойной кислоты, а на нее – ампулу с исследуемым веществом. Для поджигания использовали платиновую проволочку, которая была уложена на ампулу с веществом. Образцы веществ сжигали при начальной температуре опыта 298.15 К и давлении 3.04 МПа. После каждого сжигания в газообразных продуктах сгорания количественно определяли CO<sub>2</sub> весовым методом [10] и контролировали отсутствие CO с помощью индикаторных трубок (чувствительность анализа  $6 \times 10^{-6}$  г). Сажи и CO ни в одном из опытов не обнаружено.

Результаты типичных калориметрических опытов для исследованных веществ представлены в табл. 2, где *n* – количество опытов, проведенных с каждым веществом; *m*<sub>в-ва</sub> – масса сгоревшего вещества (принята для всех соединений по результатам взвешивания), г; *m*<sub>б.к</sub> – масса бензойной кислоты, г; *m*<sub>пл</sub> – масса териленовой пленки, г; *W* – энергетический эквивалент калориметра с поправкой на разность теплоемкостей веществ, содержащихся в бомбе после сжигания ( $W = W + \Delta$ ), Дж/Ом;  $\Delta R_{\text{т}}$  – исправленный поправкой на теплообмен подъем температуры в опыте, Ом; *q*<sub>всп</sub> – сумма поправок на энергию сгорания вспомогательных веществ: бензойной кислоты и териленовой пленки, Дж; *q*<sub>HNO<sub>3</sub></sub> – поправка на стандартную энергию образования 0.1 н. раствора азотной кислоты из кислорода, азота и воды, Дж; *q*<sub>ст.с</sub> – поправка на приведение системы к стандартному состоянию, Дж;  $-\Delta_c u^\circ$  – стандартная энергия сгорания вещества, Дж/г;  $\langle -\Delta_c u^\circ \rangle$  – среднее значение стандартной энергии сгорания вещества, Дж/г (погрешность определения энергии сгорания веществ включала погрешности определения энергетического эквивалента калориметра и энергий сгорания вспомогательных веществ);  $A(\text{CO}_2)$  – отношение массы CO<sub>2</sub>, полученной в эксперименте, к массе CO<sub>2</sub>, рассчитанной теоретически из навесок веществ, %;  $\langle A(\text{CO}_2) \rangle$  – средние результаты анализа газообразных продуктов сгорания на содержание CO<sub>2</sub> в серии опытов с каждым из исследованных веществ, %. Как следует из табл. 2, результаты анализа газообразных продуктов сгора-

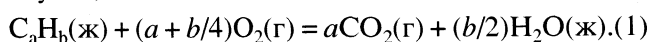
ния на содержание CO<sub>2</sub> для веществ I–V близки к 100% (в пределах погрешности определения). Это подтверждает достаточно высокую чистоту исследованных веществ, а также полноту их сгорания.

В полученную величину  $\Delta_c u^\circ(\text{I})$  была введена поправка на  $\Delta_c u^\circ$  примеси *n*-гексана, взятая из [12]. Определение стандартной энергии сгорания и расчет стандартной энтальпии образования соединения II подробно описаны нами в работе [13]. В настоящей работе экспериментально измерена стандартная энтальпия испарения этого вещества и в полученную ранее величину стандартной энергии сгорания II введена поправка на содержание примеси III, величина  $\Delta_c u^\circ$  которой определена в настоящей работе.

Данные по энергиям сгорания примесей VI–IX (табл. 1, рисунок) в литературе отсутствуют. Оценка показала, что энергетические вклады от сгорания этих примесей ввиду их малого содержания в образцах II, III и V невелики (<3 Дж/г), поэтому ими можно было пренебречь. Результаты опытов по определению стандартной энергии сгорания двух образцов соединения III были проанализированы статистически с помощью *t*-критерия [14] и составили единую серию измерений.

Количество энергии, приходившееся в опыте на каждое из веществ I–V, составляло от 50% для I, II и III и до 13% для IV и V от ее общего количества, выделившегося в опыте. Это резко увеличило погрешность определения стандартной энергии сгорания исследованных соединений, особенно для веществ IV и V, малые количества которых позволили провести только по три определения  $\Delta_c u^\circ$ .

Измеренная стандартная энергия сгорания ( $\Delta_c u^\circ$ ) соединений I–V относится к реакции (в общем случае):



Стандартные энтальпии образования  $\Delta_f H_m^\circ(\text{ж})$  исследованных веществ рассчитаны с использованием ключевых величин  $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -285.83 \pm 0.04$  кДж/моль и  $\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{г}) = -393.51 \pm 0.13$  кДж/моль, рекомендованных КОДАТА [15]. Для расчета значений  $\Delta_f H_m^\circ(\text{г})$  использованы величины энтальпий испарения  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ$  веществ I–V.

**Таблица 4.** Стандартные термодимические величины циклооктанзамещенных триангуланов и трицикло[7.1.0.0<sup>1,9</sup>]декана при 298.15 К ( $\Delta_c u^\circ(\text{ж})$ ) – в Дж/г, остальные величины – в кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_c u^\circ(\text{ж})$	$-\Delta_c U_m^\circ(\text{ж})$	$-\Delta_c H_m^\circ(\text{ж})$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{ж})$	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{г})$
I	45137 ± 20	6932.7 ± 3.1	6943.9 ± 3.1	42.8 ± 3.4	49.0	91.8 (± 3.4)
II	45966 ± 14	6262.0 ± 1.9	6271.9 ± 1.9	50.8 ± 2.3	50.9 ± 1.4	101.7 ± 2.7
III	45789 ± 34	6238.1 ± 4.7	6248.0 ± 4.7	26.3 ± 4.9	50.9	77.2 (± 4.9)
IV	45871 ± 167	7444 ± 27	7455 ± 27	160 ± 27	52.7	213 (± 27)
V	45567 ± 68	6755 ± 10	6765 ± 10	150 ± 10	53.8 ± 0.9	204 ± 10

Примечание. Стандартные энтальпии испарения веществ I и IV рассчитаны по эмпирической формуле Клагеса [19]; вещества II и V измерены экспериментально на микрокалориметре Кальве; для соединения III принята равной стандартной энтальпии испарения изомерного вещества II. В скобках приведены условные погрешности величин  $\Delta_f H_m^\circ(\text{г})$  без учета погрешности определения  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ$ .

Для двух соединений (II и V) энтальпии испарения были определены экспериментально в микрокалориметре Кальве фирмы "Setaram" по стандартной методике [16]. Калориметр был прокалориметр по эффекту Джоуля. Опыты проводили следующим образом. Вакуумированные стеклянные ампулы с веществом помещали в ячейку микрокалориметра. После выхода прибора на стационарный режим ампулу разбивали и регистрировали количество теплоты, соответствующее полному испарению навески вещества. Тепловой эффект от разбивания ампулы составлял не более 0.2% от общего количества тепла, выделившегося в опыте; его определяли в отдельном эксперименте. Результаты типичных калориметрических опытов по определению энтальпии испарения исследованных веществ приведены в табл. 3, где  $n$  – количество опытов, проведенных с каждым веществом;  $T$  – температура опытов, К;  $m_{\text{в-ва}}$  – масса образца, г;  $P/q$  – константа калориметра, Дж/(мм с);  $s$  – площадь под кривой тепловыделения, мм<sup>2</sup>;  $v$  – скорость движения диаграммной ленты, мм/мин;  $Q$  – общее тепловыделение [ $Q = (P/q)(s/v)$ ], Дж;  $M$  – молекулярная масса вещества, г/моль;  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ$  – стандартная энтальпия испарения [ $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = QM/m_{\text{в-ва}}$ ], кДж/моль;  $\langle \Delta_{\text{vap}} H_m^\circ \rangle$  – среднее значение энтальпии испарения вещества, кДж/моль.

Для соединения III энтальпия испарения была принята равной энтальпии испарения изомерного соединения II. Энтальпии испарения для I и IV были рассчитаны по эмпирической формуле Клагеса [17].

Стандартные термодимические величины исследованных соединений приведены в табл. 4.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ



Соединения нового класса – циклооктанзамещенные триангуланы – синтезированы и термохи-

мически исследованы впервые в настоящей работе. Для расчета энтальпий образования органических соединений используют различные аддитивные схемы. Наиболее распространенными из них являются схема Бенсона [18], развитая Коэном [19], а также схема Татевского [20], которая была модифицирована в [21, 22] в приложении к полициклическим углеводородам.

Энтальпийные вклады структурных элементов, впервые появившиеся в молекулах исследованных нами соединений I–V, отсутствуют в [18–20] и были вычислены из экспериментальных величин энтальпий образования (для газообразного состояния), полученных в настоящей работе. Нами были использованы классификация структурных элементов, аналогичная предложенной в [21, 22], и аддитивный подход. Набор структурных элементов  $C_a^{b,c,d}$  для соединений I–V получился следующим:  $C_2^3$ ,  $C_2^8$ ,  $C_3^{3,8}$ ,  $C_4^{3,3}$  (спиро),  $C_4^{3,3,8}$  (спиро),  $C_4^{3,3,8}$  (спиро') и  $C_4^{3,3,8}$  (спиро"). При этом обозначении  $C_a^{b,c,d}$  индекс  $a$  ( $a = 1, 2, 3, 4$ ) соответствует числу атомов углерода, непосредственно соединенных с атомом C. Индексы  $b, c, d$  указывают число атомов углерода в циклах, которым принадлежит атом C. Обозначение (спиро) соответствует тому, что данный атом C является спироатомом. Обозначение (спиро') указывает на то, что атом  $C_4^{3,3,8}$  (спиро) связан со спироатомом  $C_4^{3,3}$  (спиро). Обозначение (спиро") соответствует тому, что спироатом  $C_4^{3,3,8}$  (спиро) связан со спироатомом  $C_4^{3,3,8}$  (спиро).

Экспериментальные значения энтальпий образования исследованных веществ можно представить как суммы энтальпийных вкладов структурных элементов, составляющих каждую из молекул соединений I, II, IV и V:

**Таблица 5.** Стандартные энтальпии образования триангуланов и их замещенных в газообразном состоянии при 298.15 К и вклады спирогрупп в стандартные энтальпии образования газообразных полициклических углеводов (кДж/моль)

Соединение	$\Delta_f H_m^\circ$ (г)	Группа	Вклад	Соединение	$\Delta_f H_m^\circ$ (г)	Группа	Вклад
I	91.8 ( $\pm$ 3.4)	$C_4^{3,3}$ (спиро)	105	 [12]	53.5 $\pm$ 0.6	$C_2^3$	17.77
II	101.7 $\pm$ 2.7	$C_4^{3,3,8}$ (спиро)	100	 [23]	185.1 $\pm$ 0.8	$C_4^{3,3}$ (спиро)	114.0
III	77.2 ( $\pm$ 4.9)	$C_3^{3,8}$	26.0	триангуланы [24]		$C_4^{3,3}$ (спиро)	106.4
IV	213 ( $\pm$ 27)	$C_4^{3,3}$ (спиро)	105	циклооктан [12]	-124.4 $\pm$ 1.0	$C_2^8$	-15.55
		$C_4^{3,3,8}$ (спиро')	88	 [12]	-31.1 $\pm$ 2.9	$C_3^{3,8}$	22.22
V	204 $\pm$ 10	$C_4^{3,3,8}$ (спиро'')	84				

$$\Delta_f H^\circ(I, \text{г}) = 2C_2^3 + 6C_2^8 + 2C_3^{3,8} + C_4^{3,3}(\text{спиро}),$$

$$\Delta_f H^\circ(II, \text{г}) = 2C_2^3 + 5C_2^8 + 2C_3^{3,8} + C_4^{3,3,8}(\text{спиро}),$$

$$\Delta_f H^\circ(IV, \text{г}) = 3C_2^3 + 5C_2^8 + 2C_3^{3,8} + C_4^{3,3}(\text{спиро}) + C_4^{3,3,8}(\text{спиро}'),$$

$$\Delta_f H^\circ(V, \text{г}) = 3C_2^3 + 4C_2^8 + 2C_3^{3,8} + 2C_4^{3,3,8}(\text{спиро}'').$$

Интересующие нас энтальпийные вклады четырех различных спирогрупп  $C_4^{3,3}$  (спиро),  $C_4^{3,3,8}$  (спиро),  $C_4^{3,3,8}$  (спиро') и  $C_4^{3,3,8}$  (спиро''), впервые появившиеся в молекулах I–V, вычислены из приведенных выше уравнений и представлены в табл. 5. Для сравнения в этой же таблице представлены величины энтальпийных вкладов спирогруппы  $C_4^{3,3}$  (спиро), рассчитанные из энтальпии образования газообразного спиропентана [23] и энтальпий образования незамещенных триангуланов [24]. Необходимые для расчетов энтальпийные вклады  $C_2^3$  (17.77),  $C_2^8$  (-15.55) и  $C_3^{3,8}$  (22.22 кДж/моль) вычислили, используя хорошо известные из литературы величины энтальпий образования газообразных циклопропана, циклооктана и бицикло[6.1.0]нонана, представленные в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что полученная в настоящей работе величина вклада спирогруппы  $C_4^{3,3}$  (спиро) для циклооктанзамещенного триангулана I (105 кДж/моль) практически совпала с величиной аналогичного вклада для незамещенных триангуланов (106.4 кДж/моль) в [24]. В то же время значе-

ние энтальпийного вклада спирогруппы несколько уменьшается при конденсировании спиропентана и циклооктана (соединение II) с образованием новой спирогруппы  $C_4^{3,3,8}$  (спиро) (100 кДж/моль). В свою очередь вклады спирогрупп становятся значительно меньше при появлении второго спиропроявления в соединениях IV и V. Эти вклады близки между собой и равны для  $C_4^{3,3,8}$  (спиро') и  $C_4^{3,3,8}$  (спиро'') 88 и 84 кДж/моль соответственно.

Из изложенного следует, что величина энтальпийного вклада спирогруппы зависит от ее положения и окружения в молекуле циклооктанзамещенного триангулана. При добавлении второго спироаннелированного циклопропанового фрагмента в молекуле дополнительного напряжения не возникает.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-33138) и ВНШ № 1275.2003.3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паушкина Я.М. Жидкие и твердые ракетные топлива. М.: Наука, 1978. 192 с.
2. Иоффе А.И., Святкин В.А., Нефедов О.М. Строевые производные циклопропана. М.: Наука, 1986. 160 с.
3. Колесов В.П., Козина М.П. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 10. С. 1603.
4. Кузнецова Т.С., Аверина Е.Б., Кокорева О.В. и др. // Журн. орган. химии. 2000. Т. 36. № 2. С. 228.
5. Zefirov N.S., Kuznetsova T.S., Eremenko O.V. et al. // J. Org. Chem. 1994. V. 59. P. 4087.
6. Томилев Ю.В., Митенина Т.Л., Луценко А.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 1. С. 77.

7. IUPAC commission on atomic weights and isotopic abundances. Atomic weights of the elements, 1995 // Pure. Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
8. Beckhaus H.D., Rüchardt C., Kozhushkov S.I. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 48. P. 11854.
9. Скуратов С.М., Горошко Н.Н. // Измер. техника. 1964. Т. 2. С. 6.
10. Experimental thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N.Y.: Intersci., 1956. V. 1. 326 p.
11. Термические константы веществ. Справочник / Под. ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965–1981. Вып. 1–10.
12. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical data of organic compounds. N.Y., L.: Chapman and Hall, 1986. 792 p.
13. Пименова С.М., Колесов В.П., Мельханова С.В. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 6. С. 372.
14. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 281 с.
15. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA recommended key values for thermodynamics. N.Y.; L.: Hemisphere, 1989. 324 с.
16. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
17. Klages F. // Chem. Ber. 1949. В. 82. S. 358.
18. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
19. Cohen N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 6. P. 1411.
20. Татевский В.М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. М.: Изд-во МГУ, 1953. 320 с.
21. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 9. С. 832.
22. Грикина О.Е., Татевский В.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 1. С. 22.
23. Frazer F.M., Prosen E.J. // J. Res. NBS. 1955. V. 54. P. 143.
24. Лукьянова В.А., Пименова С.М., Колесов В.П. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1145.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:547.89-145

ЭНТАЛЬПИИ ПЕРЕНОСА ИЗОМЕРОВ ДИАЗА-18-КРАУН-6-ЭФИРОВ  
В РАЗЛИЧНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ

© 2004 г. В. П. Баранников, С. С. Гусейнов, А. И. Вьюгин

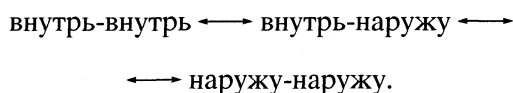
Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vpb@isc-rac.ru

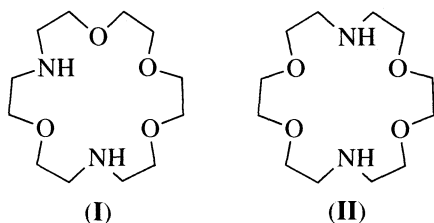
Поступила в редакцию 05.02.2003 г.

Приведены результаты калориметрического исследования растворения изомерных эфиров (1,7-диаза-18-краун-6 и 1,10-диаза-18-краун-6) в тетрахлорметане, бензоле, хлороформе, пиридине, ацетоне, ацетонитриле, ДМФА, ДМСО, метаноле и воде при 298.15 К. Показано, что энтальпии переноса эфиров с учетом различий энтальпий образования полости в ряду полярных растворителей изменяются симбатно дипольным моментам молекул растворителей. Обнаружено наличие специфических взаимодействий эфиров с молекулами воды, хлороформа и метанола. Усиление специфических взаимодействий для 1,7-диаза-18-краун-6 по сравнению с 1,10-диаза-18-краун-6 связано с различным конформационным поведением изомерных молекул в растворе.

Краун-эфиры, содержащие в составе цикла группы NH, называемые аза-краун-эфирами, известны своей способностью к образованию комплексов с ионами и молекулами. Пространственная организация реакционного центра таких молекул зависит от положения NH-групп в цикле, а также от конформационного состояния макроцикла в растворе. Так для 1,10-диаза-18-краун-6 в среде ацетонитрила и метанола методом УЗ-релаксации [1] показано сосуществование различных ротамеров, отличающихся ориентацией двух связей N–H относительно цикла:



В связи с этим представляют интерес данные о сольватации таких соединений в различных растворителях. Влияние природы среды на сольватацию 1,10-диаза-18-краун-6 было охарактеризовано энергиями Гиббса для процесса переноса эфира из ацетонитрила в семь различных растворителей [2]. В настоящей работе представлены энтальпийные характеристики переноса в различные растворители для двух изомеров диаза-18-краун-6, содержащих атомы азота в 1,7- и 1,10-позициях цикла, что соответствует структурам:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали аза-краун-эфиры, подвергнутые осушке в вакууме при 350 К в течение 3 суток: 1,7-диаза-18-краун-6 (I, 1,7,10,13-тетраокса-4,16-диазациклооктадекан) с массовой долей основного вещества 0.984 и температурой плавления 369.6 К; 1,10-диаза-18-краун-6 (II, 1,4,10,13-тетраокса-7,16-диазациклооктадекан) с долей основного вещества 0.982 и температурой плавления 385.1 К. Используемые растворители квалификации “х.ч.” и “ч” дополнительно очищали по методикам, описанным в [3], обрабатывали молекулярными ситами 0.3 нм и подвергали дистилляции.

Энтальпии растворения измеряли с помощью калориметра с изотермической оболочкой при  $298.15 \pm 0.005$  К. Стеклообразные ампулы с навесками растворенного вещества от 0.005 до 0.05 г, определенными с точностью  $\pm 1 \times 10^{-5}$  г, помещали в титановом реакционном сосуде, заполненном 50 см<sup>3</sup> растворителя. Тепловые эффекты растворения определяли с использованием калибровки системы электрическим током после каждого эксперимента. Максимальная энергетическая чувствительность калориметра составляла  $2.5 \times 10^{-3}$  Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. При тестировании калориметра из серии 10 измерений тепловых эффектов растворения хлорида калия в воде при 298.15 К воспроизведено средневзвешенное значение энтальпии растворения при бесконечном разведении  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = 17.22 \pm 0.12$  кДж/моль. Погрешность здесь и далее представлена доверительным интервалом при 95%-ной доверительной вероятности.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпии растворения  $\Delta_{\text{sol}}H$  изомеров I и II измерены для широкого ряда растворителей различной полярности. Изученная область концентраций растворенных эфиров составляла от 0.0005 до 0.0050 моль/кг. В данной области составов для большинства систем измеренные величины  $\Delta_{\text{sol}}H$  не имеют концентрационной зависимости в пределах погрешности опыта. Поэтому стандартные изменения энтальпии в процессе растворения с образованием бесконечно разбавленного раствора  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  найдены как средневзвешенные величины из серии неравноточных измерений. Заметная концентрационная зависимость энтальпий растворения изомеров I и II наблюдается в водных и метанольных растворах, что видно из рис. 1. Энтальпии растворения при бесконечном разведении находились в этих случаях путем аппроксимации концентрационной зависимости величин  $\Delta_{\text{sol}}H$  полиномом второй степени. Полученные описанными способами величины  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  представлены в табл. 1.

Сравнение энтальпийных характеристик растворения может быть проведено на основе функций переноса из стандартного растворителя. В качестве стандартного растворителя был выбран тетрахлорметан, являющийся неполярным и неспособным к образованию водородных связей. В термодинамических функциях переноса, как известно, исключается вклад от разрушения кристаллической решетки ( $\Delta_{\text{sub}}H$ ), частично нивелируются вклады образования полости ( $\bar{H}_{\text{cav}}$ ) и дисперсионного взаимодействия растворенного вещества с растворителем (часть вклада  $\bar{H}_{\text{int}}$ ), поскольку согласно теории масштабных частиц

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{sol}}H^\circ &= \Delta_{\text{sub}}H + \Delta_{\text{sol}}H^\circ = \\ &= \Delta_{\text{sub}}H + \bar{H}_{\text{int}} + \bar{H}_{\text{cav}} - RT(1 - \alpha_p T),\end{aligned}$$

где  $\alpha_p$  – коэффициент термического расширения растворителя.

Поэтому основной вклад в величины  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$  должны вносить электростатические и специфические взаимодействия с растворителем. Энтальпии переноса эфиров I и II из тетрахлорметана в различные растворители также представлены в табл. 1.

В рамках указанных представлений следует ожидать, что энтальпии переноса эфиров в полярные среды (пиридин, ацетон, ацетонитрил, ДМФА, ДМСО) будут изменяться симбатно полярности растворителей, под которой мы понимаем их способность к электростатическим взаимодействиям. Дипольный момент молекул может быть использован в качестве сравнительного параметра полярности растворителей, поскольку энергию диполь-дипольных взаимодействий часто полагают пропорциональной этой величине. Однако анализ данных табл. 1 показывает, что изменения

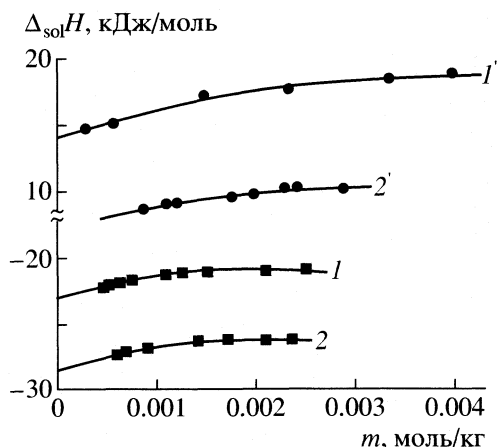


Рис. 1. Концентрационные зависимости энтальпий растворения изомеров аза-краун-эфиров в воде (1, 2) и метаноле (1', 2'): 1, 1' – 1,10-диаза-18-краун-6, 2, 2' – 1,7-диаза-18-краун-6.

энтальпий переноса не являются пропорциональными изменению дипольных моментов молекул растворителей. Корреляция между указанными величинами может быть выявлена, если учесть различия в энтальпийных вкладах образования полости в стандартном и исследуемом растворителях. В данной работе вклад образования полости в растворителях был оценен по методу Пьеротти, апробированному нами для растворов 15-краун-5-эфира [4]:

$$\begin{aligned}\bar{H}_{\text{cav}} &= RT^2\alpha_p \frac{y}{(1-y)^3} \left( (1-y)^2 + 3(1-y) \frac{\sigma_2}{\sigma_1} + \right. \\ &\quad \left. + 3(1+2y) \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} \right) + \frac{\pi N_A}{6} \rho \sigma_2^3,\end{aligned}$$

Таблица 1. Стандартные значения энтальпий растворения ( $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ ) и переноса ( $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ ) краун-эфиров 1,10-диаза-18-краун-6 (I) и 1,7-диаза-18-краун-6 (II) из тетрахлорметана в различные растворители при 298.15 К, кДж/моль

Растворители	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ (I)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (I)	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ (II)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (II)
Тетрахлорметан	$31.4 \pm 0.5$	0.0	$29.3 \pm 0.3$	0.0
Бензол	$37.5 \pm 0.5$	6.1	$37.5 \pm 0.4$	8.2
Хлороформ	$-3.2 \pm 0.4$	-34.6	$-9.1 \pm 0.3$	-38.4
Пиридин	$29.4 \pm 0.8$	-2.0	$27.3 \pm 0.3$	-2.0
Ацетон	$38.5 \pm 0.4$	7.1		
Ацетонитрил	$26.4 \pm 0.3$	-5.0	$25.1 \pm 0.2$	-4.2
ДМФА	$31.9 \pm 0.5$	0.5	$30.0 \pm 0.4$	0.7
ДМСО	$32.5 \pm 0.3$	1.1	$30.6 \pm 0.2$	1.3
Метанол	$13.9 \pm 0.3$	-17.5	$6.8 \pm 0.3$	-22.5
Вода	$-22.7 \pm 0.2$	-54.1	$-27.3 \pm 0.1$	-56.6

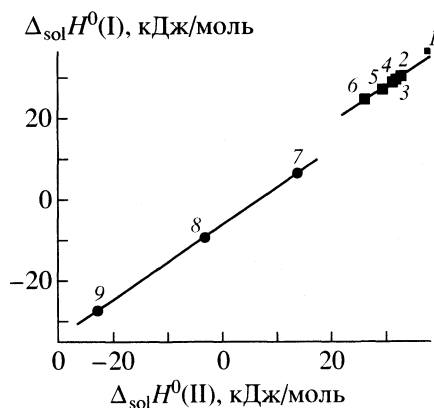
**Таблица 2.** Сравнение величин  $\Delta_{\text{r}}H^{\circ} - \delta\bar{H}_{\text{cav}}$ , кДж/моль, с дипольным моментом растворителей ( $\mu$ , Кл м)

Растворитель	$\bar{H}_{\text{cav}}$	$\mu \times 10^{30}$	$-(\Delta_{\text{r}}H^{\circ} - \delta\bar{H}_{\text{cav}})$	
			II	I
Тетрахлорметан	58.7	0	–	–
Пиридин	79.6	7.91	22.9	22.9
Ацетон	64.3	8.97	–0.5	–
Ацетонитрил	87.7	11.47	34.0	33.2
ДМФА	95.6	12.88	36.4	–
ДМСО	111.6	13.01	51.8	51.6

**Таблица 3.** Изменение термодинамических параметров в процессе переноса II из ацетанитрила в исследуемый растворитель

Растворитель	$\Delta_{\text{r}}G$ , кДж/моль	$\Delta_{\text{r}}H$ , кДж/моль	$\Delta_{\text{r}}S$ , Дж/(моль К)
Ацетон	3.7	12.1	28.2
ДМФА	0.2	5.5	17.8
ДМСО	0.6	6.1	18.4
Метанол	–2.6	–12.5	–33.2
Вода	–6.2	–49.1	–143.9

где  $y = \pi N \sigma_1^3 / 6V_1$  – фактор упаковки молекул растворителя;  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – диаметры твердых сфер, эквивалентных по объему молекулам растворителя и растворенного вещества;  $p$  – внешнее давление. Диаметр твердой сферы, имеющей объем, эквивалентный объему молекулы диаза-18-краун-6, найден равным 0.793 нм на основе рентгенострук-



**Рис. 2.** Корреляция между стандартными энтальпиями растворения эфиров 1,7-диаза-18-краун-6 (I) и 1,10-диаза-18-краун-6 (II) в различных растворителях: 1 – бензол, 2 – ДМСО, 3 – ДМФА, 4 – тетрахлорметан, 5 – пиридин, 6 – ацетонитрил, 7 – метанол, 8 – хлороформ, 9 – вода.

турных данных [5]. Используемые молекулярные параметры и физические свойства растворителей приведены в [4]. Результаты сопоставления рассчитанных величин энтальпий переноса за вычетом различий в энтальпиях образования полости в исследуемом и стандартном растворителе с дипольным моментом молекул растворителей приведены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что с учетом поправки на различие энтальпий образования полости в стандартном и исследуемом растворителе величины энтальпий переноса обоих эфиров изменяются в основном симбатно параметру полярности среды. Исключение составляет раствор в ацетоне, не укладывающийся в данный ряд. Аналогичное поведение в ацетоне проявляет 15-краун-5-эфир [4]. Вероятно, отмеченный эффект связан с низкой плотностью упаковки молекул ацетона ( $y = 0.474$ ) и особой ролью процессов разрушения структуры растворителя вблизи частиц растворенного эфира. Такое предположение подтверждается сопоставлением наших данных с известными величинами изменения свободной энергии Гиббса в процессе переноса из ацетонитрила в исследуемый растворитель [2] (табл. 3).

Как можно видеть из найденных величин  $\Delta_{\text{r}}S$ , эффекты беспорядка преобладают в растворах в ацетоне по сравнению с другими полярными растворителями.

Отметим, что энтальпии переноса из тетрахлорметана в полярные растворители, приведенные в табл. 1, изменяются однотипно для обоих эфиров. Данные рис. 2 демонстрируют, что корреляция величин  $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$  эфиров I и II в полярных средах близка к линейной, а коэффициент зависимости между ними близок к единице. Для изомерных соединений, имеющих одинаковый состав и размер молекул, это свидетельствует о том, что вклады электростатических взаимодействий эфиров I и II с каждым из полярных растворителей близки. Следовательно, дипольные моменты молекул изомеров в растворах также близки друг другу несмотря на различия в структуре и конформации.

Как видно из данных табл. 1, величины  $\Delta_{\text{r}}H^{\circ}$  становятся заметно “отрицательнее” в воде, метаноле и хлороформе, что свидетельствует о значительном вкладе в энтальпийные характеристики специфических взаимодействий аза-краун-эфиров с указанными растворителями. Энтальпии специфических взаимодействий для аналогичного по размеру молекулы 18-краун-6-эфира, содержащего в цикле только донорные атомы кислорода, немного меньше по абсолютной величине (–53.9 в воде, –30.3 в хлороформе и –0.8 кДж/моль в метаноле [6]). При этом установлено, что 18-краун-6-эфир образует Н-связи с водой и хлороформом.

Усиление специфических взаимодействий с растворителями ХН (особенно заметное в метаноле) при замещении в цикле эфира атомов кислорода двумя группами NH естественно связать с образованием водородных связей по типу ХН...NH(цикла). Связи иного типа – НХ...HN(цикла) не могут реализоваться в растворах хлороформа. Однако линейная корреляция между величинами  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  для изомеров I и II в ряду: вода – хлороформ – метанол (рис. 2), – свидетельствует в пользу единого механизма специфических взаимодействий в данных средах. Изменение энтропии при переносе эфира II из полярного ацетонитрила в метанол и воду, приведенное выше, демонстрирует значительное усиление порядка в системе, что характерно для растворов со специфическими взаимодействиями.

Особый интерес представляет сопоставление энтальпий специфического взаимодействия с молекулами растворителей для изомеров I и II, содержащих атомы азота в различных положениях цикла. Величины энтальпий переноса в воду, хлороформ и метанол “отрицательнее” для изомера I по сравнению с изомером II, их различия составляют от 2.5 до 5.0 кДж/моль. Наиболее вероятной причиной усиления специфических взаимодействий с растворителем при несимметричном, близком расположении атомов азота в цикле I по сравнению с изомером II, на наш взгляд, является смещение конформационного равновесия, приведенного выше, в сторону конформеров внутрь-внутри и внутрь-наружу. В случае направления связей N–H внутрь цикла неподделенные электронные пары атома азота ориентированы наружу, что увеличивает их доступность для молекул растворителя при образовании водородных связей и усиливает энтальпийный эффект специфических взаимодействий с эфиром I. В конформа-

ционном равновесии молекул эфира II, вероятно, доминирует ротамер наружу-наружу.

Такое конформационное поведение изомерных молекул установлено в ацетонитрильных растворах на основе ИК-спектральных данных [7]. УЗ-исследования растворов II в метаноле, ацетонитриле, пропиленкарбонате [1] подтвердили существование в растворах трех конформеров, причем, по мнению авторов, природа растворителя не оказывает влияния на концентрационное распределение конформеров. Молекула эфира со структурой наружу-наружу становится более конформационно-подготовленной к комплексообразованию с одной частицей (электронные пары атомов азота ориентированы внутрь цикла), но для специфических взаимодействий с несколькими молекулами растворителя доступность электронных пар уменьшается.

Таким образом, именно особенности доминирующего конформационного состояния молекул эфира II в растворе, вероятнее всего, ответственны за снижение экзотермичности специфических взаимодействий с молекулами растворителей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rodriguez L.J., Eyring E.M., Petrucci S.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 17. P. 6357.
2. *Cox B.G., Firman P., Horst H. et al.* // Polyhedron. 1983. V. 2. № 5. P. 343.
3. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
4. *Barannikov V.P., Guseynov S.S., Parfenyuk E.V. et al.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 326. № 1. P. 75.
5. *Herceg M., Weiss R.* // Bull. Soc. Chim. France. 1972. № 2. P. 549.
6. *Баранников В.П., Гусейнов С.С., Вьюгин А.И.* // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 3. С. 163.
7. *Баранников В.П., Гусейнов С.С., Матвеев А.В. и др.* // Там же. 1996. Т. 22. № 4. С. 279.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.122:536.123:546.654'73'56'21

**КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО  
КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.3$ )**

© 2004 г. А. Н. Петров, А. Ю. Зуев, Д. В. Панков, Е. С. Буянова

Уральский государственный университет, Екатеринбург

E-mail: alexander.petrov@usu.ru

Поступила в редакцию 01.04.2003 г.

Методом высокотемпературной термогравиметрии в интервалах температур 873–1273 К и давления кислорода  $10^{-3}$  – 1 атм изучена кислородная нестехиометрия ( $\delta$ ) медьсодержащего кобальтита лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.3$ ). Показано, что частичная замена кобальта на медь приводит к образованию акцепторных дефектов  $\text{Cu}'_{\text{Co}}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ), вызывает появление дырок  $h^\cdot$  или  $\text{Co}^\cdot_{\text{Co}}$  ( $\text{Co}^{4+}$ ) и облегчает образование положительных кислородных вакансий  $\text{V}_\text{O}^\cdot$  ( $\text{V}_\text{O}^{2+}$ ). Процесс обмена кислородом между твердой и газообразной фазами описан реакцией:  $\text{LaCo}_{1-2x}^{3+}\text{Co}_x^{4+}\text{Cu}_x^{2+}\text{O}_3 = \text{LaCo}_{1-2x+2\delta}^{3+}\text{Co}_{x-2\delta}^{4+}\text{Cu}_x^{2+}\text{O}_{3-\delta}\text{V}_\text{O}^{2+} + (\delta/2)\text{O}_2$ .

Вычислены парциальные мольные энтальпии  $\Delta\bar{H}^\circ(\text{O}_2)$  и энтропии  $\Delta\bar{S}^\circ(\text{O}_2)$  процесса выделения кислорода из твердой фазы. Рассчитаны комбинаториальный и некомбинаториальный вклады в энтропию.

Перовскитоподобные оксиды  $\text{ABO}_3$  (где А – редкоземельный, В – переходный 3d-металлы) на протяжении последних десятилетий привлекают огромное внимание исследователей. В этом ряду соединений особое место занимают частично замещенные по подрешетке А кобальтиты  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , (где М – щелочно-земельный металл), которые исследовались в последнее время наиболее интенсивно. Эти оксиды уже нашли применение как основа многих материалов новой техники (кислородных мембран [1], катодов  $\text{CO}_2$ -лазеров [2], катализаторов [3] и т.п.).

Изоморфное замещение кобальта по подрешетке В на другие 3d-металлы, в частности медь, также ведет к кардинальному изменению электромагнитных свойств [4], возрастанию кислородной нестехиометрии [5], повышению каталитической активности [6, 7] и улучшению катодных характеристик [8] оксидов. Однако сведения о химической стабильности, термодинамике и кристаллической структуре кобальтитов, допированных по подрешетке В другим 3d-металлом, весьма ограничены. В частности, установлено [9], что кобальтит лантана, содержащий медь  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.35$  при 1040°C) имеет ромбоэдрически искаженную перовскитоподобную структуру (пр. группа  $R\bar{3}c$ ). Было показано [5], что при повышенных температурах  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  – кислород-дефицитный оксид ( $\delta > 0$ ). Однако до сих пор остаются неясными многие важные вопросы влия-

ния внешних факторов на термодинамику кислородной нестехиометрии, природу и концентрацию дефектов атомной и электронной структуры  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ .

Настоящая работа посвящена изучению влияния внешних термодинамических параметров ( $p_{\text{O}_2}$ ,  $T$  и состава) на кислородную нестехиометрию частично замещенного медью кобальтита лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.3$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования состава  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  синтезировали твердофазным способом из соответствующих оксидов на воздухе по описанной ранее методике [9]. Фазовый состав контролировали рентгенографически с использованием дифрактометра ДРОН-3 УМ в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Рентгенограмма образца после заключительного отжига на воздухе при 1050°C и последующей закалки на комнатную температуру представлена на рис. 1. Расчеты кристаллической структуры выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда [10] с использованием программы Fullprof [11]. Теоретическая дифрактограмма и ее отклонение от экспериментальной также приведены на рис. 1. Образцы для исследования имели ромбоэдрическую структуру с параметрами  $a = 5.3991(1)$  Å,  $\alpha = 60.894(2)$  град и  $V = 104.708(17)$  Å<sup>3</sup>.

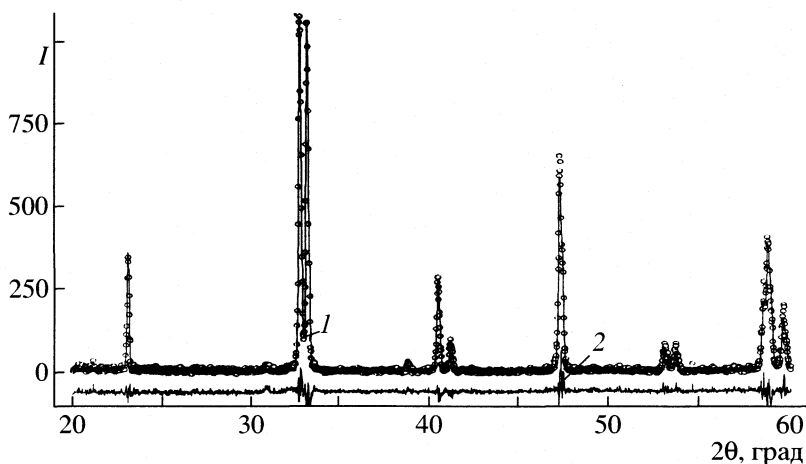


Рис. 1. Рентгенограмма исследуемого образца  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ : точки – эксперимент, 1 – расчетная дифрактограмма, 2 – ее отклонение от экспериментальной.

Кислородную нестехиометрию ( $\delta$ ) исследовали методом термогравиметрии в интервалах температуры 873–1273 К и давления кислорода  $10^{-3}$ –1 атм. Парциальное давление кислорода создавали путем смешения газов ( $\text{He} + \text{O}_2$ ) и контролировали электрохимическим датчиком из  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ . Для определения абсолютных значений кислородного индекса ( $3 - \delta$ ) использовали метод полного восстановления образца в токе водорода (при 1173 К).

Как видно, с ростом содержания меди кислородный дефицит кобальтита лантана резко возрастает.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Частичная замена кобальта на медь приводит к существенному возрастанию дефицита кислорода в оксиде  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Это свидетельствует о том, что внедряемая в подрешетку кобальта медь становится акцептором электронов  $\text{Cu}'_{\text{Co}}$ , что вызывает появление дырок  $h^\cdot$  или  $\text{Co}'_{\text{Co}}$  ( $\text{Co}^{4+}$ ) и облегчает образование положительных кислородных вакансий  $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$  ( $\text{V}_\text{O}^{2+}$ ). Следовательно, процесс обмена кислородом между твердой и газообразной фазами можно представить реакцией

Исходные экспериментальные зависимости в виде изобарических кривых представлены на рис. 2. Видно, что с повышением температуры и понижением давления кислородный дефицит оксида возрастает. На рис. 3 сопоставлены изотермы (1173 К) кислородной нестехиометрии для  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  с различным содержанием меди ( $x = 0.0, 0.1$  и  $0.3$ ), полученные разными авторами.

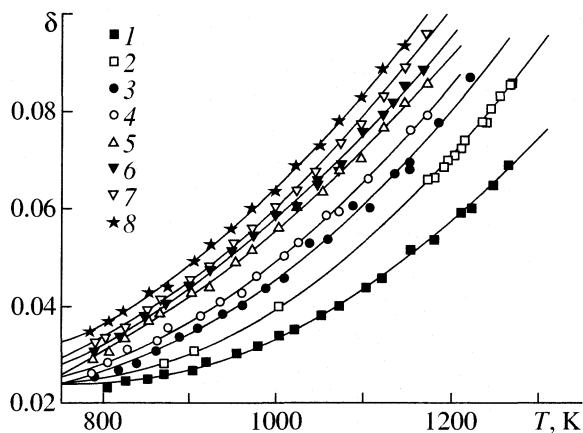


Рис. 2. Равновесные изобарические зависимости кислородной нестехиометрии  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  от температуры при различных значениях  $-\lg p$ : 1 – 0, 2 – 0.68, 3 – 1.18, 4 – 1.42, 5 – 1.73, 6 – 1.89, 7 – 2.11, 8 – 2.35.

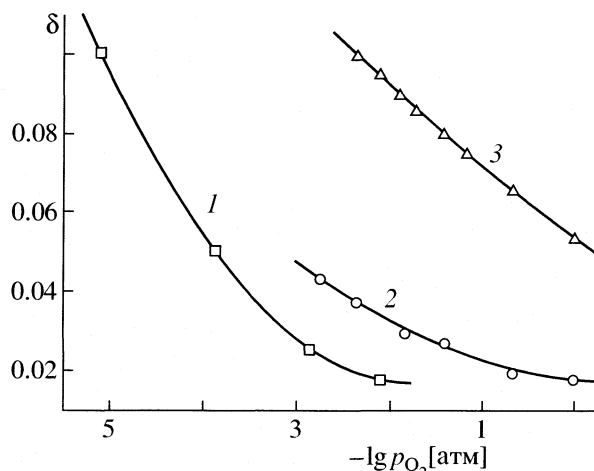


Рис. 3. Влияние содержания меди в  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  на величину кислородной нестехиометрии при 1173 К;  $x = 0$  (1), 0.1 (2) и 0.3 (3); 1 и 2 – данные [12] и [5] соответственно.

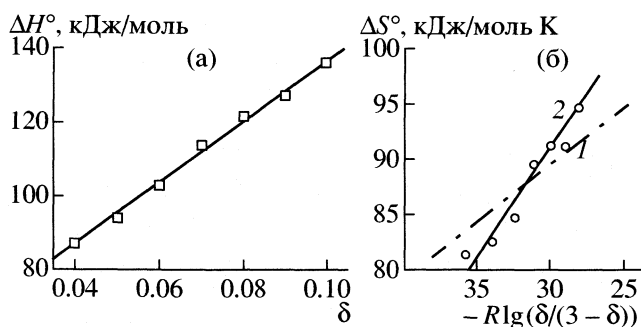
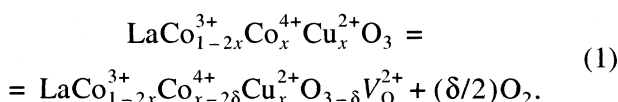


Рис. 4. Зависимости парциальных мольных энтальпии и энтропии от величины кислородной нестехиометрии  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ;  $n = 1$  (1) и 2 (2),  $\Delta S_2 = 119$  (1) и 150 Дж/(моль К) (2).



Полученные экспериментальные данные позволяют рассчитать парциальные мольные энтальпии и энтропии данного процесса:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}^\circ(\text{O}_2) &= \left( -\frac{2.303R}{2} \right) \left( \frac{\partial \lg p_{\text{O}_2}}{\partial (1/T)} \right)_\delta, \\ \Delta \bar{S}^\circ(\text{O}_2) &= \left( -\frac{2.303R}{2} \right) \left( \frac{\partial (T \lg p_{\text{O}_2})}{\partial T} \right)_\delta \end{aligned} \quad (2)$$

(из зависимостей  $\lg p_{\text{O}_2}$  [атм] –  $1/T$  и  $T \lg p_{\text{O}_2}$  [атм] –  $T$  (рис. 4). Линейный характер изменения энтальпии с ростом дефицита кислорода в твердой фазе  $\text{LaCo}_{1-2x}^{3+}\text{Co}_{x-2\delta}^{4+}\text{Cu}_x^{2+}\text{O}_{3-\delta}\text{V}_0^{2+}$  свидетельствует о статистическом распределении кислородных вакансий по кристаллографическим позициям. Отсюда можно сделать оценку комбинаторного и некомбинаторного вкладов в значение энтропии.

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}^\circ(\text{O}_2) &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \\ &= nR \ln \left( \frac{[V_0^{\bullet\bullet}]}{3 - [V_0^{\bullet\bullet}]} \right) + \Delta S_2. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\Delta S_1$  – комбинаторный вклад в энтропию,  $[V_0^{\bullet\bullet}] = \delta$  – концентрация вакансий кислорода,  $3 - [V_0^{\bullet\bullet}] = 3 - \delta$  – концентрация занятых кислородных позиций,  $\Delta S_2$  – некомбинаторный вклад. Параметр  $n$  должен быть близок к единице, если ста-

тистическое распределение вакансий осуществляется по идентичным позициям. На рис. 4б в координатах  $\Delta \bar{S}^\circ - R \ln(\delta/(3 - \delta))$  сопоставлены экспериментальные и теоретические зависимости энтропии выделения кислорода из оксида. Теоретические зависимости построены в предположении, что все позиции, по которым распределяются вакансии кислорода, идентичны ( $n = 1$ ) и имеются, по крайней мере, два типа неэквивалентных позиций кислорода ( $n = 2$ ). Анализ результатов показывает, что экспериментальные данные наилучшим образом описываются зависимостью при  $n = 2$ . По-видимому, октаэдрические позиции кислорода в робмоэдрической ячейке перовскита, координирующие атом кобальта  $\text{Cu}'_{\text{Co}}$  и акцепторную примесь – атом меди  $\text{Cu}'_{\text{Co}}$ , становятся неравнозначными. Некомбинаторный вклад в энтропию в данном случае составляет  $\Delta S_2 = 150$  Дж/(моль К).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проектов № 01-03-96453, № 01-03-96458 и № 02-03-96423), Минобразования РФ (код проекта Е-02-5,0-221).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steele D.C.H. // Mater. Sci. and Engng. 1992. V. B13. P. 79.
2. Зыбин Д.Н., Лунатов Н.И., Пащинин П.П. и др. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 10. С. 622.
3. Isupova L.A., Sadykov V.A., Ivanov V.P. et al. // React. Kinet. Catal. 1994. V. 53. № 1. P. 223.
4. Porta P., De Rossi S., Faticanti M. G. et al. // Solid State Chem. 1999. V. 146. P. 291.
5. Zuev A.Yu., Petrov A.N., Pankov D.V. // Solid Oxide Fuel Cells / Ed. by S.C. Singhal, M. Dokia. Pennington, N.: Electrochem. Soc. Inc., 1999. V. 99–19. P. 424.
6. Isupova L.A., Sadykov V.A., Ivanov V.P. et al. // React. Kinet. Catal. 1997. V. 62. № 1. P. 129.
7. Lisi L., Bagnasco G., Ciambelli P. et al. // J. Solid State Chem. 1999. V. 146. P. 176.
8. Yasumoto K., Inagaki Y., Shiono M., Dokiya M. // Solid State Ionics. 2002. V. 148. P. 545.
9. Тихонова И.Л., Бахтин А.В., Зув А.Ю., Петров А.Н. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 435.
10. Rietveld H.M. // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. № 2. P. 65.
11. Rodrigues-Carvajal J. // Physica. B. 1993. V. 192. P. 55.
12. Mizusaki J., Mima Y., Yamamuchi S., Fueki K. // J. Solid State Chem. 1989. V. 80. P. 102.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ НЕОДИМ–КИСЛОРОД

© 2004 г. В. А. Лысенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Химический факультет

Поступила в редакцию 03.04.2003 г.

На базе имеющейся экспериментальной информации проведен термодинамический анализ системы Nd–O. Подобраны термодинамические модели фаз этой системы и рассчитана ее фазовая диаграмма. Предложено уравнение для оценки неизвестной величины энтальпии фазового перехода компонента по данным о фазовом равновесии двух растворов вблизи этого компонента.

Система Nd–Ba–Cu–O является одной из наиболее перспективных для изучения высокотемпературной сверхпроводимости и получения сверхпроводящих материалов. Для расчета равновесий в этой системе требуется знание в аналитическом виде термодинамических функций существующих в ней фаз, причем они должны адекватно описывать экспериментальные данные как по термодинамическим свойствам фаз, так и по фазовым равновесиям в системе.

Система Nd–O является двойной подсистемой Nd–Ba–Cu–O, и ее термодинамическое описание позволит в дальнейшем рассчитывать равновесия в системах Nd–Ba–O, Nd–Cu–O и в самой четверной системе. Экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системе Nd–O являются неполными и противоречивыми. Сведения о термодинамическом моделировании этой системы в литературе отсутствуют.

В данной работе приводятся результаты термодинамического описания фаз системы Nd–O и расчета ее диаграммы состояний.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗ СИСТЕМЫ Nd–O

*Твердые растворы на основе неодима.* Для описания свойств растворов на основе гексагональной ( $\alpha$ ) и кубической ( $\beta$ ) модификаций неодима использовали модель раствора внедрения, предложенную в [1]. В соответствии с данной моделью, энергию Гиббса растворов и химические потенциалы компонентов в этих растворах определяли по соотношениям:

$$G(s) = (1-x)G^\circ(\text{Nd, тв.}) + 0.5xG^\circ(\text{O}_2, \text{г}) + \\ + x(1+p/q)\Delta_f G(\text{тв.}) + \\ + (q/p)(1-x)RT[\ln y + (1-y)\ln(1-y)],$$

$$\mu(\text{Nd, тв.}) = G^\circ(\text{Nd, тв.}) + (q/p)RT\ln(1-y), \\ \mu(\text{O, тв.}) = 0.5G^\circ(\text{O}_2, \text{г}) + \\ + (1+p/q)\Delta_f G(\text{тв.}) + RT\ln[y/(1-y)]$$

где символом “тв.” ( $\alpha$  или  $\beta$ ) обозначена кристаллическая модификация раствора;  $x$  – мольная доля кислорода в растворе;  $q/p$  – отношение числа междоузлий, доступных для заполнения атомами кислорода, к числу атомов неодима ( $q/p = 0.5$  для  $\alpha$ -Nd-раствора и 1.5 для  $\beta$ -Nd-раствора [2]),  $y = (p/q)x/(1-x)$  – мольная доля атомов кислорода в подрешетке междоузлий,  $\Delta_f G(\text{тв.})$  – энергия Гиббса образования 1 моля атомов такого раствора, в котором подрешетка междоузлий полностью заполнена атомами кислорода.

Величины параметров  $\Delta_f G(\text{тв.})$  определяли в процессе минимизации целевой функции, а величины энергии Гиббса кубической структуры неодима находили по уравнению, полученному в [3]:

$$G^\circ(\text{Nd, } \beta), \text{ Дж/моль} = G^\circ(\text{Nd, } \alpha) + 2744 - 2.426 T.$$

$\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Полуторный оксид неодима имеет несколько кристаллических модификаций, из которых термодинамически стабильными являются структуры А (гексагональная, устойчива при низких температурах), Н (высокотемпературная гексагональная), Х (высокотемпературная кубическая) [4–11]. Встречаются также кубическая (С) и моноклинная (В) структуры, устойчивость которых обусловлена присутствием примесей [5].

Энергию Гиббса образования  $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{A})$  из  $\text{Nd}(\alpha)$  и  $\text{O}_2(\text{г})$  находили по уравнению

$$\Delta_f G^\circ(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{A}), \text{ Дж/моль} = \\ = -1810925 + 381.66T - 13.50T\ln T, \quad (1)$$

полученному на основании данных по энтальпии образования  $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{A})$  при 298.15 К [11], энтропиям  $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{A})$ ,  $\text{Nd}(\alpha)$ ,  $\text{O}_2(\text{г})$  при 298.15 К, а также

теплоемкостям этих веществ в интервале 298–1100 К [12, 13].

Температура фазового перехода А ↔ Н оксида неодима была принята равной 2344 К как среднее измерений [4, 6, 8–10]. Энтропию этого фазового перехода считали равной энтропии фазового перехода А ↔ Н оксида гадолиния, которая по данным [14] составляет 14.00 Дж/(моль К). Таким образом, энтальпия фазового перехода А-формы Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Н-форму равна 32816 Дж/моль, а энергия Гиббса образования Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Н) определяется соотношением:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{H}), \text{ Дж/моль} = \\ = -1778109 + 367.66T - 13.50T \ln T. \end{aligned} \quad (2)$$

Фазовое превращение Н ↔ Х у оксида неодима происходит при 2458 К (среднее измерений [4, 6, 7, 9, 10]). Энтропию данного превращения считали равной энтропии фазового перехода Н ↔ Х оксида лантана (25.18 Дж/(моль К) [2]). Исходя из этого, энтальпия фазового перехода Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Н) ↔ Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Х) равна 61892 Дж/моль, а энергия Гиббса образования Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Х) описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{X}), \text{ Дж/моль} = \\ = -1716217 + 342.48T - 13.50T \ln T. \end{aligned} \quad (3)$$

Для нахождения термодинамических функций Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ж) необходимо знать температуру  $T_m$  конгруэнтного плавления Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при котором состав образующейся жидкости совпадает с составом плавящейся твердой фазы. Такому плавлению в данном случае должно соответствовать низкое парциальное давление кислорода в газовой фазе, поскольку большая отрицательная величина энергии Гиббса образования Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Х) указывает на прочную связь в соединении и в образующемся расплаве, которая препятствует переходу атомов кислорода из конденсированной фазы в газовую. Поскольку  $T_m$  является самой высокой точкой ликвидуса в области равновесия L + Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то плавление Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на воздухе ( $p(\text{O}_2) = 0.21$  бар) должно происходить при более низкой температуре и сопровождаться поглощением кислорода из газовой среды. Учитывая это, для оценки  $T_m$  по измерениям температуры плавления Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на воздухе [4, 6, 8–10, 15], использовали только наибольшие из полученных величин [6, 10, 15]. Рассчитанная  $T_m$  равна 2595 К.

Среднюю величину измерений [4, 6, 8–10, 15] (2586 К) рассматривали как температуру плавления Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на воздухе и использовали для нахождения параметра избыточной энергии Гиббса, описывающего свойства жидкости для составов, содержащих более 60 ат. % О.

Уравнение для оценки энтальпии фазового перехода компонента. Величину энтальпии плав-

ления Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оценивали с помощью соотношения, которое было получено путем анализа фазового равновесия двух растворов (вывод его приводится ниже). При фиксированном давлении мольную энергию Гиббса и химические потенциалы компонентов бинарного раствора можно описать с помощью выражений:

$$G_m = (1-x)G_1^\circ(T) + xG_2^\circ(T) - TS(x) + x(1-x)E(x),$$

$$\mu_1 = G_1^\circ(T) - TS_1(x) + x^2[E(x) - (1-x)E'(x)],$$

$$\mu_2 = G_2^\circ(T) - TS_2(x) + (1-x)^2[E(x) + xE'(x)],$$

где  $x$  – мольная доля второго компонента,  $G_1^\circ(T)$  и  $G_2^\circ(T)$  – энергии Гиббса компонентов,  $S(x)$  – конфигурационная энтропия раствора,  $S_1(x)$  и  $S_2(x)$  – конфигурационные составляющие парциальных энтропий компонентов,  $E(x)$  – функция для описания избыточной энергии Гиббса, обычно представляемая в виде ряда по  $x$ .

Равновесие двух растворов ( $a$  – низкотемпературная фаза и  $b$  – высокотемпературная фаза) характеризуется уравнениями:

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\circ(T) = T(S_{1b}(x_b) - S_{1a}(x_a)) + \\ + x_a^2[E(x_a) - (1-x_a)E'(x_a)] - \\ - x_b^2[E(x_b) - (1-x_b)E'(x_b)], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_2^\circ(T) = T(S_{2b}(x_b) - S_{2a}(x_a)) + \\ + (1-x_a)^2[E(x_a) + x_aE'(x_a)] - \\ - (1-x_b)^2[E(x_b) + x_bE'(x_b)], \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\Delta G_k^\circ(T)$  ( $k = 1, 2$ ) – разности энергий Гиббса между высоко- и низкотемпературной структурами компонентов, а  $x_a, x_b$  – мольные доли второго компонента в растворах  $a$  и  $b$ .

Найдем производную по температуре уравнения (4) при  $x_a, x_b \rightarrow 0$ , полагая, что  $x_a, x_b$  – точки бинодалей, т.е. получаются решением системы уравнений (4), (5) при фиксированной температуре. Так как при этом  $T \rightarrow T_{tr}$ , а  $S_{1b}(x_b), S_{1a}(x_a) \rightarrow 0$ , то для энтропии и энтальпии фазового перехода первого компонента имеем

$$\begin{aligned} -\Delta S_{tr,1} = \\ = T_{tr}(S'_{1b}(0)dx_b(0)/dT - S'_{1a}(0)dx_a(0)/dT), \\ \Delta H_{tr,1} = \\ = -T_{tr}^2(S'_{1b}(0)dx_b(0)/dT - S'_{1a}(0)dx_a(0)/dT). \end{aligned} \quad (6)$$

Аналогично, рассматривая уравнение (5) при  $x_a, x_b \rightarrow 1$ , получаем

$$\begin{aligned} \Delta H_{tr,2} &= \\ &= -T_{tr}^2(S'_{2b}(1)dx_b(1)/dT - S'_{2a}(1)dx_a(1)/dT). \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнения (6), (7) – частные случаи уравнения

$$\Delta H_{tr,k} = -T_{tr}^2(S'_{kb}dx_b/dT - S'_{ka}dx_a/dT), \quad (8)$$

в котором все производные берутся для состава  $x = \delta_{k2}$  ( $\delta$  – символ Кронекера). Уравнение (8) позволяет находить неизвестные величины энтальпий фазовых переходов компонентов при наличии данных о поведении бинодалей равновесия  $a + b$  вблизи этих компонентов, а также при наличии физически обоснованных моделей для описания конфигурационной энтропии растворов  $a, b$ .

При совпадении функций  $S_{kb}(x), S_{ka}(x)$  соотношение (8) приобретает вид

$$\Delta H_{tr,k} = -T_{tr}^2 S'_k(dx_b/dT - dx_a/dT). \quad (9)$$

Если область гомогенности раствора  $a$  ввиду ее малости не удастся определить экспериментально, то тогда эту фазу приходится считать точечной, для которой  $dx_a/dT = 0$ . В этом случае  $\Delta H_{tr,k} = -T_{tr}^2 S'_{kb} dx_b/dT$ . Если растворы  $a, b$  описываются моделью раствора замещения, то

$$S'_k(x = \delta_{k2}) = (-1)^{k-1}R,$$

$$\Delta H_{tr,k} = (-1)^k RT_{tr}^2 (dx_b/dT - dx_a/dT).$$

Для оценки энтальпии плавления  $Nd_2O_3$  использовали данные о ликвидусе в системах  $Nd_2O_3-M_2O_3$ , в которых растворы образуются путем смешения катионов одинакового заряда, вследствие чего выражение для конфигурационной энтропии жидкого и твердого раствора одно и то же и равно согласно модели [16]:

$$S(x) = -2R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (10)$$

Из (9), (10) следует, что

$$S'_k(x = \delta_{k2}) = (-1)^{k-1}2R, \quad (11)$$

$$\Delta H_{tr,k} = (-1)^k 2RT_{tr}^2 (dx_b/dT - dx_a/dT).$$

Для нахождения энтальпии плавления  $Nd_2O_3$  по уравнению (11) использовали экспериментальные данные по фазовым диаграммам систем  $Nd_2O_3-Ga_2O_3$  [7, 17] и  $Nd_2O_3-Al_2O_3$  [18]. При этом величины  $dx_b/dT$  и  $T_m$  определяли по приведенным в этих работах кривым ликвидуса, а величины  $dx_a/dT$  принимали равными нулю. Полученные по данным [7, 17, 18] оценки  $\Delta H_m(Nd_2O_3)$  составляют 110, 92 и 77 кДж/моль соответственно. Среднее значение (93 кДж/моль) было принято в качестве величины энтальпии плавления  $Nd_2O_3$ . Из этого

следует, что энтропия плавления  $Nd_2O_3$  равна 35.84 Дж/(моль К), а энергия Гиббса образования жидкого  $Nd_2O_3$  описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(Nd_2O_3, L), \text{ Дж/моль} &= \\ &= -1623217 + 306.64T - 13.50T \ln T. \end{aligned} \quad (12)$$

*Область гомогенности  $Nd_2O_3$ .* Подробные исследования границ области существования фазы  $Nd_2O_{3-x}$  не проводились. В работе [19] путем изучения испарения  $Nd_2O_3$  при различных парциальных давлениях кислорода было установлено, что в интервале температур 2350–2458 К ширина области гомогенности  $Nd_2O_{3-x}$  составляет 0.15–0.35 ат. % O. Однако данных [19] недостаточно для построения обоснованной термодинамической модели фазы  $Nd_2O_{3-x}$  и расчета границ ее области гомогенности. В связи с этим при расчете фазовых равновесий все кристаллические модификации  $Nd_2O_3$  считали точечными фазами.

*NdO.* Для синтеза этой фазы из смеси  $Nd + Nd_2O_3$  требуются высокие температуры и повышенные давления [20]. В [21] сообщалось о существовании  $NdO$  при температурах 1023–1248 К и обычном давлении, однако, отсутствие этой фазы при температурах выше 1373 К [21] и существование равновесия  $L + Nd_2O_3$  вместо  $L + NdO$  показывают, что обнаруженная в [21] стабилизация  $NdO$  относительно  $Nd + Nd_2O_3$  не является высокотемпературной, а, по-видимому, обусловлена примесями.

Соединение  $NdO$  имеет ГЦК-структуру, обладает металлическими свойствами и характеризуется формулой  $Nd^{3+}(e^-)O^{2-}$  [20]. Сведения о термодинамических свойствах  $NdO$  ограничиваются величиной энергии Гиббса реакции  $Nd + Nd_2O_3 = 3Nd^{3+}(e^-)O^{2-}$ , которая согласно оценке [20] составляет при высоких температурах 24 кДж.

*$NdO_2$ .* На возможность существования этой фазы указывает синтез оксидов  $CeO_2, PrO_2, TbO_2$  [22], а также получение различных фторидов  $Ln(IV)$  [23]. О синтезе соединения  $NdO_2$  сообщалось в работе [24], однако, анализ состава этой фазы показал присутствие в ней  $CO_2$ . Из термодинамических свойств  $NdO_2$  известна оценка ее энтальпии образования при 298.15 К (–858 кДж/моль) [22]. В работе [25] для этой величины получено значение –910 кДж/моль, однако такая оценка представляется сомнительной, поскольку в этом случае энтальпия реакции  $Nd_2O_3 + 0.5O_2 = 2NdO_2$  была бы отрицательной, что означало бы возможность синтеза  $NdO_2$  при низких температурах и обычном давлении кислорода.

Проведенное в [23] исследование возможности получения фторидов  $Ln(V)$  показало, что четырехвалентное состояние для лантанидов является максимально достижимым в химических реакци-

ях. Это означает маловероятность существования оксида  $\text{Nd}_2\text{O}_5$ , а идентификацию данной фазы в работах [24, 26], по-видимому, можно объяснить присутствием в ней  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .

**Жидкость.** Для описания термодинамических свойств жидкого раствора во всем интервале составов использовали модель [27], согласно которой в расплаве выделяются две подрешетки – катионная и анионная (по терминологии [28]). Одна из них заполнена ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , а другая – ионами  $\text{O}^{2-}$  и нейтральными атомами Nd и O. Базисом для построения поверхности отсчета энергии Гиббса служат три жидкости следующего состава:  $(\text{Nd})_{1.0}$ ,  $(\text{O})_{1.0}$ ,  $(\text{Nd}^{3+})_{0.4}(\text{O}^{2-})_{0.6}$ . Нижние индексы в этих формулах обозначают емкости подрешеток (в дальнейшем эти базисные жидкости обозначаются подстрочными индексами от 1 до 3 соответственно). Считая, что гипотеза [16] о статистическом распределении частиц в каждой из подрешеток справедлива и в данном случае, и учитывая взаимодействие между базисными жидкостями, получаем следующее выражение для энергии Гиббса жидкого раствора, содержащего 1 моль компонентов:

$$G_m(L) = \sum_{i=1}^3 y_i G_i^\circ(L) + RT \sum_{s=1}^2 \sum_{j=1}^3 n_j^s \ln(n_j^s/C_s) + \sum_{i<j} L_{ij} y_i y_j,$$

где  $y_i$  и  $G_i^\circ(L)$  – количество и энергия Гиббса  $i$ -й базисной жидкости,  $n_j^s$  – количество  $j$ -й составляющей (атом или ион) в  $s$ -й подрешетке емкостью  $C_s$ ; а  $L_{ij}$  – параметры избыточной энергии Гиббса, определяемые по данным о ликвидусе.

Для нахождения  $G_1^\circ(L)$ ,  $G_2^\circ(L)$  использовали соотношения, полученные в [3] и [29] соответственно (в Дж/моль):

$$G_1^\circ(L) = G^\circ(\text{Nd}, \alpha) + 3738 + 27.076T - 4.2258T \ln T,$$

$$G_2^\circ(L) = 0.5G^\circ(\text{O}_2, \gamma) - 2648.9 + 31.44T,$$

Для определения  $G_3^\circ(L)$  использовали уравнение (12), пересчитанное на один моль атомов, т.е.

$$G_3^\circ(L) - 0.4G^\circ(\text{Nd}, \alpha) - 0.3G^\circ(\text{O}_2, \gamma), \text{ Дж/моль} = -324643.4 + 61.328T - 2.7T \ln T.$$

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕИЗВЕСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ И РАСЧЕТ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Nd–O

Величины параметров  $L_{ij}$ , а также функций  $\Delta_f G(\text{тв.})$  определяли путем минимизации целевой функции вида:

$$F(\mathbf{P}) = \sum_i \omega_i^2 (x_i(\mathbf{P}) - x_i^*)^2 + \sum_j \omega_j^2 (T_j(\mathbf{P}) - T_j^*)^2, \quad (13)$$

где символом  $\mathbf{P}$  обозначен определяемый набор параметров;  $x_i^*$  и  $T_j^*$  – экспериментальные величины мольных долей кислорода в фазах равновесия и температур фазовых равновесий;  $x_i(\mathbf{P})$  и  $T_j(\mathbf{P})$  – соответствующие  $x_i^*$  и  $T_j^*$  расчетные величины;  $\omega_i$  и  $\omega_j$  – весовые множители, которые принимали равными обратной величине погрешности определения  $x_i^*$  и  $T_j^*$ .

Величины  $x_i(\mathbf{P})$ ,  $T_j(\mathbf{P})$  находили, решая методом Ньютона систему уравнений, следующую из условия равновесия фаз:

$$\mu_k^\alpha(\mathbf{x}^\alpha) - \mu_k^{\text{eq}} = 0 \quad (k = 1, 2),$$

$$G^\beta - \sum_{k=1}^2 v_k^\beta \mu_k^{\text{eq}} = 0,$$

$$G^\circ(\text{O}_2, \gamma) + RT \ln p(\text{O}_2) - 2\mu_2^{\text{eq}} = 0$$

где индексами  $\alpha$  и  $\beta$  обозначены участвующие в равновесии фазы переменного и фиксированного состава соответственно; индекс  $k$  обозначает компоненты системы;  $\mu_k^\alpha$  – химический потенциал  $k$ -го компонента фазы  $\alpha$ ;  $G^\beta$  – энергия Гиббса фазы  $\beta$ ;  $\mathbf{x}^\alpha$  – мольные доли компонентов фазы  $\alpha$ ;  $v_k^\beta$  – число молей компонента  $k$  в фазе  $\beta$ ;  $p(\text{O}_2)$  – парциальное давление кислорода в равновесии,  $\mu_k^{\text{eq}}$  – вспомогательная переменная, соответствующая величине химического потенциала компонента  $k$  в равновесии.

При определении параметров использовали следующую экспериментальную информацию:

1) данные [21] о предельной растворимости кислорода в гексагональной, кубической и жидкой модификациях неодима. (Относительная погрешность этих данных принята равной 20%.)

2) температуру плавления  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  при давлении кислорода 0.21 бар, равную  $2586 \pm 20$  К.

Минимизацию (13) проводили методом Марквардта [30]. В результате оптимизации получены

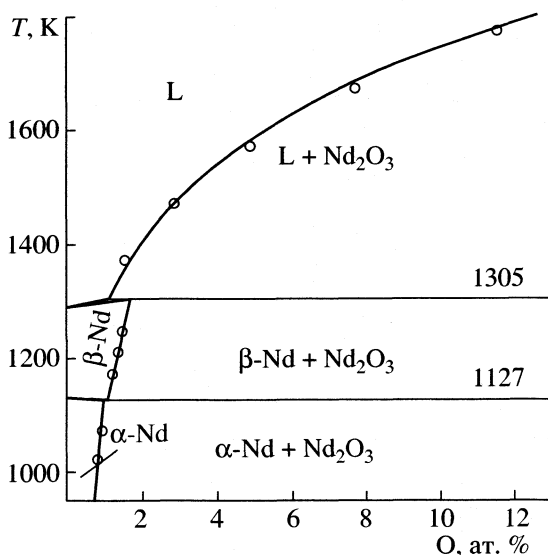


Рис. 1. Сравнение рассчитанной предельной растворимости кислорода в неодиме с экспериментальными данными [21].

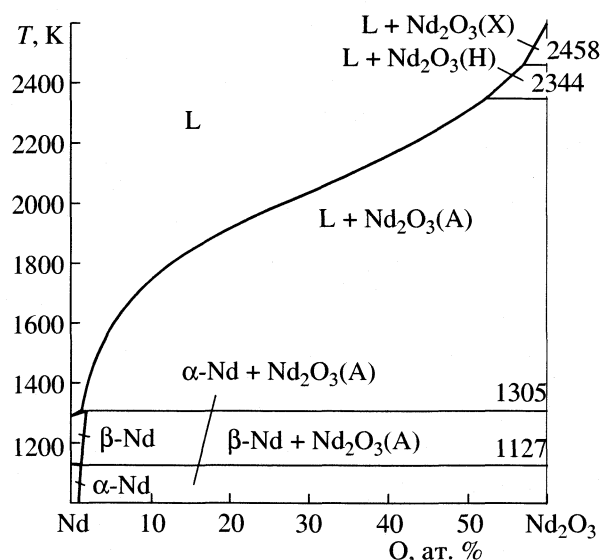


Рис. 2. Рассчитанная фазовая диаграмма системы Nd–O.

следующие величины функций  $\Delta_f G$  (тв.) и параметров  $L_{ij}$  (Дж/моль):

$$\begin{aligned} \Delta_f G(\alpha) &= -583\,168 + 110.415 T, \\ \Delta_f G(\beta) &= -565\,143 + 102.794 T, \end{aligned}$$

$$L_{13} = 11\,643, \quad L_{23} = 18\,921.$$

Рассчитанные с помощью полученного набора параметров величины предельной растворимости кислорода в различных модификациях неодима хорошо согласуются с данными [21] (см. рис. 1). Согласно расчету, равновесие  $\alpha\text{-Nd} + \beta\text{-Nd} + \text{Nd}_2\text{O}_3$  характеризуется температурой 1127 К и составами растворов 0.9 и 1.0 ат. % О соответственно. Перитектика  $\beta\text{-Nd} = \text{L} + \text{Nd}_2\text{O}_3$  существует при температуре 1305 К, составе жидкости 1.1 ат. % О и составе  $\beta$ -раствора 1.7 ат. % О. Рассчитанный состав  $\alpha$ -раствора, находящегося при температуре 1093 К в равновесии с газовой фазой, характеризующейся парциальным давлением кислорода  $1.9 \times 10^{-52}$  или  $3.5 \times 10^{-51}$  бар, равен 0.01 и 0.04 ат. % О соответственно. По данным [31] составы  $\alpha$ -раствора при тех же условиях находятся в интервалах 0.05–0.12 и 0.14–0.32 ат. % О соответственно.

Рассчитанная фазовая диаграмма системы Nd–O показана на рис. 2. Согласно расчету, состав жидкости в равновесиях  $\text{L} + \text{Nd}_2\text{O}_3(\text{A}) + \text{Nd}_2\text{O}_3(\text{H})$  и  $\text{L} + \text{Nd}_2\text{O}_3(\text{H}) + \text{Nd}_2\text{O}_3(\text{X})$  равен 52.3 и 57.1 ат. % О соответственно. Конгруэнтное плавление  $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{X})$  происходит при температуре 2595 К и давлении кислорода  $7.2 \times 10^{-8}$  бар. При давлении кислорода 1 бар  $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{X})$  плавится при температуре 2576 К,

при этом состав образующейся жидкости равен 60.3 ат. % О.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33076).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ran Q., Lukas H.L., Henig E.T. et al. // Z. Metallkd. 1989. В. 80. № 11. S. 800.
2. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. // J. Phase Equilibrium 2001. V. 22. № 2. P. 105.
3. Лысенко В.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1556.
4. Foex M., Traverse J.-P. // Rev. Intern. Hautes Temper. Refract. 1966. V. 3. № 4. P. 429.
5. Глушкова В.Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 134 с.
6. Badie J.M. // Rev. Int. Hautes Temper. Refract. 1978. V. 15. № 3. P. 183.
7. Nicolas J., Coutures J., Coutures J.P. // Ibid. 1983. V. 20. № 2. P. 129.
8. Mizuno M., Yamada T. // Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku. 1985. V. 34. № 7. P. 222.
9. Shevthenko A.V., Lopato L.M. // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 537.
10. Адылов Г.Т., Сигалов Л.М. // ДАН УзССР. 1988. № 3. С. 33.
11. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. // Thermochim. Acta. 2001. V. 375. № 1–2. P. 65.
12. Кубашевский О., Оллокк К.Б. Металлургическая термехимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Под ред. В.П. Глуш-

- ко, Л.В. Гурвич и др. Т. 1. Кн. 2. М.: Наука, 1978. С. 18.
14. *Barkhatov L.S., Zhmakin L.I., Kagan D.N. et al.* // High Temp.-High Press. 1981. V. 13. № 1. P. 39.
15. *Coutures J.-P., Verges R., Foex M.* // Rev. Intern. Hautes Temper. Refract. 1975. V. 12. № 2. P. 181.
16. *Темкин М.* // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20. № 1. С. 105.
17. *Mizuno M., Yamada T.* // Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, 1988. V. 96. № 1. P. 54.
18. *Mizuno M., Yamada T., Noguchi T.* // Yogyo Kyokai shi. 1977. V. 85. № 2. P. 90.
19. *Tetenbaum M.* // High Temp. Sci. 1975. V. 7. № 1. P. 37.
20. *Leger J.M., Yacoubi N., Loriers J.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 36. № 3. P. 261.
21. *Sano H., Yoshida T., Takai S. et al.* // Shigen-to-Sozai. 1999. V. 115. № 1. P. 49.
22. *Спицын В.И., Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 11. С. 2764.
23. *Киселев Ю.М.* // Там же. 1994. Т. 39. № 8. С. 1266.
24. *Савин В.Д., Елютин А.В., Михайлова Н.П. и др.* // Цветная металлургия. 1989. № 9. С. 71.
25. *Попов В.П., Морозова Л.В.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 12. С. 2022.
26. *Савин В.Д., Елютин А.В., Михайлова Н.П. и др.* // Цветная металлургия. 1989. № 3. С. 78.
27. *Лысенко В.А.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 9. С. 1108.
28. *Hillert M., Jonsson S., Sundman B., Agren J.* // Metall. Trans. A. 1985. V. 16. № 2. P. 261.
29. *Dinsdale A.T.* // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
30. *Реклейтис Г., Рейвиндран А., Рэгсдел К.* Оптимизация в технике. Т. 1. М.: Мир, 1986. С. 117.
31. *Okabe T.H., Hirota K., Waseda Y., Jacob K.T.* // Shigen-to-Sozai. 1998. V. 114. № 11. P. 813.

УДК 541.8.11

## ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ НИКОТИНАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

© 2004 г. А. С. Курьшева, В. А. Шарнин, С. Ф. Леденков

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 11.04.2003 г.

Калориметрическим методом определены энтальпии растворения никотинамида в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях. Установлено, что процесс растворения эндотермичен во всей области составов растворителей; максимум эндотермичности соответствует содержанию ~0.2 мол. доли этанола и ~0.1 мол. доли диметилсульфоксида. Обсуждены величины вкладов отдельных функциональных групп молекулы в энтальпию пересольватации никотинамида.

Растворитель оказывает значительное влияние на равновесие химической реакции, на ее кинетические и термодинамические параметры, являясь одновременно и средой, и непосредственным участником химического процесса. Установление механизма воздействия растворителя на равновесие комплексообразования представляет важнейшую проблему химии координационных соединений. Один из подходов к решению этой задачи основан на анализе термодинамических характеристик сольватации участников реакции. Влияние растворителя на комплексообразование может быть рассмотрено через сольватационные характеристики (или термодинамические функции переноса) реагентов [1]. Изменение энтальпии реакции вследствие замены растворителя можно рассчитать по уравнению, полученному на основе термодинамического цикла

$$\Delta_r H_{S1}^\circ - \Delta_r H_{S2}^\circ = \Delta_r H_{ML}^\circ - \Delta_r H_M^\circ - \Delta_r H_L^\circ, \quad (1)$$

где  $\Delta_r H_{S1}^\circ$  и  $\Delta_r H_{S2}^\circ$  – энтальпии реакции, протекающей в растворителях S1 и S2;  $\Delta_r H_{ML}^\circ$ ,  $\Delta_r H_M^\circ$  и  $\Delta_r H_L^\circ$  – изменение энтальпии при переносе комплекса, иона металла и лиганда из растворителя S2 в растворитель S1.

Аналогичное соотношение получено для констант устойчивости комплексов в неводных растворителях [1]

$$-RT(\ln K_{S1}^\circ - \ln K_{S2}^\circ) = \Delta_r G_{ML}^\circ - \Delta_r G_M^\circ - \Delta_r G_L^\circ, \quad (2)$$

где  $K_{S1}^\circ$  и  $K_{S2}^\circ$  – константы устойчивости комплексов в растворителях S1 и S2 соответственно;  $\Delta_r G_{ML}^\circ$ ,  $\Delta_r G_M^\circ$ ,  $\Delta_r G_L^\circ$  – изменение энергии Гиббса реагентов при переносе из растворителя S2 в растворитель S1. Таким образом, на основе термодинамических функций переноса можно проводить

расчеты устойчивости комплексов и энтальпий процессов комплексообразования в неводных растворителях.

В настоящей работе определены энтальпии растворения никотинамида в водно-этанольных (EtOH) и водно-диметилсульфоксидных (ДМСО) растворителях, а также проведен расчет энтальпий переноса никотинамида из воды в смешанные растворители.

Амид никотиновой кислоты (никотинамид, NicNH<sub>2</sub>) является производным пиридина. С ионами d-металлов NicNH<sub>2</sub> образует комплексы, координированные по гетероатому азота [2]. В форме коферментов никотинамидадениндинуклеотида (НАД) и никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ) он принимает участие в биохимических окислительно-восстановительных процессах [3].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Никотинамид фармакопейного качества был использован без предварительной очистки. Этиловый спирт марки “ректификат” подвергали перегонке. Содержание воды в спирте контролировали по плотности. Диметилсульфоксид квалификации “ч.” очищали вакуумной перегонкой. Содержание органических примесей в ДМСО по данным хроматографического анализа составляло 0.067%, а количество воды, определенной по методу Фишера, –0.222%. Содержание воды в растворителях учитывали при приготовлении растворов. Измерения проводили при температуре 298.15 ± 0.02 К.

Тепловые эффекты растворения никотинамида определяли с помощью ампульного калориметра растворения с изотермической оболочкой, конструкция которого аналогична описанной в [4]. Калориметр был поверен по тепловым эффектам растворения KCl в воде. Хлорид калия квалификации “ос.ч.” был измельчен и высушен при температуре 200°C. Стандартные энтальпии раство-

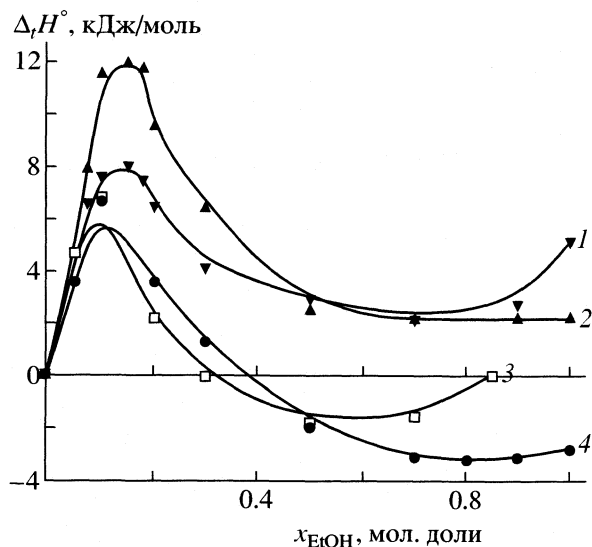


Рис. 1. Энтальпии переноса гидразидов изоникотиновой (1) и бензойной (2) кислот [8], никотинамида (3), имидазола (4) [9] в смесях вода–этанол.

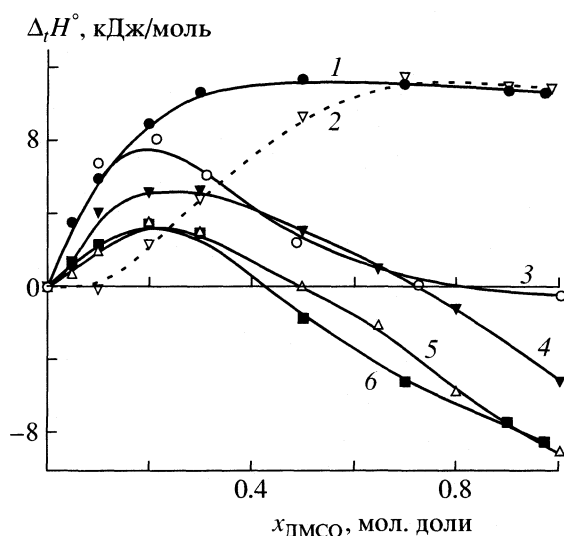


Рис. 2. Энтальпии переноса пиридина (1) [20], гетероатома азота (2), бензола (3) [18], гидразида изоникотиновой (4) кислоты [8], гидразида бензойной (5) кислоты [8], никотинамида (6) в смесях вода – ДМСО.

рения при бесконечном разведении  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{KCl}, \infty\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$  получали из экспериментальных величин ( $\Delta_{\text{sol}}H^m$ ) введением поправки на тепловые эффекты разведения раствора KCl [5].

Найденная стандартная энтальпия растворения KCl в воде, равная  $17.253 \pm 0.06$  кДж/моль, совпадает с наиболее надежной литературной величиной  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{KCl}, \infty\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = 17.243 \pm 0.018$  кДж/моль [6], что свидетельствует об отсутствии систематической ошибки измерений.

Для определения энтальпии растворения в ампулу помещали 30–200 мг никотинамида, а в калориметрическую ячейку ~70 мл водно-органического растворителя. Плотности водно-органических растворителей, необходимые для расчета молярной концентрации никотинамида, взяты из [7].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Никотинамид, как слабое основание, в растворах может подвергаться протонированию вследствие автопротолиза растворителя. Расчеты показывают, что количество протонированного  $\text{NicNH}_2$  в калориметрическом опыте составляет не более 0.4%, а суммарная энтальпия протонизации не превышает 1.5 кДж/моль, поэтому измеренный тепловой эффект полностью отнесен к процессу растворения. Молярные энтальпии растворения в диапазоне концентраций от 0.0038 до 0.02319 моль/кг оставались постоянными в пределах погрешности измерений. Стандартное значение  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{NicNH}_2, \infty \text{ p-p}, 298.15 \text{ K})$  находили как среднее для нескольких измерений. Полученные данные представлены в таблице.

На основании термодинамического цикла, включающего перенос реагентов из воды (W) в растворитель (S), рассчитаны стандартные молярные энтальпии переноса никотинамида из воды в водно-органические смеси

$$\Delta_t H^\circ = \Delta_{\text{sol}} H_S^\circ - \Delta_{\text{sol}} H_W^\circ, \quad (3)$$

где  $\Delta_{\text{sol}} H_W^\circ$  и  $\Delta_{\text{sol}} H_S^\circ$  – молярные энтальпии растворения никотинамида в воде и в водно-органической смеси.

Приведенные на рис. 1, 2 зависимости величин  $\Delta_t H^\circ(\text{NicNH}_2)$  от состава растворителя вода–EtOH и вода–ДМСО имеют экстремумы при ~0.2 мол. доли EtOH и ~0.1 мол. доли ДМСО. Представляет интерес сопоставить полученные энтальпии переноса никотинамида с аналогичными данными для других соединений, содержащих в своей структуре близкие по строению функциональные фрагменты.

На рис. 1 представлены энтальпии переноса гидразидов изоникотиновой и бензойной кислот [8], имидазола [9] и никотинамида в водно-этанольные растворители. Каждое из этих соединений показывает эндотермический экстремум функции переноса в области, соответствующей содержанию 0.1–0.2 мол. долей этанола. Эндотермический экстремум функции переноса при этих концентрациях растворителя типичен так же для ионов *d*-металлов [10–13]. Возникновение экстремума функции  $\Delta_t H^\circ$  в области  $x_{\text{EtOH}} = 0.1 - 0.2$  мол. доли объясняется особенностями смешанного растворителя, характерными для водно-органических смесей. Структура воды как растворителя определяется наличием ажурной трехмерной сетки во-

Энтальпии растворения никотинамида в растворителях ( $x$ , мол. доли) вода–ДМСО и вода–этанол,  $T = 298.15$  К ( $m$  – масса навески)

$x$	$m$ , г	$m_{\text{NicNH}_2} \times 10^2$ , ММОЛЬ/КГ	$\Delta_{\text{sol}}H^m \pm 0.15$ , кДж/МОЛЬ	$x$	$m$ , г	$m_{\text{NicNH}_2} \times 10^2$ , ММОЛЬ/КГ	$\Delta_{\text{sol}}H^m \pm 0.15$ , кДж/МОЛЬ
0.0	0.03265	3.800	19.85	Вода–этанол			
	0.07750	9.027	19.80	0.05	0.03310	3.376	24.56
	0.11775	13.715	19.88		0.07525	7.675	24.53
	0.12120	14.120	19.90		0.11425	11.652	24.71
	0.13670	15.920	19.84	0.10	0.05980	6.965	26.59
	0.19910	23.190	19.80		0.07275	8.473	26.73
	Вода–ДМСО				0.07960	9.271	26.68
0.05	0.04190	4.757	21.26		0.07960	9.271	26.64
	0.05055	5.358	21.31	0.20	0.03405	3.473	21.92
	0.07645	8.103	21.24		0.05030	5.848	22.29
0.10	0.04130	4.306	22.19		0.07210	7.304	21.80
	0.04890	5.098	22.16		0.13370	13.636	21.96
	0.06230	6.495	22.35	0.30	0.03455	4.024	19.77
	0.08405	8.763	22.40		0.04330	5.040	19.76
0.20	0.04015	4.073	23.27		0.04500	5.240	19.80
	0.05065	5.138	23.40		0.09670	11.263	19.80
	0.07285	8.130	23.29		0.14555	16.953	19.80
	0.07650	8.538	23.40	0.50	0.03725	4.339	18.20
0.30	0.03145	3.455	22.68		0.05360	6.243	18.08
	0.04030	4.430	22.94		0.08205	9.557	18.09
	0.04355	4.785	22.85		0.12830	14.943	18.12
	0.05295	5.817	22.76	0.70	0.04165	4.851	18.49
0.50	0.02650	2.887	18.31		0.05585	6.505	18.20
	0.04530	4.934	18.20		0.05605	5.716	18.40
	0.03965	4.319	18.15		0.07340	7.486	18.37
0.70	0.02965	3.230	14.71	0.85	0.04165	4.851	19.82
	0.04405	4.798	14.80		0.05015	5.841	19.80
	0.04960	5.403	14.85		0.05195	6.051	19.76
0.90	0.02625	2.863	12.56		0.05725	6.668	19.83
	0.05690	6.206	12.48		0.08465	9.859	20.26
	0.06150	6.708	12.50				
0.97	0.03490	3.808	11.44				
	0.03870	4.223	11.50				
	0.04040	4.409	11.61				
	0.06860	7.486	11.54				

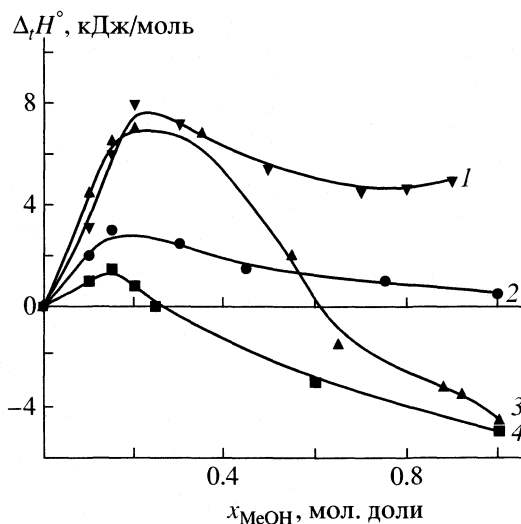


Рис. 3. Энтальпии переноса пиридина (1) [19], формамида (2) [14], анилина (3) [14], карбамида (4) [14] в смесях вода–метанол.

дородных связей. Небольшие добавки спиртов к воде заполняют имеющиеся пустоты между молекулами и способствуют стабилизации структуры смешанного растворителя, что и вызывает появление эндотермических экстремумов на функциях  $\Delta_t H^\circ = f(\chi_{\text{EtOH}})$ . Эндотермические максимумы на функциях переноса наблюдаются также при содержании в водно-органическом растворителе от 0.15 до 0.2 мол. долей метанола (рис. 3).

Положение максимума на графиках, по-видимому, однозначно определяется составом водно-спиртового растворителя, но его высота зависит от нескольких факторов. Наличие бензольного кольца в составе сольватируемой молекулы способствует росту энергозатрат, необходимых для создания в растворителе полости соответствующих размеров, что приводит к большим эндоэффектам при переносе ароматических соединений, чем при переносе, например, формамида или карбамида [14] (рис. 3). Вместе с тем, введение заместителей или гетероатома в бензольное кольцо вызывает значительные изменения в сольватации органического соединения, как это наблюдается у пиридина и анилина (рис. 3). Введение заместителей оказывает, по-видимому, большое влияние на сольватацию всей молекулы в целом, поскольку при этом изменяется распределение электронной плотности в молекуле сольватируемого соединения.

При концентрации  $\chi_{\text{EtOH}} = 0.85$  мол. доли величина  $\Delta_t H^\circ(\text{NicNH}_2)$  близка к нулю. При увеличении концентрации спирта в растворе происходит ослабление сольватации, вызываемое, вероятно, гетероатомом азота [15].

Графики зависимостей  $\Delta_t H^\circ = f(\chi_{\text{DMCO}})$  для никотинамида и гидразидов ароматических кислот в водно-диметилсульфоксидных растворителях (рис. 2) по форме напоминают аналогичные графики для смесей вода–этанол (рис. 1). Быстрый рост эндотермичности переноса в области от 0 до 0.2 мол. доли ДМСО связан, по-видимому, с теми же структурными эффектами водосодержащего растворителя, что и в случае водно-спиртовых растворов.

Упрочнение структуры водно-диметилсульфоксидных смесей при малых добавках ДМСО косвенно подтверждено наличием разнообразных ассоциатов вида  $n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{DMCO}$  [16]. На термодинамику сольватационных процессов, наряду со структурными особенностями растворителя, оказывают влияние высокие электронодонорные свойства ДМСО, способного образовывать химические связи с функциональными группами и атомами сольватируемых соединений.

Авторы работы [17] предложили метод разделения энтальпии сольватации органической молекулы на вклады отдельных функциональных групп. Аддитивность вкладов отдельных фрагментов молекулы была подтверждена при изучении сольватации *n*-алканов в спиртах. При этом использовано уравнение

$$\Delta_c H^\circ(\text{RY}_n) = a_0 + \Delta_c H^\circ(\text{R}) + n\Delta_c H^\circ(\text{Y}), \quad (4)$$

где  $\Delta_c H^\circ(\text{RY}_n)$ ,  $\Delta_c H^\circ(\text{R})$  и  $\Delta_c H^\circ(\text{Y})$  – энтальпии сольватации углеводорода, углеводородного радикала и функциональных групп соответственно,  $a_0$  – коэффициент для некоторого гомологического ряда соединений.

Предполагая, что сольватационные вклады СН-фрагментов в молекулах пиридина (Py) и бензола (Bz) являются эквивалентными, а коэффициент  $a_0$  уравнения (4) одинаков для Py и Bz, можно записать уравнение для энтальпии сольватации гетероатома азота

$$\Delta_t H^\circ(\text{N}) = \Delta_t H^\circ(\text{Py}) - (5/6)\Delta_t H^\circ(\text{Bz}), \quad (5)$$

где  $\Delta_t H^\circ(\text{Py})$  и  $\Delta_t H^\circ(\text{Bz})$  – энтальпии переноса пиридина и бензола соответственно [18] из воды в смеси вода–ДМСО. Результаты расчета вклада  $\Delta_t H^\circ(\text{N})$  представлены на рис. 2. Увеличение концентрации ДМСО в растворе приводит к уменьшению экзотермичности переноса гетероатома, причем сольватация атома азота изменяется существенно в зависимости от состава растворителя. Сравнивая кривые на рис. 2, можно сделать вывод, что увеличение экзотермичности переноса  $\text{NicNH}_2$ , а также гидразидов бензойной и изоникотиновой кислот при  $\chi_{\text{DMCO}} > 0.2$  мол. доли (рис. 2) вызвано усилением сольватации амидной и гидразидной групп в ДМСО.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплексообразование в неводных растворах (Проблемы химии растворов) / Под ред. Г.А. Крестова и др. М.: Наука, 1989. 256 с.
2. Азизов М.А., Раикес Я.В., Кац А.Л. // Журн. структур. химии. 1967. Т. 8. Вып. 2. С. 262.
3. Ленинджер А. Основы биохимии. М.: Мир, 1985. Т. 1. С. 367.
4. Экспериментальные методы химии растворов. Спектроскопия и калориметрия / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1995. С. 251.
5. Parker V. Thermal properties of aqueous univalent electrolytes. W.: U.S. Department of commerce NBS, 1965. В. 2. 342 p.
6. Kilday M.V. // J. Research NBS. November-December. 1980. V. 85. № 6. P. 467.
7. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы / Под ред. В.Н. Афанасьева, Л.С. Ефремовой, Т.В. Волковой. Иваново: ИХНР АН СССР, 1988. Ч. 1. С. 90.
8. Бычкова Т.И., Боос Г.А. // Координац. химия. 1986. Т. 12. Вып. 2. С. 180.
9. Корягин Ю.С., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1985. Т. 11. Вып. 8. С. 1046.
10. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1983. Т. 11. Вып. 5. С. 666.
11. Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 75.
12. Шорманов В.А., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. // Журн. неорганич. химии. 1996. Т. 41. Вып. 5. С. 877.
13. Усачева Т.Р., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Гжейдзяк А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 5. С. 89.
14. Манин Н.Г., Антонова О.А., Кустов А.В., Королев В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. Вып. 12. С. 2471.
15. Шарнин В.А. Термодинамика реакций образования аминных и карбоксилатных комплексов в водно-органических растворителях: Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1996. 316 с.
16. Singurel L., Singurel G. // Rev. roum. chim. 1973. V. 18. P. 789.
17. Батов Д.В., Антонова О.А., Королев В.П. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 5. С. 763.
18. Cox B.G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1973. V2. № 5. P. 607.
19. Репкин Г.И., Шорманов В.А., Крестов Г.А., Молькова О.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. Вып. 2. С. 39.
20. Михеев С.В., Шарнин В.А., Нищенков А.В., Шорманов В.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 561.

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ИСКЛЮЧЕННЫЙ ОБЪЕМ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

© 2004 г. А. И. Русанов

Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: rusanov@rus.usr.pu.ru

Поступила в редакцию 16.04.2003 г.

Сформулированная ранее теория уравнения состояния, основанная на анализе исключенного объема, уточнена применительно к многокомпонентной системе для случая, когда молекулы или ионы компонентов сильно различаются своими размерами. Даны формулы для расчета фактора исключения и параметров отталкивательной части уравнения состояния в зависимости от состава и соотношения размеров частиц компонентов смеси.

В работе [1] сформулирована теория уравнения состояния, основанная на анализе исключенного объема. Новый подход относится к отталкивательной части уравнения состояния и не затрагивает притягательной части, так что теория может применяться не только к молекулярным, но и ионным системам. Основное производящее уравнение теории может быть записано в более общем виде как

$$\tilde{p} = \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{1 - \varphi f^{\text{ex}}} + \tilde{p}_{\text{attr}}, \quad (1)$$

Здесь  $\tilde{p} \equiv p v_0 / k_B T$  – безразмерное давление ( $p$  – давление,  $v_0$  – собственный объем молекулы или иона,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура),  $\varphi$  – объемная доля вещества в системе,  $f^{\text{ex}}$  – фактор исключения и  $\tilde{p}_{\text{attr}}$  – отрицательная притягательная часть уравнения состояния, вид которой зависит от природы частиц. Фактор исключения определяется как отношение исключенного объема  $v^{\text{ex}}$  к собственному объему частицы

$$f^{\text{ex}} = v^{\text{ex}} / v_0. \quad (2)$$

В случае многокомпонентной системы объемы  $v^{\text{ex}}$  и  $v_0$  определялись как средние величины

$$v^{\text{ex}} \equiv \sum_i x_i v_i^{\text{ex}}, \quad (3)$$

$$v_0 \equiv \sum_i x_i v_{i0}, \quad (4)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -того компонента.

Как видно из (1), чтобы найти отталкивательную часть уравнения состояния, достаточно задать зависимость фактора исключения от объем-

ной доли вещества. По мере повышения плотности вещества фактор исключения закономерно меняется от своего предельного значения  $f^{\text{ex}} = f_0^{\text{ex}}$  для разреженной газовой системы до значения  $f^{\text{ex}} = 1$  для наиболее плотного конденсированного состояния. Широко известное значение  $f_0^{\text{ex}} = 8$  относится, строго говоря, к однокомпонентной системе, но мы использовали его и для многокомпонентных смесей, когда величины объемов понимаются как средние. Этот шаг требует обоснования, и ниже мы убедимся, что указанное значение  $f_0^{\text{ex}}$  является приемлемым приближением для смесей лишь при умеренном (не более трехкратного) различии в размерах частиц многокомпонентной системы. При сильном различии в размерах частиц понадобятся другие значения  $f_0^{\text{ex}}$ , и мы дадим способ их расчета. Однако предварительно необходимо проследить вывод уравнения состояния в различных приближениях в рамках более общего формализма для многокомпонентных систем.

### Общий вид уравнения состояния для многокомпонентной смеси

По существу нам нужно повторить выкладки работы [1], заменяя восьмерку символом  $f_0^{\text{ex}}$ . В нулевом приближении фактор исключения считается постоянным. Тогда (1) превращается в уравнение состояния

$$\tilde{p} = - \frac{\ln(1 - \varphi f^{\text{ex}})}{f^{\text{ex}}} + \tilde{p}_{\text{attr}}. \quad (5)$$

При  $f_0^{\text{ex}} = 8$  и  $\tilde{p}_{\text{attr}} = -a'\varphi^2$  ( $a'$  – постоянная сил притяжения) (5) переходит в уравнение состояния Планка для однокомпонентного газа [2]

$$\tilde{p} = -\ln(1 - 8\varphi)/8 - a'\varphi^2. \quad (6)$$

Если же речь идет о газовой смеси, уравнение (5) следует записать как

$$\tilde{p} = -\frac{\ln(1 - \varphi f_0^{\text{ex}})}{f_0^{\text{ex}}} + \tilde{p}_{\text{attr}}, \quad (7)$$

где постоянная  $f_0^{\text{ex}}$  подлежит оценке по заданным соотношениям размеров частиц и составу смеси.

В первом приближении фактор исключения считается линейно убывающей функцией объемной доли вещества. Теперь эту функцию запишем в виде

$$f^{\text{ex}} = f_0^{\text{ex}} - k\varphi, \quad (8)$$

где  $k$  – постоянный коэффициент, от выбора которого зависит вид уравнения состояния. Простейшее уравнение состояния отвечает значению  $k = (f_0^{\text{ex}}/2)^2$ . Тогда из (1) и (8) получаем

$$\tilde{p} = \varphi/(1 - b\varphi) + \tilde{p}_{\text{attr}}, \quad (9)$$

где  $b \equiv f_0^{\text{ex}}/2$ . При  $f_0^{\text{ex}} = 8$  и  $\tilde{p}_{\text{attr}} = -a'\varphi^2$  (9) представляет собой уравнение Ван-дер-Ваальса.

Во втором приближении изменение фактора исключения аппроксимируется функцией

$$f^{\text{ex}} = (f_0^{\text{ex}} - k_1\varphi)/(1 + k_2\varphi), \quad (10)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – две положительные постоянные. Вводится еще одна положительная постоянная  $K$ , соответствующая предельному наклону функции  $f^{\text{ex}}(\varphi)$ :

$$(df^{\text{ex}}/d\varphi)_{\varphi \rightarrow 0} = -K. \quad (11)$$

Если давление задано вириальным разложением

$$\tilde{p} = \sum_{i \geq 1} b_i \varphi^i, \quad (12)$$

где  $b_i$  – безразмерные вириальные коэффициенты, то, прилагая (1) к модели твердых шаров, легко установить связь постоянной  $K$  с вириальными коэффициентами [1]

$$K = 4b_2^2 - 3b_3. \quad (13)$$

Таким образом, постоянная  $K$  легко может быть рассчитана. Для газа одинаковых твердых шаров  $b_2 = 4$  и  $b_3 = 10$ , так что  $K = 34$  (обратим внимание на величину вклада третьего вириального

коэффициента: его отбрасывание было бы большой ошибкой). Подставляя теперь (10) в (11), приходим к уравнению связи

$$k_1 + k_2 f_0^{\text{ex}} = K, \quad (14)$$

которое говорит о том, что только один из коэффициентов  $k_1$  и  $k_2$  может быть выбран независимо.

Подстановка (10) в (1) дает

$$\tilde{p} = \int_0^{\varphi} \frac{(1 - k_2\varphi)d\varphi}{1 - (f_0^{\text{ex}} - k_2)\varphi + k_1\varphi^2} + \tilde{p}_{\text{attr}}. \quad (15)$$

Вид функциональной зависимости, получающейся после интегрирования, зависит от значения коэффициентов  $k_1$  и  $k_2$ . Наиболее простое уравнение состояния получается при выполнении условия

$$k_1^{1/2} = (f_0^{\text{ex}} - k_2)/2 \equiv \beta. \quad (16)$$

Это второе, после (14), уравнение связи, так что оба коэффициента  $k_1$  и  $k_2$  теперь полностью определены:

$$k_1 = (f_0^{\text{ex}} - K^{1/2})^2, \quad k_2 = 2K^{1/2} - f_0^{\text{ex}}. \quad (17)$$

С этими значениями  $k_1$  и  $k_2$  уравнение состояния (15) принимает вид

$$\tilde{p} = \left(1 + \frac{k}{\beta}\right) \frac{\varphi}{1 - \beta\varphi} + \frac{k}{\beta^2} \ln(1 - \beta\varphi) + \tilde{p}_{\text{attr}}, \quad (18)$$

где  $k \equiv k_2$  (индекс 2 теперь можно опустить) и  $\beta \equiv f_0^{\text{ex}} - K^{1/2}$ .

В соответствии с (13) постоянная  $K$  может быть найдена по значениям второго и третьего вириальных коэффициентов, рассчитанных с помощью потенциала твердых шаров. Как известно, константа Ван-дер-Ваальса  $b$  в (9) как раз совпадает со вторым вириальным коэффициентом (в многокомпонентном случае имеется в виду вириальное разложение по суммарной концентрации частиц при неизменном составе). Тогда, согласно (9), второй вириальный коэффициент рассчитывается как

$$b_2 = f_0^{\text{ex}}/2. \quad (19)$$

Если третий вириальный коэффициент  $b_3$  для смеси не известен, то напрашивается предположение считать его в той же пропорции к  $b_2$ , что и в однокомпонентной системе, т.е.  $b_3 = 2.5b_2$  (вносимую этим погрешность оценим ниже). В этом приближении имеем соотношения:

$$K = (f_0^{\text{ex}})^2 - 3.75f_0^{\text{ex}}, \quad (20)$$

$$\beta = f_0^{\text{ex}} - [(f_0^{\text{ex}})^2 - 3.75f_0^{\text{ex}}]^{1/2}, \quad (21)$$

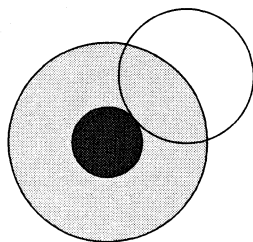


Рис. 1. Исключенный объем (заштрихован), создаваемый покоящейся частицей по отношению к постоянной частице другого размера.

$$k_2 = 2[(f_0^{\text{ex}})^2 - 3.75 f_0^{\text{ex}}]^{1/2} - f_0^{\text{ex}}. \quad (22)$$

Таким образом, для расчета всех коэффициентов отталкивательной части уравнения состояния достаточно одной величины  $f_0^{\text{ex}}$ , что резко повышает ее значение.

Согласно (20)–(22), для однокомпонентной системы  $f_0^{\text{ex}} = 8$ ,  $K = 34$ ,  $\beta \approx 2.169$  и  $k_2 \approx 3.662$ . Тогда уравнение (18) принимает вид

$$\tilde{p} = 2.688 \frac{\Phi}{1 - 2.169\Phi} + 0.778 \ln(1 - 2.169\Phi) + \tilde{p}_{\text{attr}}, \quad (23)$$

что при  $\tilde{p}_{\text{attr}} = -a'\phi^2$  совпадает с результатом [1]. Нам остается теперь уточнить, насколько этот результат действительно применим к многокомпонентным системам.

#### Расчет фактора исключения газовой смеси

Поскольку речь идет об отталкивательной части уравнения состояния, нам достаточно для расчетов модели твердых шаров. Нужно прибавить, что рассматривается состояние разреженной газовой смеси, частицы которой испытывают не только поступательное, но и свободное вращательное движение, приближающее их среднюю форму к шаровой независимо от их формы в покое. Естественно, в многокомпонентной смеси могут находиться шары самых разных размеров. Напомним, что исключенный объем создается частицей с покоящимся центром масс как часть пространства, которая становится недоступной для центров масс движущихся частиц. Если покоящаяся частица сорта  $i$  имеет радиус  $r_i$ , а подлетающая к ней частица сорта  $k$  имеет радиус  $r_k$ , то первая создает по отношению ко второй исключенный объем (обозначим его  $v_{ik}^{\text{ex}}$ ) внутри сферы радиуса  $r_i + r_k$  (рис. 1). Если собственные объемы частиц  $v_{i0} = 4\pi r_i^3/3$  и  $v_{k0} = 4\pi r_k^3/3$ , то, очевидно, возникает соотношение

$$v_{ik}^{\text{ex}} = (v_{i0}^{1/3} + v_{k0}^{1/3})^3. \quad (24)$$

Согласно (24), исключенный объем, создаваемый выбранной частицей, зависит не только от ее размера, но и от размера подлетающей частицы. Частицы разных сортов подлетают с вероятностью, равной мольным долям сортов, так что средний исключенный объем, создаваемый частицей сорта  $i$ , можно определить как

$$v_i^{\text{ex}} = \sum_k x_k v_{ik}^{\text{ex}}. \quad (25)$$

Средний же исключенный объем, создаваемый всеми частицами поочередно, получаем повторным усреднением по сортам:

$$v^{\text{ex}} = \sum_i x_i v_i^{\text{ex}}. \quad (26)$$

Подставив теперь (24) и (25) в (26), приходим к соотношению

$$v^{\text{ex}} = \sum_{i,k} x_i x_k (v_{i0}^{1/3} + v_{k0}^{1/3})^3. \quad (27)$$

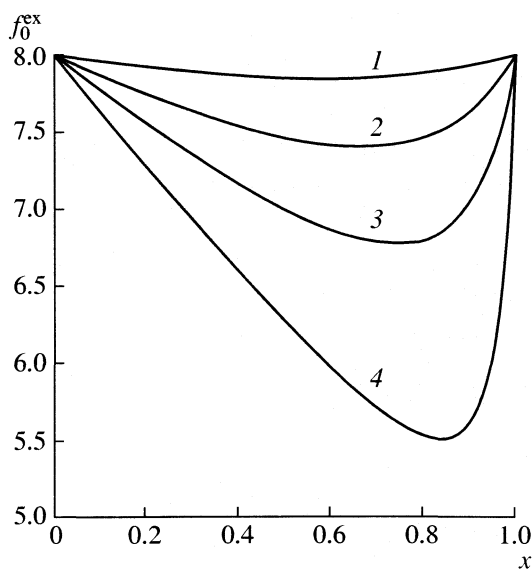
Соответственно фактор исключения разреженной газовой смеси определяется как

$$f_0^{\text{ex}} = \frac{v^{\text{ex}}}{v_0} = \sum_{i,k} x_i x_k (v_{i0}^{1/3} + v_{k0}^{1/3})^3 / \sum_i x_i v_{i0}. \quad (28)$$

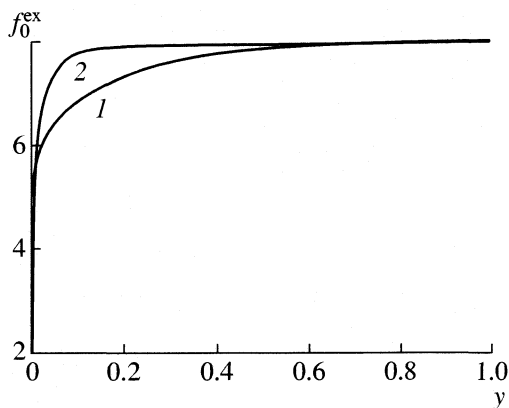
Формула (28) показывает, как рассчитывается фактор исключения, исходя из размеров частиц смеси. Если объемы всех частиц (хоть и разных сортов) совпадают, то  $f_0^{\text{ex}} = 8$  независимо от состава смеси. В общем случае, однако, фактор исключения зависит как от соотношения объемов частиц, так и от состава смеси. Проиллюстрируем это на примере бинарной смеси с частицами разных размеров. Полагая  $x_1 \equiv x$ ,  $x_2 \equiv 1 - x$  и вводя отношение объемов частиц  $y \equiv v_{20}/v_{10}$ , запишем (28) в виде

$$f_0^{\text{ex}} = \frac{8x^2 + 2x(1-x)(1+y^{1/3})^3 + 8(1-x)^2 y}{x + (1-x)y}. \quad (29)$$

На рис. 2 показана зависимость фактора исключения от состава бинарной смеси при различных значениях объемного отношения. При двукратном превышении объема одной частицы над объемом другой отклонение от значения  $f_0^{\text{ex}} = 8$  незначительно (не превышает 0.16) на всем протяжении кривой. Даже при  $y = 3$  значение  $f_0^{\text{ex}}$  выше 7.5. Однако при большей разнице в объемах частиц отклонения  $f_0^{\text{ex}}$  от восьми становятся существенными. По мере возрастания разницы объемов частиц минимум на кривой функции  $f_0^{\text{ex}}(x)$



**Рис. 2.** Зависимости исключенного объема от состава в системе двух сортов частиц разного размера при различных отношениях объемов частиц:  $y = 2(1), 4(2), 8(3), 24(4)$ .



**Рис. 3.** Зависимости исключенного объема от отношения объемов частиц двух сортов при значениях мольной доли  $x = 0.5$  (1) и  $0.01$  (2).

смещается в сторону компонента с более крупными частицами. Предельное значение фактора исключения при бесконечно большом или, наоборот, нулевом отношении объемов зависит от состава смеси. Если компоненты взяты в равной пропорции ( $x = 0.5$ ), зависимость  $f_0^{ex}(y)$  дается выражением

$$f_0^{ex} = \frac{4 + (1 + y^{1/3})^3 + 4y}{1 + y} \quad (30)$$

и иллюстрируется рис. 3 (чтобы охватить всю область отношений на одном графике, берем интервал  $y$  от нуля до единицы). Тот факт, что  $df_0^{ex}/dy = 0$  при  $y = 1$  (когда  $f_0^{ex} = 8$ ), обеспечивает применимость приближения  $f_0^{ex} = 8$  к смесям при условии, что разница объемов частиц не очень велика. При нарастании разницы объемов частиц фактор исключения уменьшается и, при равном содержании частиц разного размера, стремится к значению  $f_0^{ex} = 5$  при  $y = 0$ . Если, однако, положить  $x = 0.01$ , предельное значение  $f^{ex}$  при  $y = 0$  уже составляет 2.06, приближаясь к абсолютному пределу  $f_0^{ex} = 2$  (рис. 3). Интересная деталь: чем ниже предельное значение  $f_0^{ex}$ , тем дольше (по оси  $y$ ) сохраняется близость фактора исключения к ис-

ходному значению 8 (кривая идет почти горизонтально, а потом круто поворачивает вниз, рис. 3).

*Расчет параметров уравнения состояния через второй и третий вириальные коэффициенты*

Как уже отмечалось, все параметры отталкивательной части уравнения состояния (18) могут быть выражены через безразмерные второй и третий вириальные коэффициенты для системы твердых шаров. Используя соотношения (13), (17), (19) и определение величины  $\beta$  в (18), имеем

$$k = 2b_2[2(1 - 3b_3/4b_2^2)^{1/2} - 1], \quad (31)$$

$$\beta = 2b_2[1 - (1 - 3b_3/4b_2^2)^{1/2}]. \quad (32)$$

Выражения (19) и (28) дают способ вычисления безразмерного второго вириального коэффициента смеси твердых шаров:

$$b_2 = \sum_{i,k} x_i x_k (v_{i0}^{1/3} + v_{k0}^{1/3})^3 / 2 \sum_i x_i v_{i0}. \quad (33)$$

Заметим, что тот же результат мы могли бы получить, исходя из известного правила аддитивности для обычного второго вириального коэффициента

$$B_2 = \sum_{i,k} B_{ik} x_i x_k. \quad (34)$$

Аналогичная формула для третьего вириального коэффициента имеет вид

$$B_3 = \sum_{i,j,k} B_{ijk} x_i x_j x_k, \quad (35)$$

причем для твердых шаров парциальные третьи вириальные коэффициенты  $B_{ijk}$  даются выражением (см., например, [3])

$$B_{ijk} = \frac{\pi^2}{54} \{ r_{ij}^6 + r_{kj}^6 + r_{ki}^6 + 18r_{ij}^2 r_{jk}^2 r_{ki}^2 + 16(r_{ij}^3 r_{jk}^3 + r_{ki}^3 r_{ij}^3 + r_{jk}^3 r_{ki}^3) - 9[r_{ij}^4 (r_{jk}^2 + r_{ki}^2) + r_{jk}^4 (r_{ki}^2 + r_{ij}^2) + r_{ki}^4 (r_{ij}^2 + r_{jk}^2)] \}, \quad (36)$$

где  $r_{ij} \equiv r_i + r_j$  – сумма радиусов шаров  $i$ -того и  $j$ -того сортов. Переходя от (34) к безразмерному третьему вириальному коэффициенту, получаем

$$b_2 = \frac{4x^2 + (1 + \lambda)^3 x(1 - x) + 4\lambda^3 (1 - x)^2}{x + \lambda^3 (1 - x)}, \quad (38)$$

$$b_3 = \frac{10x^3 + [2 + 8(1 + \lambda)^3 - 9(1 + \lambda)^2]x^2(1 - x) + \lambda^3 [2\lambda^3 + 8(1 + \lambda)^3 - 9(1 + \lambda)^2]x(1 - x)^2 + 10\lambda^6 (1 - x)^3}{[x + \lambda^3 (1 - x)]^2}. \quad (39)$$

Рис. 4 показывает, как меняется отношение вириальных коэффициентов  $b_3/b_2$  с составом смеси при  $\lambda = 1/2$  ( $y = 1/8$ ). Кривая имеет минимум, и минимальное значение  $b_3/b_2$  составляет 2.33 против значения 2.5 для чистых компонентов. Это значит, что максимальная погрешность приближения  $b_3 = 2.5b_2$ , лежащего в основе формул (20)–(22), составляет в данном случае 6.8%. Отношение  $3b_3/4b_2^2$ , фигурирующее в (31) и (32), меняется с максимальным отклонением около 10%, но наличие квадратного корня уменьшает погрешность для параметров  $k$  и  $\beta$  почти вдвое. Для примера на рис. 5 приведен результат прямого расчета параметра  $\beta$  по формулам (32), (38) и (39) при  $\lambda = 1/2$ . Кривая имеет минимум на уровне 2.063 при значении  $\beta = 2.169$  для чистых компонентов, и, таким образом, отклонение составляет всего 4.9%.

Таким образом, можно заключить, что теория, развитая в [1] на основе значений  $f_0^{\text{ex}} = 8$ ,  $b_2 = 4$  и  $b_3 = 10$ , оказывается работоспособной для смесей при двукратном превышении размеров одних частиц над другими. Вместе с тем приведенные выше формулы дают возможность проведения точных расчетов при любом сочетании размеров частиц смеси.

#### *Альтернативная запись фактора исключения и безразмерного уравнения состояния*

Величина объемной доли  $\phi = v_0/v$  и фактора исключения (2) зависит от того, что понимается под собственным объемом частицы. Для сферических частиц мы понимали под  $v_0$  объем шара (т.е. объем, заполняемый частицей без пустот),

$$b_3 = \sum_{i,j,k} B_{ijk} x_i x_j x_k / \left( \sum_i x_i v_{i0} \right)^2. \quad (37)$$

Формулы (33), (36) и (37) полностью обеспечивают расчет параметров (31) и (32) для многокомпонентной смеси.

Для иллюстративных целей снова воспользуемся примером бинарной смеси шаров ( $x_1 \equiv x$ ,  $x_2 \equiv 1 - x$ ). Соотношение размеров шаров разных сортов удобнее теперь характеризовать отношением радиусов  $\lambda \equiv r_2/r_1$  ( $y = \lambda^3$ ). Выражения (33) и (37) тогда принимают вид

но под собственным объемом можно понимать и минимальный объем  $v$ , приходящийся на частицу в самом плотном состоянии. Последний, очевидно, зависит от типа упаковки, и в настоящее время в качестве безразмеривающего объема принято брать куб диаметра частицы  $\sigma^3$ , что отвечает кубической упаковке. Вводится приведенная плотность

$$\phi \equiv \sigma^3/v = (6/\pi)\phi, \quad (40)$$

которая почти в два раза выше, чем объемная доля. Соответственно меняются и многие оценки. Предельному значению  $\phi = 1$  отвечает объемная доля  $\pi/6 \approx 0.52$ . Если область применимости уравнения состояния (23) простирается лишь до  $\phi = 0.461$ , то в терминах  $\phi$  она выглядит “более солидно”, как  $0 < \phi < 0.881$ .

Если частица сферическая, то создаваемый ею в неассоциированном газе исключенный объем равен восьмикратному объему шара

$$v_0^{\text{ex}} = (4\pi/3)\sigma^3 \quad (41)$$

и, в соответствии с (2), предельное значение фактора исключения составляло  $f_0^{\text{ex}} = 8$ . Если мы теперь переопределим фактор исключения как

$$f^{\text{ex}} \equiv v^{\text{ex}}/\sigma^3, \quad (42)$$

то с учетом (41) придем к предельному значению

$$f_0^{\text{ex}} = v_0^{\text{ex}}/\sigma^3 = 4\pi/3 \approx 4.189. \quad (43)$$

Изменение фактора исключения с плотностью может быть выявлено путем рассмотрения кластеризации вещества. В [1] мы вывели формулу ( $n$  – число частиц в кластере)

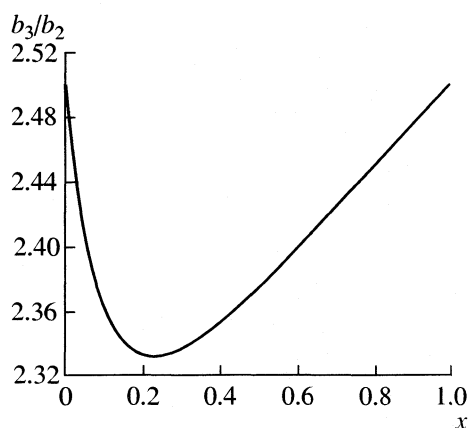


Рис. 4. Зависимость отношения третьего и второго вириальных коэффициентов от состава бинарной смеси твердых шаров с соотношением радиусов 0.5.

$$f^{\text{ex}} = 1 + 3n^{-1/3} + 3n^{-2/3} + n^{-1}, \quad (44)$$

согласно которой фактор исключения меняется в интервале от восьми до единицы. При этом объем частицы считался независимым от величины кластера и равным объему сферической мономерной частицы. Иными словами, мы рассматривали “мягкие” шары, которые способны деформироваться и заполнять пространство без пустот при высокой плотности вещества. Жесткие шары не способны заполнить пространство без пустот. Шары равного размера могут заполнить пространство лишь до  $\phi = 0.74$  при гексагональной упаковке или даже до  $\phi = 0.52$  при кубической упаковке. Поэтому для жестких шаров фактор исключения, определяемый по (2), изменяясь от значения 8, не может достигать единицы даже для самого плотного состояния вещества. При определении (43), наоборот, фактор исключения достоверно достигает единичного значения для максимально плотного состояния, но зато имеет меньшее предельное значение  $4\pi/3$  для разреженного состояния. Таким образом, при определении фактора исключения в системе одинаковых жестких шаров по (43) он лежит в интервале

$$4\pi/3 \geq f^{\text{ex}} \geq 1 \quad (45)$$

Результат легко обобщить на многокомпонентные системы. Проведем сначала рассуждения для “мягких” шаров. При введении в систему многокомпонентного кластера с общим числом частиц разного сорта  $n$  и объемом  $V_0 = nv_0$  ( $v_0$  понимается в согласии с (4) как средняя величина) создается исключенный объем по отношению к  $k$ -тому компоненту (ср. (24))

$$V_k^{\text{ex}} = [(nv_0)^{1/3} + v_{k0}^{1/3}]^3. \quad (46)$$

Средний исключенный объем будет

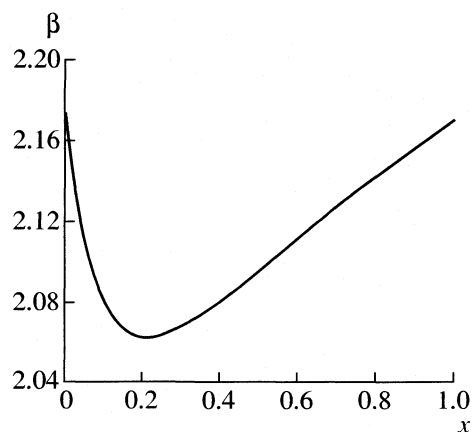


Рис. 5. Зависимость параметра уравнения состояния  $\beta$  от состава бинарной смеси твердых шаров с соотношением радиусов 0.5.

$$V^{\text{ex}} = \sum_k x_k [(nv_0)^{1/3} + v_{k0}^{1/3}]^3, \quad (47)$$

а в расчете на одну частицу –

$$v^{\text{ex}} = V^{\text{ex}}/n = \sum_k x_k [v_0^{1/3} + (v_{k0}/n)^{1/3}]^3. \quad (48)$$

Соответственно фактор исключения определяется как

$$f^{\text{ex}} = v^{\text{ex}}/v_0 = \sum_k x_k [1 + (v_{k0}/nv_0)^{1/3}]^3, \quad (49)$$

откуда сразу видно, что  $f^{\text{ex}} \rightarrow 1$  при  $n \rightarrow \infty$ . Заметим, что при  $n = 1$  (49) не переходит в (28), так как под  $v_0$  понимается усредненный объем, тогда как при переходе к одной частице в многокомпонентной системе нужно выбирать сорт частиц. Противоречие снимается, если частицы всех сортов имеют одинаковый объем. В случае “мягких” шаров можно положить  $v_{k0} = v_0$  и тогда оба выражения (28) и (49) дают  $f^{\text{ex}} = 8$ .

Применяя приведенный вывод к смеси жестких шаров разного размера, нужно указать, во-первых, что по логике рассуждений  $v_0$  представляет собой не средний объем шара, а средний объем, приходящийся внутри кластера на один шар, тогда как  $v_{k0}$  – действительно объем шара  $k$ -того сорта. Во-вторых, стремление фактора исключения к единице при  $n \rightarrow \infty$  достигается делением выражения (48) именно на средний объем, приходящийся на один шар в кластере (это как раз  $\sigma^3$ , если речь идет о кубической упаковке в однокомпонентном кластере). Переход к противоположному пределу  $n = 1$  затруднителен, так как средний объем, приходящийся на один шар в кластере, можно считать постоянным лишь в пренебрежении поверхностными эффектами, т.е. для достаточно большого кластера. В таком переходе

де, однако, и нет необходимости, поскольку предельное значение  $f_0^{\text{ex}}$  для чистых компонентов смеси находится прямым вычислением по формуле (43), а значения  $f_0^{\text{ex}}$  для смеси – по формуле (28).

Замена  $v_0$  на  $\sigma^3$ , естественно, меняет значения вириальных коэффициентов. Для второго и третьего безразмерных вириальных коэффициентов однокомпонентной системы вместо 4 и 10 теперь будем иметь

$$b_2 = f_0^{\text{ex}}/2 = 2\pi/3, \quad b_3 = 5\pi^2/18. \quad (50)$$

Соответственно параметры  $k$  и  $\beta$  уравнения состояния приобретают в согласии с (31) и (32) значения

$$k = \frac{4\pi}{3} \left[ 2 \left( \frac{17}{32} \right)^{1/2} - 1 \right] \approx 1.917, \quad (51)$$

$$\beta = \frac{4\pi}{3} \left[ 1 - \left( \frac{17}{32} \right)^{1/2} \right] \approx 1.136. \quad (52)$$

С этими значениями параметров и заменой  $\phi$  на  $\phi$  уравнение состояния (18) приобретает численное выражение

$$\tilde{p} = 2.687 \frac{\phi}{1 - 1.136\phi} + 1.485 \ln(1 - 1.136\phi) + \tilde{p}_{\text{attr}}. \quad (53)$$

Данное преобразование тривиально (связано с использованием постоянных множителей) и не влечет за собой новых физических результатов по сравнению с уравнением (18), подробно проанализированным ранее [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32334).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. // Журн. физ. химии. 2003. В печати.
2. Planck M. // Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. 1908. № 32. P. 633.
3. Barboy B., Gelbart W.M. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 3053.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.67

### ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СЕНСОРЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА В ЖИДКИХ ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

© 2004 г. И. А. Мясников, Л. А. Обвинцева, А. П. Сысоева

*Государственный научный центр Российской Федерации*

*“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва*

Поступила в редакцию 28.05.2002 г.

Показаны некоторые возможности оксидных полупроводниковых сенсоров в изучении поведения свободных алкильных радикалов и молекул кислорода в полярных жидкостях. Выявлены особенности изменения электропроводности полупроводниковых сенсоров в жидкости в присутствии молекул кислорода и свободных радикалов и сформулированы представления о возможных механизмах формирования отклика сенсора. Намечены пути исследований, связанные с использованием жидкокапельных систем.

Первые работы по применению полупроводниковых химических сенсоров для определения содержания растворенных газов и свободных радикалов в жидкостях, появившиеся в начале 80-х годов [1–3], показали возможность и перспективность таких разработок. Несмотря на свою актуальность, это направление не получило должного развития (впоследствии опубликовано еще несколько работ [4–10]), тогда как в газовом анализе полупроводниковые сенсоры широко применяются во всем мире [4, 11]. По-видимому, причиной такого положения дел являются, с одной стороны, особенности работы с полупроводниковыми сенсорами в жидкости, менее отработанные, чем методики газофазных измерений, а с другой, множество реакций растворенных газов и радикалов с растворителем и с поверхностью сенсора, что затрудняет интерпретацию результатов измерений. Для анализа состава жидких сред используют химические сенсоры других типов, преимущественно электрохимические [11–13].

Цель работы – описать состояние дел в проблеме применения полупроводниковых сенсоров в жидких средах на примере изучения поведения метильных радикалов и молекул кислорода в полярных жидкостях и обозначить очередные задачи.

#### *Особенности методики исследований в жидких средах*

Требования к образцам, используемым в качестве чувствительных элементов сенсоров для работы в жидкости, более специфичны, чем для работы в газовой фазе. Образцы должны обладать повышенными устойчивыми термодинамическими, химическими и электрофизическими характеристиками, и что особенно важно быть механически прочными, нерастворимыми в воде и других ис-

пользуемых жидкостях. Таким требованиям удовлетворяют чувствительные слои, изготовленные в виде пленок полупроводниковых оксидов металлов ZnO, TiO<sub>2</sub>, CdO и др. по методике [4]. В экспериментах использовали полярные жидкости: воду, спирты, кетоны и др., нейтральные электролиты (0.01–1 М растворы KCl и NaCl) и неполярные жидкости (эфир, углеводороды) [1–10].

К методике измерения электропроводности образцов в жидкости предъявляются более жесткие требования, чем к измерениям в газовой фазе. В первую очередь, это – малые измерительные токи, не больше 1 мА. В противном случае имеет место нарушение количественных зависимостей между измеряемыми параметрами сенсора и процессами их обуславливающими, а также влияние побочных процессов, таких как нагревание жидкости вблизи сенсора, разложение электролита и т.п. Для учета возможного шунтирования сенсора в жидкости большое значение имеет конструкция сенсора и его расположение в ячейке. Используемая в [8] методика измерений позволила избежать заметного шунтирования полупроводниковой пленки даже в одномолярных растворах солей KCl, NaCl [8]. Разработаны методики измерения электропроводности при непосредственном погружении полупроводниковых образцов в жидкость и работы в насыщенных парах [1–10].

Очевидны экспериментальные трудности проведения измерений при нагревании жидкости, в первую очередь, это – необходимость исследования процессов в узком диапазоне температур при умеренно средних и низких температурах. Такого рода ограничения в экспериментах связаны с температурными изменениями вязкости растворителя, скоростей диффузии реагирующих частиц и диэлектрической проницаемости. Для учета возможных искажений в измерениях концентрации

растворенного кислорода предварительно было изучено влияние перечисленных выше факторов и выбраны условия, когда они пренебрежимо малы [6]. Температуру термостата с рабочей ячейкой варьировали в случае спиртов от  $-60$  до  $+40^\circ\text{C}$ , а для воды от  $+1$  до  $+50^\circ\text{C}$ , скорость перемешивания растворителя составляла 600 об/мин – этого достаточно, чтобы устранить диффузионные помехи [1–8].

Эксперименты проводили в герметичных ячейках, частично заполненных жидкостью, которую барботировали азотом или водородом до установления стационарного значения электропроводности сенсора. Методика напуска и дозировки кислорода в реакционную ячейку описана в [1, 5]. Равновесную концентрацию кислорода, растворенного в жидкости, рассчитывали в соответствии с законом Рауля, задавая количество кислорода в газовом объеме реакционной ячейки. Диапазон концентраций растворенного кислорода составлял в условиях опытов  $10^{-5}$ – $10^{-2}$  об. % [1, 5, 8]. Точность определения содержания кислорода в жидкой фазе при таком способе задания концентрации довольно высокая, так как используются известные табличные данные и хорошо отработанная методика дозировки, чего нельзя сказать об определении концентрации радикалов.

Простейшие метильные радикалы получали фотолизом ацетона. Можно сделать оценки концентрации получаемых в эксперименте радикалов, исходя из фотометрических измерений при фотолизе ацетона и геометрии реакционной ячейки, описанной в [7]. Ячейка для работы с радикалами состоит из двух камер: фотолитической, облучаемой УФ-светом, и затемненной сенсорной камеры, разделенных трехслойным дырчатым платиновым фильтром. В обеих камерах находится ацетон. Согласно расчету [7], выполненному с учетом “эффекта клетки”, концентрация метильных радикалов в фотолитической камере составляла в зависимости от интенсивности УФ-облучения ацетона, величину от  $10^{11}$  до  $10^{12}$  см $^{-3}$ . Возникающие в фотолитической камере радикалы диффундировали через фильтр в сенсорную камеру, образуя в области фильтра буферный слой с промежуточной концентрацией радикалов, обусловленной их гетерогенной гибелью на поверхности фильтра. Гибель радикалов в буферном слое примем на уровне одного – двух порядков величины. Следовательно, концентрация радикалов на входе в сенсорную камеру составляла от  $10^9$  до  $10^{11}$  см $^{-3}$ . Конструкция ячейки предусматривала возможность перемещения сенсора относительно фильтра. При удалении сенсора на 1 см от фильтра концентрация радикалов уменьшает-

ся еще на один порядок величины [7]. Таким образом, концентрация радикалов на разных уровнях сенсорной камеры и переменной интенсивности УФ-облучения могла составлять в условиях экспериментов от  $10^8$  до  $10^{10}$  см $^{-3}$ . Несмотря на приближенную оценку, ясно, что эта величина мала, ниже пределов измерений другими методами (ЭПР).

*Особенности изменения электропроводности полупроводниковых сенсоров в присутствии радикалов и молекул кислорода в жидких полярных средах*

Результаты [1–8] позволили выявить особенности изменения электропроводности полупроводниковых сенсоров в жидкости в присутствии молекул кислорода и свободных радикалов и сформулировать представления о возможных механизмах формирования отклика сенсора.

В отличие от газовой фазы, когда достижение быстродействия и обратимости сенсоров требует их подогрева до температур  $200$ – $400^\circ\text{C}$ , в жидких полярных средах обратимость и малая инерционность сигналов электропроводности оксидных полупроводниковых сенсоров, вызванных адсорбцией на них химически активных частиц наблюдается при комнатной и более низких температурах [1–8]. Такая особенность обусловлена, в основном, практически безактивационной адсорбцией свободных радикалов и молекул кислорода на поверхности многих оксидов металлов, таких как ZnO, CdO, TiO $_2$ , SnO $_2$ , In $_2$ O $_3$  и т.п. в жидких полярных средах. Значения энергии активации процессов адсорбции и десорбции молекул кислорода и алкильных радикалов на поверхности ZnO в различных средах приведены в таблице. В полярных жидкостях энергия активации их адсорбции практически равна нулю, а десорбции всего 4–5 ккал/моль, в то время как для газовой фазы указанные величины составляют 2–4 и 23–30 ккал/моль соответственно. Данные таблицы свидетельствуют также о низких теплотах адсорбции молекул кислорода и алкильных радикалов в присутствии полярной жидкости, почти на уровне физической адсорбции.

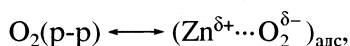
Безактивационная адсорбция молекул кислорода, радикалов и других частиц в полярном растворителе на полупроводниковых оксидах металлов связана вероятнее всего с поверхностным динамическим эффектом, проявляющимся в системе сольватированных заряженных частиц в полярной среде вследствие ее неравновесной реорганизации, вызванной тепловой флуктуацией поляризации этой среды [6, 10, 14]. Электронные процессы в такой системе описываются моделью флуктуирующих энергетических уровней, расчет по которой показал, что скорость электронных переходов при наличии жидкой полярной среды

Значения энергии активации (ккал/моль) процессов адсорбции ( $E_{\text{акт.а}}$ ) и десорбции ( $E_{\text{акт.д}}$ ) молекул кислорода и алкильных радикалов на поверхности ZnO в различных средах

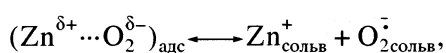
Частица	Среда	$\Delta t$ , °C	$E_{\text{акт.а}}$	$E_{\text{акт.д}}$	Ссылка
O <sub>2</sub>	вода	1–50	0	4	[6]
O <sub>2</sub>	этиловый спирт	0–50	0	5	[6]
		–60–0	0.7	5	
O <sub>2</sub>	вакуум	>150	4	23	[4]
O-атом	вакуум	>150	2	30	[4]
CH <sub>3</sub>	вакуум	>150	2	25	[4]
CH <sub>3</sub>	ацетон	–50–25	0	<5	[7]

на 4–5 порядков выше, чем при переносе электрона через границу раздела полупроводник – газ [14]. Это положение было сформулировано как принцип, лежащий в основе метода жидкофазного определения [10].

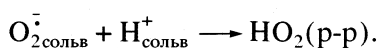
Заметим, что реакции физически адсорбированных частиц с поверхностью оксида в начальный момент в сущности и составляют прямой процесс их взаимодействия с чувствительным слоем сенсора, погруженного в полярную жидкость. Его можно представить, например, схемой



где Zn – нестехиометрические атомы цинка в оксиде цинка. На поверхности оксидной пленки образуются сольватированные поверхностные комплексы



активно взаимодействующие также с малой энергией активации с молекулами полярного растворителя и приводящие к десорбции кислорода [4–6]



Индексы “адс” и “сольв” относятся к адсорбированному и сольватированному состояниям,  $\text{O}_2^{\delta-}$  – анион-радикал.

Перечисленные процессы лежат в основе предложенного в [2, 4–6] механизма взаимодействия растворенного кислорода с поверхностью полупроводниковых оксидов металлов, в рамках которого выведены функциональные зависимости, связывающие концентрацию молекул кислорода с электропроводностью сенсора в полярном растворителе для прямого и обратного процессов взаимодействия растворенных частиц с поверхно-

стью сенсора и в стационарном состоянии. Указанные зависимости имеют вид

$$\text{для стационарного состояния: } (\sigma_0/\sigma)^2 - 1 = K[\text{O}_2], \quad (1)$$

$$\text{для прямого процесса: } d\sigma/dt = (1/2)k_1[\text{O}_2]\sigma_0, \quad (2)$$

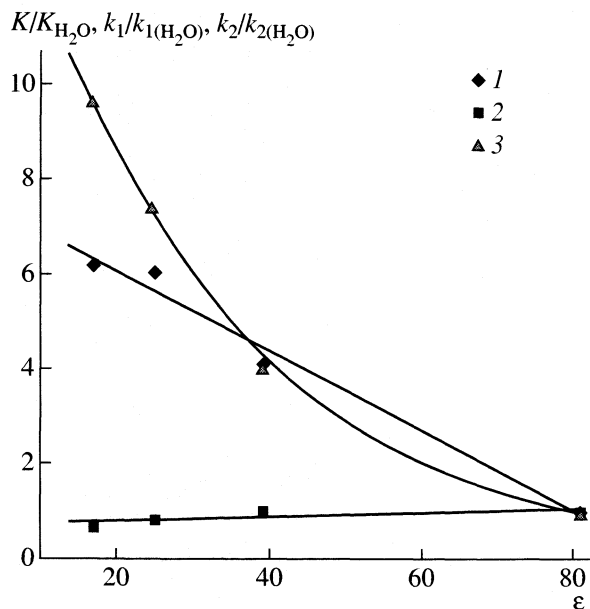
$$\text{для обратного процесса: } \sigma/dt = (1/2)k_2\Delta\sigma_{\text{max}}, \quad (3)$$

где  $\sigma$  и  $\sigma_0$  – стационарные и начальные значения электропроводности,  $K$  – постоянная равновесия,  $k_1$  и  $k_2$  – кинетические постоянные прямого и обратного процессов,  $\Delta\sigma_{\text{max}}$  – максимальное изменение электропроводности.

Уравнение (1) экспериментально проверено при изучении взаимодействия кислорода с ZnO в различных растворителях: воде, спиртах, электролитах [2–6, 8]. Показано постоянство величины  $K$  в диапазоне концентраций кислорода от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  об. %, что позволяет с достаточной степенью точности судить об изменении концентрации активных частиц в полярном растворителе за счет того или иного процесса, изменяющего ее величину.

Экспериментальные результаты [5] позволили определить значения кинетических постоянных  $k_1$  и  $k_2$  для воды,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . Относительные изменения  $k_1$ ,  $k_2$  и постоянной равновесия  $K$  (1)–(3) в зависимости от диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  указанных растворителей приведены на рис. 1. За исходное состояние принята вода. Величины  $k_1$  с уменьшением  $\epsilon$  значительно возрастают, в то время как значения  $k_2$  незначительно уменьшаются, что приводит к значительному росту величины  $K$  по мере уменьшения  $\epsilon$  растворителя, т.е. к увеличению адсорбции кислорода. В предельном случае, в неполярном растворителе адсорбция кислорода становится практически необратимой.

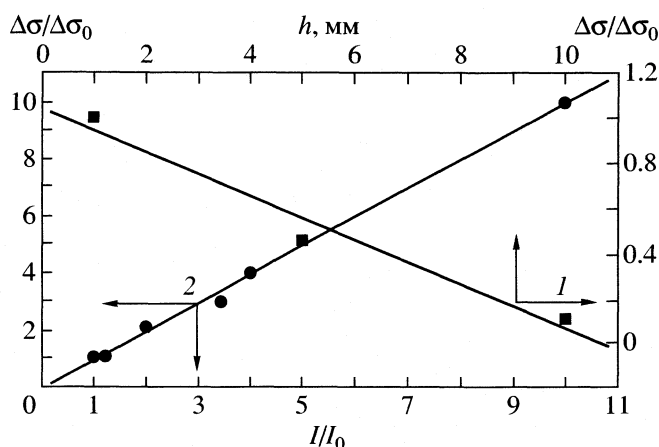
Результаты рис. 1 согласуются с представлениями о наличии в исследуемых системах и условиях экспериментов конкуренции на поверхности ок-



**Рис. 1.** Относительное изменение кинетических постоянных 1 – прямого ( $k_1$ ), 2 – обратного ( $k_2$ ) процессов и 3 – постоянной ( $K$ ) равновесия. (1)–(3) от диэлектрической проницаемости среды. За исходное состояние принята вода. Значения  $\epsilon$  соответствуют: 81 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 39 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 25 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 17 ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ).

сидного полупроводника двух определяющих скорость отклика сенсора процессов: а) адсорбции кислорода в заряженной форме с последующим образованием адсорбированных на оксиде сольватированных пероксидных радикалов кислорода и б) десорбции указанных активных частиц, вступающих во взаимодействие с молекулами растворителя. Увеличение полярности среды усиливает образование сольватированных комплексов на поверхности полупроводника и в объеме растворителя, что ускоряет десорбцию анион-радикала, и осложняет адсорбцию кислорода. Последнее соответствует представлениям об уменьшении скорости реакции при сольватации реагирующих веществ [15]. Электронные процессы не лимитируют протекание указанных химических процессов на поверхности оксида, но при этом отслеживают, как видно из приведенного материала, достаточно строго концентрацию акцепторных частиц на поверхности сенсора. Сделанный вывод справедлив только для малого покрытия поверхности сенсора адсорбированными частицами (область Генри).

Основные особенности жидкофазных измерений (низкая температура детектирования и полная обратимость сигнала сенсора) сохраняются при переходе от кислорода к радикалам и к другим частицам [1, 7, 9, 10]. В то же время, с помощью полупроводниковых сенсоров оказалось возможным увидеть проявление свойств, характерных именно радикальным системам: зарегистрировать появление радикалов, проследить их



**Рис. 2.** Относительное изменение электропроводности  $\text{ZnO}$ , в зависимости от: 1 – расстояния  $\text{ZnO}$  от дна сенсорной камеры при постоянной интенсивности УФ-облучения ацетона, 2 – интенсивности УФ-облучения ацетона при неизменном положении сенсора;  $I_0$  – минимальная интенсивность УФ-облучения,  $\Delta\sigma_0$  – изменение электропроводности при интенсивности  $I_0$  (2) или на минимальном (1 мм) расстоянии от дна сенсорной камеры (1).

миграцию и гибель [1, 7]. Времена жизни радикалов в таких системах в условиях экспериментов [1, 7] были достаточно большие, поскольку сенсор находился в сенсорной камере и регистрировал появление в ней радикалов, а также рост и спад их концентрации. Удалось экспериментально проследить динамику прохождения в окрестности сенсора радикалов, образованных в фотолитической камере вспышкой света 0.5 с. Максимум интенсивности сигнала наблюдали через 2.5 с после появления сигнала, длительность наблюдения составляла 5 с [7].

При изменении интенсивности УФ-облучения ацетона отклик сенсора изменялся (рис. 2). Указанная зависимость между интенсивностью УФ-света, а значит концентрацией радикалов в зоне их рождения, и величиной сигнала сенсора (рис. 2) носит линейный характер, что указывает на пропорциональность сигнала сенсора концентрации радикалов в окружающем его пространстве, а также на первый порядок гибели радикалов. В жидкости первый порядок гибели радикалов может быть связан с их взаимодействием с молекулами растворителя, поскольку другие механизмы гибели радикалов – на стенке сосуда и объемной рекомбинации становятся маловероятными при низких концентрациях. Уменьшение сигнала сенсора при увеличении его расстояния от фильтра (рис. 2) также свидетельствует о пропорциональности отклика сенсора концентрации окружающих его радикалов и позволяет оценить концентрацию

радикалов на различных расстояниях от источника и времена их появления.

Большой интерес представляет вопрос о механизме миграции радикалов в полярной жидкости. На основании экспериментальных данных [1, 7] проанализированы альтернативные механизмы миграции радикалов – диффузия и эстафетная передача и показано, что при диффузионном механизме время задержки отклика сенсора после импульсного фотолитиза ацетона должно составлять несколько минут, в то время как в эксперименте это время составляло от 1 до нескольких секунд на различных уровнях сенсорной камеры, что свидетельствует в пользу эстафетного механизма. Возможность применения полупроводниковых сенсоров для изучения свойств и поведения радикалов в жидкости связана с высокой чувствительностью метода, позволяющей регистрировать их низкие концентрации, при которых времена жизни радикалов возрастают до измеримых величин.

*Перспективы применения полупроводниковых сенсоров для определения содержания кислорода и свободных радикалов в жидкостях*

На основании полученных данных можно сделать вывод о возможности и целесообразности разработки низкотемпературных сенсоров активных частиц и использования их в полярных жидких средах. Такие сенсоры могут найти широкое применение в анализе экологически загрязненных водных бассейнов, где можно применять только низкотемпературные варианты сенсоров, подобные нами предложенным. С помощью этих сенсоров может быть решена, например, такая экологически важная задача как осуществление непрерывного контроля содержания кислорода в реках и озерах на различных глубинах и в застойных местах, особенно в зимнее время подо льдом, что жизненно необходимо для успешного развития рыбного хозяйства, а также, для контроля окружающей среды с целью достижения нормального подводного и надводного обитания животного мира.

Полученные в наших работах результаты показывают перспективность применения полупроводниковых оксидных сенсоров в целом ряде направлений развития не только физико-химической науки, но и также, а может быть и в большей степени, медицины, некоторых биологических направлений, в особенности, если они связаны с процессами, протекающими при температурах  $\sim 20^\circ\text{C}$  и ниже нуля, т.е. в области наиболее характерной для длительного существования активных частиц (свободных радикалов, активных молекул, ато-

мов, а также возбужденных молекул). Хорошим примером прямого применения полупроводниковых сенсоров в медицине являются результаты, полученные в [9], в которой полупроводниковый сенсор использован для определения концентрации супероксидных радикалов в крови человека.

В связи с перечисленными областями исследований, благоприятными для многих направлений развития науки и техники, естественно встает вопрос о необходимости развития наших сенсорных устройств сегодня и будущих приборов завтра, которые позволят с легкостью различать активные частицы в смеси с другими частицами с достаточной степенью разрешения. В сущности, если вспомнить, о каких величинах идет речь, то это почти значит заглянуть в мир “бесконечно” малых величин не только в отношении их концентраций, но в ряде случаев и в отношении особенностей свойств этих частиц. В самом деле эксперимент показывает, что чувствительность наших сенсоров в жидких средах по отношению к простейшим метильным радикалам, а следовательно и к другим, подобным им частицам, составляет величину не большую, чем  $10^8$ – $10^7$  частиц/мл, а это уже превышает чувствительность нашего метода над другими существующими методами по отношению к тем же частицам (например над методом ЭПР) на величину не менее 5–6 порядков. При этом полупроводниковые сенсоры отслеживают динамику изменения концентрации радикалов в режиме *in situ*, без какого-либо дополнительного накопления и замораживания радикалов.

Для полноты тех возможностей, которые могут возникнуть и могут быть использованы в отношении успешного применения полупроводниковых оксидных сенсоров для анализа активных частиц, хотелось бы рассказать еще о использовании сенсоров в насыщенных парах полярных жидких сред. Что же мы выигрываем от применения насыщенных паров полярной жидкости в полупроводниковом анализе? По-видимому, прежде всего полное отсутствие значимости диффузии в такой системе по сравнению с жидкой средой. Это обстоятельство явилось бы главным в наших рассуждениях, но есть еще более интересный аспект – микрокапельное состояние в насыщенных парах полярной жидкости и на поверхности сенсора, на которой, как и в жидкости, находящейся в капельках, и в исходном объеме раствора протекают те же самые процессы. Схожесть поведения этих двух систем (раствора и микрокапельного состояния этого раствора) в процессах взаимодействия активных частиц с поверхностью сенсора, обуславливающих воспроизводимость его при комнатной и более низких температурах, является подтверждением сделанных выводов [1–5, 10]. Сказанное демонстрирует преимущество приме-

нения оксидных сенсоров в насыщенных парах полярных растворов по сравнению с чисто жидкостным методом в тех же растворах, прежде всего, в скорости проведения анализа и его точности.

Следует также заметить, что микрокапельное состояние раствора обеспечивает большую усредненную длительность жизни свободных радикалов в этом состоянии благодаря двум обстоятельствам: а) гетерогенности системы, в которой протекает физическая адсорбция радикалов на поверхности и внутри капелек, б) их временной изоляции (до коагуляции частиц) в растворе внутри капелек. В связи с этим полагаем, что микрокапельное состояние раствора должно приводить к более длительному существованию радикалов в таком растворе даже после исчезновения источника их образования в этом растворе. Заметим также, что этот эффект должен увеличиваться с ростом степени дисперсности жидко-капельной системы при прочих равных условиях, что может быть связано с ростом степени изолированности в них активных частиц друг от друга, а следовательно, с увеличением их времени жизни в таких системах.

Большой интерес могут представлять также системы, в которых будут сочетаться коллоидные растворы в полярных растворителях ( $H_2O$ , спирты, кетоны, альдегиды и др.) различных твердых веществ (золото, серебро, титан, цинк и возможно другие вещества) со свободными радикалами различного типа, растворенными в этих же растворителях ( $CH_3$ ,  $C_2H_5$  и др.). В этих случаях можно ожидать образование долгоживущих свободно-радикальных систем за счет изоляции физической адсорбцией свободных радикалов на коллоидных частицах указанных адсорбатов, в свою очередь частично защищенных от коагуляции небольшим заряженным состоянием поверхности этих коллоидных частиц с помощью различных добавок. Такие системы с долгоживущими свободными в отношении химической связи радикалами (назовем их “консервированными свободными радикалами”) могут применяться в физической химии в качестве иницирующих средств многих химических и физических процессов, а также возможно во многих биологических системах. Здесь уместно провести аналогию с известным явлением увеличения времени жизни радикалов при эмульсионной полимеризации путем изоляции одного радикала в мицелле.

Заметим, что для твердых составляющих коллоидных систем с увеличением степени их дисперсности эффект увеличения “времени жизни” участвующих в системе свободных радикалов возрастает в связи с увеличением длительности их изолированности друг от друга. Это непосред-

ственно касается общих вопросов стабилизации свободных радикалов в нормальных условиях (температура, давление и т.д.) и выгодно отличается такие системы от низкотемпературных систем, в которых низкая температура парализует химическую активность всех частиц.

Таким образом, путем использования жидкостных или твердотельных коллоидных систем в растворах в качестве носителей свободных радикалов можно создать стабилизированные в обычных термодинамических условиях свободно-радикальные системы, в которых могут находиться достаточно длительное время физически адсорбированные свободные радикалы различного типа на микроповерхностях коллоидных частиц. Такие системы могут найти применение в самых различных аспектах: в качестве иницирующей добавки в различных трудноидущих процессах химического и физического типов и многих других, например в медицине, в биологии.

Заметим, что близкие радикалсодержащие системы, о которых речь шла выше, могут иметь место в верхних слоях атмосферы, в которых активные частицы возникают под влиянием электрических разрядов в атмосфере и в результате фотохимических реакций, в том числе на поверхности аэрозольных частиц [16–18]. Важное значение имеет выяснение влияния на скорость этих процессов присутствующей на частицах аэрозоля воды. От выяснения роли воды в немалой степени зависит возможность оценки стока различных соединений из атмосферы в результате гетерогенных фотостимулированных реакций. Наибольшую трудность при таких оценках представляет определение вероятности протекания реакции ( $\gamma$ ). Можно встретить лишь приблизительные оценки этих параметров, причем, сильно различающиеся по данным различных авторов. Отметим, что предлагаемые в данной работе микрокапельные системы с полупроводниковыми сенсорами могут служить прямыми модельными системами для изучения происходящих в атмосфере фотолитических реакций, приводящих к образованию радикалов, в том числе определения их количественных характеристик.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясников И.А., Сысоева А.П. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1283.
2. Мясников И.А., Сысоева А.П. // Там же. 1981. Т. 55. № 8. С. 2053.
3. Мясников И.А., Сысоева А.П. // Там же. 1981. Т. 55. № 8. С. 2059.
4. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
5. Мясников И.А., Сысоева А.П. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1517.

6. Мясников И.А., Сысоева А.П. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1523.
7. Мясников И.А., Сысоева А.П. // Там же. 1998. Т. 72. № 6. С. 1116.
8. Мясников И.А., Сысоева А.П. // Там же. 1998. Т. 72. С. 2046.
9. Завьялов С.А., Завьялова Л.М., Буянов В.М. и др. Способ диагностики патологии организма: А.с. № 97112515/14(013056) от 21.07.97.
10. Завьялов С.А., Сухарев В.Я. и др. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. С. 1338.
11. Каттрал Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 144 с.
12. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. // Петербургский журн. электроники. 2000. № 3–4. С. 70.
13. Будников Г.К. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. С. 1132.
14. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.
15. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995.
16. Гершензон Ю.М., Ермаков А.Н., Пурмаль А.П. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 3. С. 3.
17. Тимашев С.Ф., Перов С.П., Гутман Э.Е. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1360.
18. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. С.-Пб.: Химиздат, 2001.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ПРИРОДА ОКИСЛЯЮЩИХ ЧАСТИЦ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ  
РАЗЛОЖЕНИИ  $\text{H}_2\text{O}_2$  СОЛЯМИ  $\text{Fe(III)}$  В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2004 г. Ю. Н. Козлов, Г. В. Низова, Г. Б. Шульпин

*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*

Поступила в редакцию 10.06.2003 г.

Показано, что при разложении пероксида водорода в ацетонитриле, катализируемом солями  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  и  $\text{FeCl}_3$ , возникают различные окисляющие частицы – радикал  $\text{HO}^\bullet$  и, по-видимому, феррил-ион  $(\text{Fe}^{\text{IV}} = \text{O})^{2+}$  соответственно. Это различие установлено на примерах окисления алканов и олефинов: обнаружены четкие различия в кинетическом поведении двух каталитических систем и селективностях окисления.

Соединения железа играют исключительно важную роль в различных окислительных каталитических процессах, включая реакции, протекающие в клетках живых организмов (см. обзоры [1–10] и избранные оригинальные статьи, опубликованные в последние годы [11–26]). В [1–26] обсуждаются два альтернативных механизма окисления молекулярным кислородом, пероксидом водорода и другими реагентами с участием ионов железа: с промежуточным образованием гидроксильных радикалов и/или с вовлечением в процесс высоковалентных соединений железа, таких как  $(\text{Fe}^{\text{IV}} = \text{O})^{2+}$ . Необходимо подчеркнуть, что доказательство образования промежуточных окисляющих ионов железа в высокой степени окисления и их прямое обнаружение – весьма непростая экспериментальная задача.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

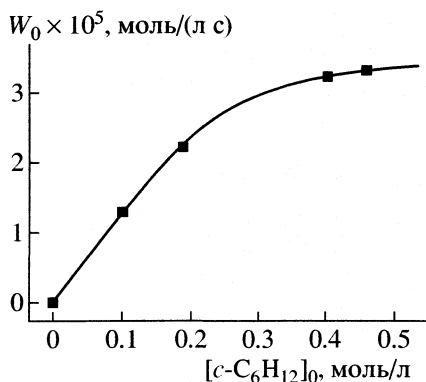
Все эксперименты проводили при  $25^\circ\text{C}$  в стеклянном цилиндрическом сосуде, объем реакционного раствора 5 мл. Через определенные промежутки времени отбирали образцы реакционного раствора (0.2 мл), которые после обработки (в течение 10 мин) избытком твердого трифенилфосфина подвергали анализу методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). При восстановлении раствора трифенилфосфином алкилгидропероксид количественно превращается в соответствующий ему спирт (подробнее об этом ранее разработанным нами методе, позволяющем на основе данных ГЖХ-анализа оценивать реальное содержание всех продуктов окисления алкана, см. [27–34]). Использовали  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka),  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Fluka) и ацетонитрил (Криохром) без дополнительной очистки. Пероксид водорода вводили в реакцию в виде 30%-ного раствора в воде. В работе использовали хроматограф ЛХМ-80-6 (с колонками длиной 2 м, содержащими 5% Carbowax

1500 на 0.25–0.315 мм Inerton AW-HMDS; газ-носитель – аргон). Калибровку хроматограмм проводили с использованием образцов соединений, являющихся продуктами окисления циклогексана.

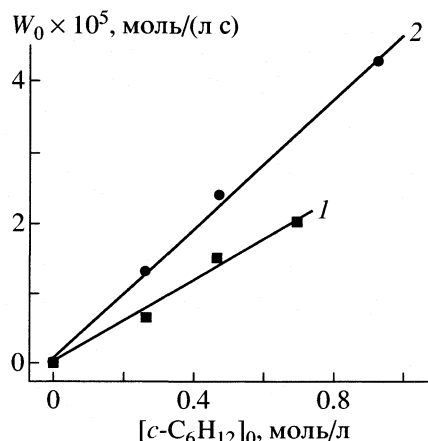
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы нашли, что перхлоратные и хлоридные соли трехвалентного железа катализируют разложение пероксида водорода в ацетонитриле. В присутствии алкана (RH) наряду с разложением пероксида водорода наблюдается и окисление RH с образованием алкилгидропероксида (ROOH), разлагающегося в ходе процесса с образованием соответствующих карбонильного соединения (кетона или альдегида) и спирта. По-видимому, производные железа могут катализировать разложение алкилгидропероксида [35]. Количество образовавшегося алкилгидропероксида и продуктов его разложения мы оценивали сравнением хроматограмм реакционных образцов до и после их восстановления избытком твердого трифенилфосфина. В кинетических измерениях мы определяли концентрации кетона и спирта, образующихся при восстановлении реакционного раствора трифенилфосфином. На начальной стадии процесса основным продуктом окисления RH является ROOH.

Ни соли железа, ни пероксид водорода в отдельности не индуцируют окисление алканов в сравнительно мягких условиях. Насыщенные углеводороды не склонны к образованию комплексов с ионами железа. Поэтому наблюдаемое окисление алканов, индуцированное реакцией разложения пероксида водорода солями железа, связано с окислительным действием промежуточной частицы, возникающей в процессе разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Согласно современным представлениям о механизме каталитического разложения пероксида водорода ионами железа, наиболее вероятной окис-

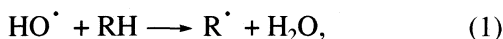


**Рис. 1.** Зависимость начальной скорости окисления циклогексана от его начальной концентрации при  $[H_2O_2]_0 = 0.25$  моль/л;  $[Fe(ClO_4)_3]_0 = 5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $25^\circ C$ .



**Рис. 2.** Зависимости начальной скорости окисления циклогексана от его начальной концентрации при  $[H_2O_2]_0 = 0.02$  (1) и  $0.05$  моль/л (2);  $[FeCl_3]_0 = 5 \times 10^{-4}$  моль/л;  $25^\circ C$ .

ляющей частицей является гидроксильный радикал  $HO^\cdot$ , возникающий при окислении  $Fe^{2+}$  пероксидом водорода. Рассмотрим случай окисления циклогексана (RH). Поскольку радикал  $HO^\cdot$  взаимодействует как с циклогексаном, так и с растворителем  $CH_3CN$  по схеме [36, 37]



то наблюдаемая начальная скорость окисления RH должна следующим образом зависеть от его концентрации:

$$-\frac{d[RH]}{dt} = \frac{d[ROOH]}{dt} = W_i \left( 1 + \frac{k_2[CH_3CN]}{k_1[RH]} \right), \quad (3)$$

где  $W_i$  – скорость образования  $HO^\cdot$  в исследуемой системе. Скорость окисления циклогексана стремится к  $W_i$  с ростом  $[RH]_0$ . Из выражения (3) следует, что уменьшение скорости окисления в 2 раза по сравнению с максимальной скоростью происходит при концентрации циклогексана, определяемой из условия

$$k_2[CH_3CN]/k_1[RH] = 1,$$

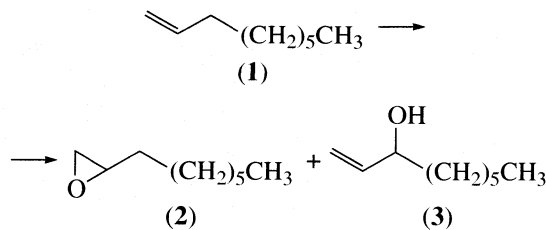
независимо от скорости и механизма образования радикалов  $HO^\cdot$ .

В наших кинетических экспериментах было обнаружено, что характер зависимости скорости образования ROOH от концентрации циклогексана в реакции каталитического разложения пероксида водорода перхлоратом железа(III) (рис. 1) отличен от наблюдаемого для разложения, катализируемого солью  $FeCl_3$  (рис. 2). В первом случае наблюдается зависимость с насыщением типа

(3), во втором – близкая к линейной. Это означает, что отношения констант скорости окисления  $CH_3CN$  и RH в случае  $Fe(ClO_4)_3$  и  $FeCl_3$  различны, т.е. различны сами окисляющие частицы. Отношение констант скорости в случае  $Fe(ClO_4)_3$  ( $7 \times 10^{-3}$ ) близко к рассчитанному на основании величин констант скорости взаимодействия с радикалами  $HO^\cdot$ , полученными в радиационно-химических экспериментах [36]. Подобное отношение в случае катализа  $FeCl_3$  заметно больше.

Определение параметров селективности окисления разветвленных алканов также подтверждает вывод о различной природе активных частиц в исследуемых системах (табл. 1). Селективность окислительного действия промежуточной частицы в случае катализа солью  $Fe(ClO_4)_3$  близка к селективности окисления, индуцируемого гидроксильным радикалом. Селективность же в случае каталитического действия  $FeCl_3$  выше, что соответствует большему различию в константах скорости отрыва H от третичного и первичного атома углерода.

Заметные различия для окисления, катализируемого солями  $Fe(ClO_4)_3$  и  $FeCl_3$ , было обнаружено нами при использовании в качестве субстрата децена-1 (соединение 1)



Полученные данные сведены в табл. 2. Как видно, при использовании  $Fe(ClO_4)_3$  в качестве катализатора преобладающим продуктом окисления явля-

**Таблица 1.** Параметры селективности в реакциях окисления 2,2,4-триметилпентана пероксидом водорода, катализируемых солями железа и (для сравнения) некоторыми другими системами

№	Катализатор	1° : 2° : 3°
1	FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1 : 7 : 57
2	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	1 : 5 : 13
3	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NVO <sub>3</sub> -PCA	1 : 4 : 9
4	<i>hν</i>	1 : 2 : 6
5	FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	1 : 3 : 6
6	[LMn <sup>IV</sup> (O) <sub>3</sub> Mn <sup>IV</sup> L](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> -MeCO <sub>2</sub> H	1 : 5 : 50

Примечание. Концентрации продуктов реакции измеряли после восстановления реакционного раствора трифенилфосфином. Параметр 1° : 2° : 3° представляет собой соотношение нормализованных (т.е. рассчитанных с учетом числа атомов водорода в каждом положении углеводородной молекулы) относительных реакционных способностей водородных атомов при первичных, вторичных и третичных углеродных атомах соответственно; PCA – пиазин-2-карбоновая кислота (подробнее о системе 3, окисляющей алканы с участием гидроксильных радикалов, см. [3, 6, 29, 33, 34, 36]); L – 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононан (подробнее о системе 6, которая окисляет без участия гидроксильных радикалов, см. [38–41]).

**Таблица 2.** Окисление децена-1 (1) пероксидом водорода, катализируемое солями железа

Опыт	τ, мин	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> , М	c <sub>2</sub> × 10 <sup>3</sup>	c <sub>3</sub> × 10 <sup>3</sup>	c <sub>2</sub> /c <sub>3</sub>
катализатор Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>					
1	0.5	0.25	0.13	0.33	0.39
2	1.0	0.25	0.20	0.70	0.29
катализатор FeCl <sub>3</sub>					
3	0.5	0.05	1.04	0.22	4.72
4	1.0	0.05	2.10	0.40	5.25

Примечание. Концентрации (моль/л) продуктов реакции (1,2-эпоксидекана (c<sub>2</sub>) и 3-гидроксидецена-1 (c<sub>3</sub>) измеряли после восстановления реакционного раствора трифенилфосфином, τ – время реакции. Условия реакции: 0.4 М децена-1, 5 × 10<sup>-4</sup> М катализатора, 25°C.

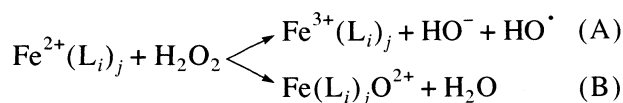
ется (после восстановления реакционной смеси трифенилфосфином) соответствующий алилиловый спирт (3), образующийся при гидропероксидировании алильного положения в децене-1. В этом случае эпоксида децена-1 (2) обнаружено в ~3 раза меньше. Противоположная ситуация наблюдается при использовании FeCl<sub>3</sub>: для окисления, катализируемого этим соединением, отношение концентраций 2 и 3 достигает 5.

Прежде чем обсуждать полученные данные, отметим также, что для исследованных систем зависимости скорости окисления циклогексана от начальной концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> различны (рис. 3). Мы полагаем, что эти зависимости отражают конкуренцию хлорид-иона, пероксида водорода и воды за места в координационной сфере иона железа. В зависимости от состава координационной сферы железа его реакционная способность различна. Изменения содержания воды в системе происходят одновременно с изменением концентрации пероксида водорода, поскольку в качестве исходного используется его 30%-ный водный раствор.

Полученные нами результаты показывают, что в случае перхлората железа свойства окисляющей частицы близки к свойствам гидроксильного радикала. В этом случае в системе отсутствует хлорид-ион, а концентрации пероксида водорода и воды составляют соответственно 0.25 и 1.0 моль/л. В случае катализа хлоридом железа ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.05 моль/л; [H<sub>2</sub>O] = 0.2 моль/л) окисление индуцируется более селективной и менее реакционно-способной частицей. Таковой может быть ион че-

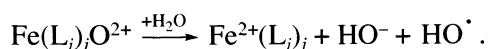
тырехвалентного железа в той или иной форме, например, в виде феррил-иона (Fe<sup>IV</sup> = O)<sup>2+</sup>. Возникновение различных окисляющих частиц может происходить несколькими путями.

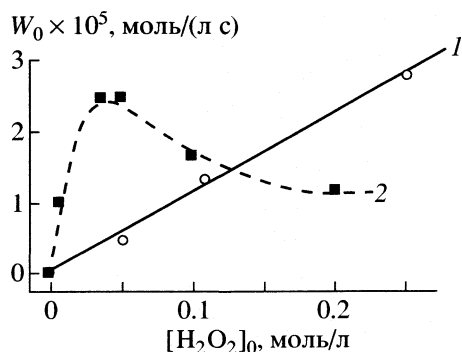
Возможно, что соотношение каналов одно- (А) и двухэлектронного (В) окисления пероксидом водорода комплекса Fe<sup>2+</sup>(L<sub>*i*</sub>)<sub>*j*</sub> (где L<sub>*i*</sub> – различные лиганды, например, Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, а *j* – их число в координационной сфере иона железа) по схеме



зависит от состава координационной сферы иона. Тогда, в соответствии с полученными данными, следует принять, что выход частицы Fe(L<sub>*i*</sub>)<sub>*j*</sub>O<sup>2+</sup> будет тем выше, чем меньше воды в координационной сфере хлоридного комплекса. В реакции же с перхлоратным комплексом, содержащим воду, доминирующим является одноэлектронный канал (А).

Другой возможный путь образования различных окислительных частиц можно представить себе следующим образом. Первая стадия окисления частицы Fe<sup>2+</sup>(L<sub>*i*</sub>)<sub>*j*</sub> протекает как перенос двух электронов. Однако в отсутствие хлорид-иона и значительных количеств воды происходит следующее превращение:





**Рис. 3.** Зависимости начальной скорости окисления циклогексана от начальной концентрации пероксида водорода в присутствии  $5 \times 10^{-4}$  моль/л  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  (1) или  $\text{FeCl}_3$  (2);  $[\text{RH}]_0 = 0.46$  моль/л,  $25^\circ\text{C}$ .

Величина константы скорости этой реакции определяет время жизни частицы  $\text{Fe}(\text{L}_i)_2\text{O}^{2+}$  и тем самым вероятность окисления алкана либо этой частицей, либо гидроксильным радикалом. В таком случае увеличение содержания воды должно способствовать снижению селективности окисления. Выбор между предложенными моделями и их уточнение требуют дальнейших исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев А.Я., Исак В.Г. // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 1183.
2. Sawyer D.T., Sobkowiak A., Matsushita T. // Acc. Chem. Res. 1996. V. 29. P. 409.
3. Shilov A.E., Shul'pin G.B. // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 2879.
4. Walling C. // Acc. Chem. Res. 1998. V. 31. P. 155.
5. MacFaul P.A., Wayner D.D.M., Ingold K.U. // Acc. Chem. Res. 1998. V. 31. P. 159.
6. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes, Dordrecht; Boston; L.: Kluwer, 2000. Ch. XI. P. 466.
7. Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T. // Adv. Synth. Catal. 2001. V. 343. P. 393.
8. Gozzo F. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 171. P. 1.
9. Fujii H. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 226. P. 51.
10. Dunford H.B. // Ibid. 2002. V. 233–234. P. 311.
11. Traylor T.G., Kim C., Fann W.-P., Perin C.L. // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 7977.
12. Chen K., Que L., Jr. // Chem. Commun. 1999. P. 1375.
13. Tachiev G., Roth J.A., Bowers A.R. // Int. J. Chem. Kinet. 2000. V. 32. P. 24.
14. Nam W., Han H.J., Oh S.-Y. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 8677.
15. Nam W., Lim M.H., Moon S.K., Kim C. // Ibid. 2000. V. 122. P. 10805.
16. Groves J.T. // J. Porphyrins Phthalocyanins. 2000. V. 4. P. 350.
17. Roelfes G., Lubben M., Hage R., Que L., Jr., Feringa B.L. // Chem. Eur. J. 2000. V. 6. P. 2152.
18. Lee D., Lippard S.J. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 827.
19. Chen K., Costas M., Que L. (Jr.) // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002. P. 672.
20. Mártire D.O., Caregnato P., Furlong J. et al. // Int. J. Chem. Kinet. 2002. V. 34. P. 488.
21. Lehnert N., Neese F., Ho R.Y.N. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 10810.
22. Bassan A., Blomberg M.R.A., Siegbahn P.E.M., Que L. (Jr.) // Ibid. 2002. V. 124. P. 11056.
23. Nizova G.V., Krebs B., Süß-Fink G. et al. // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 9231.
24. Paczesniak T., Sobkowiak A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 194. P. 1.
25. Jensen M.P., Lange S.J., Mehn M. P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 2113.
26. Козлов Ю.Н., Гонзалес Куэрво Л., Зюсс-Финк Г., Шульпин Г.Б. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 652.
27. Shul'pin G.B., Druzhinina A.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1992. V. 48. P. 333.
28. Shul'pin G.B., Nizova G.V. // Ibid. 1992. V. 47. P. 207.
29. Shul'pin G.B., Attanasio D., Suber L. // J. Catal. 1993. V. 142. P. 147.
30. Shul'pin G.B., Bochkova M.M., Nizova G.V. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1995. P. 1465.
31. Shul'pin G.B., Nizova G.V., Kozlov Yu.N. // New J. Chem. 1996. V. 20. P. 1243.
32. Shul'pin G.B. // Alkane oxidation: estimation of alkyl hydroperoxide content by GC analysis of the reaction solution samples before and after reduction with triphenylphosphine. The Chemistry Preprint Server, <http://preprint.chemweb.com/orgchem/0106001>, 2001. P. 1.
33. Shul'pin G.B. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 189. P. 39.
34. Shul'pin G.B. // Comptes Rendus – Chimie. 2003. V. 6. P. 163.
35. Breheret A., Lambeaux C., Menage S. et al. // Ibid. 2001. V. 4. P. 27.
36. Shul'pin G.B., Kozlov Yu.N., Nizova G.V. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 2001. P. 1351.
37. Shul'pin G.B., Kozlov Yu.N. // Organic Biomol. Chem. In press.
38. Lindsay-Smith J. R., Shul'pin G. B. // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. P. 4909.
39. Шульпин Г.Б., Линдсэй-Смит Дж.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. С. 2459.
40. Shul'pin G.B., Süß-Fink G., Shul'pina L.S. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 170. P. 17.
41. Shul'pin G.B., Nizova G.V., Kozlov Yu.N., Pechenkina I.G. // New J. Chem. 2002. V. 26. P. 1238.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ  
ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ  
ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

© 2004 г. Р. Д. Опарин, М. В. Федотова, В. Н. Тростин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: [mailto:roman\\_oparin@il.ru](mailto:roman_oparin@il.ru)<mailto:rdo@isuct.ru>

Поступила в редакцию 15.08.2001 г.

Методом интегральных уравнений исследованы особенности формирования структуры жидкой воды в условиях переохлаждения при постоянном давлении (1 бар, 298–239 К). Установлено, что с уменьшением температуры в структуре воды наблюдается уменьшение количества молекул – ближайших соседей, при этом число тетраэдрически упорядоченных молекул заметно возрастает. Показано, что переохлаждение вызывает усиление структурированности воды.

Исследование структуры воды в условиях переохлаждения имеет большое значение при объяснении различных физико-химических свойств и взаимодействий, имеющих место в водных растворах, находящихся в подобных условиях. Кроме того, подобные жидкофазные системы находят широкое практическое применение в медицине, криобиологии, в криотехнологиях некоторых промышленных отраслей. В ряде работ, посвященных структурным исследованиям воды от переохлажденного состояния до температуры, близкой к нормальной точке кипения [см., например, 1–3], было отмечено, что даже в обычном температурном диапазоне вода проявляет аномальные свойства, а в диапазоне метастабильных состояний, при температурах ниже точки замерзания эти аномалии еще более выражены.

Представляемая работа посвящена исследованию в рамках метода интегральных уравнений (ИУ) влияния низких температур на структуру жидкой воды.

В этой серии исследований для расчетов структурных параметров систем мы используем атом-атомное интегральное уравнение Орнштейна–Цернике [4] с замыканием типа гиперцепного. Для молекулярной системы с молекулами, состоящими из произвольного числа силовых центров, атом-атомное интегральное уравнение Орнштейна–Цернике в матричной форме имеет вид

$$\hat{h}(k) = \hat{s}(k)\hat{c}(k)\hat{s}(k) + \hat{s}(k)\hat{c}(k)\hat{h}(k). \quad (1)$$

Гиперцепное замыкание для этого уравнения представляется следующим образом:

$$h_{\alpha\beta}^{xy}(r) + 1 \equiv g_{\alpha\beta}^{xy}(r) = \exp\{-\beta U_{\alpha\beta}^{xy}(r) + h_{\alpha\beta}^{xy}(r) - c_{\alpha\beta}^{xy}(r)\}, \quad (2)$$

где  $-\beta U(r) \equiv -\beta U_{\alpha\beta}^{xy}(r) = -\beta[\Phi_{\alpha\beta}^{xy}(r) + \Phi_{\alpha\beta}^{xy}(r)]$  – исходный потенциал атом-атомного взаимодействия (как сумма коротко- и дальнедействующей составляющих),  $\beta = 1/k_B T$ , здесь  $k_B$  – константа

Больцмана,  $g(r) \equiv g_{\alpha\beta}^{xy}(r)$  – парная корреляционная функция (ПКФ) силовых центров  $\alpha$  и  $\beta$ , принадлежащих молекулам  $X$  и  $Y$ .

Для воды использовалась модифицированная SPC-модель воды [5], параметры которой приве-

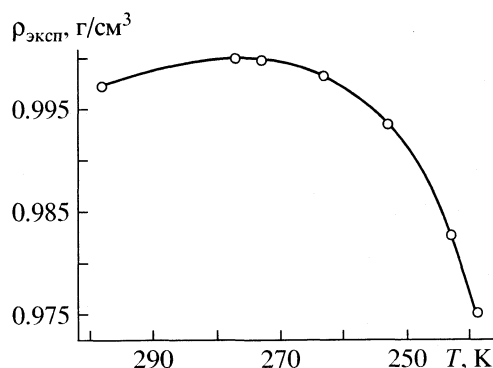
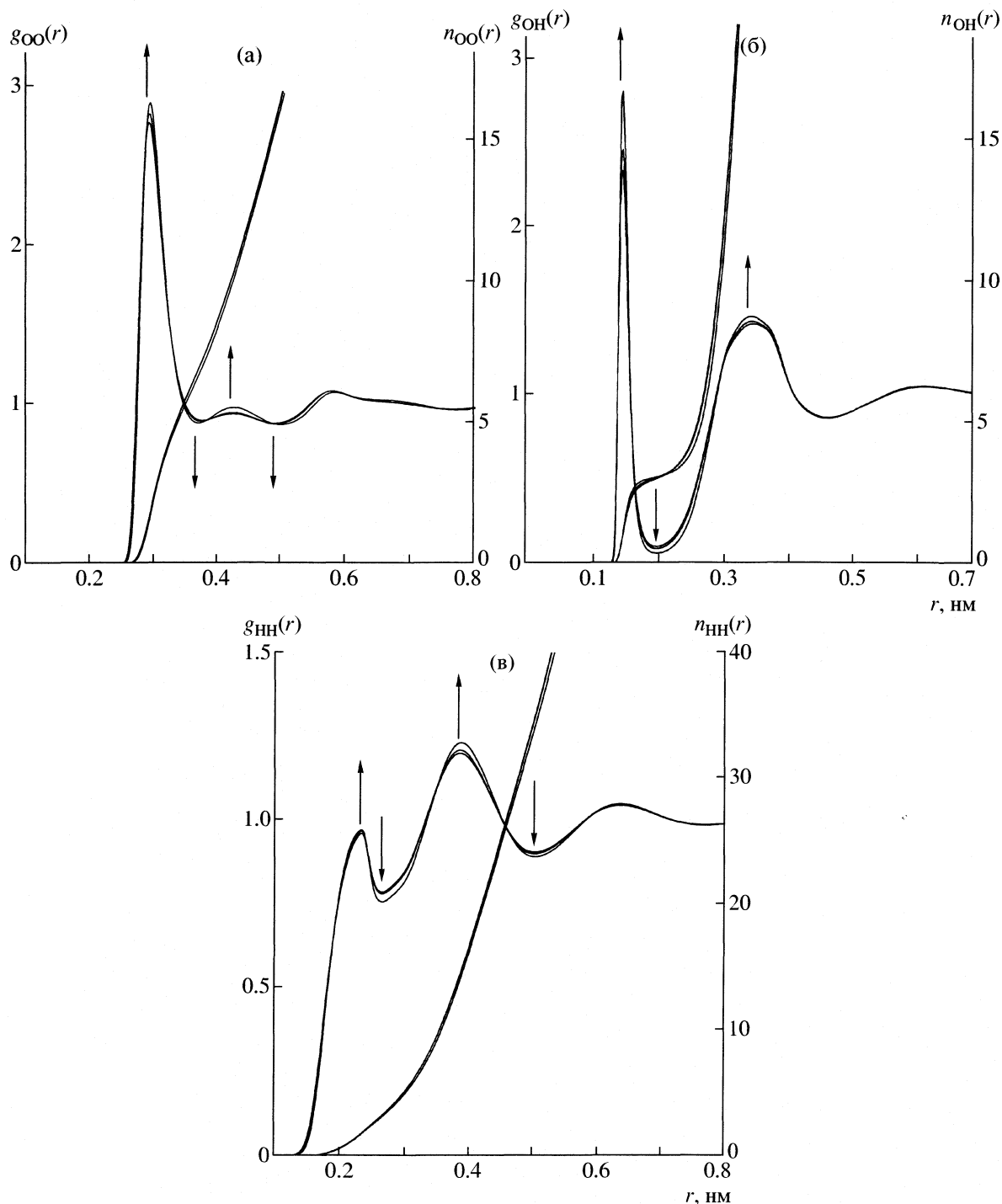


Рис. 1. Зависимость плотности жидкой воды от температуры [7].



**Рис. 2.** ПКФ: а –  $g_{OO}(r)$ , б –  $g_{OH}(r)$ , в –  $g_{HH}(r)$  и функции координационного числа  $n_{OO}(r)$  – а,  $n_{OH}(r)$  – б,  $n_{HH}(r)$  – в для жидкой воды в условиях переохлаждения при постоянном давлении;  $p = 1$  бар,  $T = 298, 273$  и  $239$  К. Стрелками показаны направления смещения участков функции с понижением температуры.

дены в [6]. Свойства жидкой воды исследовались в условиях переохлаждения при постоянном давлении:  $p = 1$  бар,  $t = 298\text{--}239$  К ( $\Delta T = 1$  К). Температурная зависимость плотности [7] данной системы представлена на рис. 1. В результате расче-

тов методом ИУ были получены ПКФ  $g_{\alpha\beta}^{xy}(r)$  (рис. 2). В силу близости значений функций на рис. 2 приведены ПКФ только для трех температур (298, 273 и 239 К). Влияние переохлаждения на структуру воды обсуждалось на основании из-

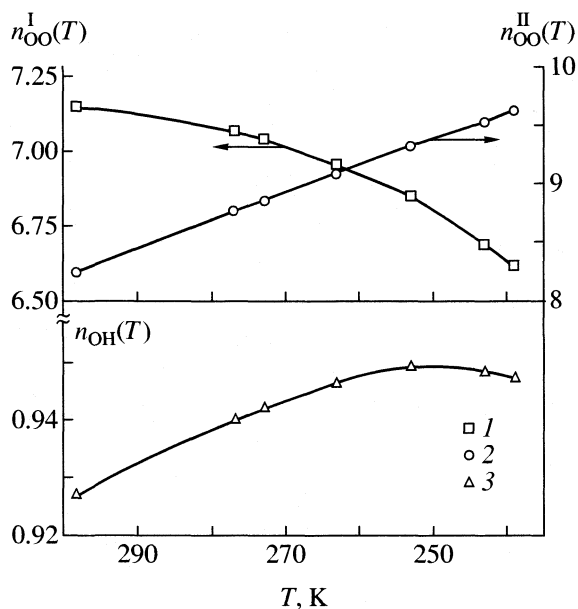


Рис. 3. Зависимости количества молекул воды – ближайших соседей (1), тетраэдрически упорядоченных молекул воды (2), количества межмолекулярных связей О–Н (3) от температуры.

менения координационного числа (рис. 3), рассчитываемого по формуле

$$n_{\alpha\beta}(r) = 4\pi\rho^* \int_0^r g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr, \quad (3)$$

где  $\rho^*$  – плотность частиц ( $\text{\AA}^{-3}$ ).

### Корреляции О–О

Охлаждение воды приводит к увеличению интенсивности основного пика при  $r = 0.292$  нм на ПКФ  $g_{OO}(r)$ , при этом положение его максимума незначительно смещается в область больших расстояний (рис. 2а). В то же время положение первого минимума заметно сдвигается в сторону меньших  $r$ , а его глубина увеличивается. Вследствие таких функциональных изменений, а также уменьшения плотности системы с понижением температуры (рис. 1) количество молекул воды – ближайших соседей  $n_{OO}^{(I)}(r_{m1})$  в интервале от 298 до 239 К уменьшается на 7.5%.

С понижением температуры также происходит рост второго пика при  $r = 0.430$  нм и смещение положения его максимума в область больших  $r$ . Вместе с этим происходит увеличение глубины второго минимума, однако в отличие от первого, его положение заметно смещается в сторону больших расстояний. В результате число тетраэдрически упорядоченных молекул воды ( $n_{OO}^{(II)}(r_{m2})$ ) в ин-

тервале температур от 298 до 239 К увеличивается на 16.7% (рис. 5).

Подобные изменения в поведении ПКФ  $g_{OO}(r)$  также были отмечены в ряде работ по низкотемпературным исследованиям структуры водных растворов электролитов, в частности, галогенидов лития [см., например, 8–10]. Уменьшение плотности приводит к быстрому возрастанию мольного объема растворителя с понижением температуры, что непосредственно связано с увеличением тетраэдрической упорядоченности воды при ее переохлаждении.

### Корреляции О–Н

Переохлаждение воды приводит к значительному росту интенсивности основного пика при  $r = 0.146$  нм на функции  $g_{OH}(r)$  (рис. 2б), при этом положение его максимума и положение первого минимума не изменяются. Вследствие таких функциональных изменений, несмотря на уменьшение плотности системы, количество межмолекулярных связей О–Н в интервале температур от 298 до 249 К незначительно увеличивается (рост  $n_{OH}(r_{m1})$  составил 2.4%). Однако дальнейшее охлаждение воды от 249 до 239 К влечет за собой едва заметное уменьшение данной величины (на 0.2%). В целом в интервале температур от 298 до 239 К значение  $n_{OH}(r_{m1})$  увеличилось на 2.1% (рис. 3). К аналогичным выводам об усилении водородного связывания в воде при ее переохлаждении пришли и авторы работы [11] на основании анализа изменения коэффициента самодиффузии.

### Корреляции Н–Н

Изменения в поведении функции  $g_{HH}(r)$  (рис. 2в) с понижением температуры аналогичны тем, что имеют место в случае ПКФ  $g_{OO}(r)$ . Так, интенсивность первого пика незначительно увеличивается, при этом положение его максимума не изменяется. Вместе с этим наблюдается заметное увеличение глубины первого минимума, но также без изменения его положения.

Увеличение амплитуд корреляций О–О, О–Н и Н–Н, а также рост величин  $n_{OO}^{(II)}(r_{m2})$  и  $n_{OH}(r_{m1})$  свидетельствуют об упрочнении структуры воды с понижением температуры. Увеличение структурированности в расположении молекул воды с переохлаждением отмечалось в [7] на основании анализа зависимости мольного объема воды от температуры, а также в [12] – на основании увеличения вязкости воды в условиях переохлаждения. Кроме того, аналогичные выводы были сделаны при исследованиях переохлажденной воды методами дифракции рентгеновских лучей [13] и дифракции нейтронов [14].

Представленные в настоящей работе результаты позволяют заключить, что переохлаждение жидкой воды приводит к значительному увеличению тетраэдрической упорядоченности ее молекул. В то же время наблюдается заметное уменьшение количества молекул – ближайших соседей с незначительным увеличением расстояния между ними. Данные выводы хорошо согласуются с результатами многих исследований структуры жидкой воды в подобных условиях, обобщенных в [15].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Scherer J.R., Go Man K., Kint S. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 13. P. 1304.
2. D'Arrigo G., Maisano G., Mallamace F. et al. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 9. P. 4264.
3. Bosio L., Teixeira J., Stanley H.E. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. № 9. P. 597.
4. Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
5. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F., Hermans J. // In Intermolecular Forces (Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry)/Ed. by B. Pullman. 1981. Reidel, Dordrecht. P. 331.
6. Pettitt B.M., Rossky P.J. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 3. P. 1451.
7. Железный Б.В. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 9. С. 2343.
8. Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. Т. 48. № 10. С. 1881.
9. Takatuku T., Yamagami M., Wakita H., Yamaguchi T. // Z. Naturforsch. 1997. B. 52a. S. 521.
10. Yamanaka K., Yamagami M., Takatuku T. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 41. P. 10835.
11. Gillen K.T., Douglas D.C., Hoch M.J.R. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 12. P. 5117.
12. Осипов Ю.А., Железный Б.В., Бондаренко Н.Ф. Сдвиговая вязкость воды, переохлажденной до  $-35^{\circ}\text{C}$ . Деп. в ВИНТИ 03.02.77 № 432–77.
13. Smirnov P., Yamaguchi T., Kittaka S. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 23. P. 5498.
14. Bellissent-Funel M.C., Bosio L. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 9. P. 3727.
15. Вода и водные растворы при температурах ниже  $0^{\circ}\text{C}$  / Под ред. Ф Франкса. Киев: Наукова думка, 1985. 388 с.

АНИЗОТРОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ И СПОСОБНОСТЬ К АГРЕГАЦИИ  
ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА В УПОРЯДОЧЕННЫХ  
НЕМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2004 г. А. Гханадзадех, К. Табатабайен, М. А. Занджанчи

Гиланский университет, Рафт, Иран

E-mail: aggilani@cd.gn.ac.ir

Поступила в редакцию 04.03.2002 г.

Методом поляризационной спектроскопии изучена ассоциация молекул фталоцианина кобальта (СоРс) в жидкокристаллических растворах (анизотропный “хозяин”) и в системе “гость – хозяин”. По интенсивности полос поглощения параллельно ориентированных образцов в видимой области определены значения дихроичного отношения  $R$  и параметра порядка  $S$  раствора СоРс в нематическом жидкокристаллическом растворителе. В видимой области исследованы также спектры поглощения растворов фталоцианинового соединения в нормальных растворителях (изотропные “хозяева”). По полученным данным проведено сравнение влияния природы “хозяина” на сольватацию молекул “гостя”.

Фталоцианины (Рс) – важные с технической точки зрения соединения – обычно голубого или зеленовато-голубого цвета, обусловленного  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами в лиганде. Переходы с высшей заполненной (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) (переходы с  $a_{1u}(\pi)$  и  $a_{2u}(\pi)$  на  $e_g(\pi^*)$ ) соответствуют двум  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам, дающим очень сильные  $Q$ -полосу (600–750 нм) и полосу СоРе (300–450 нм), характерные для спектров образцов фталоцианов всех металлов [1].

Молекулы фталоцианина кобальта ( $\text{CoN}_8\text{C}_{32}\text{H}_{16}$ ) плоские, имеют диаметр 13 Å и, подобно молекулам большинства фталоцианинов металлов, характеризуются  $D_{4h}$ -симметрией [1]. Хорошо известно, что в растворе молекулы фталоцианинов металлов могут взаимодействовать с образованием агрегатов, что в свою очередь зависит от ряда факторов, таких как концентрация и природа растворителя [2–5]. Явление агрегации, типичное для фталоцианинов металлов (МРс), может оказывать большое влияние на фотофизические свойства этих молекул. Ассоциацию молекул фталоцианинов можно определить по спектру поглощения в видимой области (надежному методу изучения образования агрегатов). Ассоциация вызывает уменьшение коэффициента экстинкции в максимуме и голубой сдвиг  $Q$ -полосы [6].

В последние годы взаимодействия в системе “гость–хозяин” и ее физико-химические характеристики в жидкокристаллических растворителях были предметом повышенного интереса исследователей [7–11]. Использование ориентированных нематических жидких кристаллов в качестве анизотропных растворителей дало простой метод для

спектроскопического исследования анизотропии физических свойств [12].

Измерения оптической поляризации с помощью нематических растворителей позволяют получить важную информацию об ориентации молекул растворенного вещества, направлении моментов перехода и поляризации электронных полос поглощения. Помимо полярности растворителя, на сольватацию молекул “гостя” в жидкокристаллическом “хозяине” могут влиять дополнительные анизотропные взаимодействия, обусловленные свойствами жидкого кристалла [13–15].

В настоящей работе методом поляризационной спектроскопии изучена сольватация СоРс в упорядоченных нематических растворителях. Цель работы – получение информации о влиянии природы “хозяина” на взаимодействия “гость – хозяин”, а также на способность к агрегации молекул СоРс.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Система “гость–хозяин”.* В качестве анизотропных растворителей использовали нематический жидкокристаллический 4-метоксибензилиден-4-*n*-бутиланилин (МББА) и эвтектическую нематическую смесь Е8 (смесь цианобифенильного и трифенильного соединений). МББА с отрицательной диэлектрической анизотропией ( $\Delta\epsilon < 0$ ) был синтезирован в нашей лаборатории хорошо известным методом конденсации с использованием дистиллированного *n*-бутиланилина и метоксибензальдегида [16]. Температура просветления или температура перехода нематик – изотропная жидкость для МББА составила 321 К. Смесь Е8 с положительной диэлектрической анизотропией

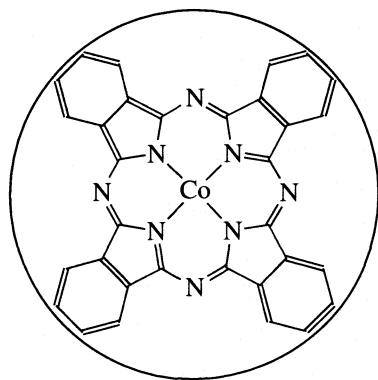


Рис. 1. Структура молекулы фталоцианина кобальта (CoPc).

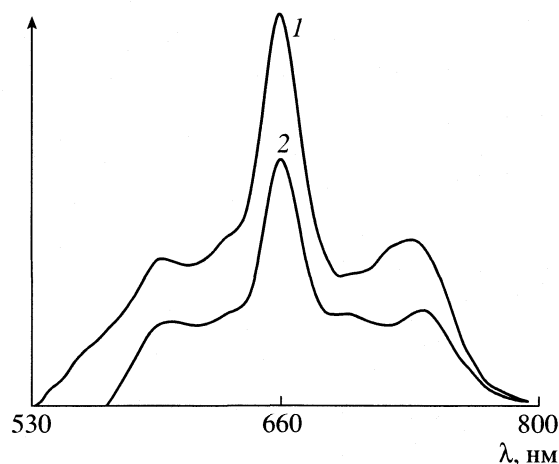


Рис. 2. Спектры поглощения поляризованного света молекулами CoPc в упорядоченном нематическом жидком кристалле МББА: 1 –  $A_{||}$ , 2 –  $A_{\perp}$ .

( $\Delta\epsilon > 0$ ) была предоставлена компанией BDH Chemicals Ltd. Точка просветления E8 – 343 К.

Фталоцианин кобальта (рис. 1) получали в нашей лаборатории по методике [17] и очищали возгонкой. Поскольку растворимость CoPc ограничена, исследования проводили в жидкокристаллическом растворе при концентрации  $\sim 0.1$  мас. %. К сожалению, ограниченная растворимость не позволяет количественно оценить зависимость процесса агрегации от концентрации.

**Приготовление жидкокристаллической ячейки.** Ячейку “гость–хозяин” готовили, помещая растворы между двумя пластинами из оптического стекла ( $2\text{ см} \times 1.2\text{ см}$ ). Параллельное расположение (гомогенное ориентирование) ячеек “гость–хозяин” достигали обработкой поверхности поливиниловым спиртом и полированием. Полиэтилен-терифталатную пленку ( $12.5\text{ мкм}$ ) использовали в качестве фиксирующей основы. Ячейки наполняли выбранным нематическим жидким кристаллом с помощью капилляра. Ячейки “гость–хозяин” помещали в поляризационный микроскоп фирмы “Reichert” и проверяли их гомогенность с помощью скрещивающихся поляризаторов. Ячейка была светлая, когда угол между направлением полирования и поляризованным светом составлял  $45^\circ$ , и темной – когда направление бороздок было параллельно или перпендикулярно вектору электрического поля поляризованного света.

**Определение дихроичного отношения  $R$ .** Спектры поглощения CoPc в жидкокристаллическом “хозяине” снимали на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-VIS (модель UV-2100), оборудованном пластинами-поляризаторами. Образец с параллельной ориентацией закрепляли в термостатируемом держателе. Дихроичное отношение  $R$  для CoPc определяли по поглощению поляризованного света. Поляризаторы вращали на  $90^\circ$  с

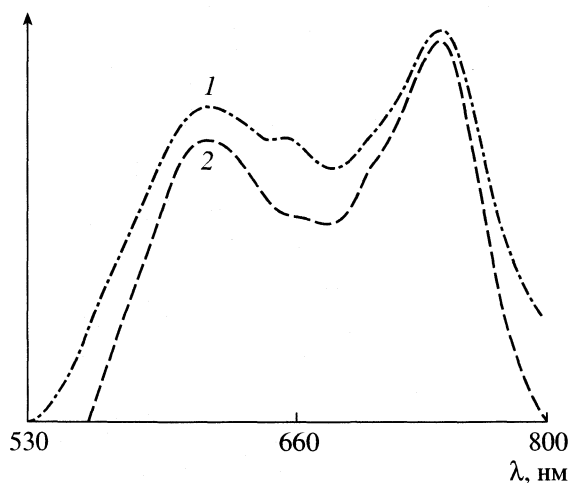
целью определения поглощения световых потоков, параллельного и перпендикулярного направлению полирования ячейки (молекулярного выстраивания), –  $A_{||}$  и  $A_{\perp}$  соответственно. Дихроичное отношение  $R$  рассчитывали как  $R = A_{||}/A_{\perp}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Поглощение CoPc поляризованного света в упорядоченном нематическом растворителе.** Поглощение исследуемым соединением поляризованного света измеряли в параллельно ориентированной жидкокристаллической ячейке. Рассчитывали дихроичное отношение ( $R = A_{||}/A_{\perp}$ ). Дихроичное отношение  $R$  соединения, растворенного в нематическом жидкокристаллическом “хозяине”, вычисляли по поглощению света, поляризованного параллельно ( $A_{||}$ ) и перпендикулярно ( $A_{\perp}$ ) направлению ориентации жидкого кристалла (направлению полирования).

На рис. 2 приведены спектры поглощения поляризованного света CoPc в МББА. По поглощению при 661 нм были рассчитаны дихроичное отношение  $R$  и параметр порядка  $S$ , составившие соответственно 1.7 и 0.2. Как видно из рис. 2, для полосы CoPc при 661 нм разность ( $A_{||} - A_{\perp}$ ) – величина положительная, что может свидетельствовать о “параллельном” переходе.

Молекула CoPc характеризуется плоской структурой и принадлежит к точечной группе симметрии  $D_{4h}$  [1]. По этой причине вектор момента перехода (направление изменения дипольного момента) для  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в этой молекуле находится в плоскости молекулы. Следует отметить, что  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход является “параллельным” переходом, т.е. во время перехода происходит смещение заряда, параллельное плоскости молекулы. Видно, что CoPc характеризуется низким дихро-

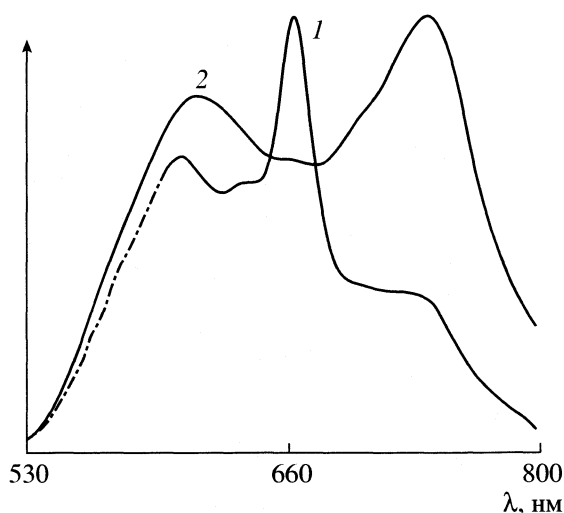


**Рис. 3.** Спектры поглощения в видимой области молекул CoPc в изотропном растворителе: 1 – этанол, 2 – циклогексан.

ичным отношением. Наблюдаемые низкие значения диχροичного отношения и параметра порядка могут быть объяснены в предположении, что параметр порядка (директор нематика направлен вдоль оси  $z$ ) является функцией разности главных компонент поляризуемости растворенного вещества ( $\Delta\alpha = 2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ ). Поляризуемость молекулы по молекулярной оси  $z$  или  $x$  (плоскость молекулы) определяется главным образом высокополяризуемым лигандом плоской молекулы. По этой причине величина  $\Delta\alpha$  (а следовательно, и  $S_{zz}$ ) уменьшается. Однако орбиталь  $d_{z^2}$ , перпендикулярная плоскости молекулы CoPc, также может влиять на поляризуемость молекулы в направлении оси  $y$ .

*Сольватация молекулы CoPc в жидкости и жидком кристалле.* На рис. 3 приведены спектры поглощения в видимой области CoPc в изотропных органических растворителях (циклогексане, этаноле) при низких концентрациях растворенного вещества. Представленные спектры характерны для сильно агрегированного фталоцианина с  $Q$ -полосой в диапазоне 600–740 нм. Помимо расширения  $Q$ -полосы для CoPc в изотропных органических растворителях наблюдается также расщепление полос спектра в видимой области.

Хорошо известно, что если две молекулы CoPc агрегируют с образованием димера, полоса поглощения мономера расщепляется на два пика. Расщепление происходит вследствие диполь-дипольного взаимодействия между двумя соседними молекулами в димере. Результирующее расщепление определяется расстоянием и ориентацией двух мономеров по отношению друг к другу [2]. Пики в спектрах CoPc в циклогексане и этаноле



**Рис. 4.** Спектры поглощения в видимой области молекул CoPc в нематической жидкокристаллической смеси E8 (1) и циклогексане (2).

расположены при 605 и 735 нм, и расщепление составляет  $\Delta\nu = 2923 \text{ см}^{-1}$ .

Согласно теории молекулярных экситонов в сочетании с диполь-дипольным приближением [18–21], энергию взаимодействия ( $U$ ) двух соседних молекул димера можно рассчитать по половине разности частот максимумов соседних полос поглощения. Полученное среднее значение для CoPc в нормальных растворителях составляет  $1461 \text{ см}^{-1}$ . Плоская структура молекул CoPc предполагает плоскопараллельное или “сэндвичевое” строение димеров как наиболее стабильную конфигурацию.

Переход от неполярного к полярному растворителю не вызывает каких-либо изменений в видимой области спектров CoPc. Как видно из рис. 3, спектры вещества, растворенного в циклогексане и этаноле, очень похожи. Другими словами, полярность растворителя не влияет на спектр CoPc ( $\lambda_{\text{max}}$ ). Однако известно, что сильное взаимодействие молекул растворителя между собой в растворе этанола может быть главной движущей силой агрегации молекул растворенного вещества [2, 3]. В противоположность этому, в циклогексане – неполярном растворителе с низкой диэлектрической постоянной – взаимодействие молекул растворенного вещества между собой приводит к самоассоциации.

Из рис. 4 видно, что форма спектров поглощения соединения в анизотропном растворителе E8 отличается от наблюдаемой в изотропном растворителе таким, как циклогексан. Эффект замены циклогексана жидкокристаллическим растворителем E8 приводит к значительным изменениям (уменьшение интенсивности) расщепленной  $Q$ -полосы в районе 600–700 нм и появлению сравнительно узкой полосы при 660 нм между пиками

расщепленного спектра. По-видимому, это обусловлено присутствием в анизотропной среде в основном неагрегированных молекул CoPc. Результаты исследования свидетельствуют о сильном влиянии анизотропного растворителя на электронные спектры соединения, что указывает на различный характер взаимодействия молекул “гостя” и анизотропного растворителя.

Следует отметить, что циклогексан имеет нулевое значение  $\pi^*$ . Согласно [22], величина  $\pi^*$  представляет собой индекс диполярности или поляризуемости растворителя, определяющий способность растворителя стабилизировать заряд или диполь за счет его диэлектрического эффекта. В отличие от циклогексана полярный жидкокристаллический “хозяин” E8 характеризуется большим положительным значением диэлектрической постоянной. Однако наблюдаемые различия в оптических спектрах (циклогексан – E8) могут быть частично обусловлены специфическим взаимодействием, вызванным выстраиванием под влиянием жидкого кристалла [13–15]. Другими словами, это может быть вызвано дополнительными анизотропными взаимодействиями между “гостем” и анизотропными молекулами “хозяина”.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что анизотропный растворитель оказывает большое влияние на фотофизические свойства молекул CoPc. Форма спектра поглощения молекул “гостя” в анизотропных растворителях отличается от наблюдаемой в изотропном растворителе. Это может быть обусловлено высокой поляризуемостью и полярностью растворителей таких, как E8 с большим значением диэлектрической постоянной. Однако специфическое взаимодействие, вызванное выстраиванием молекул жидкого кристалла, может влиять на сольватацию молекул CoPc.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lever A.B.P., Pickens S.R., Minor P. C. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 6800.
2. *Monahan A.R., Brado J.A., DeLuca A.F.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 3. P. 446.
3. *Monahan A.R., Brado J.A., DeLuca A.F.* // Ibid. 1972. V. 76. № 14. P. 1994.
4. *Balkus K.J., Gabrielov A.G., Bell S.L. et al.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 67.
5. *Paez-Mozo E., Gabriunas N., Lucaccioni F. et al.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 12819.
6. *Sastre A., Gouloumis A., Vazquez P. et al.* // Org. Lett. 1999. V. 1. № 11. P. 1807.
7. *Meier, Sackmann, Grabmaier.* Application of Liquid Crystals. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1975.
8. *Imazeki S., Mukoh A., Yoneyama T., Kaneko M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1979. V. 154. P. 79.
9. *Imazeki S., Mukoh A., Yoneyama T., Kaneko M.* // Ibid. 1993. V. 225. P. 197.
10. *Iwanaga H., Naito K., Effenberg F.* // Liquid Crystals. 2000. V. 27. P. 115.
11. *Ghanadzadeh A., Ghanadzadeh H., Ghasmi G.* // J. Mol. Liq. 2000. V. 88. P. 299.
12. *Michl J., Thulstrup E.W.* Spectroscopy of Polarised Spectroscopy. VCH Book, 1995.
13. *Ghanadzadeh A., Sariri R., Bahrpaima K.* // Spectrochimica Acta. 2001. V. 57A. P. 155.
14. *Ghanadzadeh A., Zanjanchi M.A.* // Ibid. 2001. V. 57A. P. 1865.
15. *Bagheri M., Entezami A., Ghanadzadeh A.* // J. Mol. Liq. 2001. V. 94. P. 249.
16. *Kelker H., Scheurle B.* // Angew. Chem. 1969. B. 81. S. 903.
17. *Assour J.M., Goldmacher J., Harrison S.E.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 159.
18. *Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi A.* // Pure Appl. Chem. 1965. V. 11. P. 371.
19. *Aguirresacona I.U., Arbeloa F.L., Arbaloa I.L.* // J. Chem. Educ. 1989. V. 66. P. 866.
20. *Antonov L., Gergov G., Petrov V. et al.* // Talanta. 1999. V. 49. P. 106.
21. *Ghomaschi E., Ghanadzadeh A., Mahjani G.* // Spectrochimica Acta. 1991. V. 47A. P. 211.
22. *Kamlet M.J., Abboud J.L.M., Abraham M.H., Taft R.W.* // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2877.

## ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ИЗОТОПНОГО Н/D-ЗАМЕЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ МЕТАНОЛА НА ОБЪЕМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2004 г. Е. В. Иванов\*, Н. Г. Иванова\*\*, Е. Ю. Лебедева\*, В. К. Абросимов\*

\*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

\*\*Ивановский государственный энергетический университет

E-mail: evi@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 26.09.2002 г.

На основании собственных и литературных данных по плотности Н/D-изотопомеров метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{DOH}$ ,  $\text{CHD}_2\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$ ,  $\text{CH}_2\text{DOD}$ ,  $\text{CHD}_2\text{OD}$  и  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) при 298.15 К рассчитаны изотопные эффекты в молярном объеме спирта при 100%-ном дейтерозамещении. Предложены корреляционные соотношения, позволяющие оценить объемные характеристики изотопомера метанола при исомом содержании дейтерия. Показано, что вклады в молярный объем жидкого метанола неаддитивны как в случае замещения протонов дейтронами в каждой из групп молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$ , так и при последовательном дейтерировании метильного радикала. Подтвержден вывод об энергетической неравноценности атомов водорода в углеводородном радикале спирта, предопределяющей возможность образования в метанольной среде слабых водородных связей  $\text{CH}\cdots\text{O}$ .

В последние два десятилетия получено немало экспериментальных результатов, свидетельствующих об уникальных особенностях структурного поведения метанольной среды как в индивидуальном состоянии, так и в присутствии растворенных веществ различной химической природы [1–5]. Эти особенности, проявляющиеся в так называемых “краевых эффектах”, или в отклонении структурных и термодинамических свойств метанола (и растворов на его основе) от их закономерного изменения в ряду *n*-алканолов, обусловлены прежде всего отсутствием в молекулах указанного спирта промежуточных метиленовых звеньев. Согласно [4–6], природа “краевых эффектов” во многом связана со способностью молекул метанола к специфическим контактам (образованию Н-связей) посредством гидроксидных и, вероятно, “алкильных” протонов. Поэтому в случае исследования термодинамических характеристик жидкого метанола или процессов сольватации в нем незаряженных частиц и ионов существенное значение отводится применению метода изотопного Н/D-замещения.

Ранее [4, 6–9] нами было показано, что замена протонов дейтронами в молекулах жидкого  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $L_H$ ) относится к разряду тонких воздействий, позволяющих вместе с тем наблюдать и измерять относительно больше по абсолютной величине изотопные Н/D-эффекты (ИЭ). Дейтерозамещение непосредственно связано с изменениями в пространственном расположении (упаковке) молекул растворителя, обусловленными уменьшением их размеров и колебательно-вращательной “актив-

ности”. На макроуровне эти изменения находят свое отражение в объемных ИЭ, по знаку и относительной величине которых можно судить о направленности взаимовлияния различных структурных фрагментов молекулы спирта на его структурно-термодинамические свойства в целом.

Учитывая изложенное, в данной статье мы рассмотрели вопрос об аддитивности вкладов в молярный объем метанола  $V_L$  от замены протия дейтерием во всех (возможных для дейтерозамещения) структурных положениях молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  с предварительным анализом имеющихся данных по объемным характеристикам Н/D-изотопомеров исследованного спирта.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

К настоящему времени накоплен достаточно обширный материал по объемным характеристикам  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Вместе с тем систематизация полученных результатов ранее, по существу, не проводилась. По указанной причине для жидкого метанола до сих пор не существует общепринятых стандартов по плотности  $\rho_L$ , как, например, в случае ССОВ (Standard Marine Ordinary Water) или “среднеокеанической” воды природного изотопного состава [10–12].

Еще сложнее обстоит дело со стандартизацией объемных свойств дейтероаналогов метанола, что прежде всего связано с необходимостью точного контролирования их состава не только на содержание сопутствующих примесей (в том числе изотопов углерода  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  и кислорода  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ),

**Таблица 1.** Выборка наиболее точных литературных данных по плотности метанола ( $\rho_L$ , г/см<sup>3</sup>) при 298.15 К

$\rho_L$	Литература	$\rho_L$	Литература	$\rho_L$	Литература
0.786434	[2]	0.78638	[20]	0.78640	[27]
0.78639	[3]	0.786427	[21]	0.786497	[28]
0.786366	[5]	0.78651	[22, 23]	0.78645	[29]
0.78636	[7, 13–16]	0.78637	[23, 24]	0.78638*	
0.78652	[17, 18]	0.786433	[25]		
0.786350	[19]	0.786504	[26]	0.78642**	

\* Получено авторами по методике [3, 6]; \*\* среднеарифметическое значение ( $\pm 1 \times 10^{-4}$  г/см).

**Таблица 2.** Результаты измерений плотности дейтерозамещенных аналогов метанола при стандартной температуре

Метанол	Фирма	$x_D$ , ат. %	$\rho_L$ , г/см <sup>3</sup>	$\delta\rho(L_H \rightarrow L_D)$ , г/см <sup>3</sup>	Метод	$\Delta\rho_L \times 10^5$ , г/см <sup>3</sup>	Литература
CH <sub>3</sub> OD	И	99.0	0.809668	0.023302	ВР	0.8	[5]
	И	99.0	0.80946	0.02310	МФ	1.0	[7]
	И	99.0	0.80963	0.02312	МФ	1.8	[22]
	И	99.0	0.80949	0.02311	МФ	1.2	*
	SI	99.0	0.81019	0.02320	ВР	1.0	[30]
	AC	99.5	0.80980	0.02343	ВР	1.0	[24]
	SC	99.5	0.809878	0.023374	ВР	0.6	[26]
	AC	99.5	0.81000	0.02346	ВР	2.0	[31]
	SD	99.9	0.80992	0.02338	ВР	2.0	[31]
CD <sub>3</sub> OH	И	99.0	0.86420	0.07784	МФ	1.0	[7]
	И	99.0	0.86439	0.07783	МФ	1.8	[22]
	И	99.0	0.86423	0.07785	МФ	1.2	*
	SD	99.5	0.86474	0.07820	ВР	2.0	[31]
	ZIAW	99.5	0.86482	0.07828	ВР	2.0	[31]
	ZIAW	99.5	0.86484	0.07830	ВР	2.0	[31]
CD <sub>3</sub> OD	И	99.0	0.88678	0.10042	МФ	1.0	[7]
	И	99.0	0.88674	0.10023	МФ	1.8	[22]
	И	99.0	0.88682	0.10044	МФ	1.2	*
	SC	99.5	0.887521	0.101017	ВР	1.0	[26]
	CE	99.5	0.88764	0.10110	ВР	2.0	[31]
	SD	99.9	0.88790	0.10136	ВР	2.0	[31]
CH <sub>2</sub> DOH	R	96.0	0.81078	0.02424	ВР	2.0	[31]
CHD <sub>2</sub> OH	R	97.0	0.83810	0.05156	ВР	2.0	[31]
CHD <sub>2</sub> OD	R	99.3	0.86160	0.07506	ВР	2.0	[31]

Обозначения: И – “Изотоп”, SI – “Stohler Isotopes”, AC – “Aldrich Chemical”, SC – “Sigma Chemical”, SD – “Sharpe and Dohme”, CE – “Carlo Erba”, ZIAW – Zentralinstitut für Isotopenforschung der Akademie der Wissenschaften, R – “Roth”;  $\delta\rho(L_H \rightarrow L_D) = \rho(L_D) - \rho(L_H)$ , где  $\rho(L_H)$  отвечает значению плотности, взятому из того же литературного источника, что и для соответствующего дейтероаналога метанола.

Звездочкой отмечены наши данные. Методы: ВР – вибрационно-резонансный, МФ – магнитно-флотационный.

**Таблица 3.** Результаты обработки данных по плотности дейтероаналогов метанола  $\rho_{\text{cp}}(L_{\text{D}})$  при 298.15 К и  $x_{\text{D}} = 100$  ат. % (табл. 2)

Метанол	$\rho_{\text{cp}}(L)$ , г/см <sup>3</sup>	$\delta\rho(L_{\text{H}} \rightarrow L_{\text{D}})$ , г/см <sup>3</sup>	$M_L$ , г/моль	$V_{\text{cp}}(L)$ , см <sup>3</sup> /моль
CH <sub>3</sub> OH	0.78642	0	32.04216	40.744
CH <sub>2</sub> DON	0.81167	0.02525	33.04838	40.716
CHD <sub>2</sub> OH	0.83957	0.05315	34.05460	40.562
CD <sub>3</sub> OH	0.86507	0.07865	35.06082	40.529
CH <sub>3</sub> OD	0.80987	0.02345	33.04838	40.807
CH <sub>2</sub> DOD	0.83540	0.04898	34.05460	40.764
CHD <sub>2</sub> OD	0.86201	0.07559	35.06082	40.673
CD <sub>3</sub> OD	0.88788	0.10146	36.06704	40.622

Примечание. Молярные массы спиртов рассчитаны на основании таблицы [32]. Для CH<sub>2</sub>DOD значения оценены из соотношения  $\delta V(\text{CHD}_2\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OH})/\delta V(\text{CHD}_2\text{OD} \rightarrow \text{CD}_3\text{OD}) \approx \delta V(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{DON})/\delta V(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{DOD}) \approx 0.647$ .

но и на степень дейтерозамещения  $x_{\text{D}}$ . В табл. 1 и 2 представлены наиболее надежные из отобранных нами результатов денсиметрического исследования метанола и его дейтерированных аналогов ( $L_{\text{D}}$ ) при 298.15 К. Заметим, что в расчет принимались только данные по плотности спиртов, которые получены с погрешностью  $\Delta\rho_L < 5 \times 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>, в основном вибрационно-резонансным (ВР) или магнитофлотационным (МФ) методами, при предельном содержании воды в испытуемых образцах метанола  $x_{\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})} \leq 2 \times 10^{-4}$  мол. доли (~0.02 мас. %).

Сопоставление приведенных в табл. 1 и 2 величин  $\rho_L$  свидетельствует о хорошем согласии наших данных с усредненными по имеющейся выборке литературных значений плотности изотопомеров метанола. Между тем экспериментально определяемые значения  $\rho_L$  во многом зависят от выбора и качества “калибровочного стандарта” [12]. По указанной причине более корректным представляется расчет значений плотности  $\rho_{\text{cp}}(L_{\text{D}})$  на основе суммирования данных по  $\rho_{\text{cp}}(L_{\text{H}})$  из табл. 1 и ИЭ в  $\rho_L$  из табл. 2, аппроксимированных в зависимости от  $x_{\text{D}}$ . Это дает возможность отчасти исключить влияние систематических ошибок, обусловленных методическими особенностями денсиметрического эксперимента.

Полученные таким способом данные по плотности изотопомеров метанола со 100%-ным содержанием атомов дейтерия (в изотопозамещенных положениях) приведены в табл. 3. Значения  $\rho_{\text{cp}}(L_{\text{D}})$  при  $x_{\text{D}} = 100$  ат.% были вычислены по аддитивной схеме:

$$\rho_{\text{cp}}(L_{\text{D}}) = \rho_{\text{cp}}(L_{\text{H}}) + A(x_{\text{D}}/100).$$

Значения коэффициента  $A$  для этого уравнения оценивались исходя из прямолинейной зависимости  $\delta\rho(L_{\text{H}} \rightarrow L_{\text{D}})$  от  $x_{\text{D}}$ . В табл. 3 содержатся также данные по молярным объемам метанола и его

на 100% дейтерированных (в соответствующих изотопозамещенных положениях) аналогов.

Отметим, что рассмотренная выше процедура аппроксимации данных табл. 2 приводит к неопределенности в оценке величины  $V_{\text{cp}}(L_{\text{D}})$ , составляющей в худшем случае (для CD<sub>3</sub>OD) только  $\pm 5 \times 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/моль. По указанной причине данные табл. 3 с высокой степенью надежности можно рекомендовать в качестве справочных и использовать их при вычислении термодинамических и кинетических ИЭ в свойствах жидких метанолсодержащих систем. При этом коэффициент  $A$  имеет смысл фактора пересчета  $\rho(L_{\text{D}})$  к искомой степени дейтерозамещения в молекулах спирта, а в случае  $x_{\text{D}} = 100$  ат. % – численно равен ИЭ в значениях плотности метанола  $\delta\rho(L_{\text{H}} \rightarrow L_{\text{D}})$ . Анализируя данные табл. 3 по аналогичной аддитивной схеме, можно легко оценить значения фактора пересчета и для молярного объема каждого из рассмотренных спиртов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенная нами систематизация данных по объемным свойствам Н/Д-изотопомеров метанола, хотя и содержит ряд условностей, дает возможность получить наиболее достоверную информацию о влиянии дейтерозамещения на плотность структурной упаковки исследуемого растворителя.

Как было отмечено выше, информация подобного рода имеет принципиально важное значение не только в плане изучения структуры жидкого метанола, но и для выявления его “реакционной” способности. Это определяется тем, что процесс дейтерирования метанольной среды непосредственно связан с изменением вращательно-колебательных характеристик ее молекул и, как следствие, с перераспределением электронной плотности

Таблица 4. Изотопные эффекты в молярном объеме спирта при 298.15 К и  $x_D = 100$  ат. %

Схема замещения	$\delta V_L, \text{см}^3/\text{моль}$	Схема замещения	$\delta V_L, \text{см}^3/\text{моль}$
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OD}$	0.063	$\text{CD}_3\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OD}$	0.093
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OH}$	-0.215	$\text{CH}_3\text{OD} \rightarrow \text{CD}_3\text{OD}$	-0.185
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CHD}_2\text{OH}$	-0.182	$\text{CH}_3\text{OD} \rightarrow \text{CHD}_2\text{OD}$	-0.134
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{D OH}$	-0.028	$\text{CH}_3\text{OD} \rightarrow \text{CH}_2\text{D OD}$	-0.043
$\text{CH}_2\text{D OH} \rightarrow \text{CHD}_2\text{OH}$	-0.154	$\text{CH}_2\text{D OD} \rightarrow \text{CHD}_2\text{OD}$	-0.091
$\text{CHD}_2\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OH}$	-0.033	$\text{CHD}_2\text{OD} \rightarrow \text{CD}_3\text{OD}$	-0.051
$\text{CH}_2\text{D OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OH}$	-0.187	$\text{CH}_2\text{D OD} \rightarrow \text{CD}_3\text{OD}$	-0.142

Примечание. В случае замены  $\text{CH}_3\text{OH}$  на  $\text{CD}_3\text{OD}$  значение  $\delta V(L_H \rightarrow L_D) \approx -0.122 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

(зарядов) во взаимодействующих молекулярных комплексах [33, 34]. Данное обстоятельство обуславливает изменение (усиление или ослабление) электронных донорных или акцепторных свойств спирта, характеризующих способность его молекул к взаимодействиям, главным образом, специфического характера через образование сильных и слабых Н-связей [4, 8, 35]. Иначе говоря, получаемый из экспериментальных данных ИЭ в  $V_L$ , хотя и является макроскопической характеристикой, по-существу, отражает степень изменения Н-связанности в молекулярной упаковке метанола.

В табл. 4 дана сравнительная характеристика ИЭ  $\delta V_L$ , индуцированных дейтерозамещением в отдельных фрагментах молекулы метанола, а также последовательной заменой протонов дейтронами в ее углеводородном радикале. Причины следующей из данных табл. 4 дифференциации (по знаку) величин  $\delta V_L(-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CD}_3)$  и  $\delta V_L(-\text{OH} \rightarrow -\text{OD})$  рассмотрены нами ранее в [4, 8] с использованием теоретических положений [33]. Различия в указанных ИЭ в целом обусловлены наложением двух факторов: образования более протяженных дейтериевых связей и снижения энергии нулевых колебаний молекул при их дейтерировании. В последнем случае это приводит к сокращению молярного объема метанола. Данный вывод подтверждают результаты исследования дифракционного рассеяния нейтронов в жидких средах  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$  и  $\text{CD}_3\text{OD}$  [36, 37]. Авторы [36, 37] показали, что метильным и гидроксидным протонам отвечает более широкая область “реального пространственного распределения” в структуре спирта, чем соответствующим дейтронам.

Вместе с тем ИЭ в  $V_L$  при полном замещении  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OD}$  существенно отличается от аддитивной величины, складывающейся из объемных составляющих (см. данные табл. 4), т.е.  $|V(\text{CD}_3\text{OD}) - V(\text{CH}_3\text{OH})| < |\delta V(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OD}) + \delta V(\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OH})|$ . Согласно [4, 23, 31, 38], отсутствие аддитивности при изотопном Н/D-за-

мещении имеет место и в других термодинамических и транспортных свойствах метанола, таких как изобарная теплоемкость, изоэнтропийная и изотермическая сжимаемости, динамическая вязкость, коэффициент самодиффузии.

Приведенные факты подтверждают сделанный выше вывод о том, что молекулу метанола следует рассматривать как единую квантово-механическую систему, электронные донорно-акцепторные свойства которой во многом зависят от характера воздействия на “реакционные центры” метильной группы. С другой стороны, природа специфических контактов молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  посредством гидроксидной группы опосредованно влияет на способность углеводородного радикала как к неспецифическому (ван-дер-ваальсовому) взаимодействию, так и к образованию в метанольной среде слабой водородной связи  $\text{CH}\cdots\text{O}$ . Возможность образования такой связи подтверждается результатами ИК- и ЯМР-спектроскопических исследований структуры жидкого метанола [39, 40].

По-видимому, способность метильной группы к специфическому взаимодействию определяется энергетической неравноценностью алкильных протонов, которая прогнозируется расчетами *ab initio* [41] и может быть вызвана стерическими несоответствиями в молекулярной упаковке спирта. Однако экспериментального подтверждения данное предположение до сих пор не получило.

В этой связи несомненный интерес представляет анализ влияния на молекулярную упаковку жидкого метанола последовательного замещения протонов дейтронами в углеводородных радикалах  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Информация для такого анализа получена нами на основании данных [31] (см. табл. 2 и 3).

Как видно из данных табл. 4, последовательное дейтерирование метильных групп молекул спирта приводит к неаддитивному изменению отрицатель-

ных объемных вкладов (декрементов) в молярный объем изотомера  $\text{CH}_3\text{OH}$  или  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Анализируя схемы распределения полученных изотопных эффектов, можно сделать вывод, что, во-первых, наличие в углеводородном радикале молекулы метанола лишь одного атома дейтерия ( $\text{CH}_2\text{DOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{DOD}$ ) или протия ( $\text{CHD}_2\text{OH}$ ,  $\text{CHD}_2\text{OD}$ ) оказывает слабое влияние на величину объемного декремента от замещения  $-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CD}_3$ , и, во-вторых, замены  $\text{CH}_2\text{DOH} \rightarrow \text{CHD}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_2\text{DOD} \rightarrow \text{CHD}_2\text{OD}$  приводят к существенному сокращению молярного объема спирта, причем во втором случае (с предварительным дейтерированием гидроксидной группы) этот эффект выражен менее заметно, что соответствует некоторому “выравниванию” величин  $\delta V$  в цепи замещений  $-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_2\text{D} \rightarrow -\text{CHD}_2 \rightarrow -\text{CD}_3$ .

Таким образом, результаты анализа объемных изменений при последовательном дейтерировании  $\text{CH}_3$ -группы косвенно подтверждают обоснованность сделанного выше допущения об энергетической неравноценности алкильных протонов метанола и, как следствие, о возможности образования связей  $\text{CH}\cdots\text{O}$  в его конденсированном состоянии. При этом между различными структурными фрагментами молекулы метанола существует “обратная (индуктивная) связь”, проявляющаяся в эффектах внутри- и межмолекулярного взаимодействия.

В заключение отметим, что с учетом данных [42, 43] изложенные соображения можно использовать при оценке способности молекул исследованного спирта взаимодействовать не только с себе подобными, но и с молекулами других соединений, растворенных в метанольной среде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.
2. Sakurai M., Nakagawa T. // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. № 2. P. 171.
3. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 70.
4. Иванов Е.В., Иванова Н.Г., Абросимов В.К. и др. // Проблемы химии растворов и жидкофазных материалов. Сб. научн. тр. Иваново: ИХР РАН, 2001. С. 135.
5. Грасин В.И. Изотопные эффекты сольватации и состояние воды в различных растворителях при 278–318 К: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2002. 175 с.
6. Иванова Н.Г. Изотопные эффекты сольватации неона, криптона, карбамида, бромидов калия и тетра-*n*-бутиламмония в метилом спирте при 278–318 К: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2002. 167 с.
7. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 6. С. 1047.
8. Иванов Е.В., Абросимов В.К., Иванова Н.Г. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 6. С. 1196.
9. Иванов Е.В., Иванова Н.Г., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 12. С. 2252.
10. Millero E.J., Emmet R.T. // J. Marine Res. 1976. V. 34. № 1. P. 15.
11. Kell G.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. V. 6. № 4. P. 1109.
12. Абросимов В.К., Королев В.В., Афанасьев В.Н. и др. Экспериментальные методы химии растворов: Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы. М.: Наука, 1997. 351 с.
13. Hales J.L., Ellender J.H. // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. № 12. P. 1177.
14. Barthel J., Klein L., Kunz W. et al. // J. Solut. Chem. 1994. V. 23. № 9. P. 955.
15. Chemistry of nonaqueous solutions: Current progress / Ed. G. Mamantov, A.I. Popov. N. Y.: VCH Publishers, 1994. 377 p.
16. Ivanov E.V., Abrossimov V.X. // J. Solut. Chem. 1996. V. 25. № 2. P. 191.
17. Dack M.R.J. // Austr. J. Chem. 1976. V. 29. № 4. P. 779.
18. Sun T., Shouten J.A., Trappeniers N.J., Biswas S.N. // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. № 9. P. 1089.
19. Benson G.C., Kiyohara O. // J. Solut. Chem. 1980. V. 9. № 10. P. 791.
20. Kiyohara O., Benson G.S. // Ibid. 1981. V. 10. № 4. P. 281.
21. Sakurai M., Nakagawa T. // J. Chem. Thermodyn. 1982. V. 14. № 3. P. 269.
22. Давыдова О.И., Афанасьев В.Н. Объемные свойства бинарных систем на основе четыреххлористого углерода и метилового спирта различного изотопного состава. М., 1985. 13 с. – Деп. в ВИНТИ 7.10.86, № 151-B86.
23. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей: Справ. изд. Л.: Химия, 1988. 688 с.
24. Kimura T., Matsushita T., Ueda K. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2001. V. 64. № 2. P. 231.
25. Sun T., Biswas S.N., Trappeniers N.J., Seldam S.A.T. // J. Chem. Eng. Data. 1988. V. 33. № 4. P. 395.
26. Bender T.M., Van Hook W.A. // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. № 9. P. 1109.
27. Pettenati C., Alessi P., Fermeglia M., Kikic I. // Thermochim. Acta. 1990. V. 162. № 1. P. 203.
28. Takenaka N., Takemura T., Sakurai M. // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 4. P. 796.
29. Park S.-J., Fisher K., Gmehling J. // Ibid. 1994. V. 39. № 4. P. 859.
30. Philip P.R., Jolicoeur C. // J. Solut. Chem. 1975. V. 4. № 2. P. 105.
31. Weingartner H., Holz M., Sacco A., Trotta M. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 4. P. 2568.
32. IUPAC Commission on atomic weights and isotopic abundances // Pure Appl. Chem. 1992. V. 64. № 10. P. 1519.

33. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с.
34. Меландер А., Сондерс У. Скорости реакций изотопных молекул / Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 344 с.
35. Крестов Г.А., Королев В.П., Батов Д.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 4. С. 882.
36. Montague D.G., Dore J.C., Cammings S. // Mol. Phys. 1984. V. 53. № 5. P. 1049.
37. Steyler D.C., Dore J.C., Montague D.G. // J. Non-Crystal. Solids. 1985. V. 74. № 2. P. 303.
38. Давыдова О.В., Афанасьев В.Н., Мерицкова Е.Ю. Скорость распространения ультразвука и адиабатическая сжимаемость в бинарной системе четыреххлористый углерод – метанол разного изотопного состава. М., 1986. – Деп. в ВИНТИ 26.01.87, № 575-B87.
39. Yukhnovich G.V., Tarakanova E.G. // J. Mol. Struct. 1998. V. 447. № 2. P. 257.
40. Asahi N., Nakamura Y. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 290. № 1. P. 63.
41. Кларк Т. Компьютерная химия. Практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекулы / Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 383 с.
42. Королев В.П., Батов Д.В., Крестов Г.А. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 4. С. 193.
43. Тараканова Е.Г., Майоров А.Д., Юхневич Г.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 2. С. 306.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РАСТВОРЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ  
ПЕРВОГО РЯДА ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2004 г. Ю. Б. Цаплев

*Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва*

Поступила в редакцию 18.02.2003 г.

Проанализированы условия наблюдения хемилюминесценции ионов металлов первого ряда переходных элементов в растворе при их восстановлении. Обнаружены и описаны ранее неизвестные хемилюминесцентные реакции восстановления комплексных ионов железа(III) и меди(II).

Ионы металлов в большинстве известных хемилюминесцентных реакций участвуют в роли акцептора энергии и эффективного излучателя, не изменяя своего химического состояния [1–5]. Это, прежде всего, относится к хелатам редкоземельных ионов, используемых в качестве усилителей света в разнообразных хемилюминесцентных реакциях [4, 5].

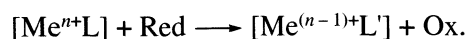
Известно, что хемилюминесценция (ХЛ) наблюдается в реакции восстановления ионов актиноидов и лантаноидов [6–9], т.е. при переносе электрона от восстановителя к этим ионам. В ХЛ органических соединений механизм хемивозбуждения при переносе электрона является одним из немногих установленных [10]. Перенос электрона и изменение электронного состояния частиц, согласно принципу Франка–Кондона, происходят “мгновенно” по сравнению с движением ядер, и, следовательно, колебательная диссипация энергии при переносе электрона должна быть менее существенной, чем в других случаях [11].

Казалось бы, ХЛ ионов при их восстановлении должна быть широко распространенным явлением, а не ограничиваться исключительно ионами актиноидов и лантаноидов, имеющими особенности строения возбуждаемых уровней [12]. Возможная причина указанного ограничения – отсутствие условий для наблюдения ХЛ в опыте. Цель данной работы – обратить внимание на этот интересный класс объектов и реакций, а также дать примеры анализа условий для наблюдения и поиска ХЛ ионов металлов.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Характерная черта поведения ионов переходных элементов в растворе состоит в том, что они (за редким исключением) проявляют себя не как простые сольватированные частицы, а являются частью комплексной частицы  $[MeL]$ , в которой катион (Me) связан с лигандами (L). В результате комплексообразования изменяются и оптические,

и химические свойства катионов. Катионы переходных элементов вступают в реакции, в том числе и реакции восстановления, как комплексные частицы [13]:



Первое условие возникновения ХЛ в ходе этой реакции, как и в других ХЛ-реакциях, – это условие энергетической достаточности: сумма энергии активации и теплоты реакции, в ходе которой происходит хемивозбуждение, должна быть не меньше энергии излучаемого фотона [10]. Выполнение данного условия зависит от окислительно-восстановительных свойств реагентов и кинетики реакции.

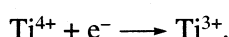
Второе условие возникновения ХЛ состоит в том, что предполагаемый эмиттер, т.е. комплексная частица с центральным ионом  $Me^{(n-1)+}$ , должна обладать соответствующей структурой энергетических уровней, между которыми происходят оптические переходы. Запрет на оптические переходы налагают различные правила отбора, которые в комплексных соединениях не столь строгие по различным причинам. Согласно [14, с. 314], преодоление каждого запрета приводит к более чем стократному снижению параметров оптического проявления перехода, например коэффициента экстинкции. Некоторые переходы, реализующиеся в комплексной частице, проявляются в спектрах поглощения и фотолюминесценции. Следует отметить, что для оптических переходов в ионах переходных металлов большое значение имеет вибронное взаимодействие иона и окружения, вследствие которого вероятность безызлучательной дезактивации электронного возбуждения высока [12].

Таким образом, можно ожидать возникновения ХЛ в реакциях восстановления ионов металлов в комплексах с определенными лигандами, причем ожидаемый квантовый выход ХЛ много меньше 1. Конкретный механизм возбуждения ХЛ может быть статистическим, при котором

электронно-возбужденные состояния возникают в результате распределения освобождающейся в ходе реакции энергии по множеству доступных состояний в соответствии с их статистическим весом. Существует также возможность возникновения ХЛ, сенсibilизированной продуктом реакции, в случае, когда параллельно возбуждению иона образуется продукт – акцептор возбуждения и более эффективный излучатель.

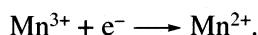
Ниже представлена сводка данных, включая те, которые изложены в экспериментальной части, по ХЛ ионов металлов первого ряда переходных элементов.

*ХЛ реакции с изменением конфигурации  $d^0 \rightarrow d^1$ .*



Уровень  ${}^2D$  свободного иона  $\text{Ti}^{3+}$  в октаэдрическом поле лигандов расщепляется на основной трехкратно вырожденный ( ${}^2T_{2g}$ ) и двукратно вырожденный ( ${}^2E_g$ ) уровни. Переход  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  проявляется в спектрах поглощения: в водном растворе спектр  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  имеет широкий максимум при 500 нм (раствор окрашен в фиолетовый цвет). Энергия перехода  $\sim 243$  кДж/моль [14, с. 314]. О ХЛ при восстановлении ионов титана сообщалось в [15], однако, эмиттер реакции не идентифицирован.

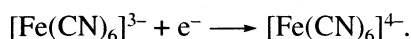
*ХЛ реакции с изменением конфигурации  $d^4 \rightarrow d^5$ .*



Основное состояние ионов с конфигурацией  $d^5$  для высокоспиновых комплексов (комплексов с лигандами “слабого” поля) –  ${}^6A_{1g}$ , и переходы в возбужденное состояние (и обратные) невозможны без изменения спина на 1 или 2 (уровни  ${}^4T_{1g}$ ,  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^2T_{2g}$ ). Соединения типа  $\text{MnHal}_2$  в водном растворе люминесцируют в области 590–1000 нм (переход  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ) [12]. Длинноволновый максимум поглощения  $\text{Mn}^{2+}$  в кислой среде  $\sim 540$  нм [16, с. 759, рис. 94].

В [17] описана ХЛ при восстановлении перманганата в кислой среде,  $\sim 60\%$  квантов испускается при  $\lambda > 625$  нм. Наблюдаемый цвет свечения – красный. Показано, что эмиттером является  $\text{Mn}^{2+}$ , а его непосредственным предшественником –  $\text{Mn}^{3+}$  [18].

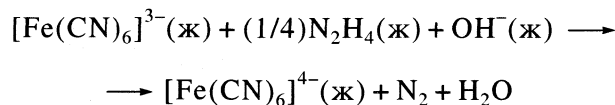
*ХЛ реакции с изменением конфигурации  $d^5 \rightarrow d^6$ .*



Основное состояние низкоспиновых комплексов  $\text{Fe}^{2+}$ , к которым относится  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , –  ${}^1A_{1g}$ , а возбужденные –  ${}^1T_{1g}$  и  ${}^1T_{2g}$  – образуются в резуль-

тате расщепления термов  ${}^1I$  и  ${}^1G$  под влиянием лигандов. Можно ожидать испускания ХЛ при переходах  ${}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$  и  ${}^1T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ . Очевидно, что эти переходы разрешены по спину.

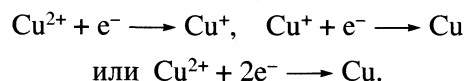
Изменение стандартной энергии Гиббса для возможной реакции возбуждения ХЛ:



равно  $\Delta G^\circ = -203$  кДж/моль вступившего в реакцию гексацианоферрата(III). (Изменение  $\Delta G^\circ$  для пары  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{ж})/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{ж})$  найдено из стандартного восстановительного потенциала  $E^\circ = 0.36$  В, значения  $\Delta G^\circ$  для других веществ взяты из таблиц [19, 20].) При понижении  $[\text{OH}^-]$  экзотермичность реакции резко уменьшается.

В экспериментальной части описана хемилюминесценция при восстановлении  $\text{Fe}^{3+}$  в системах  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{OH}^-$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{восстановитель}/\text{OH}^-$ .

*ХЛ реакции с изменением конфигурации  $d^9 \rightarrow d^{10} (4s^1)$ .*

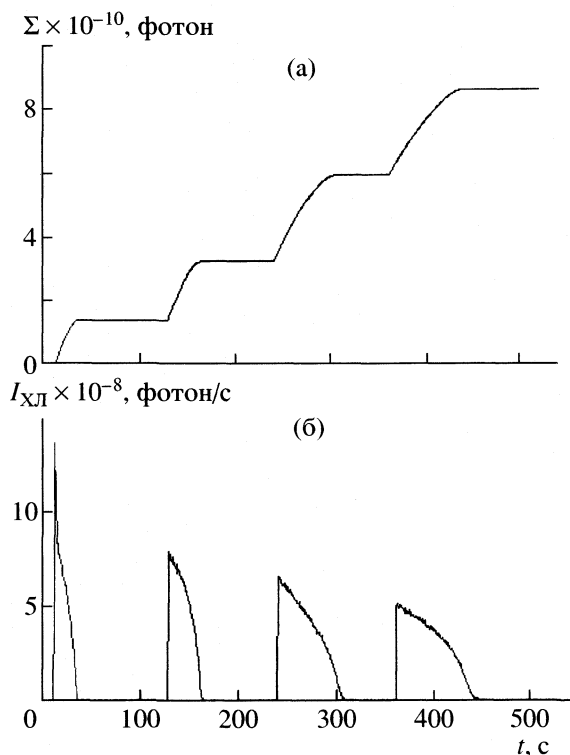


Конфигурация иона  $\text{Cu}^+ - 3d^{10}$ , это ион с полностью заполненной  $3d$ -оболочкой, его основное состояние  ${}^1S$ , оно не изменяется в поле лигандов. Соединения  $\text{Cu}^+$ , как правило, бесцветны, однако известны окрашенные комплексы, например с неокупроином [21]. Одно из возможных возбужденных состояний, соответствующих конфигурации  $3d^9 4s - {}^1D$ . Ион  $\text{Cu}^+$  является довольно сильным окислителем, и реакция восстановления в присутствии активного восстановителя может идти дальше до  $\text{Cu}$ . У атома меди имеется резонансный уровень –  ${}^2P_{1/2, 3/2}$  с конфигурацией  $3d^{10} 4p^1$ , ниже находится метастабильный уровень  ${}^2D_{3/2, 5/2}$ , переход  ${}^2P \rightarrow {}^2D$  является разрешенным как по спину, так и по орбитальному моменту и сопровождается излучением с максимумами при 510 и 578 нм. Это так называемые лазерные переходы [22].

Мы обнаружили ХЛ при восстановлении сульфата меди (II) в водном растворе гидразином в присутствии  $\Gamma^-$  (или  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ). Один из конечных продуктов реакции обладает желтой фотолюминесценцией при возбуждении от источника УФ-света ( $\lambda_{\text{ex}} \sim 254$  нм). Таким образом, в этой системе имеются условия для возникновения ХЛ, сенсibilизированной продуктом реакции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , гексаметилентетрамин (уротропин).

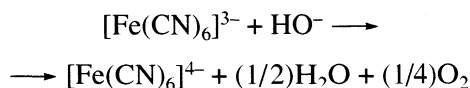


Кинетика выхода  $\Sigma(t)$  и интенсивности ХЛ при восстановлении  $K_3[Fe(CN)_6]$  гидразином в щелочной среде. Реактор-пробирка объемом 1.5 мл. В реактор с 200 мкл раствора гидразина (0.02 М в 0.5 М КОН) последовательно добавляли по 100 мкл (4 раза) раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$  (0.01 М в 0.5 М КОН).

Кинетику ХЛ регистрировали компьютеризованным фотометром на основе ФЭУ-101 в режиме счета фотонов. Реакторами служили полипропиленовые микропробирки объемом 1.5 мл, располагавшиеся перед входным окном фотоприемного устройства. Методика регистрации и установка описаны в [23].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ХЛ в системах  $[Fe(CN)_6]^{3-}/HO^-$  возникает при добавлении раствора щелочи высокой концентрации (~30%) к водному раствору  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Интенсивность ХЛ значительно усиливается при повышении температуры, что согласуется с литературными данными о том, что реакция



идет с заметной скоростью при нагревании [24].

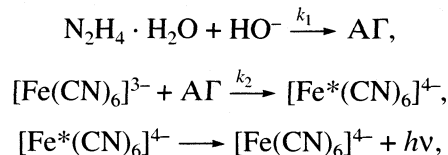
Квантовый выход ХЛ в системе  $[Fe(CN)_6]^{3-}/N_2H_4 \cdot H_2O/HO^-$  сравнительно высок ( $\sim 10^{-8}$  Эйнштейн/моль).

Через оранжевый, желтый и синий светофильтры (ОС-16, ЖС-16, СС-4) проходит соответ-

венно 30, 77 и 4% регистрируемых квантов. Отсюда следует, что максимум ХЛ-излучения находится в области 520–545 нм. Отметим, что собственная ХЛ гидразина при окислении, исследованная нами ранее, гораздо слабее и имеет другие спектральные характеристики (максимум излучения 390–420 нм) [25].

Интенсивность ХЛ максимальна в момент смешивания реагентов (рисунок). Изучение зависимости максимальной интенсивности ХЛ, выхода света и времени полуреакции от начальной концентрации гексацианоферрата (III) в реакторе показало, что в диапазоне от  $10^{-6}$  до  $2 \times 10^{-4}$  М время полуреакции не зависит от концентрации гексацианоферрата (III) и составляет  $\sim 0.3$  с. При этом максимальная интенсивность и выход света увеличиваются; в диапазоне от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  М максимальная интенсивность ХЛ остается постоянной, а выход света и время полуреакции линейно увеличиваются.

Добавление  $N_2H_4 \cdot H_2O$  влияет на ХЛ при концентрации более  $10^{-4}$  М, при меньшей концентрации поведение системы  $[Fe(CN)_6]^{3-}/N_2H_4 \cdot H_2O/HO^-$  аналогично поведению системы без гидразина. Особенности кинетики и концентрационные зависимости в присутствии гидразина позволяют предположить следующую схему реакций:



где АГ – активная форма гидрата гидразина, а  $k_1 \ll k_2$ . Математическое моделирование этой схемы с помощью программы, аналогичной программе “Кинетика” [26], дало удовлетворительное описание кинетики ХЛ и зависимостей максимальной интенсивности и выхода света от концентрации реагентов при  $k_1 \sim 0.04$  и  $k_2 \sim 3 \times 10^7$  М<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Полученная оценка величины  $k_2$  много больше константы скорости обмена молекул воды ( $\approx 60$  М<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [13]) во внутренней координационной сфере аква-ионов Fe(III), что указывает на внешнесферный механизм переноса электрона в ходе реакции.

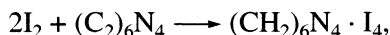
ХЛ в системе  $Cu^{2+}/I^-/N_2H_4 \cdot H_2O$  наблюдали при добавлении раствора сульфата меди (концентрация  $Cu^{2+}$  в реакторе –  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  М), к раствору, содержащему  $I^-$  ( $3 \times 10^{-4}$ – $10^{-2}$  М),  $N_2H_4 \cdot H_2O$  ( $10^{-7}$ – $10^{-2}$  М) и гексаметиленetetрамин (0–30%). Зависимость параметров ХЛ от концентраций реагентов имеет сложный характер, требующий отдельного рассмотрения.

ХЛ доступна визуальному наблюдению в затемненном помещении при смешивании 100 мкл раствора сульфата меди с концентрацией 0.03 моль/л с 200 мкл 20%-ного раствора гексаметилентетра-

мина, содержащего  $N_2H_4 \cdot H_2O$  и  $KI$  в концентрации 0.004 и 0.03 моль/л соответственно. Свечение имеет желто-оранжевый цвет. Через красный, оранжевый и желтый светофильтры (R62, ОС-16, ЖС-16) проходит соответственно 4, 60 и 90% регистрируемых квантов. Отсюда – максимум ХЛ-излучения находится в области 540–600 нм. Квантовый выход ХЛ относительно ионов меди более  $10^{-6}$  Эйнштейн/моль.

Обнаружен и выделен продукт реакции, обладающий желтой фотолюминесценцией при возбуждении ультрафиолетом с  $\lambda_{ex} \sim 254$  нм. Содержание меди в нем более 20%, точный состав уточняется.

Гексаметилентетрамин не изменяет спектральные характеристики излучения, но значительно увеличивает интенсивность и квантовый выход излучения. Вероятная роль гексаметилентетрамина состоит в улавливании образующегося молекулярного иода:



что способствует сохранению гидразина на восстановление меди. ХЛ наблюдается при замене  $I^-$  на  $Br^-$ ,  $SCN^-$ , однако, интенсивность излучения значительно уменьшается. В отсутствие ионов  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $SCN^-$  хемилюминесценции нет. Поскольку пары  $Cu^{2+}/I^-$ ,  $Cu^{2+}/Br^-$ ,  $Cu^{2+}/SCN^-$  в совокупном действии являются одноэлектронным окислителем, то можно предполагать, что возбуждение ХЛ связано именно с переносом электрона.

Представленные в работе данные показывают, что явление ХЛ ионов металлов при их восстановлении в растворе широко распространено. Оно интересно, прежде всего тем, что влияние окружения активной частицы имеет первостепенное значение. Здесь, если проводить сравнение с ХЛ органических соединений, нельзя пренебречь взаимодействием с окружением частицы, испытывающей химическое превращение и электронное возбуждение, даже в первом приближении. С другой стороны, ХЛ ионов металлов в растворе может оказаться весьма полезной для исследования реакций комплексных частиц.

Автор благодарен Р.Ф. Васильеву за полезные замечания, советы и рекомендации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаков В.П. Хемилюминесценция уранила, лантаноидов и *d*-элементов. М.: Наука, 1980.
2. Булгаков Р.Г., Казаков В.П., Паршин Г.С., Дмитриева Е.В. // Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. С. 85.
3. Булгаков Р.Г., Кулешов С.П., Хандожко В.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 1. С. 114.
4. Волошин А.И., Жаринова Е.В., Казаков В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 10. С. 2108.
5. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2000. V. 131. № 1–3. P. 61.
6. Юсов А.Б., Федосеев А.М., Спицын В.И., Крот Н.Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 6. С. 1441.
7. Юсов А.Б., Федосеев А.М. // Радиохимия. 1989. Т. 31. С. 16.
8. Федосеев А.М., Юсов А.Б. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. С. 916.
9. Kazakov V.P., Rykova V.V., Khamidullina L.A., Afonitchev D.D. // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 148. № 1. P. 135.
10. Васильев Р.Ф. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 6. С. 1130.
11. Bogan D.J. // Chemical & Biological Generation of Excited States / Ed. by W. Adam, G. Gilento. N.Y.: Acad. Press, 1982. P. 37–83.
12. Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б., Бодунов Е.Н. // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. № 3. С. 279.
13. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе / Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 592 с.
14. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. 696 с.
15. Alwarthan A. A., Almuaided A., Townshend A. // Anal. Sci. 1991. V. 7. № 4. P. 623.
16. Справочник химика. Т. IV. М.; Л.: Химия, 1965. 919 с.
17. Abbott R.W., Townshend A., Gill R. // Analyst. 1986. V. 111. P. 635.
18. Цаплев Ю.Б. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 3. С. 799.
19. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Химия, 1972. 200 с.
20. Свойства неорганических соединений. Справочник / Под ред. А.И. Ефимова и др. Л.: Химия, 1983. 392 с.
21. Besada A. // Analytical Letters. 1988. V. 21. № 10. P. 1917.
22. Справочник по лазерам / Под ред. А.М. Прохорова. В 2-х томах. Т. 1. М.: Сов. радио, 1978. 504 с.
23. Цаплев Ю.Б. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1668.
24. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1997. 480 с.
25. Цаплев Ю.Б. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 551.
26. Эберт К., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии / Пер. с нем. М.: Мир, 1988. 416 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 541.8,541.67,532.77,537.226,532.74

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЦИКЛОГЕКСАН–ЭТАНОЛ.  
О РОЛИ ЦИКЛИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ СПИРТА

© 2004 г. В. А. Дуров, О. Г. Терешин

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

Поступила в редакцию 20.03.2003 г.

На основе квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора QCNAS проведен анализ избыточных термодинамических функций (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) и диэлектрической проницаемости растворов циклогексан–этанол во всем интервале составов и в широком интервале температур. Показано, что модель надмолекулярной организации, учитывающая цепочную и циклическую ассоциацию спирта за счет водородных связей O–H...O, описывает комплекс физико-химических свойств растворов. Определены константы равновесия, энтальпии, энтропии ассоциации и структурные параметры надмолекулярных агрегатов. Рассчитаны интегральные и дифференциальные характеристики надмолекулярной агрегации, включающие степени ассоциации и функции распределения молекул по ассоциатам цепочечной и циклической структуры и числам образующихся H-связей. Установлено возрастание роли циклических малополярных структур при уменьшении концентрации спирта. Показано, что избыточные энергия Гиббса и энтальпия растворов определяются в основном положительными вкладами водородных связей типа O–H...O. Установлено, что модель описывает диэлектрическую проницаемость растворов во всем интервале составов, в частности, воспроизводит минимум дипольного фактора корреляции в разбавленных растворах спирта; относительно небольшая доля циклических ассоциатов спирта оказывает существенное влияние на свойства раствора. Проиллюстрирована некорректность моделей растворов спиртов, учитывающих конечное число (один, два) ассоциатов спирта.

Квазихимические модели, позволяющие в рамках единого подхода описывать и анализировать комплекс макроскопических свойств жидких систем, широко применялись в последние годы для исследования надмолекулярной структуры растворов и ее проявлений в их физико-химических свойствах [1–7]. Данная работа продолжает исследования в этом направлении и посвящена изучению бинарных растворов циклогексан–этанол. Указанная система представляет раствор полярного ассоциирующего вещества в неполярном “инертном” растворителе и характеризуется большими положительными значениями избыточных энергии Гиббса  $G^E$  и энтальпии  $H^E$ . Ее изучение позволяет детально изучить структуру ассоциатов этанола, не осложненную его специфическими взаимодействиями с растворителем как в растворах спиртов с неполярными сольватирующими (1,4-диоксан [8], тетрахлорметан [9]) и полярными сольватирующими (пропанон [10]) растворителями.

Система циклогексан–этанол исследовалась термодинамическими и диэлектрометрическими методами (см., например, [11–14]) и методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [15, 16]. Нами для анализа использовались данные для всего интервала составов раствора и возможно более широкого ин-

тервала температур, предпочтение отдавалось, как правило, более современным. Термодинамические данные подвергались проверке на термодинамическую согласованность [17].

Равновесие жидкость–пар в растворе циклогексан–этанол изучено в интервале 273–338 К (см. библиографию в [11, 14]), а теплоты смешения  $H^E$  – в интервале 280–318 К [12, 14]. Избыточные энергия Гиббса  $G^E$  и энтальпия  $H^E$  положительны, что соответствует разрыву водородных связей при образовании раствора. В то же время избыточная энтропия раствора  $S^E$  отрицательна при всех концентрациях растворов, что свидетельствует о более упорядоченной надмолекулярной структуре в растворах циклогексан–этанол по сравнению с гипотетическим идеальным раствором сравнения [17]. Это может быть объяснено ролью факторов, отличных от изменения чисел H-связей, например “квазиплоской” формой молекул циклогексана, надмолекулярное упорядочение которых вносит отрицательный вклад в величину  $S^E$ . При повышении температуры избыточные функции  $G^E$ ,  $H^E$ ,  $S^E$  возрастают.

Статическая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_s$  растворов циклогексан–этанол, измеренная в интервале 268–323 К (см., например, [13]) проявляет отрицательные отклонения от аддитивнос-

ти:  $\Delta\epsilon_s = \epsilon_s - (\epsilon_{sA}^0 \varphi_A^0 + \epsilon_{sB}^0 \varphi_B^0) < 0$ , где А – циклогексан, В – этанол,  $\varphi_A^0$ ,  $\varphi_B^0$  – объемные доли компонентов.

Зависимость дипольного фактора корреляции растворов  $g_s^d$  от концентрации имеет сложный вид:  $g_s^d > 1$  в области высоких концентраций спирта, убывает при уменьшении его концентрации, в разбавленных по отношению к спирту растворах ( $x_B^0 \leq 0.2$  мол. доли) проходит через минимум ( $g_s^d < 1$ ), что указывает на существенную роль малополярных ассоциатов спирта в этой области составов раствора.

В работе [16] исследованы растворы циклогексан–этанол методом ИК-фурье-спектроскопии при 283, 298 и 313 К в области весьма низких концентраций спирта, причем авторами в качестве границы применимости использованной схемы анализа указано  $x_B^0 \leq 0.2$  мол. доли, а приводимые данные относятся к существенно более разбавленным растворам  $x_B^0 \leq 0.05$  мол. доли. В [16] предложена модель, включающая образование димеров и пентамеров спирта, и определены константы равновесия ассоциации  $K_2$ ,  $K_5$ , и соответствующие энthalпии и энтропии образования ассоциатов. Отметим, что несмотря на высокое качество экспериментальных данных [16], предложенная модель ассоциации раствора циклогексан–этанол  $A_1 + B_1 + B_2 + B_5$  не представляется достаточно обоснованной.

Во-первых, интерпретация спектроскопических данных в [16] не вполне корректна, поскольку пик поглощения с центром  $\sim 3630 \text{ см}^{-1}$  считалась обусловленной валентными колебаниями гидроксильных групп мономерных молекул спиртов, и не учитывалось влияние колебаний гидроксильных групп концевых молекул цепочечных ассоциатов спирта (см., напр., [1, 3, 4, 18–22]). Процедура разделения линий на полосы мономеров, димеров и полимеров (пентамеров) спирта недостаточно однозначна в связи с сильным перекрыванием полос. Эффекты внутреннего поля [23] и концентрационная зависимость коэффициентов поглощения мономеров и ассоциатов этанола не принимались во внимание. Во-вторых, анализ коэффициентов поглощения не позволяет определить структуру ассоциатов, например, отличить линейные и циклические структуры. Авторы [16] более вероятно считают цепочечную структуру ассоциатов, но тогда модель не объясняет отмеченных особенностей диэлектрических свойств разбавленных растворов циклогексан–этанол. В-третьих, для раствора ассоциатов использована модель UNIQUAC [24, 25] с рядом дополнительных допущений,

нивелирующих вклад неспецифических взаимодействий, однако, расчетов термодинамических свойств растворов, подтверждающих обоснованность модели в широком интервале концентраций, в работе [16] не приведено. В модели UNIQUAC невозможен учет дальнедействующих составляющих дипольных взаимодействий, играющих существенную роль в свойствах растворов [1–10].

Выполненные нами расчеты показывают, что модель ассоциации [16] не описывает избыточную энергию Гиббса растворов. Наконец, в-четвертых, модель [16] не описывает диэлектрические свойства как разбавленных растворов спирта, для которых она предназначена, так и диэлектрическую проницаемость раствора во всем диапазоне концентраций. Модели растворов спиртов, учитывающие как в [16], существование небольшого числа ассоциатов, неадекватны при описании свойств растворов в широком диапазоне концентраций [1, 2]. Данные о средней степени ассоциации в чистом этаноле ( $\bar{n}_B \cong 4.7$ ,  $T = 298 \text{ К}$  [16]) существенно ниже оценок этой величины по результатам дифракционных [26, 27], спектроскопических [17, 18], термодинамических и диэлектromетрических [1–6] методов. Эта модель расходится и с данными компьютерного моделирования [28–31], указывающими на непрерывную цепочечную ассоциацию спиртов. Необходимо иметь в виду, что при компьютерном моделировании как вследствие периодических граничных условий, так и ограниченного времени вычислений, данные о дальних корреляциях молекул могут быть утеряны искусственно [3–7], в силу чего степень ассоциации, полученная при моделировании с малым числом частиц в основной ячейке [28, 29] существенно занижена [4–7, 9, 30].

В работе [22] проведен анализ коэффициентов активности, диэлектрической проницаемости и спектроскопических данных растворов циклогексан–этанол по модели, предусматривающей цепочечную и циклическую ассоциацию спирта. В [22] использована простейшая модель идеального ассоциированного раствора (ИАР) [32], вклад неспецифических межмолекулярных взаимодействий учитывался аддитивно на основе модели регулярных растворов Гильдебрандта. Модель ИАР обладает принципиальными недостатками в целом, и в особенности ее некорректность проявляется именно для сильно ассоциированных систем [1–7].

Таким образом, в литературе отсутствуют адекватные модели надмолекулярной структуры, межмолекулярных взаимодействий, процессов ассоциации и физико-химических свойств растворов циклогексан–этанол. Поэтому цель настоящей работы – анализ комплекса термодинамических и диэлектрических свойств растворов циклогексан – этанол в рамках единой модели во всем интервале

составов и широком интервале температур и количественное исследование структурных и термодинамических характеристик его надмолекулярной организации.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В основе анализа надмолекулярной структуры и свойств раствора циклогексан–этанол лежит стехиометрическая модель раствора, которая учитывает образование цепочечных ассоциатов спирта произвольной длины и циклических тетрамеров спирта:  $A_1 + B_1 + B_2 + B_3 + \dots + B_n + \dots + B_{4, \text{cycl}}$ . Ассоциация молекул спирта за счет водородных связей  $O-H \cdots O$  описывалась константой равновесия  $K$  для процессов димеризации, константой  $K^T$  для процессов образования остальных цепочечных ассоциатов, начиная с тримеров, и константой  $K_{4, \text{cycl}}$  для циклических тетрамеров [3–7]. Тетрамеры являются наиболее вероятной циклической структурой ассоциатов спиртов, согласно данным компьютерного моделирования спиртов и их растворов [28–31]. Циклогексан рассматривался как “инертный” растворитель, поэтому сольватация молекул и ассоциатов спирта молекулами циклогексана не принималась во внимание.

Термодинамические константы равновесия ассоциации определяются соотношениями:

$$K^T = \frac{a_{B_2}}{a_b^2}, K^{nT} = \frac{a_{B_{n+1}}}{a_{B_n} a_b} (n \geq 2), K_{4, \text{cycl}}^T = \frac{a_{B_4}}{a_b^4}, \quad (1)$$

где  $a_b$  обозначают активности мономеров, а  $a_{B_n}$  – активности ассоциатов. Связь термодинамических констант равновесия, выраженных через активности ассоциатов  $\{a_i\}$ ,  $K^T$ ,  $K^{nT}$ ,  $K_{4, \text{cycl}}^T$  и “концентрационными” константами равновесия, выраженными через молярные концентрации ассоциатов  $\{c_i\}$ ,  $K$ ,  $K^T$ ,  $K_{4, \text{cycl}}$  дает соотношениями квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора (QCNAS) [1–7, 33]. Эти соотношения имеют вид  $K^T = K K^{\text{dis}} K^{\text{dip}}$ , где множители  $K^{\text{dis}}$ ,  $K^{\text{dip}}$  даются выражениями вида (1) для вкладов дисперсионных и дипольных взаимодействий в коэффициенты активности ассоциатов  $\{\gamma_i\}$  и приведены в [1–7, 33]. В свою очередь, “концентрационные” константы равновесия  $K$  включают не идеальность раствора мономерных молекул и ассоциатов вследствие различий их “размеров”, характеризующих отталкивательную ветвь межмолекулярного потенциала, и описываемых соответствующими коэффициентами активности при переходе от мольных долей ассоциатов  $\{x_i\}$  к их молярным (объемным) концентрациям  $\{c_i\}$  ( $\{\phi_i\}$ ). Это позволяет выразить зависимости от состава раствора “концентрационных” констант равнове-

сия  $K$ ,  $K^T$ ,  $K_{4, \text{cycl}}$ , используемых для расчетов концентраций агрегатов.

При описании ассоциатов этанола принималось, что состояния водородных связей  $H-O \cdots H-O$  между молекулами спирта, различающиеся пространственным расположением молекул, одинаковы, что соответствует модели ассоциатов спирта с коррелированными, коллективными состояниями  $H$ -связей [1–7, 34].

Взаимные ориентации молекул спирта в ассоциатах описываются матрицами перехода между системами координат молекул  $\langle T_{bb}^{(1)} \rangle$ ,  $\langle T_{bb}^{(2)} \rangle$ , в которых верхние индексы (1) и (2) соответствуют двум способам образования водородных связей, а угловые скобки указывают на усреднение по углу ориентационного движения молекул в ассоциатах  $\phi$ . Элементы матриц  $\langle T_{bb}^{(1,2)} \rangle$  определяются строением молекул и ассоциатов и зависят от ориентационных параметров  $\eta = \langle \cos \phi \rangle$  и  $\beta = \langle \sin \phi \rangle$ , характеризующих ширину и асимметрию потенциала (энергии Гиббса) вращения молекул вокруг  $H$ -связей в ассоциатах  $U(\phi)$  [34].

В квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора QCNAS [1–7, 33] коэффициенты активности компонентов  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  и избыточные термодинамические функции раствора (энергия Гиббса  $G^E$ , энтальпия  $H^E$ , энтропия  $S^E$ ) выражаются соотношениями вида:

$$\gamma_{A(B)} = \gamma_{A(B)}^{\text{ass}} \gamma_{A(B)}^{\text{dip}} \gamma_{A(B)}^{\text{dis}}, \quad (2)$$

$$H^E = H^{E, \text{ass}} + H^{E, \text{dip}} + H^{E, \text{dis}},$$

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

Ассоциативные вклады в коэффициенты активности компонентов даются выражениями:

$$\gamma_A^{\text{ass}} = \frac{c_a V_{m,A}}{x_A^0} \exp\left(1 - \frac{V_{m,A}}{n_{AB} V_m}\right), \quad (3)$$

$$\gamma_B^{\text{ass}} = \frac{c_b}{x_B^0 \bar{c}_b} \exp\left(\frac{1}{\bar{n}_B} - \frac{V_{m,A}}{n_{AB} V_m}\right),$$

Здесь  $c_a$  и  $c_b$  – молярные концентрации мономерных молекул компонентов  $A$  и  $B$ ,  $\bar{c}_b$  – концентрация мономеров в чистом компоненте  $B$ ;  $V_m$ ,  $V_{m,A}$ ,  $V_{m,B}$  – молярные объемы раствора и компонентов  $A$ ,  $B$ ;  $x_{A,B}^0$  – мольные доли компонентов,  $n_{AB}$  и  $\bar{n}_B$  – средние степени ассоциации в растворе и чистом спирте. Выражения для дипольного (dip) и дисперсионного (dis) вкладов (2) в термодина-

мические функции раствора приведены в работах [1–7, 33].

Средние степень ассоциации раствора  $n_{AB}$  и спирта  $n_B$  являются интегральными характеристиками ассоциации. Степень ассоциации раствора  $n_{AB}$  выражает среднее число молекул, входящих в ассоциаты с учетом мономерных молекул, а величина  $n_B$  дает среднее число молекул в ассоциатах спирта:

$$n_{AB} = \frac{c_A^0 + c_B^0}{c_a + c_{sum, B}}, \quad n_B = \frac{c_B^0}{c_{sum, B}}, \quad (4)$$

$$c_{sum, B} = c_b + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{l=1}^2 c_{B_{n,l}} + c_{B_{4,cycl}} = \quad (5)$$

$$= c_b + \sum_{n=2}^{\infty} c_{B_n} + c_{B_{4,cycl}} = c_b + \frac{2Kc_b^2}{1 - K'c_b} + K_{4,cycl}c_b^4,$$

$$c_{B_n} = 2c_{B_{n,l(2)}} = 2Kc_b^2(K'c_b)^{n-2},$$

$$c_B^0 = c_b \left( 1 + \frac{2Kc_b(2 - K'c_b)}{(1 - K'c_b)^2} \right) + 4K_{4,cycl}c_b^4, \quad (6)$$

где  $c_B^0$  – молярная стехиометрическая концентрация спирта;  $c_{B_{n,l}}$  ( $n \geq 2, l = 1, 2$ ),  $c_{B_{4,cycl}}$  – концентрации ассоциатов, индекс  $l$  ( $l = 1, 2$ ) обозначает состояния Н-связей в них,  $c_{sum, B}$  – суммарная концентрация ассоциатов и мономерных молекул спирта. В формулах (5), (6) учтено, что в рассматриваемой модели существуют два типа ассоциатов  $B_n$  ( $n \geq 2$ ), содержащих  $n$  молекул спирта, с одинаковыми состояниями Н-связей, являющихся при соответствующих углах поворота вокруг Н-связей ф энантиомерами [34, 35]. Суммарные концентрации ассоциатов спирта  $B_n$  обозначены  $c_{B_n} = 2c_{B_{n,1}} = 2c_{B_{n,2}}$  ( $n \geq 2$ ).

В качестве дифференциальных характеристик ассоциации рассматривались функции распределения ассоциатов по размерам  $f_n$  и массе  $w_n$ , мольные и массовые доли мономеров  $f_{mon}$  и  $w_{mon}$ , линейных  $f_{lin}$  и  $w_{lin}$ , и циклических  $f_{cycl}$  и  $w_{cycl}$ , ассоциатов спирта, доля свободных гидроксильных групп  $f_{OH}$ , и функций распределения, описывающие доли свободных (мономерных) молекул спирта  $f_{HB,0}$ , и молекул спирта, принимающих участие в одной  $f_{HB,1}$  или двух  $f_{HB,2}$  водородных связях:

$$f_n = \frac{c_{B_n}}{c_{sum, B}}, \quad f_{mon} = \frac{c_b}{c_{sum, B}},$$

$$f_{lin} = \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{l=1}^2 c_{B_{n,l}} / c_{sum, B} = \sum_{n=2}^{\infty} c_{B_n} / c_{sum, B}, \quad (7)$$

$$f_{cycl} = \frac{c_{B_{4,cycl}}}{c_{sum, B}},$$

$$w_n = \frac{nc_{B_n}}{c_B}, \quad w_{mon} = \frac{c_b}{c_B},$$

$$w_{lin} = \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{l=1}^2 nc_{B_{n,l}} / c_B^0 = \sum_{n=2}^{\infty} nc_{B_n} / c_B^0, \quad (8)$$

$$w_{cycl} = \frac{4c_{B_{4,cycl}}}{c_B}, \quad f_{OH} = \sum_{n=1}^{\infty} c_{B_n} / c_B^0 = \quad (9)$$

$$= c_b + \frac{2Kc_b^2}{1 - K'c_b} / c_B^0, \quad f_{HB,0} = w_{mon} = \frac{c_b}{c_B^0},$$

$$f_{HB,1} = 2 \sum_{n=2}^{\infty} c_{B_n} / c_B^0 = 4Kc_b^2 / (1 - K'c_b) c_B^0,$$

$$f_{HB,2} = \left( \sum_{n=3}^{\infty} (n-2)c_{B_n} + 4c_{B_{4,cycl}} \right) / c_B^0 = \quad (10)$$

$$= 2K'c_b^2 Kc_b / (1 - K'c_b)^2 c_B^0 + 4c_{B_{4,cycl}} / c_B^0.$$

Связь структуры раствора с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_s$  выражается через дипольные факторы корреляции раствора  $g_s^d$  и компонентов  $g_A^d, g_B^d$  [1–7, 36–38]:

$$g_s^d = \frac{9k_B T}{4\pi N_A \epsilon_s} \sum_{i=1}^k x_i^0 V_{m,i} \times \quad (11)$$

$$\times \left[ \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty,i})}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})} \right] / \sum_{i=1}^k x_i^0 \mu_i^2 \left[ \frac{(\epsilon_{\infty,i} + 2)}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})} \right]^2 =$$

$$= \sum_{i=1}^k g_i^d x_i^0 \mu_i^2 \left[ \frac{(\epsilon_{\infty,i} + 2)}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})} \right]^2 / \sum_{i=1}^k x_i^0 \mu_i^2 \left[ \frac{(\epsilon_{\infty,i} + 2)}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})} \right]^2.$$

В уравнении (11)  $\epsilon_{\infty,i}, \mu_i$  и  $g_i^d$  ( $i = A, B$ ) – деформационная диэлектрическая проницаемость, дипольный момент и фактор корреляции  $i$ -го компонента соответственно;  $N_A$  – число Авогадро,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Фактор корреляции раствора  $g_s^d$  может быть рассчитан как из экспериментальных данных, так и на основе модели надмолекулярной организации раствора.

В расчетах дипольные моменты молекул принимались равными:  $\mu_A = 0$  D для циклогексана,  $\mu_b = 1.66$  D для этанола [39]. Мольные деформационные поляризации циклогексана  $P_{\infty,A}$  и этанола  $P_{\infty,B}$ , необходимые для расчета деформационных

проницаемостей  $\varepsilon_{\infty, i}$  в уравнении (11), находились по аддитивной схеме [40]:  $P_{\infty, A} = 27.50 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $P_{\infty, B} = 14.48 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Для модели раствора полярного ассоциирующего вещества в неполярном инертном растворителе, отвечающей раствору циклогексан–этанол, фактор корреляции есть [1, 37]:

$$g_s^d = g_B^d = 1 + \frac{4Kc_b^2}{c_B \mu_b^2 (1 - K'c_b)^2} \sim \mu_b \langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)} \rangle \times$$

$$\times (\mathbf{E}_3 - K'c_b \langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)} \rangle)^{-1} \mu_b - \frac{4K_{4, \text{cycl}} c_b^4}{c_B}, \quad (12)$$

где  $\mu_b$  – вектор-столбец дипольного момента молекулы спирта,  $\mathbf{E}_3$  – единичная матрица третьего порядка, а знак  $\sim$  обозначает операцию транспонирования матриц.

## СХЕМА АНАЛИЗА СВОЙСТВ РАСТВОРОВ

Модель структуры чистого этанола, включающая цепочечные агрегаты [34], использована для описания его диэлектрической проницаемости в интервале температур 233–473 К [35]. В работе [35] определены константы равновесия цепочечной ассоциации этанола  $K$ ,  $K'$  и структурные параметры в матрицах  $\langle \mathbf{T}_{bb}^{(1,2)} \rangle$  (12). Модель цепочечной ассоциации спирта вполне адекватна для описания диэлектрических свойств этанола в широком интервале температур.

В растворах спиртов в неполярных или малополярных растворителях, согласно модели QCNAS, возрастает относительная устойчивость и усиливается влияние на свойства растворов малополярных циклических надмолекулярных структур. В данной работе модель структуры спиртов [34] расширена учетом циклических тетрамеров спирта. Такая модель была использована для растворов спиртов в сольватирующих неполярных (1,4-диоксан [8], тетрахлорметан [9]) и полярных (пропанон [10]) растворителях.

Константа димеризации этанола  $K$  и структурные параметры ассоциатов взяты из работы [35]. Константы образования циклических неполярных тетрамеров этанола  $K_{4, \text{cycl}}$  получены с помощью минимизации отклонений расчетных и опытных значений дипольного фактора корреляции  $g_s^d$  раствора циклогексан–этанол в области концентраций  $x_B^0 = 0.0\text{--}0.2$  мол. доли и для чистого этанола. Соответственно были пересчитаны константы образования высших ( $n \geq 3$ ) цепочечных ассоциатов этанол  $K'$ . Концентрационные константы равновесия  $K$ ,  $K'$ ,  $K_{4, \text{cycl}}$  как функции состава и температуры приведены в табл. 1. Термодинамические функции ассоциации – энергия Гиббса, энтальпия

и энтропия димеризации ( $\Delta G_{298}$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ), образования цепочечных ( $n \geq 3$ ) ассоциатов ( $\Delta G'_{298}$ ,  $\Delta H'$ ,  $\Delta S'$ ) и циклических тетрамеров ( $\Delta G_{4, \text{cycl}, 298}$ ,  $\Delta H_{4, \text{cycl}}$ ,  $\Delta S_{4, \text{cycl}}$ ) этанола приведены в табл. 2.

Термодинамические функции ассоциации рассчитаны также на основе “концентрационных” констант равновесия, определенных соотношениями [1–5]

$$K_v = \frac{c_{B_2}}{c_b c_b V_{m,B}}, \quad K'_v = \frac{c_{B_{n+1}}}{c_{B_n} c_b V_{m,B}}, \quad n \geq 2; \quad (13)$$

$$K_{4, \text{cycl}, v} = \frac{c_{B_4}}{c_b^4 V_{m,B}^3},$$

отвечающих стандартным состояниям чистых гипотетических веществ, состоящих из мономеров и ассоциатов этанола [1, 2] (табл. 2).

Коэффициенты активности компонентов и избыточная энергия Гиббса растворов рассчитаны с параметрами модели, полученными при анализе диэлектрических свойств без дополнительной оптимизации. Избыточная энтальпия  $H^E$  и энтропия  $S^E$  рассчитаны численными методами на основе термодинамических соотношений [17]. Полученные величины приведены на рис. 1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных следует, что основной вклад в коэффициенты активности компонентов  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$ , избыточные энергию Гиббса  $G^E$  и энтальпию  $H^E$  (рис. 1) вносят специфические взаимодействия. Так, их вклад в  $G^E$  составляет  $\sim 65\%$  ( $T = 293 \text{ К}$ ). Вклады дисперсионных и дипольных взаимодействий в функции  $G^E$  и  $H^E$  значительно меньше, они возрастают при повышении температуры. Дипольный вклад в  $G^E$  составляет  $\sim 30\%$  (293 К), а дисперсионный вклад пренебрежимо мал. Вклад неспецифических взаимодействий в избыточную энтропию  $S^E$  (рис. 1) больше, чем в  $G^E$  и в  $H^E$ , и в среднем сопоставим со вкладом специфических взаимодействий. Коэффициенты активности  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  и избыточные функции  $G^E$ ,  $H^E$ ,  $S^E$  воспроизводятся с погрешностью, не превышающей 12%. Необходимо подчеркнуть, что учет неспецифических взаимодействий необходим как для описания термодинамической неидеальности растворов, так и для определения концентраций ассоциатов и параметров агрегации во всем интервале составов раствора и широком интервале температур.

**Таблица 1.** Концентрационные константы ассоциации этанола  $K, K', K_{4, cycl}$  в зависимости от температуры и состава ( $x_B^0 = 0.2-1.0$  мол. доли) раствора

$T, K$	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$K$					
268.15	17.7	12.1	10.1	9.23	8.81
278.15	12.7	8.84	7.38	6.76	6.45
288.15	9.29	6.61	5.52	5.06	4.82
298.15	6.72	5.07	4.24	3.89	3.68
318.15	3.93	3.09	2.65	2.40	2.25
333.15	2.66	2.27	1.85	1.70	1.62
$K'$					
268.15	75.1	52.6	44.4	40.9	39.2
278.15	51.9	37.1	31.4	28.9	27.7
288.15	36.8	26.8	22.7	20.9	20.0
298.15	25.9	19.9	16.9	15.9	14.8
318.15	14.3	11.5	9.90	9.04	8.52
333.15	10.1	8.73	7.30	6.71	6.41
$K_{4, cycl}$					
268.15	$1.11 \times 10^7$	$1.42 \times 10^6$	$5.31 \times 10^5$	$3.32 \times 10^5$	$2.59 \times 10^5$
278.15	$2.45 \times 10^6$	$3.54 \times 10^5$	$1.33 \times 10^5$	$8.31 \times 10^4$	$6.46 \times 10^4$
288.15	$6.08 \times 10^5$	$9.68 \times 10^4$	$3.69 \times 10^4$	$2.29 \times 10^4$	$1.77 \times 10^4$
298.15	$1.37 \times 10^5$	$3.01 \times 10^4$	$1.14 \times 10^4$	$7.18 \times 10^3$	$5.30 \times 10^3$
318.15	$1.20 \times 10^4$	$3.36 \times 10^3$	$1.42 \times 10^3$	$8.39 \times 10^2$	$5.96 \times 10^2$
333.15	$1.54 \times 10^3$	$5.16 \times 10^2$	$2.21 \times 10^2$	$1.40 \times 10^2$	$1.07 \times 10^2$

**Таблица 2.** Термодинамические функции ассоциации для чистого этанола ( $\Delta G_{298}, \Delta H, \Delta S$ , кДж/моль;  $\Delta S$ , Дж/(моль К))

Формула	$-\Delta G_{298}$	$-\Delta H$	$-\Delta S$	$-\Delta G'_{298}$	$-\Delta H'$	$-\Delta S'$	$-\Delta G_{4, cycl, 298}$	$-\Delta H_{4, cycl}$	$-\Delta S_{4, cycl}$
(1)	$3.8 \pm 0.1$	$19 \pm 3$	$50 \pm 6$	$6.8 \pm 0.1$	$21 \pm 3$	$49 \pm 5$	$21.0 \pm 0.1$	$85 \pm 8$	$213 \pm 24$
(13)	$10 \pm 0.1$	$20 \pm 1$	$34 \pm 1$	$13.8 \pm 0.1$	$22 \pm 2$	$28 \pm 5$	$7.9 \pm 0.4$	$88 \pm 8$	$267 \pm 25$

Расчет избыточной энергии Гиббса  $G^E$  для модели ассоциации спирта, предложенной в работе [16], показал, что отклонения расчетных и опытных величин составляют  $\sim 41\%$ .

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_s$  и дипольный фактор корреляции  $g_s^d$  также вполне удовлетворительно описываются предложенной моделью (рис. 2, 3). Образование неполярных циклических ассоциатов этанола приводит к минимуму

дипольного фактора корреляции ( $g_s^d < 1$ ) в разбавленных ( $x_B^0 < 0.2$  мол. доли) относительно спирта растворах, характеризуемых низкими значениями диэлектрической проницаемости. Положительные отклонения фактора корреляции  $g_s^d$  от единицы в интервале концентраций этанола 0.2–1.0 мол. доли обусловлены преобладающей ролью цепочечных ассоциатов спирта с преиму-

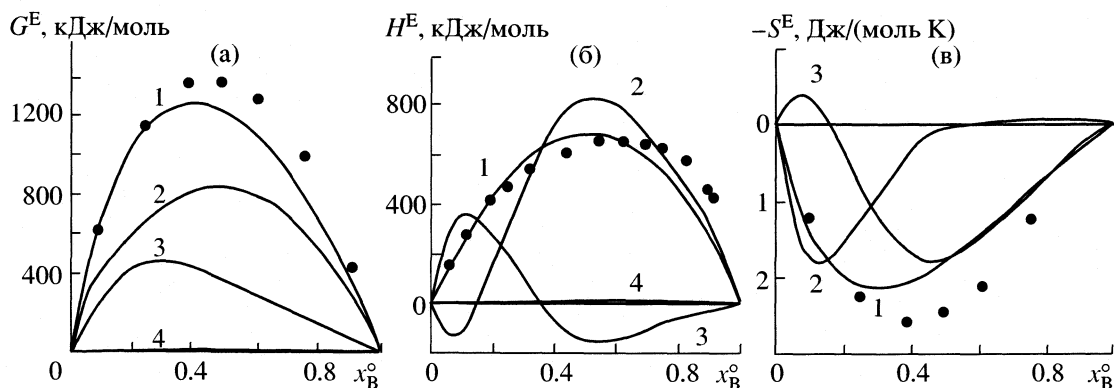


Рис. 1. Избыточные энергия Гиббса (а), энтальпия (б) и энтропия (в) растворов циклогексан–этанол при 293 К. Точки – опытные значения  $G^E$  [11] и  $H^E$ ,  $S^E$  [12], 1 – расчет, 2 – ассоциативный вклад, 3 – вклад дипольных взаимодействий, 4 – вклад дисперсионных взаимодействий;  $x_B^0$  – мольная доля этанола.

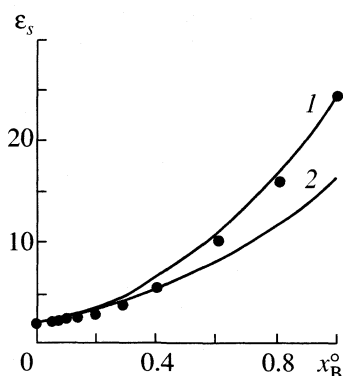


Рис. 2. Статическая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_s$  растворов циклогексан–этанол при 298 К. Точки – опытные значения [13], 1 – расчет, 2 – расчет по данным [16].

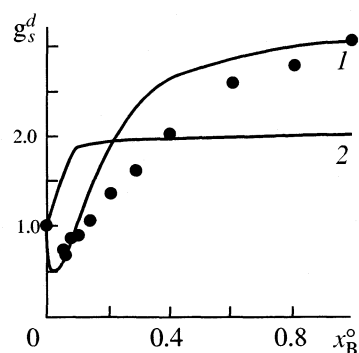


Рис. 3. Дипольный фактор корреляции  $g_s^d$  растворов циклогексан–этанол при 298 К; обозначения см. рис. 2.

щественно параллельной ориентацией дипольных моментов входящих в них молекул. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_s$  и фактор корреляции раствора  $g_s^d$  описываются предложенной моделью в пределах отклонений  $\sim 3$ –5 и 8–20% (рис. 2, 3).

Дипольный фактор корреляции  $g_s^d$  гораздо более чувствителен к надмолекулярной структуре раствора по сравнению с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_s$ . Модель раствора циклогексан–этанол, предложенная в работе [16], не воспроизводит  $g_s^d$  даже качественно, отклонения расчетных и опытных величин  $\epsilon_s$  и  $g_s^d$  для этой модели составляет  $\sim 40\%$ , а для чистого этанола  $\bar{g}_{B, \text{calc}}^d = 1.93$ , а  $\bar{g}_{B, \text{exp}}^d = 3.05$ .

Степень ассоциации в чистом этаноле велика:  $\bar{n}_B \sim 20$  при 298 К (рис. 4), что указывает на весь-

ма протяженные супрамолекулярные структуры в растворах с высоким содержанием спирта [1–7].

На рис. 5 представлены мольные  $f_{\text{mon}}$  и массовые  $w_{\text{mon}}$  доли мономерных молекул, доли линейных  $f_{\text{lin}}$  и  $w_{\text{lin}}$  и циклических  $f_{\text{cycl}}$  и  $w_{\text{cycl}}$  ассоциатов

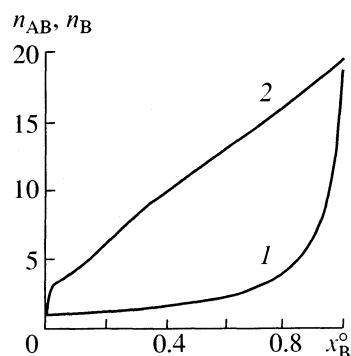


Рис. 4. Средние степени ассоциации раствора  $n_{AB}$  (кривая 1) и этанола  $n_B$  (кривая 2) в растворе циклогексан–этанол при  $T = 298$  К;  $x_B^0$  – мольная доля этанола.

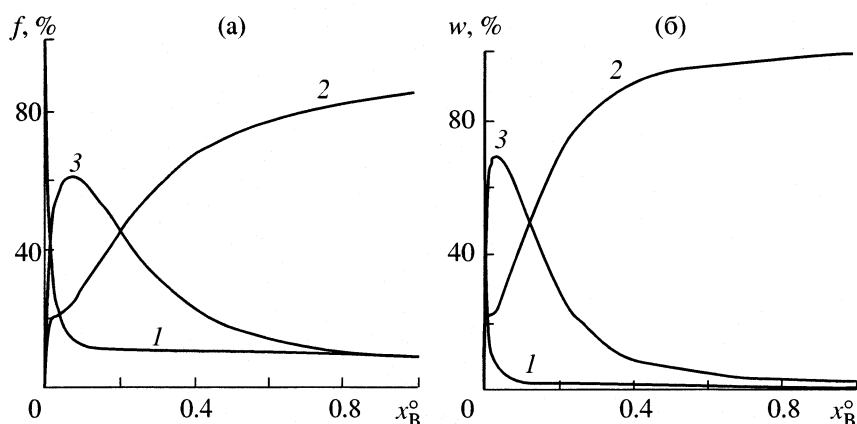


Рис. 5. Мольная (а) и массовая (б) доли мономеров (1), линейных (2) и циклических (3) ассоциатов этанола при 298 К.

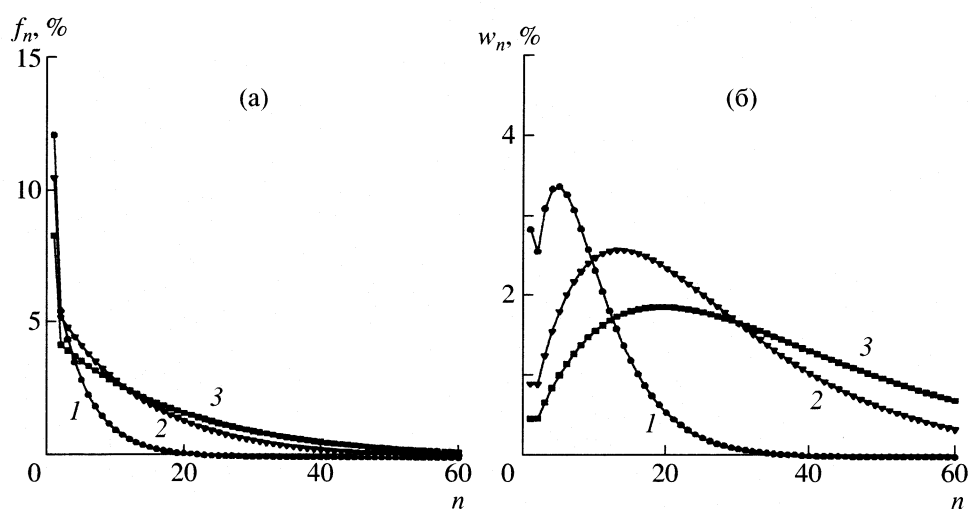


Рис. 6. Функции распределения ассоциатов по размерам  $f_n$  (а) и по массе  $w_n$  (б) при 298 К и  $x_B^0 = 0.1$  (1), 0.5 (2) и 0.9 (3).

этаноло. Доля циклических ассоциатов проходит через максимум в области разбавленных растворов и быстро убывает при увеличении концентрации спирта:  $w_{cycl} \sim 70\%$  при  $x_B^0 = 0.1$  мол. доли, а для чистого этанола роль циклических ассоциатов гораздо менее существенна:  $w_{cycl} \sim 1\%$  (298 К). Поэтому циклические тетраметры играют существенную роль только в области низких концентраций спирта ( $< 0.2$  мол. доли), где их доля максимальна.

Детальную картину надмолекулярной организации в растворах дают также распределения ассоциатов по размерам  $f_n$  и массе  $w_n$ , доли свободных (мономерных) молекул спирта  $f_{HB,0}$ , молекул спирта, принимающих участие в одной  $f_{HB,1}$  или двух  $f_{HB,2}$  водородных связях, и доля свободных гидроксильных групп  $f_{OH}$  (рис. 6, 7). Мольные доли ассоциатов  $f_n$  монотонно убывают, а массовые доли  $w_n$  проходят через максимум при увеличении числа молекул в ассоциате  $n$  (рис. 6). Рост концен-

трации спирта приводит к более плавным зависимостям распределений ассоциатов по размерам и массе.

Доля молекул спирта, участвующих в двух водородных связях  $f_{HB,2}$  (рис. 7) при 298 К максимальна, существенно превышает доли мономерных молекул  $f_{HB,0}$  и молекул спирта, участвующих в одной Н-связи  $f_{HB,1}$  и возрастает при увеличении концентрации раствора. Доля молекул спирта  $f_{HB,1}$  (рис. 7), представляющая концевые молекулы ассоциатов, составляет  $\sim 12\text{--}15\%$  (298 К) и слабо зависит от концентрации раствора. Доля свободных молекул спирта  $f_{HB,0}$  (рис. 7) при увеличении концентрации спирта резко убывает и в чистом спирте составляет  $\sim 1\%$  (298 К). Доля свободных ОН-групп  $f_{OH}$  (рис. 7) резко падает при малых концентрациях спирта, составляя  $\sim 10\%$  при  $x_B^0 = 0.05$  мол. доли (298 К), и слабо уменьшается при дальнейшем увеличении концен-

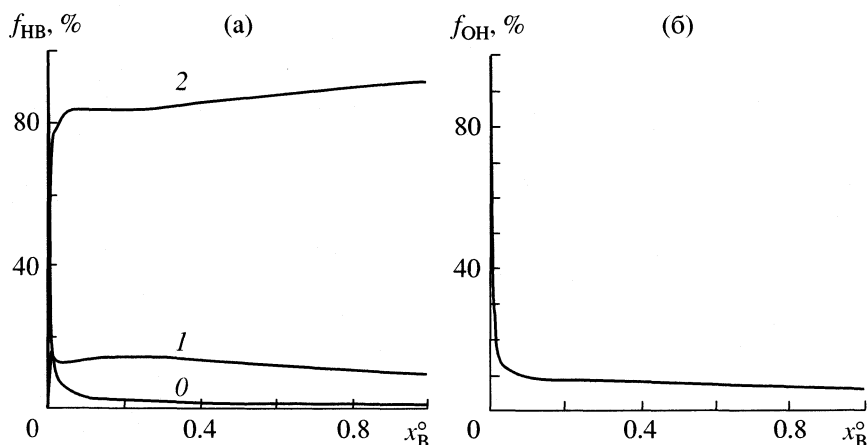


Рис. 7. Доли свободных (мономерных) молекул спирта  $f_{НВ, 0}$  и молекул спирта, принимающих участие в одной ( $f_{НВ, 1}$ ) или двух ( $f_{НВ, 2}$ ) водородных связях (а), и доля свободных ОН-групп (б) в растворе циклогексан–этанол при 298 К.

трации спирта. Доля свободных гидроксильных групп  $f_{ОН}$  в чистом этаноле составляет ~4 (288 К), ~5 (298 К) и ~6% (318 К), что согласуется со спектроскопическими данными [18, 19].

В целом предложенная модель растворов циклогексан–этанол позволяет с хорошей точностью провести описание термодинамических и диэлектрических свойств растворов циклогексан–этанол и получить новые данные о надмолекулярной организации раствора, ее структурных и термодинамических характеристиках. Полученные результаты показывают, что относительно небольшая доля циклических неполярных ассоциатов спирта оказывает существенное влияние на свойства раствора циклогексан–этанол в целом и на диэлектрические свойства его разбавленных растворов в особенности, причем роль циклических структур спирта возрастает при уменьшении концентрации спирта в растворе. В области концентрированных растворов и в чистом этаноле доминирующую роль играют цепочечные ассоциаты спирта. Поэтому одновременный учет линейной и циклической ассоциации спирта необходим для описания надмолекулярной организации растворов циклогексан–этанол и аналогичных систем во всем интервале составов раствора и при анализе их макроскопических проявлений в физико-химических свойствах.

Работа выполнена при частичной поддержке Государственной программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект НШ № 1275.2003.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуров В.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36–102.
2. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 290.
3. Дуров В.А. // Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002. С. 170–254.
4. Durov V.A. // J. Mol. Liquids. 1998. V. 78. № 1. P. 51.
5. Durov V.A. // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2000. V. 62. № 1. P. 15.
6. Durov V.A. // J. Mol. Liquids. 2003. V. 103–104. № 1. P. 41.
7. Durov V.A. // Pure and Appl. Chem. In press.
8. Дуров В.А., Терешин О.Г. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1210.
9. Durov V.A., Shilov I.Yu. // J. Mol. Liq., 2001. V. 92. P. 165.
10. Durov V.A., Tereshin O.G. // J. Struct. Chem. In press.
11. Scatchard G., Satkiewitz F.G. // J. Chem. Eng. Data. 1964. V. 86. № 2. P. 130.
12. Goates J.R., Snow R.L., James M.R. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 2. P. 335.
13. Clerbaux Th., Zeegers-Huyskens Th. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1966. V. 75. № 5–6. P. 366.
14. Lepori L., Matteoli E. // Fluid Phase Equil. 1997. V. 134. № 1–2. P. 113.
15. Sassa Y., Katayama T. // J. Chem. Eng. Japan. 1973. V. 6. № 1. P. 31.
16. Asprien N., Hasse H., Maurer G. // Fluid Phase Equil. 2001. V. 186. № 1–2. P. 1.
17. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. 2-е изд., М.: УРСС Едиториал, 2003. 248 с.
18. Luck W.A.P., Ditter W. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1968. B. 72. S. 365.
19. Luck W.A.P. // Acta Chim. Hung. 1986. V. 121. P. 119.
20. Sherry A.H. // The hydrogen bond: recent development in theory and experiment / Ed. by P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorffly. Amsterdam: North Holland, 1976. V. 3. P. 1199.
21. Hallam H.E. // Ibid. V. 3. P. 1063.
22. Stokes R.H. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1977. V. 73. № 7. P. 1140.

23. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 264 с.
24. Abrams D.S., Prauznitz J.M. // *AIChE J.* 1975. V. 21. P. 116.
25. Maurer G., Prauznitz J.M. // *Fluid Phase Equil.* 1978. V. 2. P. 91.
26. Wertz D.L., Kruh R.V. // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. № 2. P. 388.
27. Narten A.H., Sandler S.I. // *Ibid.* 1979. V. 71. № 5. P. 2069.
28. Jorgensen W.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. № 2. P. 345.
29. Jorgensen W.L. // *Ibid.* 1980. V. 102. № 2. P. 543.
30. Shilov I.Yu., Rode B.M., Durov V.A. // *Chem. Phys.* 1999. V. 241. № 1. P. 75.
31. Veldhuizen R., De Leeuw S.W. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. № 7. P. 2828.
32. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск.: Наука, 1966. 508 с.
33. Дуров В.А. // *Журн. физ. химии.* 1991. Т. 65. № 7. С. 1766.
34. Дуров В.А. // Там же. 1982. Т. 56. № 2. С. 384.
35. Дуров В.А., Усачева Т.М. // Там же. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
36. Дуров В.А. // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1587.
37. Дуров В.А. // Там же. 1982. Т. 56. № 8. С. 1950.
38. Durov V.A. / *Chemical Thermodynamics. A 'Chemistry for the 21st Century'*. L.: Blackwell Sci. 1999. P. 327–334.
39. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971. 414 с.
40. Левин В.В. // *Физика и физикохимия жидкостей.* М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176.

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ DL- $\alpha$ -АЛАНИНА  
В СМЕСЯХ ВОДА–СПИРТЫ ПРИ 298.15 К

© 2004 г. В. И. Смирнов, И. Н. Межевой, В. Г. Баделин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 09.04.2003 г.

Измерены интегральные энтальпии растворения DL- $\alpha$ -аланина в смесях вода–этанол, вода–*n*-пропанол и вода–*изо*-пропанол при концентрации спирта от 0 до 0.3 мол. долей (298.15 К). Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ( $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ ), сольватации ( $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$ ) и переноса ( $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ ) DL- $\alpha$ -аланина из воды в смешанный растворитель. Рассмотрено влияние строения и свойств растворенных веществ, а также состава смеси на их термодинамические характеристики. Установлено, что зависимости  $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$  от состава смеси носят экстремальный характер. Рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий DL- $\alpha$ -аланина с молекулами спиртов; они имеют положительные значения и увеличиваются в ряду этанол, *n*-пропанол, *изо*-пропанол. Проведена количественная оценка энергий H-связей, образующихся между компонентами растворов с использованием квантово-химического метода AM1.

Изучению различных физико-химических свойств аминокислот, влиянию структуры, природы растворителя на различные химические и биохимические реакции, происходящие с их участием посвящено большое количество работ, лишь малая часть из которых затрагивает процессы гидратации (сольватации) [1–6]. В то же время закономерности термодинамического поведения аминокислот в бинарных смесях вода–органический растворитель в широкой области составов почти не исследованы. Обычно изученная область составов ограничена 0.1 мол. доли органического компонента, в то время как наиболее существенные изменения в термодинамических характеристиках растворения, переноса и сольватации наблюдаются при его более высокой концентрации. Это следует из анализа зависимостей энтальпий смешения вода–органический растворитель, которые в зависимости от состава смеси и природы растворителя могут иметь S-образный характер (вода–ацетон, вода–1,4-диоксан), экстремальный экзотермичный (вода–диметилсульфоксид), экстремальный эндотермичный (вода–ацетонитрил) [7] или практически линейный (вода–формамид) [8].

Что же касается DL- $\alpha$ -аланина, то термодинамика его растворения посвящены лишь единичные работы [4, 6], причем только в работе [4] представлены данные по энтальпиям растворения в смеси вода–этанол при максимальной концентрации спирта 0.1 мол. доли. При этом зависимости  $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = f(x_2)$  изменяются монотонно и почти линейно ( $x_2$  – концентрация спирта, мол. доли). Такое изменение  $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$  характерно и для глицина [2, 3].

Однако, как показали наши исследования процессов растворения глицина в смешанных водно-органических растворителях [9, 10], указанная зависимость имеет экстремальный характер с максимумом в области от 0.15 до 0.2 мол. доли органического компонента, что свидетельствует об изменении характера взаимодействия между компонентами раствора.

Настоящая работа является частью проводимых нами термодинамических исследований процессов растворения и сольватации аминокислот и пептидов в водных и смешанных водно-органических растворителях [9–11] и имеет целью получение новых данных, необходимых для лучшего понимания механизмов взаимодействий аминокислот в многокомпонентных растворах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение энтальпий растворения DL- $\alpha$ -аланина в смешанных растворителях проводили в калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 К, описанном в [11]. Концентрация DL- $\alpha$ -аланина находилась в интервале от 0.005 до 0.015 моль/кг. За стандартные значения энтальпий растворения приняты средние арифметические величины тепловых эффектов растворения ( $\Delta H_{\text{pc}}^m$ ) из четырех–пяти опытов, так как зависимости величин  $\Delta H_{\text{pc}}^m$  от концентрации DL- $\alpha$ -аланина в использованных растворителях не обнаружено. DL- $\alpha$ -аланин фирмы REANAL (Венгрия) перед экспериментом подвергали перекристаллизации из смеси вода–этанол, сушили под вакуу-

Стандартные энтальпии растворения  $\Delta H_{pc}^{\circ}$  и сольватации  $\Delta H_{сол}^{\circ}$  (кДж/моль) DL- $\alpha$ -аланина в смешанном растворителе вода – спирт при 298.15K

$m_p$	$\Delta H_{pc}^{\circ}$	$-\Delta H_{сол}^{\circ}$	$m_p$	$\Delta H_{pc}^{\circ}$	$-\Delta H_{сол}^{\circ}$	$m_p$	$\Delta H_{pc}^{\circ}$	$-\Delta H_{сол}^{\circ}$
H <sub>2</sub> O – <i>n</i> -пропанол			H <sub>2</sub> O – <i>изо</i> -пропанол			H <sub>2</sub> O – этанол		
0.749	10.05 ± 0.03	128.05	0.772	10.14 ± 0.03	127.96	0.769	9.81 ± 0.03	128.29
1.451	12.08 ± 0.03	126.02	1.316	12.57 ± 0.03	125.57	1.797	10.60 ± 0.03	127.50
3.236	14.23 ± 0.03	123.87	3.180	14.53 ± 0.03	123.57	4.279	13.76 ± 0.03	124.34
4.342	15.84 ± 0.02	122.26	4.397	16.90 ± 0.02	121.20	7.355	16.35 ± 0.02	121.75
5.736	16.84 ± 0.02	121.26	5.515	18.18 ± 0.01	119.92	9.407	16.95 ± 0.02	121.15
7.096	17.50 ± 0.01	120.60	6.901	19.22 ± 0.01	118.88	11.457	17.19 ± 0.01	120.91
8.932	17.27 ± 0.01	120.83	8.566	18.97 ± 0.02	119.13	14.271	17.17 ± 0.01	120.93
10.812	16.84 ± 0.03	121.26	10.743	18.50 ± 0.03	119.60	17.087	17.00 ± 0.02	121.10
13.301	15.29 ± 0.03	122.81	12.988	17.00 ± 0.04	121.10	19.880	16.56 ± 0.03	121.54
16.206	12.53 ± 0.04	125.57	16.210	14.23 ± 0.04	123.87	22.140	16.08 ± 0.04	122.02

Обозначения:  $m_p$  – моляльная концентрация спирта (моль/кг).

мом при 60°C в течение 48 ч. Воду после деионизации дважды дистиллировали (удельная электропроводность  $10^{-5}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>). Спирты очищали по методикам, описанным в [12]. Содержание воды контролировали титрованием по методу Фишера [13]. Оно не превышало (мас. %) в этаноле – 0.05, *n*-пропаноле – 0.03, *изо*-пропаноле – 0.04. Смеси готовили весовым методом.

Экспериментальные данные по  $\Delta H_{pc}^{\circ}$  и рассчитанные по  $\Delta H_{сол}^{\circ}$  для DL- $\alpha$ -аланина в смешанных растворителях H<sub>2</sub>O – спирт представлены в таблице. Значения  $\Delta H_{сол}^{\circ}$  DL- $\alpha$ -аланина рассчитаны по уравнению

$$\Delta H_{сол}^{\circ} = \Delta H_{pc}^{\circ} - \Delta H_{субл}^{\circ}, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{субл}^{\circ} = 138.1$  кДж/моль [14].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных таблицы и рис. 1 следует, что энтальпии растворения и переноса DL- $\alpha$ -аланина в смеси H<sub>2</sub>O – спирт эндотермичны и имеют экстремальный характер. Энтальпии сольватации DL- $\alpha$ -аланина монотонно убывают до  $x_2 = 0.2$  мол. доли в водных растворах этанола, до  $x_2 = 0.1$  мол. доли в водных растворах *n*-пропанола и *изо*-пропанола. В этом концентрационном интервале происходит разрушение структуры воды, как под воздействием молекул DL- $\alpha$ -аланина, так и молекул спирта и формирование сольватных оболочек DL- $\alpha$ -аланина в основном из молекул воды. Следует отметить, что в данной области составов межчастичные взаимодействия в трехкомпонентных водных системах могут быть охарактеризованы в

рамках теории Макмиллана–Майера [15], путем расчета энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий ( $h_{xy}$ ). Для их расчета концентрационная зависимость  $\Delta H_{pc}^{\circ} = f(m)$  для DL- $\alpha$ -аланина в водно-спиртовых смесях аппроксимирована полиномом второй степени

$$\Delta H_{pc}^{\circ} = a_0 + a_1 m_p + a_2 m_p^2, \quad (2)$$

где  $m_p$  – моляльная концентрация спирта,  $a_0, a_1, a_2$  – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

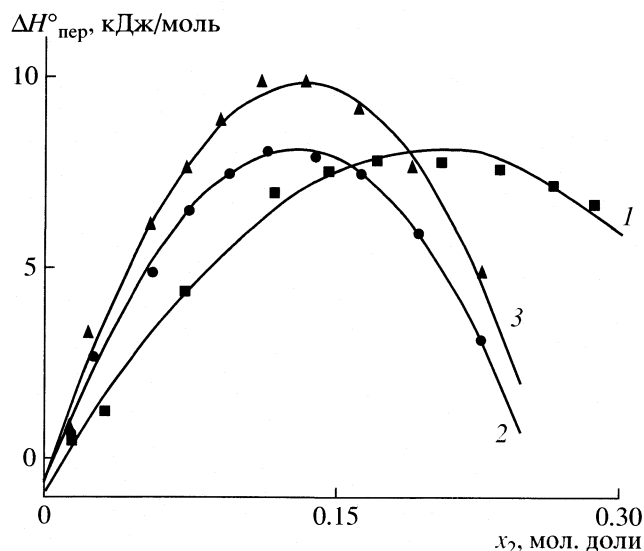


Рис. 1. Зависимости энтальпии переноса DL- $\alpha$ -аланина из воды в ее смеси с этанолом (1), *n*-пропанолом (2) и *изо*-пропанолом (3) от концентрации спирта при 298.15 К.

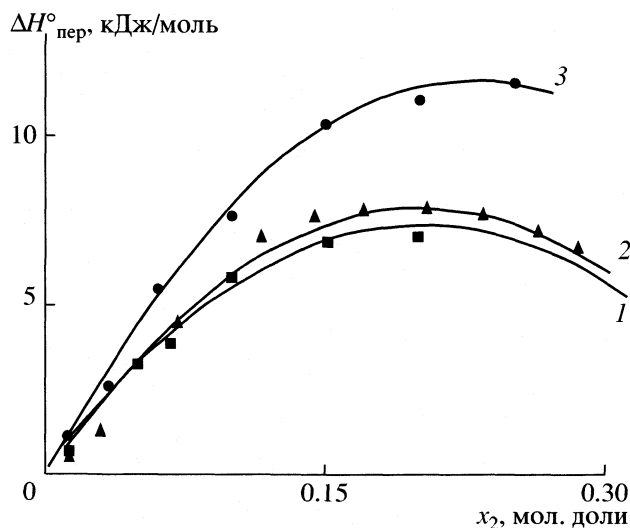


Рис. 2. Зависимости энтальпий переноса глицина (1), DL- $\alpha$ -аланина (2) и DL- $\alpha$ -аминомасляной кислоты (3) [4] из воды в ее смеси с этанолом от концентрации спирта при 298.15 К.

В результате получены уравнения

$$\Delta H_{pc}^{\circ} = 9.33 + 1.141m_p - 0.038m_p^2, \quad (3)$$

$$R = 0.974, \quad SD = 0.490, \quad N = 10,$$

$$\Delta H_{pc}^{\circ} = 9.34 + 1.845m_p - 0.103m_p^2, \quad (4)$$

$$R = 0.977, \quad SD = 0.435, \quad N = 10,$$

$$\Delta H_{pc}^{\circ} = 9.34 + 2.142m_p - 0.116m_p^2, \quad (5)$$

$$R = 0.964, \quad SD = 0.659, \quad N = 10$$

для этанола, *n*-пропанола, *изо*-пропанола соответственно. Значения свободных членов уравнений соответствуют стандартной энтальпии растворения DL- $\alpha$ -аланина в чистой H<sub>2</sub>O. Оно хорошо согласуется с литературными ( $\Delta H_{pc}^{\circ} = 9.34 \pm 0.04$  кДж/моль) данными [11, 16].

В соответствии с установленной в работах [2, 5] зависимостью  $h_{xy} = a_1/2$  нами рассчитаны значения  $h_{xy}$ . Величины  $h_{xy}$  увеличиваются в порядке этанол, *n*-пропанол, *изо*-пропанол (571, 923, 1071 Дж кг/моль<sup>2</sup>). Все коэффициенты имеют положительные значения. Это значит, что растворенные вещества хорошо гидратированы, а взаимодействие между гидратированными молекулами DL- $\alpha$ -аланина и спирта слабы. Отметим, что аналогично изменяется энергия межчастичных взаимодействий в том же ряду спиртов и в случае глицина ( $h_{xy} = 575, 776, 915$ ) [2, 9]. Однако по сравнению с глицином DL- $\alpha$ -аланин гидратирован сильнее.

В области концентраций  $x_2 = 0.15$ – $0.2$  мол. доли спирта наблюдается некоторая стабилизация в изменении термодинамических характеристик рас-

творения и переноса DL- $\alpha$ -аланина, что видимо связано с балансом между процессами структуро-разрушения воды (спирта) и структурообразования смешанного растворителя. Более плавное изменение энтальпийных характеристик и размытый максимум характерен для этанола, что может быть вызвано его сильной структурированностью по сравнению с *n*-пропанолом и его изомером. При дальнейшем увеличении концентрации спирта ( $x_2 > 0.2$ ) начинают доминировать прямые взаимодействия DL- $\alpha$ -аланин–вода, DL- $\alpha$ -аланин–спирт, при уменьшении вклада от структурной реорганизации растворителя.

Большая эндотермичность  $\Delta H_{пер}^{\circ}$ , наблюдаемая для *изо*-пропанола по отношению к *n*-пропанолу, может быть связана со стерическими помехами, создаваемыми двумя CH<sub>3</sub>-группами при взаимодействии гидратированных молекул DL- $\alpha$ -аланина с гидратированными молекулами спирта и с большим эффектом гидрофобной гидратации проявляемым *изо*-пропанолом [17].

Дальнейший анализ полученных нами и представленных в [4, 9] данных позволяет получить дополнительную информацию об изменении характера взаимодействия аминокислот в бинарных смесях вода–этанол в зависимости от их структуры. Как следует из рис. 2 в ряду глицин, DL- $\alpha$ -аланин и DL- $\alpha$ -аминомасляная кислота наблюдается рост эндотермичности процесса переноса в том же порядке с увеличением концентрации этанола. Для всех указанных аминокислот изменения энтропии переноса (как следует из [4]) имеют экстремальный характер и в изученном диапазоне концентраций положительны. Известно, что глицин разрушает структуру воды, а полученные данные свидетельствуют, что структуру смешанного водно-спиртового растворителя он разрушает еще сильнее (положительные энтропии переноса во всех случаях [4]). Наибольший вклад в реорганизацию растворителя вносит и увеличение размеров аминокислоты. Рост эндотермичности растворения в ряду глицин < DL- $\alpha$ -аланин < DL- $\alpha$ -аминомасляная кислота видимо связан с эффектом гидрофобной гидратации, при котором происходит упрочение Н-связей между молекулами воды находящимися в гидратной оболочке и непосредственно окружающими –CH<sub>2</sub>- и CH<sub>3</sub>- группы. Это в свою очередь вызывает увеличение эндотермических эффектов дегидратации при взаимодействии алкилсодержащей аминокислоты с молекулами спирта.

Так как энтальпийный эффект растворения DL- $\alpha$ -аланина включает в себя энергию прямых взаимодействий с молекулами воды и спирта с образованием Н-связей, то представляет интерес количественно оценить их величину. Для этого проведен расчет структурных параметров и энергий взаимодействия молекулярных комплексов

DL- $\alpha$ -аланин – вода, DL- $\alpha$ -аланин – спирт и вода–спирт с использованием полуэмпирического квантово-химического метода AM1. Данный метод удовлетворяет целям расчета систем со слабыми химическими взаимодействиями и позволяет корректно рассчитывать комплексы с водородными связями [18]. Энергии взаимодействия молекул DL- $\alpha$ -аланина с молекулами воды и спирта рассчитывались как разности энтальпии образования комплекса и энергий изолированных молекул.

Полученные данные свидетельствуют, что DL- $\alpha$ -аланин по отношению к воде и спиртам ведет себя как амфипротонное вещество. Так энергия одиночной Н-связи DL- $\alpha$ -аланин – вода составляет от –12 до –19 кДж/моль, DL- $\alpha$ -аланин – спирт – от –7 до –15 кДж/моль и спирт – H<sub>2</sub>O – от –10 до –15 кДж/моль в зависимости от того, какие атомы (группы) участвуют в образовании Н-связи с молекулами растворителя (соразтворителя). Молекулы воды и спирта могут одновременно выступать по отношению к DL- $\alpha$ -аланину и как доноры и как акцепторы протона, образуя Н-связи в которых участвуют одна молекула спирта (воды), протон NH<sub>2</sub>-группы и карбонильный атом кислорода –COOH-группы. Энергия такой связи составляет от –8 до –15 кДж/моль для молекулы спирта (максимальна для *n*-пропанола) и –13 кДж/моль для молекулы воды. Близость значений энергий Н-связей с участием различных функциональных групп и атомов DL- $\alpha$ -аланина и растворителей свидетельствует о возможности образования неоднородных сольватных оболочек.

Таким образом, можно сделать вывод, что изменения термодинамических характеристик растворения и переноса  $\Delta H_{pc}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{пер}^{\circ}$  для DL- $\alpha$ -аланина в смешанных водно-спиртовых растворителях в интервале концентраций  $x_2 = 0$ –0.3 мол. доли отражают сложный механизм межчастичных взаимодействий, который определяется соотношением энергий нескольких одновременно протекающих процессов при изменении состава растворителя.

При малых добавках спирта  $x_2 < 0.1$  преобладают эндотермичные процессы, обусловленные реорганизацией структуры основного растворителя (разрушение сетки водородных связей в структуре воды), структурными изменениями в области ближней и дальней сольватации DL- $\alpha$ -аланина (частичная дегидратация). С увеличением концентрации спирта усиливаются экзотермичные структурообразующие процессы (формирование струк-

туры смешанного растворителя) и образование сольватных оболочек, включающих в себя как молекулы воды, так и спирта. При  $x_2 > 0.15$  эндотермичный вклад от структурных изменений в смешанном растворителе уменьшается и начинают доминировать донорно-акцепторные взаимодействия между компонентами смеси, а их экзотермичность интенсивней растет в ряду этанол < *n*-пропанол < *изо*-пропанол. Вклад от гидрофобной гидратации увеличивается в рядах аминокислот: глицин < DL- $\alpha$ -аланин < < DL- $\alpha$ -аминомасляная кислота, что подтверждается данными [4], и спиртов: этанол < *n*-пропанол < < *изо*-пропанол. Для вышеперечисленных аминокислот в смешанных водно-спиртовых растворителях наблюдается термодинамический компенсационный эффект.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Palecz B., Piekarski H.* // J. Mol. Liquids. 2000. V. 84. P. 279.
2. *Palecz B., Piekarski H.* // J. Sol. Chem. 1997. V. 26. № 6. P. 621.
3. *Palecz B., Piekarski H.* // Ibid. 1995. V. 24. № 6. P. 537.
4. *Spink C.H., Auker M.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 8. P. 1742.
5. *Piekarski H., Tkaczyk M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 3661.
6. *Fernandes J., Lilley T.H.* // Ibid. 1992. V. 88. P. 2503.
7. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
8. *Зайчиков А.М., Манин Н.Г.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 726.
9. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 803.
10. *Смирнов В.И., Баделин В.Г., Межевой И.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2003. Т. 46. № 1. С. 90.
11. *Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1305.
12. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.
13. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
14. *Kruif C.G., Voogd J., Offringa J.C.A.* // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 651.
15. *McMillan W.G., Jr., J.E.Mayer* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
16. *Clever H.L., Pigott S.P. I* // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 2. P. 221.
17. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
18. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 621.039

ЗОННАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА  
В ПАЛЛАДИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2004 г. А. Б. Сазонов, А. В. Бочкарев, Э. П. Магомедбеков

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

Поступила в редакцию 28.11.2002 г.

С использованием модельного потенциала взаимодействия металл–водород и расширенного базиса волновых функций гармонического осциллятора вариационным методом проведен расчет энергетических зон изотопов водорода в палладии, соответствующих их основному колебательному состоянию. Полученная ширина зоны для протонов (~6 мэВ) показывает возможность квантовой диффузии водорода при низких температурах. Сделан вывод о том, что процессы туннелирования при низких температурах, обусловленные спецификой анизотропного потенциала взаимодействия водород–решетка, в значительной степени определяют высокую подвижность водорода в металлах.

Водород, растворенный в металлах, обладает высокой подвижностью при низких температурах, на много порядков превышающей подвижность других примесей внедрения. Одно из возможных объяснений такого поведения – слабое взаимодействие водорода с решеткой металла, так что потенциальные барьеры между равновесными положениями оказываются низкими. В качестве другой причины рассматривается возможность квантовой диффузии (туннелирования), для которой нет необходимости в термической активации перескоков [1]. Чтобы понять, какая из двух причин в действительности имеет место, необходимо детально изучить механизм взаимодействия водорода с решеткой металла-растворителя. Проведение с этой целью квантово-химических расчетов, претендующих на высокую степень точности, построение на их основе соответствующих потенциалов межатомного взаимодействия с последующим решением задачи о движении атома водорода представляется хотя и принципиально возможным, однако, сопряжено не только с колоссальным объемом необходимых вычислений, но и с решением ряда проблем принципиального характера. В данной работе нами предпринята попытка получить ответ на поставленный вопрос путем упрощения условий задачи, т.е. использования ряда теоретических предпосылок и экспериментальных фактов для моделирования потенциала взаимодействия водород–решетка.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Авторами [2] был предложен способ расчета энергии колебаний атома водорода в междоузлиях кристаллической решетки металлов и интерметаллических соединений, основанный, во-первых, на разложении колебательной волновой функции протона в ряд по собственным функци-

ям трехмерного гармонического осциллятора и, во-вторых, на представлении периодического потенциала взаимодействия водород–решетка в виде

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{d}_i} A_i \exp\{-\alpha_i(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_i)^2\}. \quad (1)$$

В формуле (1)  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор атома водорода; постоянные  $A_i$  и  $\alpha_i$  характеризуют  $i$ -й атом металла в элементарной ячейке; суммирование ведется как по всем векторам кристаллической решетки металла  $\mathbf{R}$ , так и по всем векторам базиса элементарной ячейки  $\mathbf{d}_i$ . Для удобства параметризации величина  $A$  принималась постоянной, и каждый металл характеризовался лишь одним параметром  $\alpha_i = 1/\rho_i^2$ , где величина  $\rho_i$  имеет физический смысл эффективного радиуса взаимодействия металл–водород. Для решения колебательной задачи использовался вариационный метод Ритца [3].

Перечислим допущения, положенные в основу работы [2]. Во-первых, ввиду того, что масса атома водорода мала по сравнению с массой любого  $d$ - или  $f$ -металла, колебания металлической подрешетки пренебрегали. Второе допущение состояло в предположении о сильной локализации волновых функций. Согласно теореме Блоха, волновые функции протона в периодическом потенциале решетки имеют общий вид

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad (2)$$

а соответствующие данному квантовому состоянию  $n$  собственные значения энергии

$$E_n(\mathbf{k}) = \langle n, 0 | \mathbf{H} | n, 0 \rangle + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \langle n, 0 | \mathbf{H} | n, \mathbf{R} \rangle \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}). \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{k}$  – волновой вектор,  $|n, \mathbf{R}\rangle \equiv \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  – функции Ваннье,  $\mathbf{H}$  – одночастичный гамильтониан [4]. Предположение о локализации функций Ваннье эквивалентно утверждению о том, что первое слагаемое суммы (3) вносит основной вклад в значение энергии, зависимость от волнового вектора отсутствует, и суммой по  $\mathbf{R} \neq 0$  в формуле (3) можно пренебречь. Третьим допущением, использованным в [2], был выбор простейшего базисного набора для представления функций Ваннье:

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \chi_{n_x}(x, \omega_x) \chi_{n_y}(y, \omega_y) \chi_{n_z}(z, \omega_z), \quad (4)$$

где  $\chi_{n_i}(x, \omega_x)$  и т.д. – собственные функции одномерных гармонических осцилляторов с частотами  $\omega$ , служащими параметрами варьирования;  $n$  – квантовые числа.

Использованное в [2] приближение локализованных волновых функций перестает быть справедливым как для возбужденных состояний с высокими квантовыми числами, так и для основного состояния при низких частотах колебаний атома водорода ( $\hbar\omega_H < 100$  мэВ), т.е. в тех случаях, когда перекрывание функций Ваннье, центрированных на соседних узлах водородной подрешетки, значительно. Кроме того, если форма потенциальной ямы для водорода в междоузлии далека от параболической, использование примитивного базисного набора (4) также приводит к существенным ошибкам. Перечисленные особенности проявляются в полной мере для гидрида палладия PdH<sub>x</sub>: проведенные нейтронные исследования [5] свидетельствуют о сильном ангармонизме колебаний атомов водорода при низкой частоте ( $\hbar\omega_H$  от 60 до 70 мэВ, в зависимости от состава гидрида). Тем не менее, в [1] была получена очень малая ширина энергетической зоны протона. В связи с этим в настоящей работе для ответа на вопрос о том, что же является причиной высокой диффузионной подвижности водорода в Pd, мы поставили целью путем соответствующих модификаций предложенного в [2] метода провести расчет зоны основного колебательного состояния, по-прежнему используя достаточно обоснованное приближение статической подрешетки атомов металла.

### РАСШИРЕНИЕ БАЗИСА И ВЫЧИСЛЕНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Расширение базиса пробных волновых функций может быть осуществлено с помощью приема, широко используемого в квантовой химии: функцию Ваннье для основного колебатель-

ного состояния  $\psi_0(\mathbf{r})$  запишем в виде линейной комбинации

$$|0, 0\rangle = \sum_{n_x=0}^{N_x} \sum_{n_y=0}^{N_y} \sum_{n_z=0}^{N_z} a_{n_x} a_{n_y} a_{n_z} \chi_{n_x}(x, \omega_x) \times \chi_{n_y}(y, \omega_y) \chi_{n_z}(z, \omega_z), \quad (5)$$

где  $a_{n_x}$ ,  $a_{n_y}$  и  $a_{n_z}$  – коэффициенты разложения по системе ортонормированных собственных функций одномерных гармонических осцилляторов; при этом размерность базиса равна  $(N_x + 1)(N_y + 1)(N_z + 1)$ . Параметрами при поиске минимума матричного элемента гамильтониана (3) теперь служат не только три частоты, но и коэффициенты разложения. Иными словами, функция основного колебательного состояния включает в себя функции возбужденных состояний гармонического осциллятора, имеющие больший радиус локализации и, следовательно, дающие больший вклад во второе слагаемое выражения (3). Таким образом, ангармонизм колебаний и расширение гармонического базиса приводят в общем случае к необходимости вычисления туннельных матричных элементов  $\langle 0, 0 | \mathbf{H} | 0, \mathbf{R} \rangle$  при реализации вариационной процедуры с расширенным базисом.

Чтобы перейти к вычислению соответствующих интегралов, используем следующие свойства гамильтониана  $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{U}$ : оператор кинетической энергии является суммой

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_x + \mathbf{T}_y + \mathbf{T}_z, \quad (6)$$

а оператор потенциальной энергии (1) – суммой произведений

$$\mathbf{U} = \sum_{\mathbf{N}} U_{N_x}(x) U_{N_y}(y) U_{N_z}(z) \quad (7)$$

(суммирование по  $\mathbf{N}$  – суммирование по всем узлам всех подрешеток металлической матрицы, т.е. по  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{d}_i$ ). Такая форма гамильтониана дает возможность работать в декартовой системе координат и вычислять лишь одномерные интегралы. В самом деле, используя условия нормировки<sup>1</sup>

$$\sum_{n_x=0} a_{n_x}^2 = \sum_{n_y=0} a_{n_y}^2 = \sum_{n_z=0} a_{n_z}^2 = 1 \quad (8)$$

и свойство ортогональности собственных функций гармонического осциллятора

$$\langle \chi_{n_x}(x, \omega_x) | \chi_{n'_x}(x, \omega_x) \rangle = \delta_{n_x n'_x} \quad (9)$$

<sup>1</sup> Для волновой функции (5) единственным условием нормирования является равенство  $\sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} a_{n_x}^2 a_{n_y}^2 a_{n_z}^2 = 1$ . Однако в случае кубической симметрии, который анализируется в настоящей работе, вырождение приводит к условиям (8).

( $\delta_{n_x n'_x}$  – дельта-символ Кронекера), нетрудно показать непосредственным вычислением, что локальные матричные элементы  $\langle 0, 0 | \dots | 0, 0 \rangle$  операторов кинетической и потенциальной энергий для основного состояния выражаются следующим образом:

$$\langle 0, 0 | \mathbf{T} | 0, 0 \rangle = \sum_{j=x,y,z} \sum_{n_j} \sum_{n'_j} a_{n_j} a_{n'_j} \langle \chi_{n_j} | \mathbf{T}_j | \chi_{n'_j} \rangle, \quad (10)$$

$$\langle 0, 0 | \mathbf{U} | 0, 0 \rangle =$$

$$= \sum_{\mathbf{N}} \prod_{j=x,y,z} \sum_{n_j} \sum_{n'_j} a_{n_j} a_{n'_j} \langle \chi_{n_j} | U_{\mathbf{N}}(j) | \chi_{n'_j} \rangle \quad (11)$$

(аргументы и параметры функций гармонического осциллятора будем далее опускать). С целью сокращения дальнейших записей введем следующие обозначения для локальных матричных элементов:

$$\langle \chi_{n_j} | \mathbf{T}_j | \chi_{n'_j} \rangle = t(n_j, n'_j), \quad (12)$$

$$\langle \chi_{n_j} | U_{\mathbf{N}}(j) | \chi_{n'_j} \rangle = u(\mathbf{N}, n_j, n'_j). \quad (13)$$

Интегралы (12) и (13) вычисляются аналитически (см. [1, 6, 7]):

$$t(n_j, n'_j) = \frac{w_j}{4} \{ \delta(n_j, n'_j) (2n_j + 1) - \delta(n_j, n'_j - 2) [(n_j + 1)(n_j + 2)]^{1/2} - \delta(n_j, n'_j + 2) [n_j(n_j + 1)]^{1/2} \}, \quad (14)$$

$$u(\mathbf{N}, n_j, n'_j) = A^{1/3} \left( \frac{w_j}{w_j + \alpha_{\mathbf{N}}} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{w_j \alpha_{\mathbf{N}}}{w_j + \alpha_{\mathbf{N}}} N_j^2 \right) \times \sum_{r=0}^{\min(n_j, n'_j)} \left[ \frac{n_j!}{r! [(n_j - r)!]^2} \frac{n'_j!}{r! [(n'_j - r)!]^2} \right]^{1/2} \times \left[ \frac{\alpha_{\mathbf{N}}}{2(w_j + \alpha_{\mathbf{N}})} \right]^{\frac{n_j + n'_j}{2} - r} H_{n_j + n'_j - 2r} \left( \left( \frac{w_j \alpha_{\mathbf{N}}}{w_j + \alpha_{\mathbf{N}}} \right)^{1/2} N_j \right),$$

где  $w_j = \omega_j M / \hbar$  ( $M$  – масса атома водорода),  $H_n(\dots)$  – полиномы Эрмита,  $\mathbf{N} = (N_x, N_y, N_z)$  – радиус-вектор положения атома металла в системе координат с началом, совпадающим с равновесным положением атома водорода,  $\alpha_{\mathbf{N}}$  – соответствующий параметр потенциала взаимодействия металл–водород.

Перейдем к туннельным матричным элементам. Для вычисления  $\langle 0, 0 | \mathbf{T} | 0, \mathbf{R} \rangle$  используем свойство полноты базиса собственных функций гармонического осциллятора:

$$\sum_m |\chi_m, \mathbf{R}\rangle \langle \chi_m, \mathbf{R}| = 1. \quad (16)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \langle \chi_{n_j}, 0 | \mathbf{T}_j | \chi_{n'_j}, \mathbf{R} \rangle &= \\ &= \sum_m \langle \chi_{n_j}, 0 | \chi_m, \mathbf{R} \rangle \langle \chi_m, \mathbf{R} | \mathbf{T}_j | \chi_{n'_j}, \mathbf{R} \rangle = \\ &= \sum_m S_{n_j, m}(R_j) t(m, n'_j), \end{aligned} \quad (17)$$

где интегралы перекрытия [7]

$$S_{n, m}(R_j) = \exp(-\rho_j^2) \left( \frac{2^n m!}{2^m n!} \right)^{1/2} L_m^{n-m}(2\rho_j^2) \rho_j^{n-m}. \quad (18)$$

В формуле (18)  $\rho_j = R_j w_j^{1/2} / 2$ ,  $L_m^{n-m}(\dots)$  – обобщенные полиномы Лагерра,  $n \geq m$  (поскольку интегралы перекрытия инвариантны по отношению к перестановке индексов, данному условию всегда можно удовлетворить). В силу равенства (14) сумма по  $m$  в выражении (17) содержит не более трех не равных нулю членов. Для туннельных матричных элементов составляющих кинетической энергии имеем тогда

$$\begin{aligned} \langle 0, 0 | \mathbf{T}_x | 0, \mathbf{R} \rangle &= \\ &= \left( \sum_{n_x} \sum_{n'_x} a_{n_x} a_{n'_x} \sum_m S_{n_x, m}(\rho_x) t(m, n'_x) \right) \times \\ &\times \left( \sum_{n_y} \sum_{n'_y} a_{n_y} a_{n'_y} S_{n_y, n'_y}(\rho_y) \right) \left( \sum_{n_z} \sum_{n'_z} a_{n_z} a_{n'_z} S_{n_z, n'_z}(\rho_z) \right) \end{aligned} \quad (19)$$

(для  $\mathbf{T}_x$  и  $\mathbf{T}_y$  выражения аналогичны). Полный туннельный матричный элемент кинетической энергии есть сумма координатных составляющих (19).

При вычислении  $\langle 0, 0 | \mathbf{U} | 0, \mathbf{R} \rangle$  воспользуемся, как и при выводе формулы (15), тем обстоятельством, что произведение двух функций нормального распределения есть функция нормального распределения, а также используем теорему о суммировании аргументов для полиномов Эрмита [7]:

$$H_n(x + y) = 2^{-n/2} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} H_{n-k}(x\sqrt{2}) H_k(y\sqrt{2}),$$

где  $\binom{n}{k}$  – биномиальные коэффициенты. Таким

путем удастся перейти от интегралов с волновыми функциями, центрированными в различных точках пространства кристалла, к интегралам с функциями, центрированными в одной точке. Тогда в результате несложных математических преобра-

зований получаем, что матричные элементы координатных составляющих потенциальной энергии, связанной с атомом металла в узле  $\mathbf{N}$ , равны

$$\begin{aligned} \langle n_j, 0 | U_{\mathbf{N}}(j) | m_j, R_j \rangle &= \Delta u_j(\mathbf{N}, n, m, R_j) = \\ &= \frac{A^{1/3}}{2^n 2^m (n! m!)^{1/2}} \left( \frac{w_j}{w_j + \alpha_{\mathbf{N}}} \right)^{1/2} \times \\ &\times \exp \left[ -\frac{w_j R_j^2}{4} \right] \exp \left[ -\frac{w_j \alpha_{\mathbf{N}}}{w_j + \alpha_{\mathbf{N}}} \left( N - \frac{R_j}{2} \right)^2 \right] \times \\ &\times \sum_{k=0}^n \sum_{l=0}^m \binom{n}{k} \binom{m}{l} H_k(0) H_l[\pm R_j (w_j + \alpha_{\mathbf{N}})^{1/2}] \times (20) \\ &\times \sum_{r=0}^{\min(n-k, m-l)} 2^r r! \binom{n-k}{r} \binom{m-l}{r} \left[ \frac{\alpha_{\mathbf{N}} - w_j}{\alpha_{\mathbf{N}} + w_j} \right]^{\frac{n+m-k-l}{2} - r} \times \\ &\times H_{n+m-k-l-2r} \left[ \left( \frac{2w_j}{\alpha_{\mathbf{N}} - w_j} \right)^{1/2} \left( \alpha_{\mathbf{N}} N + w_j \frac{R_j}{2} \right) \right], \end{aligned}$$

где верхний знак у аргумента полинома Эрмита относится к случаю  $w_j > \alpha_{\mathbf{N}}$ , а нижний – к  $w_j < \alpha_{\mathbf{N}}$ . Формируя далее произведения координатных составляющих  $\mathbf{U}$  и суммируя по узлам решетки металла, получаем туннельный матричный элемент потенциальной энергии:

$$\begin{aligned} \langle 0, 0 | \mathbf{U} | 0, \mathbf{R} \rangle &= \\ &= \sum_{\mathbf{N}} \prod_{j=x,y,z} \sum_{n_j} \sum_{n'_j} a_{n_j} a_{n'_j} \Delta u_j(\mathbf{N}, n_j, n'_j, R_j). \quad (21) \end{aligned}$$

Таким образом, мы имеем выражения для всех матричных элементов одночастичного гамильтониана в расширенном базисе волновых функций гармонического осциллятора, что дает возможность непосредственно перейти к поиску минимума выражения (3) при  $n = 0$  (основное состояние). Оптимизация может быть проведена одним из численных методов; в настоящей работе использовался метод прямого поиска.

### РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В ПАЛЛАДИИ

Перейдем теперь к результатам вычислений, которые были проведены нами для изотопов водорода (протия, дейтерия и трития) в решетке палладия. Металл имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, а растворенный водород локализован в октаэдрических междоузлиях. Поскольку изложенная выше теория не учитывает Н–Н-взаимодействие, расчет проводился только для  $\alpha$ -фаз, т.е. для твердых растворов с малой концентрацией междоузельного водорода.

Постоянная кристаллической решетки  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> равна  $a = 3.8902 \text{ \AA}$  [8], т.е. практически совпадает с постоянной решетки чистого металла. Параметры потенциала взаимодействия водород–решетка ( $A_{\text{Pd}}$  и  $\alpha_{\text{Pd}}$ ) подбирались таким образом, чтобы воспроизвести энергии основного состояния протия и дейтерия при  $\mathbf{k} = 0$ . Для оценки последних использовались результаты работы [5], в которой для учета ангармонических поправок ее авторы использовали разложение потенциала по степеням смещений от положения равновесия, сохранив первые неисчезающие члены:

$$\begin{aligned} V(x, y, z) &= C_2(x^2 + y^2 + z^2) + C_4(x^4 + y^4 + z^4) + \\ &+ C_{22}(x^2 y^2 + x^2 z^2 + y^2 z^2). \quad (22) \end{aligned}$$

Из спектров неупругого рассеяния нейтронов на  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> в рамках первого порядка стационарной теории возмущений были определены коэффициенты данного разложения:  $C_2 \hbar / \omega m = 50 \pm 0.5 \text{ мэВ}$ ,  $C_4 (\hbar / \omega m)^2 = 6.3 \pm 1 \text{ мэВ}$ ,  $C_{22} \approx 0$  ( $\omega = (2C_2/m)^{1/2}$  – гармоническая частота). Можно показать, что тот же первый порядок теории возмущений дает для энергии основного состояния выражение

$$E = \frac{3}{2} \hbar \omega + \left( C_4 + \frac{C_{22}}{3} \right) \left( \frac{3\hbar}{2\omega m} \right)^2,$$

откуда следует, что для протия  $E_{\text{H}} = 89 \pm 1.5 \text{ мэВ}$ , а для дейтерия  $E_{\text{D}} = 60 \pm 1 \text{ мэВ}$ . Как показали расчеты, наилучшее совпадение с такими оценками энергии наблюдается при  $A_{\text{Pd}} = 4.4 \text{ эВ}$  и  $\rho_{\text{Pd}} = 0.6 \text{ \AA}$ .

На рис. 1 представлены профили соответствующего периодического потенциала в различных кристаллографических направлениях. Можно отметить, что в направлении [100] в пределах элементарной ячейки потенциал монотонно возрастает с увеличением расстояния от центра, так как в этом направлении на пути атома водорода лежат атомы металла, центрирующие грань куба. В направлении [110] потенциал осциллирует с амплитудой  $\sim 45 \text{ мэВ}$ : это одно из вероятнейших направлений диффузии водорода в соседнее октаэдрическое междоузлие. Что касается направления [111], то здесь наблюдаются дополнительные локальные минимумы, соответствующие тетраэдрическим междоузлиям. Локализация в них водорода возможна, однако, невыгодна энергетически: оценочные расчеты показывают, что энергия основного состояния в тетраэдре на 50–60 мэВ выше, и атом водорода “предпочитает” октаэдрическую яму. Таким образом, в отличие, например, от потенциала (22), являющегося лишь слабо анизотропным, потенциал (1) гораздо более адекватно воспроизводит особенности междоузельного пространства кристаллической решетки.

В ходе расчетов было найдено, что необходимое количество независимых базисных функций

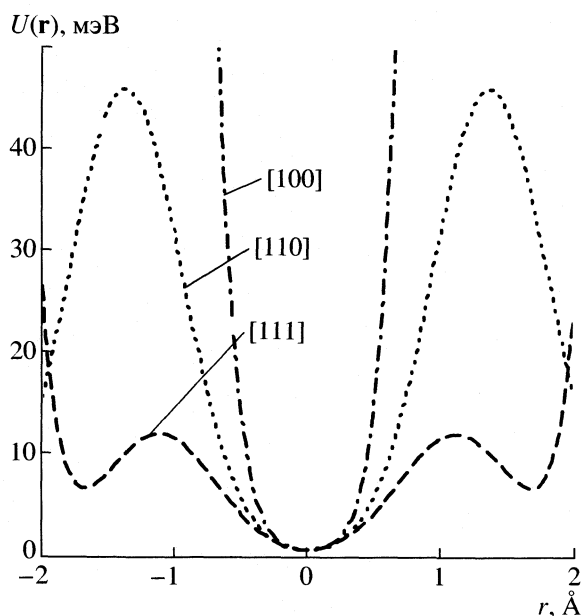


Рис. 1. Профили периодического потенциала взаимодействия водород–решетка для  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> в различных кристаллографических направлениях.

в разложении (5) сводится к трем: это собственные функции основного, второго и четвертого возбужденных состояний одномерного гармонического осциллятора. Включение в разложение функций с более высокими четными квантовыми числами уже не приводит к существенным изменениям результатов: поправка к энергии составляет менее 1 мэВ. Функции с нечетными квантовыми числами, являясь нечетными относительно изменения знака аргумента, не могут входить в разложение функции основного состояния<sup>2</sup>.

Поскольку значения туннельных матричных элементов очень быстро уменьшаются с расстоянием, суммирование в выражении (3) достаточно провести по 12 ближайшим соседям в ГЦК-решетке, для которых туннельные матричные элементы равны. Тогда

$$E_0(\mathbf{k}) = \langle 0, 0 | \mathbf{H} | 0, 0 \rangle + \langle 0, 0 | \mathbf{H} | 0, a/\sqrt{2} \rangle \sum_{\mathbf{R}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) = I + JF(\mathbf{k}), \quad (23)$$

где  $\mathbf{R} = a/\sqrt{2}(\pm 1, \pm 1, 0)$  со всеми перестановками значений координат внутри скобки;  $I$  и  $J$  – локальный и туннельный матричные элементы гамильтониана.

На рис. 2 изображены первая зона Бриллюэна ГЦК-решетки и рассчитанные дисперсионные кривые в направлениях  $\Gamma L$  и  $\Gamma X$ , а в табл. 1 представлены данные расчета для ряда точек прост-

<sup>2</sup> С действительными коэффициентами.

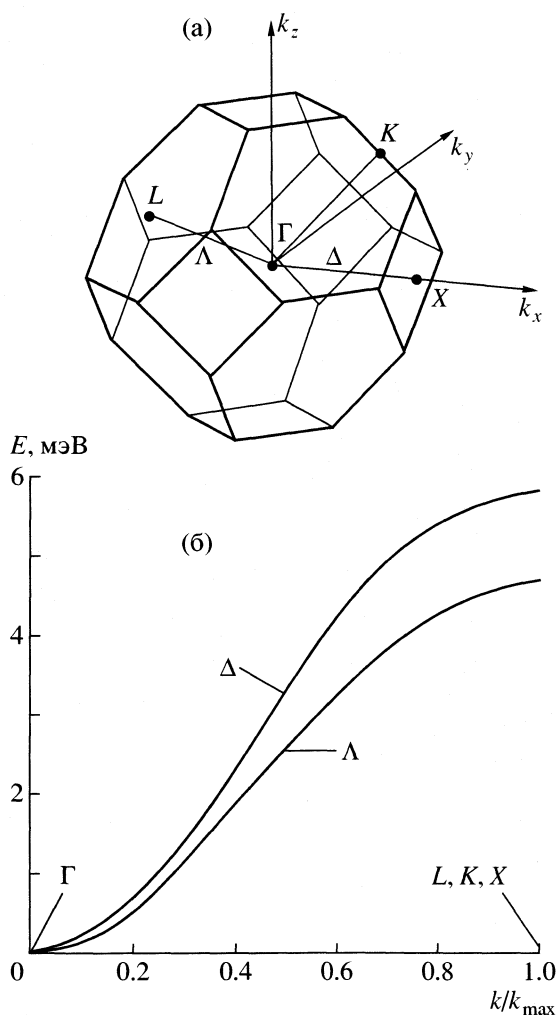


Рис. 2. Первая зона Бриллюэна ГЦК-решетки (а); ход дисперсионных кривых для протонов в палладии (б).

ранства волнового вектора. Из приведенных данных следует, что основное колебательное состояние атома водорода в решетке палладия образует энергетическую зону шириной ~6 мэВ. Данный эффект обусловлен значительным перекрытием функций Ванье  $|0, 0\rangle$  и  $|0, a/\sqrt{2}\rangle$ . На рис. 3 представлены профили протонной плотности при низких температурах (квадрата волновой функции основного состояния) в кристаллографических направлениях [100], [110] и [111]. Как и следовало ожидать, распределение плотности внутри октаэдра, в силу неравенства нулю коэффициентов  $a_2$  и  $a_4$ , не является более сферически симметричным. Наибольшее смещение плотности – в направлении [111], т.е. в сторону тетраэдрического междоузлия.

В табл. 2 приведены параметры волновой функции основного состояния и матричные элементы гамильтониана для всех трех изотопов водорода. Можно отметить, что, несмотря на уменьше-

ние удельного веса базисных функций с высокими квантовыми числами, ангармонизм колебательно-го движения при переходе от легкого протия к тяжелому тритию все еще остается существенным. В то же время значение туннельного матричного элемента по абсолютной величине становится меньше на порядок для дейтерия и на два порядка для трития. Так как значения туннельных матричных элементов определяют ширину энергетической зоны, поведение тяжелых изотопов водорода в палладии при низких температурах с хорошей степенью точности может быть охарактеризовано как локальные колебания, в то время как у протия должны достаточно сильно проявляться эффекты зонной структуры, в том числе и квантовая диффузия (процессы некогерентного, а при самых низких температурах и когерентного туннелирования) [1]. Поскольку коэффициент квантовой диффузии  $D \sim J^2$  (“золотое правило” Ферми), кинетические изотопные эффекты  $D_H/D_D$  и  $D_H/D_T$  при низких температурах должны иметь порядок  $10^2$  и  $10^4$  соответственно.

Следует особо подчеркнуть то обстоятельство, что обратный кинетический изотопный эффект для палладия (более высокий коэффициент диффузии дейтерия, чем протия) в интервале температур 223–373 К и выше [9] не является контраргументом сделанному утверждению. Кажущееся противоречие объясняется тем, что температура  $\sim 300$  К для изотопов водорода в палладии является высокой: заселенность возбужденных состояний значительна. В этих условиях изменяется механизм диффузии: за перенос водорода становятся ответственными, главным образом, сильно возбужденные, так называемые надбарьерные, состояния, об этом свидетельствует довольно большая величина наблюдаемой энергии активации ( $\sim 230$  мэВ).

Анализ модели диффузии изотопов водорода в металлах при высоких температурах показывает принципиальную возможность более легкого перехода дейтерия в надбарьерное состояние [10]. Объяснение, приведенное в [10], основано на модели “многократных перескоков” и сводится к следующему. Для легких атомов внедрения процесс потери энергии является медленным, а средняя кинетическая энергия сравнима с высотой потенциальных барьеров. Согласно модели “многократных перескоков”, атом водорода в надбарьерном состоянии (с энергией, большей, чем высота потенциального барьера) имеет три трансляционные степени свободы и может совершить несколько элементарных перескоков, прежде чем локализуется в некотором междоузлии, не обязательно соседнем с исходным. В результате для коэффициента диффузии получается формула  $D = D_{\text{arr}} \langle l \rangle$ , где  $D_{\text{arr}}$  – коэффициент (аррениусовский) обычной активационной диффузии, а  $\langle l \rangle$  – среднее число перескоков.

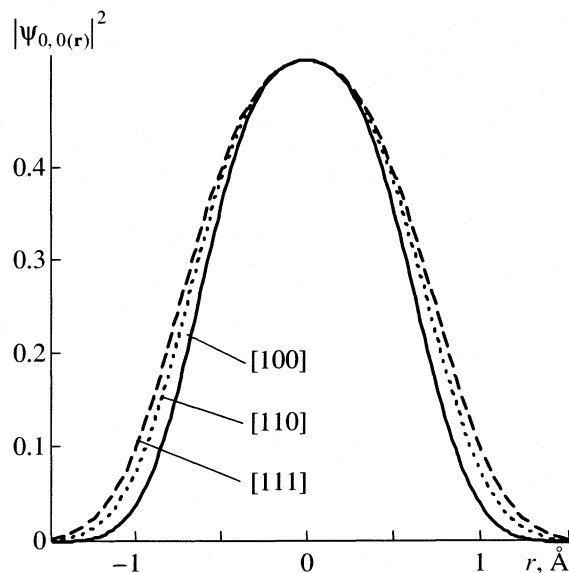


Рис. 3. Профили протонной плотности в  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> при  $T \rightarrow 0$ .

В простейшем предположении об энергетическом спектре над- и подбарьерных частиц надбарьерные атомы движутся квазисвободно в трехмерной потенциальной яме атомных размеров  $L \times d^2$ , а каждой подбарьерной частице соответствуют три независимых гармонических осциллятора частоты  $\omega$ , равной частоте локального уровня. Приведенные в [10] вычисления приводят к соотношению

$$D = \frac{\lambda}{6} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[ \Delta u - \frac{3}{2} \left( \hbar \omega - \frac{\pi^2 \hbar^2}{md^2} \right) \right] \right\}.$$

Это выражение имеет аррениусовский вид  $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ , но энергия активации в нем не

Таблица 1. Характеристики основного колебательного состояния водорода в палладии

<b>k</b>	<b>F(k)</b>	$\hbar\omega_H$ , мэВ	$a_2$	$a_4$	$E_0(\mathbf{k})$ , мэВ
Г	12	94	0.138	-0.060	88.8
L	0	106	0.129	-0.048	93.5
K	-3.657	109	0.129	-0.047	94.5
X	-4	110	0.129	-0.046	94.6

Таблица 2. Параметры волновой функции и матричные элементы гамильтониана при  $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$

Изотоп	$\hbar\omega_H$ , мэВ	$a_2$	$-a_4$	$I$ , мэВ	$-J$ , мэВ
H	94	0.138	0.060	94.8	0.5
D	66	0.130	0.042	59.6	0.04
T	52	0.127	0.042	45.8	0.004

совпадает с  $\Delta u$ , а зависит еще от массы частицы  $m$ , увеличиваясь с ее уменьшением. Для водорода и дейтерия при  $m_D = 2m_H$  и  $\omega_D = \omega_H/\sqrt{2}$  получается следующая формула для изотопного эффекта диффузии:

$$\frac{D_H}{D_D} = \sqrt{2} \exp \left\{ -\frac{3\hbar}{2kT} \left[ \frac{\pi^2 \hbar}{2m_H d^2} - \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right] \omega_H \right\}, \quad (24)$$

откуда видно, что при достаточно низких температурах отношение  $D_H/D_D$  становится меньше единицы, т.е. дейтерий диффундирует быстрее протия.

Следует подчеркнуть, что в модели “многократных перескоков” обратный изотопный эффект является следствием дискретности энергетического спектра надбарьерных частиц: их энергия  $\sim 1/m$ , в то время как энергия колебаний подбарьерных атомов  $\sim 1/m^{1/2}$ . Поэтому атому дейтерия легче перейти в надбарьерное состояние, чем атому водорода (соответствующая энергия активации оказывается меньше).

Как видно из выражения (24), обратный изотопный эффект диффузии проявляется только при определенной температуре, и с уменьшением температуры величина  $D_H/D_D$  имеет тенденцию к дальнейшему уменьшению, т.е. обратный изотопный эффект диффузии должен усиливаться. Однако необходимо иметь в виду то обстоятельство, что при уменьшении температуры резко падают и сами коэффициенты диффузии. Поэтому при дальнейшем уменьшении температуры, когда, согласно уравнению (24), обратный изотопный эффект диффузии должен возрастать, в действительности диффузия путем “многократных перескоков” (и активационная диффузия вообще) прекращается. В этих условиях определяющую роль должны играть другие механизмы диффузии, в первую очередь туннельный, который и рассматривался в настоящей работе.

Таким образом, большая ширина энергетической зоны, соответствующей основному состоянию протона в решетке палладия, способна при низких температурах обеспечить режим квантовой диффузии [1]. Причиной зонного поведения водорода является анизотропный потенциал взаимодействия водород–решетка, характеризующийся для ряда направлений в кристалле невысокими барьерами. Подчеркнем, что малая высота барьеров отнюдь не приводит к малой энергии активации надбарьерного движения, которое упоми-

налось при обсуждении высокотемпературной диффузии. Для полноты описания диффузионного поведения изотопов водорода в металлах в широком диапазоне температур необходимо провести аналогичные расчеты зон, соответствующих возбужденным состояниям.

В заключение отметим следующее. В работе [1] для туннельных матричных элементов изотопов водорода в палладии были получены аномально низкие значения (на несколько порядков ниже, чем для таких ОЦК-металлов как ванадий или ниобий). При этом оценки  $J$  были проведены в достаточно грубом приближении: одномерное движение в периодическом потенциале в форме синусоиды, что едва ли может считаться адекватной формой описания взаимодействия водорода с решеткой. Результат расчетов, проведенных в настоящей работе, свидетельствует об обратном: значения  $J$  для всех металлов должны быть сопоставимы по порядку величины, и, следовательно, все рассмотренные в [1] особенности зонного движения водорода применимы и к ГЦК-металлам.

Данная работа была поддержана Министерством образования Российской Федерации (грант Е00-3.4-543) и Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32927а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кер К. // Водород в металлах / Под ред. Г. Аелефельда, И. Фелькля. Пер. с англ. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 238–273.
2. Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П., Бочкарев А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 680.
3. Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963.
4. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела (в 2-х т.). Пер. с англ. М.: Мир, 1979.
5. Rush J.J., Rowe J.M., Richter D. // Z. Physik B. 1984. В. 55. S. 283.
6. Wilson E.B. (Jr.), Decius J.C., Cross P.C. Molecular Vibrations. N.Y.: Dover Publications, 1980.
7. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1962.
8. Нозик Ю.З., Озеров Р.П., Хенниг К. Структурная нейтронография. М.: Атомиздат, 1979.
9. Völkl J., Wollenweber G., Klatt K.H., Alefeld G. // Z. Naturforsch. A. 1971. В. 26. S. 922.
10. Гольцов В.А., Латышев В.В., Смирнов Л.И. // Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. С. 105–143.

---

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**


---

УДК 539.143.43;543.422.25

**ДИНАМИКА ГИДРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ МЕДИ(II)  
И МАРГАНЦА(II) В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР  
ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ**

© 2004 г. А. В. Баландинский, В. Е. Зорин, А. Г. Лундин

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

E-mail: arlund@rol.ru

Поступила в редакцию 26.12.2002 г.

Методом протонной магнитной релаксации исследованы водные растворы парамагнитных солей меди(II) и марганца(II) в интервале температур от  $-150$  до  $100^\circ\text{C}$  в жидком и стеклообразном состояниях (для получения жидких растворов при низкой температуре они переводились в состояние низкотемпературной метастабильной жидкости). Отмечено, что изучение параметров ЯМР-релаксации в широком температурном интервале позволяет определять динамические и структурные характеристики гидратных комплексов парамагнитных ионов с большей достоверностью по сравнению с исследованиями при комнатной температуре. Определены времена корреляции и энергии активации для вращательного движения гидратных комплексов меди(II) и марганца(II), а также средние расстояния от парамагнитного иона до протонов ближней гидратной оболочки.

Исследование времени спин-решеточной релаксации ( $T_1$ ) является одним из методов определения структурных и динамических особенностей водных растворов парамагнитных солей. Из данных, полученных методом ПМР-релаксации, удастся извлечь сведения о составе гидратных оболочек парамагнитных комплексов, о расстояниях в них, о времени жизни молекул воды вблизи парамагнитного иона и т.п. Однако, используемый температурный диапазон, в котором образцы находятся в жидком состоянии, обычно невелик ( $\sim 263\text{--}373\text{ K}$ ) и часто оказывается недостаточным для надежного определения ряда параметров [1].

В одной из наших предыдущих работ [2] мы предложили методику измерения характеристик ПМР-релаксации в водных растворах при низких температурах и провели исследования растворов парамагнитных солей меди и никеля. В представляемой работе описываются результаты исследований с использованием этой методики растворов марганца(II), а также повторных исследований растворов меди(II) при другой по сравнению с [2] концентрации парамагнитных ионов.

Цель работы – изучение структурных и динамических особенностей сольватных комплексов парамагнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в водных растворах. Работа проведена с использованием метода протонной магнитной релаксации.

Экспериментально наблюдаемая скорость спин-решеточной ПМР-релаксации в водных растворах парамагнитных ионов  $(1/T_1)_{\text{exp}}$  с учетом быстрого химического обмена между микроструктурными

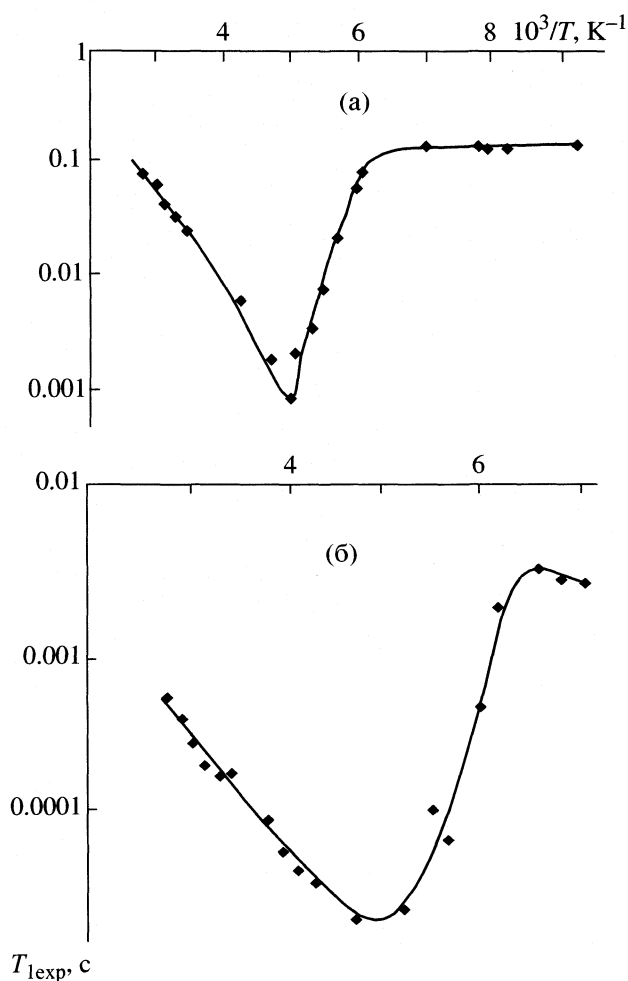
состояниями и влияния магнитного момента парамагнитного иона на скорость релаксации протонов воды только первой сферы гидратации парамагнитного иона, может быть представлена как [1]

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{exp}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_1 N_1 + \left(\frac{1}{T_1}\right)_0 (1 - N_1), \quad (1)$$

где  $(1/T_1)_1$  – скорость релаксации протонов воды в первой сфере гидратации парамагнитных ионов,  $N_1$  – доля молекул воды, находящихся в этой сфере,  $(1/T_1)_0$  – усредненная скорость релаксации протонов воды, не входящих в первую сферу гидратации. При низких концентрациях парамагнитных ионов слагаемое  $(1/T_1)_0(1 - N_1) \approx (1/T_1)_0$  так как  $N_1 \ll 1$ . Величина  $(1/T_1)_0$  оценивалась как экспериментально наблюдаемая скорость спин-решеточной релаксации в растворах в отсутствие парамагнитных ионов и оказалась пренебрежимо малой по сравнению с  $(1/T_1)_1$ . Таким образом, переходя от доли молекул воды в первой сфере гидратации  $N_1$  к числу координированных молекул воды в этой сфере  $n_1$  и молярной концентрации парамагнитных ионов  $m$  (в моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ), получим

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{exp}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_1 N_1 = \left(\frac{1}{T_1}\right)_1 \frac{n_1 m}{55.5}. \quad (2)$$

В рамках теории Соломона–Бломбергера [3, 4], с учетом преимущественно диполь-дипольного механизма релаксации магнитных моментов протонов при используемых частотах ЯМР и изотропного



Температурные зависимости экспериментального времени спин-решеточной релаксации в водных растворах 0.013 моль/кг  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и 12.9 моль/кг  $\text{LiCl}$  (а); 0.011 моль/кг  $\text{MnCl}_2$  и 12.9 моль/кг  $\text{LiCl}$  (б).

характера вращения парамагнитного комплекса, скорость релаксации  $(1/T_1)_1$  в гидратных комплексах парамагнитных ионов можно оценить как

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_1 = \frac{2}{15} \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1) r^{-6} \times \left( \frac{3\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{7\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right), \quad (3)$$

где  $\gamma_I$ ,  $\gamma_S$  – гиромагнитные отношения для релаксирующих протонов и парамагнитных ионов соответственно;  $\omega_I$ ,  $\omega_S$  – резонансные частоты для релаксирующих протонов и парамагнитных ионов,  $S$  – спин парамагнитного иона,  $r$  – расстояние от релаксирующего протона до центра парамагнитного иона,  $\tau_c$  – время корреляции для диполь-

дипольного механизма релаксации. Объединяя (2) и (3), получим

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{exp}} = C \left( \frac{3\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{7\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right), \quad (4)$$

где

$$C = (2/15) \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1) r^{-6} (n_1 m / 55.5). \quad (5)$$

Время корреляции  $\tau_c$  для диполь-дипольного механизма релаксации связано со временем переориентации электронного спина  $\tau_S$ , временем вращательной корреляции парамагнитного комплекса  $\tau_R$  и временем жизни молекул воды вблизи парамагнитного иона  $\tau_B$

$$1/\tau_c = 1/\tau_R + 1/\tau_S + 1/\tau_B. \quad (6)$$

В исследуемом температурном диапазоне для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  величина  $\tau_R \ll \tau_S$ ,  $\tau_B$  и время корреляции  $\tau_c$  определяется временем вращательной корреляции парамагнитного комплекса  $\tau_R$  [1].

Вращение парамагнитного комплекса в растворе происходит по активационному механизму и время  $\tau_R$  обычно подчиняется закону Аррениуса

$$\tau_R = \tau_0 \exp(E_a/RT). \quad (7)$$

Из выражений (4) и (7) следует, что для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  температурная зависимость времени релаксации имеет две особенности в поведении, соответствующие случаям  $\omega_I \tau_c \approx 1$  и  $\omega_S \tau_c \approx 1$ . В обычно используемом температурном диапазоне (263–373 К) наблюдается лишь особенность, соответствующая случаю  $\omega_S \tau_c \approx 1$ . Однако на экспериментальных зависимостях вблизи  $\omega_S \tau_c \approx 1$  время релаксации меняется слабо (см. [5]), а температурный диапазон недостаточен для надежного определения параметров подвижности парамагнитного комплекса. Вторая особенность  $\omega_I \tau_c \approx 1$ , проявляющаяся в минимуме на температурной зависимости времени ядерной спин-решеточной релаксации, оказывается в области температур ~160–180 К и обычно не используется для измерений [6].

Использование методики перевода исследуемых растворов в состояние метастабильной, низкотемпературной жидкости [2] позволяет существенно расширить температурный диапазон, и, как следствие, наблюдать минимум при  $\omega_I \tau_c \approx 1$  (рисунок). Данные, получаемые таким образом, отличаются значительно более высокой степенью надежности по сравнению с результатами измерений только в области высоких температур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения времен спин-решеточной релаксации проводились на импульсном ЯМР-релаксометре лабораторного изготовления на частоте 20 МГц

с помощью последовательности 180– $\tau$ –90. Значения  $T_1$  находились как среднее из нескольких измерений. Ошибки в измерении  $T_1$  составляли менее 5%. В качестве солей, содержащих парамагнитные ионы, использовали  $MnCl_2$  и  $Cu(NO_3)_2$ . Концентрацию парамагнитных солей устанавливали комплексонометрическим титрованием раствором этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) с использованием мурексида в качестве индикатора в соответствующей среде. Для перевода растворов в стеклообразное состояние и состояние метастабильной жидкости в них добавляли хлорид лития с конечной концентрацией 12.9 моль/кг.

Высокая концентрация хлорид-ионов в растворе приводит к тому, что часть молекул воды в гидратной оболочке по всей вероятности замещается на хлорид-ион. Исходя из известных констант комплексообразования для этого процесса [7], состав исследуемых комплексов принимался как  $[MCl(H_2O)_5]^+$ , где  $M^{2+}$  – парамагнитный ион. Более точное определение состава комплекса в исследуемых системах невозможно из-за отсутствия надежных термодинамических данных об образовании хлоридных комплексов меди(II) и марганца(II), особенно в области низких температур, где система находится в застеклованном состоянии или в состоянии переохлажденной метастабильной жидкости (подробнее см. [2]). Следует отметить, что подобное предположение, как видно из формул (4), (5), (7), не оказывает влияния на динамические характеристики (времена корреляции и энергии активации), получаемые методом ЯМР-релаксации.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации для водных растворов  $Cu^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  представлены на рисунке. Расчеты энергии активации и среднего расстояния от парамагнитного иона до релаксирующих протонов проводили согласно (4), (5), (7). Обсчет данных проводился методом наименьших квадратов. Из данных по наклону кривых определяли  $\tau_c$  и затем  $E_a$  по формуле (7). Энергия активации для вращения парамагнитного комплекса иона  $Cu^{2+}$  в области температур выше 200 К составила  $E_a = 17.25 \pm 0.11$  кДж/моль, а для иона  $Mn^{2+}$  значение  $E_a = 17.1 \pm 0.35$  кДж/моль что достаточно близко по своему значению к энергии активации для вращательной подвижности гексааквакомплекса иона меди (19.0 кДж/моль) и иона марганца (17.0 кДж/моль) [1] для водных растворов в области температур от 263 до 273 К. При температурах ниже 200 К энергия активации для вращения  $Cu^{2+}$  составила  $E_a = 26.5 \pm 0.9$  кДж/моль и для иона  $Mn^{2+}$  – величина  $E_a = 27.09 \pm 0.27$  кДж/моль,

что уже заметно превосходит энергию активации гексааквакомплексов этих ионов при более высоких температурах. Это можно объяснить, вероятно, тем, что при используемых достаточно низких температурах закон Аррениуса может не выполняться. Однако данная энергия активации близка к энергии активации для диффузии молекул воды, равной 26.9 кДж/моль, вычисленной нами ранее для  $Cu^{2+}$  [2], по формуле Уо–Федина [8], из значения температуры середины области сужения спектров ПМР широких линий, которая в свою очередь определяется энергией разрыва водородных связей. Это обстоятельство подтверждает идею о том, что в области низких температур энергия активации для движения парамагнитного комплекса в растворе определяется энергией разрыва водородных связей.

Используя (5) можно вычислить величину среднего расстояния от иона  $M^{2+}$  до релаксирующих протонов в комплексе  $[MCl(H_2O)_5]^+$ . Вычисленное расстояние составляет  $r = 0.344 \pm 0.031$  нм для  $Mn^{2+}$ , а для иона  $Cu^{2+}$  значение  $r = 0.286 \pm 0.007$  нм. Как для меди так и для марганца это расстояние несколько больше, чем расстояние в гексааквакомплексе (0.257 нм) [5]. Однако, они не очень сильно отличаются от значений  $r = 0.289$  нм для  $Mn^{2+}$  и величин  $r = 0.277$  нм, полученных в работе [9] в предположении, что одна из молекул воды в гексааквакомплексе заменяется на Cl. Этот результат можно объяснить тем, что в комплексе  $[MCl(H_2O)_5]^+$  наблюдается значительная анизотропия  $g$ -фактора, как указывалось в [5]. Согласно идеям, высказанным в этой работе, гексааквакомплексы меди(II) и марганца (II), сильно искаженные за счет эффекта Яна–Теллера, подвергаются трансформациям, при которых аксиальные молекулы воды становятся экваториальными, а одна из экваториальных пар становится аксиальной. При этом подобные изменения происходят с достаточно большой частотой для того, чтобы при частоте 20 МГц, на которой мы измеряли скорость релаксации ЯМР  $g$ -фактор был практически изотропен. При замещении одной из молекул воды на хлорид-ион, подобные трансформации прекращаются, в результате чего наблюдается анизотропия  $g$ -фактора.

Однако данный результат отчасти может объясняться и тем, что в хлоридных комплексах меди и марганца  $[MCl(H_2O)_5]$  хлорид-ион занимает более близкое экваториальное положение в искаженном, вследствие эффекта Яна–Теллера, октаэдре. При этом среднее расстояние парамагнитный ион – релаксирующий протон воды увеличивается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32383).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вашман А.А., Пронин И.С.* Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия // М.: Энергоатомиздат, 1986.
2. *Зорин В.Е., Лундин А.Г., Финкельштейн В.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1411–1415.
3. *Solomon I.* // Phys. Rev. 1955. № 2. P. 559.
4. *Bloembergen N.* // J. Chem. Phys. 1957. № 2. P. 572.
5. *Глебов В.А., Князев Ю.Д., Никитина Т.М.* // Координац. химия. 1976. № 10. С. 1271.
6. *Чижик В.И.* Ядерная магнитная релаксация. Л.: Изд-во ЛГУ, 1991.
7. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971.
8. *Лундин А.Г., Федин Э.И.* ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986.
9. *Holz M., Lutz N.W., Bluementhal F., Hertz H.G.* // J. Solution Chem. 1980. V. 9. № 6. P. 381.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.539.1:541

### НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ РАСПОЗНАВАНИЯ ОБРАЗОВ СЛОЖНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИСТЕМАМИ

© 2004 г. Л. А. Грибов

*Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва*

Поступила в редакцию 14.03.2003 г.

Рассмотрены некоторые общие условия, при которых возможно распознавание образа сложной молекулярной системой. Показано, что такая операция совершается за счет локальных изомер-изомерных структурных преобразований, которые приводят к конечной изомерной структуре, существенно отличающейся от исходной и обладающей своими характерными признаками. Сделан вывод, что в пределе по одному признаку можно однозначно судить о ряде событий, происходивших в системе.

Достаточно сложные молекулярные системы отличаются от простых молекул тем, что они способны локально воспринимать информацию в результате внешнего воздействия своими реакционными или фотопринимательными центрами, передавать ее вдоль молекулярных цепей в другие области молекулярного пространства, накапливать и фиксировать ее. Всевозможные внутримолекулярные процессы такого типа могут быть формально охарактеризованы в терминах булевой алгебры, а связь исходной информации с окончательным результатом записана в терминах сложных логических высказываний. Можно поэтому считать, что крупные молекулярные объекты выступают в качестве логических элементов, которые могут перерабатывать исходную информацию вплоть до распознавания сложного образа, когда начальная ситуация описывается многими признаками, а вывод о том, что соответствующее также сложное событие произошло, делается лишь по одному результирующему. Такие особенности функционирования объектов молекулярной природы представляются крайне важными в связи с проблемой создания “умных” молекулярных “машин” и становлением нового научного направления, которое можно назвать молекулярной информатикой.

Физическая природа некоторых важных процессов, обеспечивающих функционирование соответствующих “машин”, обсуждалась в [1, 2], а также в работе [3], в которой подчеркивалась такая важная особенность логических действий молекул, как возможность получения однозначного вывода в условиях нечетко заданной информации. Это позволяет по-новому взглянуть на проблему создания компьютеров на молекулах и сделать выводы о том, что вполне вероятно нет смысла пытаться сконструировать молекулярные чипы, работающие на основе хорошо извест-

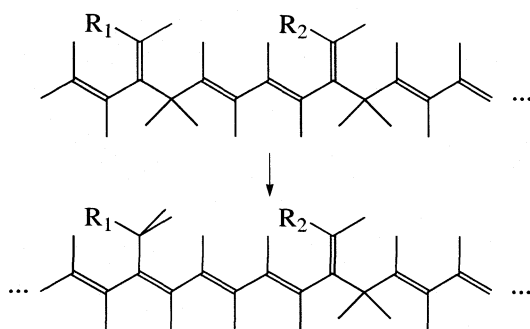
ных принципов, так как скорость их действия вряд ли будет выше, чем для “кристаллических”, и следует использовать специфические свойства многоатомных молекул для решения таких задач, с которыми с трудом справляются “кристаллические” устройства. Не случайно же все живые организмы, от самых простейших до высших, работающие, как известно, по принципу открытых систем и, следовательно, воспринимающие и перерабатывающие исходную информацию, поставляемую, как правило, именно в нечетком виде, состоят из молекул и их ассоциантов, но не из кристаллов.

Настоящая работа является продолжением ранее опубликованных и посвящена также процессу распознавания образа, который может быть в принципе охарактеризован любым числом признаков.

Ограничимся пока однократно действующим логическим элементом. Определим сначала то, что будем понимать под термином “образ” объекта, формирующего исходный сигнал. Любые воздействия внешнего мира молекулы способны воспринимать только в форме химической реакции, например, реакции присоединения, или в форме поглощения электромагнитного излучения (комбинационное рассеяние как слабо воздействующий фактор не рассматриваем). Сложный электромагнитный сигнал может быть охарактеризован набором длин волн или отвечающих им частот ( $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$ ) электромагнитных колебаний.

Распознавание образа в данном случае означает, что в результате поглощения всех этих волн в молекуле формируется один единственный признак, появление которого возможно тогда и только тогда, когда зафиксировано присутствие всех длин волн действующего электромагнитного поля.

В основе химического распознавания одной крупной молекулой другой (субстрат, рецептор)



**Рис. 1.** Общая структура информационно-преобразующей системы распознавания образа и локальный изомер-изомерный переход.

лежат принцип “ключ–замок” и условия двойной комплементарности [4]. Пары взаимодействующих субъектов не только должны соответствовать друг другу по некоторым геометрическим признакам, но и необходимым образом реагировать в нескольких сблизившихся реакционных центрах.

Распознавание образа заключается в том, что в результате всех “частных” реакций образуется структура, суммирующая действие их всех. “Образ” опознаваемой молекулы будет описываться набором структурных элементов  $A_1, A_2, A_3, \dots$ , вступающих в реакции с рецептором.

Теперь учтем ряд важнейших основополагающих моментов. Начнем с поглощения света. После акта поглощения волн с заданной частотой (соответствующего кванта энергии) молекула переходит в возбужденное состояние, из которого может быстро “высветиться” в исходное. Если интенсивность внешнего облучения не очень велика (типичный случай), то, поскольку молекула каждый раз может поглотить только один квант, подавляющая масса молекул будет находиться в исходном состоянии. Никакого восприятия информации фактически не произойдет.

Физически восприятие информации сопровождается ее записью, причем запись должна быть достаточно долгосрочной, чтобы система могла отреагировать на все приходящие в разное время внешние сигналы. Единственная возможность записи информации заключается в фотоизомеризации.

Если после акта поглощения первого кванта структура системы оказывается такой, что становятся невозможными поглощения квантов с другими частотами, то процесс распознавания развиваться не будет. Молекула и после изомеризации сохраняет способность поглощать кванты с частотами действующего электромагнитного поля, если в ней сохраняется возможность поглощать все кванты, кроме первого, действие которого уже “записано”. Отсюда следует, что молекулярная структура, отвечающая исходному состоянию,

должна содержать ряд различных локальных и действующих независимо хромофоров. Любые индуцированные светом структурные преобразования должны также быть локальными. Очевидно, что локальными должны быть и реакционные центры и их перестройки.

Известно (см., например, [4]), что и наиболее вероятными структурно-изомерными превращениями в крупных молекулах являются именно локальные. Другое дело, что в результате ряда таких локальных структурных перестроек может произойти в конечном счете существенное структурное изменение в большой области молекулярного пространства.

Итак, мы получаем первое условие: молекула должна содержать либо несколько независимо действующих способных к структурной фотоизомеризации хромофорных групп, либо несколько так же локальных реакционных центров. Для этого такие хромофоры или центры должны быть достаточно удаленными друг от друга.

Чтобы дальнейшие рассуждения были понятными, приведем конкретную молекулярную структуру, в которой сформулированные выше условия будут выполняться (см. рис. 1). В этой структуре допустим перенос двойной связи от бокового структурного элемента в цепь. Возможность такого изомерного перехода рассматривалась в монографии [4].

Структурное изомерное преобразование локально и приводит к увеличению длины участка сопряженной полиеновой цепи. Если групп несколько, и они расположены на достаточном удалении друг от друга, то акты изомеризации при фото- или химическом воздействии будут локальными. Обратим, однако, внимание на то, что если несколько двойных связей нескольких боковых групп перейдут в цепь, то получится максимально длинная полиеновая цепь с самой короткой длиной волны основного поглощения. Достижение такого состояния и будет признаком присутствия в распознаваемом объекте либо квантов с частотами  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$ , либо структурных группировок  $A_1, A_2, A_3, \dots$

Покажем, что в выбранной молекуле конечный результат действительно получится тогда и только тогда, когда присутствуют все заданные группировки или длины волн. Ограничимся для простоты случаем четырех признаков. Будем обозначать состояние изомеризирующейся структуры с двойной связью рядом с группой  $R_i$  символом 0, а с перенесенной в цепь двойной связью символом 1. Тогда можно охарактеризовать состояния всех возможных изомеров при четырех боковых группах (таблица). Каждая строка в таблице отвечает одному из состояний всей молекулы (четыре боковых группы и цепь), а каждый столбец отвеча-

Характеристики изомерных форм

№	Состояние	№	Состояние	№	Состояние
1	0000	6	1100	12	0111
	----	7	1010	13	1011
2	1000	8	1001	14	1101
3	0100	9	0110	15	1110
4	0010	10	0101		----
5	0001	11	0011	16	1111

ет одной из боковых группировок: хромофору или реагирующему центру.

Состояние молекулы, описываемое символом (0 0 0 0), относится к невозмущенной молекуле. Символ (1 0 0 0) означает, что первая хромофорная группа поглотила квант энергии с частотой  $\omega_1$  и в результате безызлучательно перешла на резонирующий возбужденный уровень другой изомерной формы с последующим “высвечиванием” в ее основное состояние: тем самым производится запись информации об акте поглощения света. Весь процесс показан на рис. 2. Ясно, что запись информации всегда должна предшествовать передаче энергии в систему, т.е. переход исходной изомерной формы в возбужденное состояние. Сходная передача энергии должна происходить и при химической реакции.

Теперь заметим следующее. Поскольку мы ограничиваемся только одноквантовыми процессами, то прямой переход из состояния (0 0 0 0) в состояние, например, (1 1 0 0) при фотовозбуждении невозможен. Не может произойти и одновременно реакция в двух реакционных центрах, так как это противоречит принципу локальности реакций и требованию, чтобы при одном акте реакции или изомеризации в крупных молекулах происходила наименьшая перестройка атомов. Если принять во внимание такое свойство локальности этапов изомерии, то из возникшего изомерного состояния (1 0 0 0) возможен переход только в одно из состояний, отвечающему строкам 6, 7 и 8 в таблице. При этом поглощаются кванты с частотами либо  $\omega_2$ , либо  $\omega_3$ , либо  $\omega_4$ . Если реализуется состояние 6, то следующий переход возможен только в состояние 14 или 15 с поглощением либо кванта с частотой  $\omega_3$ , либо с частотой  $\omega_4$ . Из состояния 15 уже можно перейти с поглощением кванта  $\omega_4$  в конечное состояние 16.

Уровни энергии и соответствующие переходы из начального состояния в конечное по цепи 1 → 2 → 6 → 15 → 16 показаны на рис. 3. Легко видеть, что преобразования от состояния 1 к 16 возможны только тогда, когда произошло поглощение квантов всех четырех частот. Если какая-нибудь из них отсутствует в спектре, то процесс до образования структуры 16 не дойдет. На основа-

нии данных таблицы и описанного выше правила образования последовательности переходов легко заключить, что последовательность поглощения квантов или локальных реакций не играет никакой роли. Все равно все закончится появлением структуры 16. Это, кстати, очень важно прежде всего для распознавания молекул. В самом деле, когда одна молекула, как правило, довольно лабильная, с многими внутренними вращениями, подстраивается под “опознающую” геометрию другой, то данный процесс развивается во времени, и никакой детерминированности в том смысле, что сначала реакция пройдет в первом реакционном центре, а потом во втором, быть не должно. Это невыгодно.

Если проследить по описанному выше алгоритму все пути перехода от структуры 1 к структуре 16, то обнаруживается одно общее правило, которое может быть названо правилом исключения: каждый шаг изомеризации уменьшает на единицу число факторов, на которые реагирует получающаяся структура.

Выше мы рассмотрели процессы в одной молекуле. Если имеется совокупность молекул, причем слабо взаимодействующих между собой и поэтому почти одинаковых, то при облучении такой совокупности потоком электромагнитной энергии с частотами, близкими к  $\omega_1, \omega_2, \dots$ , все процессы в ней могут быть описаны системой кинетических уравнений первого порядка, в которой переменными выступают заселенности уровней.

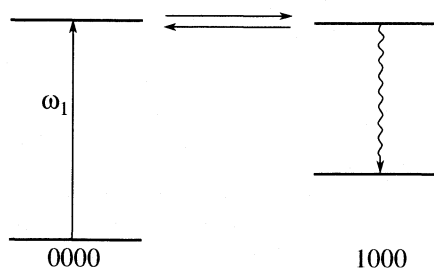


Рис. 2. Схема резонансного изомер-изомерного перехода. Волнистой стрелкой показано спонтанное высвечивание.

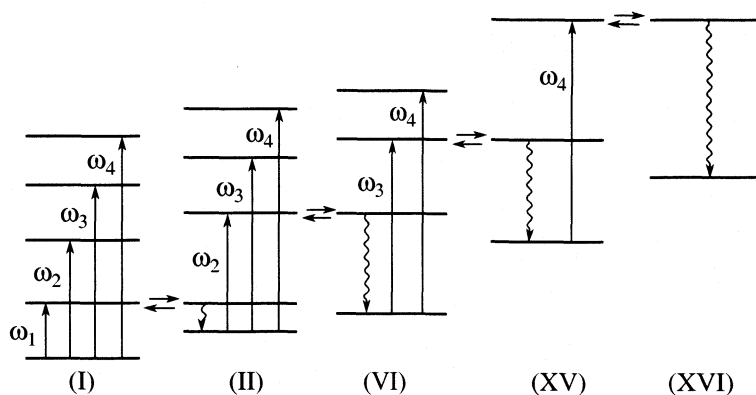


Рис. 3. Схема уровней и переходов при поглощении (сплошные стрелки) и спонтанном излучении (волнистые стрелки) для одного канала действия логического элемента.

Вероятности переходов между уровнями энергии внутри одной изомерной формы определяются вероятностями обычных оптических переходов (если рассматривается поглощение света или спонтанные излучательные процессы). Вероятности резонансных безызлучательных процессов в хорошем модельном представлении [5] могут быть приняты равными  $\alpha_k \cos^2 v_k t$  при переходе от начального изомера к последующему и  $\alpha_k \sin^2 v_k t$  — при обратном переходе. Индекс  $k$  относится к хромоформной группе. Частоты  $v_k$  квантовых биений в переходных состояниях вычисляются с помощью интегралов перекрытия колебательных функций комбинирующих изомерных структур [4]. Множители  $\alpha_k$  однозначно связаны с частотами  $v_k$ .

Если все это учесть, то все коэффициенты при показателях заселения уровней в соответствующей системе кинетических уравнений могут быть найдены либо на основе развитой теории спектров [6–9], либо методами, изложенными в [4]. От обычных линейных кинетических уравнений данные уравнения будут отличаться только тригонометрическими сомножителями при некоторых показателях заселения. Это приведет к осцилляциям на кривых заполнения уровней как функций времени, но не отразится на общем результате.

Мы не будем выписывать систему уравнений для рассматриваемого выше случая, тем более полную, включающую различные каналы перехода исходной (0 0 0 0) структуры в конечную (1 1 1 1). Она содержит даже в упрощенной модели несколько десятков уравнений и громоздка. Тем не менее соответствующие компьютерные эксперименты можно произвести, и они были выполнены.

Результат оказался следующим и довольно естественным. Если происходит непрерывное облучение исходного объекта, который целиком состоит из молекул структуры 1 в начале в основ-

ном состоянии, то вне зависимости от значений  $\omega_k$  и  $v_k$ , т.е. характеристик резонансных безызлучательных переходов, в конце концов основной уровень исходного изомера полностью очищается, а основной уровень изомера 1b полностью заселяется. Необходимое для этого время, конечно, от вероятностей не только таких, но и всех остальных переходов, зависит. Время процесса зависит также от плотности квантов с частотами  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  и  $\omega_4$ . Очень важно, однако, что окончательный качественный результат остается одним и тем же. Другими словами, система однозначно вполне определенным образом реагирует на заданный в нечетком виде входной сигнал. Этот вывод позволяет объяснить факт единственного результата процесса фотосинтеза, несмотря на существенно разные и непредсказуемые в принципе условия освещения.

В рассматриваемом примере появившийся в конечном счете изомер 1b может жить бесконечно долго: он находится в основном состоянии, и уход с него на другие уровни отсутствует, поэтому его заселенность может только расти. Это означает, что происходит долговременная запись информации об образе или запоминание.

Получившуюся окончательную структуру можно использовать в качестве тестовой. Тогда, сравнив ее с некоторой получающейся при внешнем воздействии структурой и обнаружив сходство по важнейшим признакам, можно получить ответ на вопрос о характере внешнего сигнала или его "образе". На этом пути можно на модельном физико-химическом уровне объяснить факт обучения молекулярных объектов "образам" внешнего мира и факт использования результатов такого обучения при работе открытых систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32058а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 2. С. 213.
2. Грибов Л.А. // Там же. 2003. № 4. С. 756.
3. Грибов Л.А. // Вестн. РАН. 2002. Т. 72. № 7. С. 611.
4. Грибов Л.А. От теории спектров к теории химических превращений. М.: УРСС, 2001. 365 с.
5. Грибов Л.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 2002. Т. 69. № 3. С. 312.
6. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Изд. 2. М.: Наука, 1972. 699 с.
7. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
8. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997. 475 с.
9. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1998. 334 с.

## СХЕМЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ БЕНЗОЛА

© 2004 г. Ю. Г. Папулов, М. Г. Виноградова, П. С. Басалаева

Тверской государственный университет

E-mail: papulov@tversu.ru

Поступила в редакцию 11.04.2003 г.

Представлена схема определения числа и вида изомеров замещения бензола. Приведены цикловые индексы групп и производящие функции числа изомеров. Показано, что замещенные бензола распадаются на 11 семейств, содержащих соответственно 1, 1, 3, 3, 3, 6, 10, 11, 16, 30, 60 изомеров. Найдены распределения изомеров по симметрии. Обсуждено построение расчетных схем определения физико-химических свойств замещенных бензола при учете валентных и невалентных взаимодействий атомов. Отмечены теоретико-числовые закономерности в параметрах схем. Оценены предсказательные возможности теории.

Теория перечисления – центральный раздел комбинаторного анализа, богатый приложениями [1, 2]. Она играет важную роль в решении задач молекулярного дизайна, исследовании корреляций “структура – свойство” и “структура – активность”, теории химических реакций и т.д. Химические изомеры как комбинаторные графические объекты изучаются методами теории перечисления графов [3–5]. Большое количество перечислительных задач в химии решается на основе изысканий теоремы, установленной Дж. Пойа<sup>1</sup> [6–8]. Теория перечисления Пойа – мощное средство генерирования и систематизации изомеров (см. [9–21]).

В прагматическом плане теория перечисления дает ответы на такие нередко возникающие вопросы, как сколько имеется изомеров, например, у замещенного бензола (призмана) вида  $C_6H_2X_2Y_2$  (их 11) или вида  $C_6H_2X_2YZ$  (их 16) и т.п. Поэтому знакомство с математической теорией изомерии представляет интерес для широкого круга химиков.

Очевидно, для построения расчетных схем на каком-либо множестве объектов необходима прежде всего систематика этих объектов. Зная числа изомеров замещения бензола, можно найти (см. далее), что имеются 13 видов X-замещенных бензола, 92 вида XY-замещенных бензола, 430 видов XYZ-замещенных бензола и т.д.

Цель настоящей работы – привести в систему данные о перечислении и систематизации изомеров замещения бензола, дополнить и обобщить их, а также показать (на выбранном классе объектов) роль комбинаторных представлений в построении и применении аддитивных схем расчета и прогнозирования физико-химических свойств соединений.

### СХЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА И ВИДА ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ БЕНЗОЛА

Покажем схему определения числа и вида изомеров замещения бензола на основе теории Пойа. Она была очерчена уже самим Пойа [6], затем получила дальнейшее развитие [5, 15, 22–31]. Точечная группа молекулы бензола  $D_{6h}$ ; для нашей цели достаточно подгруппы вращений  $D_6$ :  $E$ ,  $2C_6$ ,  $2C_3$ ,  $C_2$ ,  $3C_2'$ ,  $3C_2''$  (рис. 1). Операции симметрии  $D_6$  индуцируют на множестве мест замещения бензола подстановки, записываемые в виде произведения циклов через символы  $f_\alpha^l$ , где  $l$  – число циклов, а  $\alpha$  – их порядок (длина).

Операция  $E$  все шесть мест замещения оставляет без изменения и дает шесть циклов первого порядка:  $E \Rightarrow (1)(2)(3)(4)(5)(6) \Rightarrow f_1^6$ .

Операция  $C_6$  последовательно обменивает все места замещения и дает один цикл шестого порядка:  $C_6 \Rightarrow (123456) \Rightarrow f_6^1$ .

Операция  $C_3$  переставляет 2 раза по три места замещения, образуя два цикла третьего порядка:  $C_3 \Rightarrow (135)(246) \Rightarrow f_3^2$ .

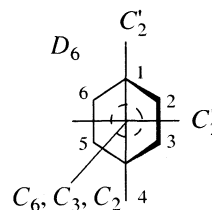


Рис. 1. Молекула бензола. Показаны некоторые операции симметрии.

<sup>1</sup> В сборнике [2] есть русский перевод одной из фундаментальных работ Пойа [7].

**Таблица 1.** Распределение изомеров замещения бензола по семействам и симметрии в этих семействах (в скобках указаны подгруппы вращений.)

№	Семейство	Всего	$C_s$	$C_{2h}$	$C_{2v}$		$D_{2h}$	$D_{3h}$	$D_{6h}$
			( $C_1$ )	( $C_2$ )	( $C_2'$ )	( $C_2''$ )	( $D_2$ )	( $D_3$ )	( $D_6$ )
1	$h^6$	1	0	0	0	0	0	0	1
2	$h^5x$	1	0	0	1	0	0	0	0
3	$h^4x^2$	3	0	0	1	1	1	0	0
4	$h^4xy$	3	2	0	1	0	0	0	0
5	$h^3x^3$	3	1	0	1	0	0	1	0
6	$h^3x^2y$	6	4	0	2	0	0	0	0
7	$h^3xyz$	10	10	0	0	0	0	0	0
8	$h^2x^2y^2$	11	4	1	3	3	0	0	0
9	$h^2x^2yz$	16	14	0	2	0	0	0	0
10	$h^2xyzu$	30	30	0	0	0	0	0	0
11	$hxyzuv$	60	60	0	0	0	0	0	0

**Таблица 2.** Распределение молекул среди X-, XY-, ... замещенных бензола по симметрии

Замещение	Всего	$C_s$	$C_{2h}$	$C_{2v}$		$D_{2h}$	$D_{3h}$	$D_{6h}$
		( $C_1$ )	( $C_2$ )	( $C_2'$ )	( $C_2''$ )	( $D_2$ )	( $D_3$ )	( $D_6$ )
X	13	1	0	5	2	2	1	2
XY	92	37	1	33	9	6	3	3
XYZ	430	266	4	144	24	12	6	4
XYZU	1505	1120	10	290	50	20	10	5
XYZUV	4291	3515	20	615	90	30	15	6
XYZUVW	10528	9121	35	1155	147	42	21	7

Операция  $C_2$  переставляет 3 раза по два места замещения, образуя три цикла второго порядка:  $C_2 \Rightarrow (14)(25)(36) \Rightarrow f_2^3$ .

Аналогично:  $C_2' \Rightarrow (1)(4)(26)(35) \Rightarrow f_1^2 f_2^2$ ,  $C_2'' \Rightarrow (14)(23)(56) \Rightarrow f_2^3$ .

Сумма всех величин  $f_\alpha^i$ , деленная на число операций симметрии, дает нам *циклового индекса* группы [7, 15]

$$Z_{D_6} = (1/12)\{f_1^6 + 2f_6^1 + 2f_3^2 + 4f_2^3 + 3ff_1^2 f_2^2\}. \quad (1)$$

Используя в (1) согласно Пойа замены вида  $f_\alpha^i = (h^\alpha + x^\alpha + y^\alpha + \dots)^i$ , получим *производящую функцию числа изомеров* замещения бензола

$$\Phi_{D_6} = (1/12)\{(h+x+y+\dots)^6 + 2(h^6+x^6+y^6+\dots) + 2(h^3+x^3+y^3+\dots)^2 + 4(h^2+x^2+y^2+\dots)^3 + 3(h+x+y+\dots)^2(h^2+x^2+y^2+\dots)^2\}. \quad (2)$$

Коэффициент при  $h^k x^l y^m \dots$  (после приведения подобных) в (2) и равен числу изомеров замещенного бензола вида  $C_6 H_k X_l Y_m \dots$ . Так, число изомеров замещения бензола вида  $C_6 H_2 X_2 Y_2$  (коэффициент при  $h^2 x^2 y^2$ ) будет  $(1/12)\{6!/2!2!2! + 4 \cdot 6 + 3 \cdot 6\} = 11$  (рис. 2) и т.д.

Замещенные бензола распадаются на 11 семейств<sup>2</sup> (типов замещений):  $h^6, h^5x, h^4x^2, h^4xy, h^3x^3, h^3x^2y, h^3xyz, h^2x^2y^2, h^2xyzu, hxyzuv$ , содержащих соответственно по 1, 1, 3, 3, 3, 6, 10, 11, 16, 30, 60 изомеров [15] (см. табл. 1). Нетрудно установить раз-

<sup>2</sup> По числу разбиений числа 6 на целые положительные части.

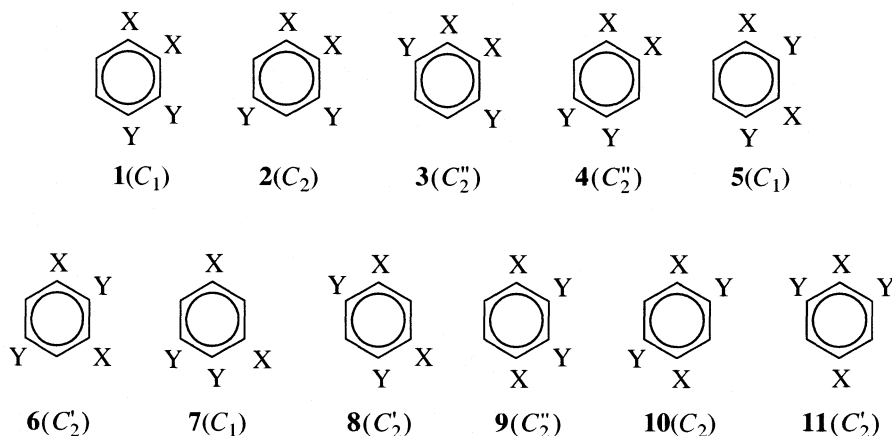


Рис. 2. Изомеры замещения бензола вида  $C_6H_2X_2Y_2$ . Указаны вращательные подгруппы молекул.

личные распределения изомеров замещения бензола (табл. 1 и 2).

Число видов замещенных бензола, распределенных по семействам, выражается [5, 23, 27] следующим образом:

$$r_1(k) = k + 1, r_2(k) = k(k + 1), r_3(k) = k(k + 1),$$

$$r_4(k) = (1/2)(k - 1)k(k + 1), r_5(k) = (1/2)k(k + 1),$$

$$r_6(k) = (k - 1)k(k + 1),$$

$$r_7(k) = (1/6)(k - 2)(k - 1)k(k + 1),$$

$$r_8(k) = (1/6)(k - 1)k(k + 1),$$

$$r_9(k) = (1/4)(k - 2)(k - 1)k(k + 1),$$

$$r_{10}(k) = (1/24)(k - 3)(k - 2)(k - 1)k(k + 1),$$

$$r_{11}(k) = (1/6!)(k - 4)(k - 3)(k - 2)(k - 1)k(k + 1),$$

где  $k$  – число разноименных заместителей<sup>3</sup>. Отсюда нетрудно найти число молекул  $X$ -,  $XY$ -, ... замещенных бензола в семействах:  $\tau_1 = r_1$ ,  $\tau_2 = r_2$ ,  $\tau_3 = 3r_3$ ,  $\tau_4 = 3r_4$ ,  $\tau_5 = 3r_5$ ,  $\tau_6 = 6r_6$ ,  $\tau_7 = 10r_7$ ,  $\tau_8 = 11r_8$ ,  $\tau_9 = 16r_9$ ,  $\tau_{10} = 30r_{10}$ ,  $\tau_{11} = 60r_{11}$ . Общее число представителей замещенных бензола данного вида будет

$$\tau(k) = r_1 + r_2 + 3r_3 + 3r_4 + 3r_5 + 6r_6 + 10r_7 + 11r_8 + 16r_9 + 30r_{10} + 60r_{11}.$$

Мы получаем  $\tau(1) = 13$ ,  $\tau(2) = 92$ ,  $\tau(3) = 430$  и т.д.

<sup>3</sup> Общее число видов замещенных бензола дается числом сочетаний из  $k + 1$  элементов по 6 с повторениями:

$$r(k) = \Gamma_{k+1}^6 = C_{k+6}^6 = (1/6!)(k + 1) \times (k + 2)(k + 3)(k + 4)(k + 5)(k + 6).$$

Можно найти цикловые индексы, непосредственно перечисляющие изомеры замещения бензола с данной симметрией [5, 28, 29]:

$$RC_1 = (1/12)\{f_1^6 - 3f_1^2f_2^2 - 4f_2^3 + 6f_2^1f_4^1 + 2f_3^2 - 2f_6^1\},$$

$$RC_2 = (1/6)\{f_2^3 - 3f_2^1f_4^1 + 2f_6^1\},$$

$$RC_2' = (1/2)\{f_1^2f_2^2 - f_2^1f_4^1 - f_3^2 + f_6^1\},$$

$$RC_2'' = (1/2)\{f_2^3 - f_2^1f_4^1\}, \quad RD_2 = \{f_2^1f_4^1 - f_6^1\},$$

$$RD_3 = (1/2)\{f_3^2 - f_6^1\}, \quad RD_6 = f_6^1$$

$(RC_1 + RC_2 + RC_2' + RC_2'' + RD_2 + RD_3 + RD_6 = ZD_6)$  и получить далее производящие функции числа таких изомеров.

### ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В замещенных бензола выделяются следующие взаимодействия атомов (табл. 3):

- валентные величины  $\xi_{CC}$ ,  $\xi_{CH}$ ,  $\xi_{CX}$ , ...;
- невалентные с участием скелетных атомов через один атом ( $\eta_{CC}$ ,  $\eta_{CH}$ , ...); через два атома ( $\zeta_{CC}$ ,  $\zeta_{CH}$ , ...) и через три ( $\vartheta_{CH}$ ,  $\vartheta_{CX}$ , ...);
- орто- ( $\zeta_{HH}^o$ ,  $\zeta_{HX}^o$ , ...); мета- ( $\vartheta_{HH}^m$ ,  $\vartheta_{HX}^m$ , ...) и пара-взаимодействия ( $\kappa_{HH}^p$ ,  $\kappa_{HX}^p$ , ...).

### СХЕМЫ РАСЧЕТА

Некоторое свойство  $P$  замещенных бензола можно записать как сумму свойств, приходящихся на попарные взаимодействия атомов. Для  $X$ -замещенных бензола получается линейная алгебра-

Таблица 3. Число попарных взаимодействий атомов в молекулах X-замещенных бензола

№	Замещенные бензола	cc <sub>0</sub>	сн <sub>0</sub>	сх <sub>0</sub>	сс <sub>1</sub>	сн <sub>1</sub>	сх <sub>1</sub>	сс <sub>2</sub>	сн <sub>2</sub>	сх <sub>2</sub>	сн <sub>3</sub>	сх <sub>3</sub>	нн <sup>o</sup>	нн <sup>m</sup>	нн <sup>p</sup>	нх <sup>o</sup>	нх <sup>m</sup>	нх <sup>p</sup>	хх <sup>o</sup>	хх <sup>m</sup>	хх <sup>p</sup>
1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6	6	–	6	12	–	3	12	–	6	–	6	6	3	–	–	–	–	–	–
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> X	6	5	1	6	10	2	3	10	2	5	1	4	4	2	2	2	1	–	–	–
3	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> X <sub>2</sub>	6	4	2	6	8	4	3	8	4	4	2	3	2	1	2	4	2	1	0	0
4	1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> X <sub>2</sub>	6	4	2	6	8	4	3	8	4	4	2	2	3	1	4	2	2	0	1	0
5	1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> X <sub>2</sub>	6	4	2	6	8	4	3	8	4	4	2	2	2	2	4	4	0	0	0	1
6	1,2,3-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> X <sub>3</sub>	6	3	3	6	6	6	3	6	6	3	3	2	1	0	2	4	0	2	1	0
7	1,2,4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> X <sub>3</sub>	6	3	3	6	6	6	3	6	6	3	3	1	1	1	4	4	1	1	1	1
8	1,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> X <sub>3</sub>	6	3	3	6	6	6	3	6	6	3	3	0	3	0	6	0	3	0	3	0
9	1,2,3,4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	6	2	4	6	4	8	3	4	8	2	4	1	0	0	2	4	2	3	2	1
10	1,2,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	6	2	4	6	4	8	3	4	8	2	4	0	1	0	4	2	2	2	3	1
11	1,2,4,5-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	6	2	4	6	4	8	3	4	8	2	4	0	0	1	4	4	0	2	2	2
12	C <sub>6</sub> HX <sub>5</sub>	6	1	5	6	2	10	3	2	10	1	5	–	–	–	2	2	1	4	2	2
13	C <sub>6</sub> X <sub>6</sub>	6	–	6	6	–	12	3	–	12	–	6	–	–	–	–	–	–	6	6	3

Таблица 4. Распределения параметров аддитивных схем расчета свойств замещенных бензола в приближениях А, В и С (N – Общее число представителей)

Замещение	N	A	B	C
X	13	2	3	5
XY	92	3	6	12
XYZ	430	4	10	22
XYZU	1505	5	15	35
XYZUV	4291	6	21	51
...	...	...	...	...
XYZUV...	$\tau(k)$	$k+1$	$(1/2)(k+1)(k+2)$	$(1/2)(k+1)(3k+2)$

ическая система из 13 уравнений  $P_{C_6H_6}$ ,  $P_{C_6H_5X}$ , ... с 20 неизвестными  $\xi_{CC}$ ,  $\xi_{CH}$ ,  $\xi_{CX}$ , ... (табл. 3). Однако ранг матрицы этой системы равен 5. Это значит, что можно ввести пять независимых параметров, которые можно выбрать по-разному. Отсюда следуют различные расчетные схемы [32–41], например [25]:

$$P_{C_6H_6-pX_p} = (6-p)[CH]_0 + p[CX]_0 + x_{HX_2}[HX]^o + x_{HX_3}[HX]^m + x_{HX_4}[HX]^p \quad (3)$$

или в развернутом виде

$$P_{C_6H_6} = 6[CH]_0,$$

$$P_{C_6H_5X} = 5[CH]_0 + [CX]_0 + 2[HX]^o + 2[HX]^m + [HX]^p,$$

$$P_{1,2-C_6H_4X_2} = 4[CH]_0 + 2[CX]_0 + 2[HX]^o + 4[HX]^m + 2[HX]^p,$$

$$P_{1,3-C_6H_4X_2} = 4[CH]_0 + 2[CX]_0 + 4[HX]^o + 2[HX]^m + 2[HX]^p,$$

$$P_{1,4-C_6H_4X_2} = 4[CH]_0 + 2[CX]_0 + 4[HX]^o + 4[HX]^m,$$

$$P_{1,2,3-C_6H_3X_3} = 3[CH]_0 + 3[CX]_0 + 2[HX]^o + 4[HX]^m + 3[HX]^p,$$

$$P_{1,2,4-C_6H_3X_3} = 3[CH]_0 + 3[CX]_0 + 4[HX]^o + 4[HX]^m + [HX]^p,$$

$$P_{1,3,5-C_6H_3X_3} = 3[CH]_0 + 3[CX]_0 + 6[HX]^o + 3[HX]^p,$$

$$P_{1,2,3,4-C_6H_2X_4} = 2[CH]_0 + 4[CX]_0 + 2[NH]^o + \\ + 4[NH]^m + 2[NH]^p,$$

$$P_{1,2,3,5-C_6H_2X_4} = 2[CH]_0 + 4[CX]_0 + 4[NH]^o + \\ + 2[NH]^m + 2[NH]^p,$$

$$P_{1,2,4,5-C_6H_2X_4} = 2[CH]_0 + 4[CX]_0 + 4[NH]^o + \\ + 4[NH]^m,$$

$$P_{C_6H_3X_3} = [CH]_0 + 5[CX]_0 + 2[NH]^o + \\ + 2[NH]^m + [NH]^p,$$

$$P_{C_6H_4X_2} = 6[CX]_0.$$

Здесь  $[CH]_0$ ,  $[CX]_0$ ,  $[NH]^o$ ,  $[NH]^m$ ,  $[NH]^p$  – параметры, выражающиеся через характеристики взаимодействий атомов:

$$[CH]_0 = \xi_{CC} + \xi_{CH} + \eta_{CC} + 2\eta_{CH} + (1/2)\zeta_{CC} + \\ + 2\zeta_{CH} + \vartheta_{CH} + \zeta_{HH}^o + \vartheta_{HH}^m + (1/2)\kappa_{HH}^p,$$

$$[CX]_0 = \xi_{CC} + \xi_{CX} + \eta_{CC} + 2\eta_{CX} + (1/2)\zeta_{CC} + \\ + 2\zeta_{CX} + \vartheta_{CX} + \zeta_{XX}^o + \vartheta_{XX}^m + (1/2)\kappa_{XX}^p, \quad (4)$$

$$[NH]^o = -(1/2)\zeta_{HH}^o + \zeta_{HX}^o - (1/2)\zeta_{XX}^o,$$

$$[NH]^m = -(1/2)\vartheta_{HH}^m + \vartheta_{HX}^m - (1/2)\vartheta_{XX}^m,$$

$$[NH]^p = -(1/2)\kappa_{HH}^p + \kappa_{HX}^p - (1/2)\kappa_{XX}^p.$$

Величины, стоящие в (3) перед  $[CH]_0$ ,  $[CX]_0$ , ... – суть числа параметров ( $x_{HX_2}$ ,  $x_{HX_3}$ ,  $x_{HX_4}$  совпадают с числами соответственно *орто*-, *мета*- и *пара*-взаимодействий атомов H и X (см. табл. 3).

Можно установить связи между различными схемами расчета [40]. Выделим три приближения (табл. 4).

А. Предположим, что выполняется допущение о среднем арифметическом для *орто*-, *мета*- и *пара*-взаимодействий, т.е.

$$\zeta_{HX}^o = (1/2)(\zeta_{HH}^o + \zeta_{XX}^o), \quad \vartheta_{HX}^m = (1/2)(\vartheta_{HH}^m + \vartheta_{XX}^m), \\ \kappa_{HX}^p = (1/2)(\kappa_{HH}^p + \kappa_{XX}^p)$$

ПРИБЛИЖЕНИЕ А. Тогда параметры  $[NH]^o$ ,  $[NH]^m$ ,  $[NH]^p$ , как видно из (4), исчезают. Формула (3) содержит в этом случае два параметра и не отображает различий между изомерами положения заместителей (например, 1,2- $C_6H_4X_2$ , 1,3- $C_6H_4X_2$ , 1,4- $C_6H_4X_2$ ).

В. Если пренебречь различиями между *орто*-, *мета*- и *пара*-взаимодействиями данного вида атомов, т.е.

$$\zeta_{HH}^o \approx \zeta_{HH}^m \approx \zeta_{HH}^p, \quad \zeta_{HX}^o \approx \zeta_{HX}^m \approx \zeta_{HX}^p, \\ \zeta_{XX}^o \approx \zeta_{XX}^m \approx \zeta_{XX}^p,$$

то  $[NH]^o \approx [NH]^m \approx [NH]^p$ . Формула (3), содержащая в этом случае три параметра, тоже не отображает различий между изомерами положения.

С. При полном учете всех попарных взаимодействий имеем формулу (3) с пятью параметрами, которая достаточно хорошо отображает различия между изомерами положения (см. выше).

### ЧИСЛО ПАРАМЕТРОВ СХЕМ. ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕОРИИ

Схема (3) может быть распространена на замещенные бензола, содержащие большее число разноименных заместителей [37, 38, 40]. Рабочие формулы для X-, XY-, XYZ-, ... замещенных бензола в приближении А содержат соответственно 2, 3, 4, ... параметров (*линейные числа*), в приближении В – 3, 6, 10, ... параметров (*треугольные числа*), в приближении С – 4, 9, 16, ... параметров (*квадратные числа*).

Параметры расчетных схем определяются в феноменологическом подходе через исходные (опорные) экспериментальные данные. Для расчета свойств 13 представителей ряда X-замещенных бензола (см. табл. 4) в приближении С требуется (минимум) пять исходных величин; остальные восемь вычисляются. Для расчета свойств 92 представителей ряда XY-замещенных бензола в этом приближении необходимо 12 исходных величин; остальные 80 определяются расчетным путем и т.д. Видим, что предсказательная сила теории с ростом числа разноименных заместителей  $k$  в молекуле сильно возрастает.

Численные расчеты энтальпий образования и других свойств хорошо согласуются с экспериментальными данными [25, 35, 38–40].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32982-а, 01-03-06174-мас и № 02-03-06285-мас) и Российской научной программы “Университеты России – фундаментальные исследования”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прикладная комбинаторная математика / Под ред. Э. Беккенбаха. М.: Мир, 1968. 363 с.
2. Перечислительные задачи комбинаторного анализа / Под ред. Г.П. Гаврилова. Сб. переводов. М.: Мир, 1979. 365 с.
3. Харари Ф., Пальмер Э. Перечисление графов. М.: Мир, 1977. 324 с.
4. Trinajstić N. Chemical graph theory. Florida, Boca Raton: CRC Press, 1983. Ch. 5.

5. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменева Т.Г. Молекулярные графы. Тверь: Изд-во ТвГУ, 1990. 88 с.
6. *Polya G.* // *Z. Kristallogr.* 1936. В. А93. S. 415.
7. *Polya G.* // *Acta Math.* 1937. В. 68. S. 145.
8. *Polya G., Read D.C.* Combinatorial enumeration of groups, graphs and chemical compounds. Berlin: Springer Verlag, 1987. 148 p.
9. Кривошей И.В. // Журн. структур. химии. 1963. Т. 4. № 5. С. 757.
10. Корнилов М.Ю. // Там же. 1975. Т. 16. № 3. С. 495.
11. Папулов Ю.Г. // Тез. докл. I Всесоюз. совещания по неорганической кристаллохимии. Звенигород, 1977. С. 106.
12. Гаврилова З.Г., Папулов Ю.Г., Исаев П.П., Садькова Р.Ф. // Тез. докл. II Всес. совещания по органической кристаллохимии. Звенигород, 1978. С. 120.
13. *Papulov Yu.G., Isaev P.P., Gavrilova Z.G.* // Abstr. IX Intern. Congress of crystallography. Warszawa, 1978 / *Acta Crystallogr.* 1978. V. A34. Suppl. S3–S4.
14. Зефиоров Н.С., Трач С.С., Чижов О.С. // Органическая химия: Итоги науки и техники. 1979. Т. 3. С. 1–90.
15. Папулов Ю.Г. Симметрия молекул. Калинин: Изд-во КГУ, 1979. 84 с.
16. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л. Термодинамика и равновесие изомеров. Минск: Университетское, 1986. 224 с.
17. *Papulov Yu.G., Ketenova T.G., Kasanskaya N.S.* // Collected abstr. 12th Europ. crystallogr. meeting. Moscow, 1989. V. 1. P. 72.
18. *Papulov R.Yu., Papulov Yu. G., Kuzhethova N.V.* // Abstr. 12th Conference IUPAC on physical organic chemistry. Italy. Padova. 1994. P. 167.
19. Папулов Ю.Г., Папулов Р.Ю., Виноградова М.Г. // Тез. докл. I Национальной кристаллохимической конференции. Черногловка, 1998. P. 209.
20. Папулов Р.Ю., Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. // Тез. докл. II Национальной кристаллохимической конференции. Черногловка, 2000. P. 137.
21. Папулов Ю.Г., Папулов Р.Ю. // Тез. докл. 2-й Всерос. конф. “Молекулярное моделирование”. М.: ГЕОХИ РАН, 2001. С. 33.
22. Ниггли П. Стереохимия. М.: Изд-во иностр. лит. 1949. 364 с.
23. Папулов Ю.Г., Лесняк Г.Н. // Журн. структур. химии. 1971. Т.12. № 1. С. 147.
24. Сланина З. Теоретические аспекты явления изомерии в химии. М.: Мир, 1984. 164 с.
25. Зимин Р.А., Папулов Ю.Г., Серегин Э.А. и др. Термодинамические расчеты. Калинин: Изд-во КГУ, 1985. 88 с.
26. *Hansen P.J., Lurs P.C.* // *J. Chem. Educ.* 1988. V. 65. № 8. P. 661.
27. Папулов Р.Ю. // Тез. докл. межвуз. конф. “Молекулярные графы в химических исследованиях”. Калинин: Изд-во КГУ, 1990. С. 73–74.
28. Розенфельд В.Р., Папулов Ю.Г. // Там же. С. 75–76.
29. *Papulov R.Yu., Papulov Yu.G., Posenfeld V.R.* // Abstr. 2th World Congress of the theoretical organic Chemistry. Toronto, 1990. AA–26.
30. *Papulov R.Yu., Papulov Yu.G., Posenfeld V.R.* // Abstr. XV Congress and General Assembly Intern. Union of Crystallography / Burdeaux – France, 1990 / *Acta crystallogr.* 1990. V. 46. Suppl. P. 450.
31. *Papulov Yu.G., Vinogradova M.G., Basalaeva P.S.* // Book of abstr. V Intern. Congress on Mathematical Modelling. Dubna: “JANUS-K”, 2002. V. II. P. 217.
32. *Bernstein H.J.* // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. № 2. P. 263. Errata: № 8. P. 1328.
33. Папулов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 4. С. 881.
34. Исаев П.П., Исаева Г.А. // Там же. 1981. Т. 55. № 11. С. 2948.
35. *Shaub W.M.* // *Thermochim. Acta.* 1982. V. 55. P. 59.
36. Папулов Ю.Г. // Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд-во КГУ, 1983. С. 3–15.
37. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Лешина А.Н. Феноменологические и квантовохимические методы предсказания термодинамических свойств органических соединений. М.: ИВТ АН СССР, 1989. С. 33–42.
38. Исаев П.П., Исаева Г.А. // Там же. С. 166–173.
39. Томберг С.Э. // Журн. физ. химии. 1997. Т.71. № 3. С. 426.
40. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Папулов Р.Ю. // Там же. 1998. Т.72. № 4. С. 604.
41. *Vinogradova M.G., Papulov R.Yu., Boitzova I.Yu.* // Book of abstr. V Intern. Congress on Mathematical Modelling. Dubna: “JANUS-K”, 2002. V. II. P. 227.

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  
НА ВНУТРЕНнюю ДИНАМИКУ *пара*-ЗАМЕЩЕННЫХ  
1,2-ДИФЕНИЛЭТАНОВ© 2004 г. Д. И. Камалова\*, С. А. Петрова\*\*, А. Б. Ремизов\*\*, Р. А. Скочилов\*,  
Д. В. Чачков\*\*

\*Казанский государственный университет

\*\*Казанский государственный технологический университет

E-mail: dina.kamalova@ksu.ru

Поступила в редакцию 25.04.2003 г.

Исследованы ИК спектры поглощения и внутреннее вращение 1,2-ди-(*пара*-XС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)этанов (X = H, Br, NO<sub>2</sub>) в кристаллической и жидкой фазах, а также в растворах при различной температуре. Определены термодинамические параметры конформационного равновесия. Для определения концентраций конформеров использован метод факторного анализа. Проведены квантово-химические *ab initio* расчеты *транс*- и *гауз*-конформаций. Полученные значения разности энергий Гиббса, энтальпий и энтропий конформаций рассмотрены в рамках модели реактивного поля. Подтверждено наличие компенсационного эффекта в термодинамике конформационных равновесий.

Конформационная динамика играет большую роль в формировании различных свойств органических соединений. Константа конформационного равновесия ( $K$ ) определяется разностью энергий Гиббса конформаций  $\Delta G_0$ . В случае смеси *транс*- ( $t$ )- и *гауз*-( $g$ )-конформаций 1,2-дизамещенных этанов  $K = c_t/c_g = \exp(-\Delta G_0/RT) = \exp[-(\Delta H_0 - T\Delta S_0)/RT]$ , где  $c_t$  и  $c_g$  – концентрации конформаций, а  $\Delta H_0$  и  $\Delta S_0$  – разности их энтальпий и энтропий. Изучение термодинамических параметров конформационного равновесия позволяет получить информацию о межмолекулярных взаимодействиях, поскольку величина  $K$  зависит от свойств среды. В случае растворов можно выделить в  $\Delta G_0$  следующие составляющие: разность свободных энергий Гиббса конформаций  $\Delta G_i$ , находящихся в состоянии идеального газа, и разности энергий образования Гиббса полостей и сцепления  $\Delta G_r$  и  $\Delta G_a$  (энергии кавитации и когезии) (см., например, [1–3]). Согласно модели реактивного поля [1] величина  $\Delta G_a$  определяется главным образом диполь-дипольными взаимодействиями молекул растворителя и растворенного вещества.

Ранее нами был обнаружен компенсационный эффект в термодинамике конформационных равновесий: величины  $\Delta H_0$  и  $\Delta S_0$  изменяются в одном направлении при смене растворителя [4–6]. Такие представления были использованы при анализе конформационных равновесий молекул 1,2-дизамещенных этанов [1, 7–9]. Развивая работы в этом направлении, представляется интересным исследовать конформационную динамику 1,2-дизамещенных этанов с большими объемами заме-

стителей и значительным различием дипольных моментов *транс*- и *гауз*-конформаций.

В данной работе проведено изучение ИК-спектров и молекулярной динамики 1,2-дипаранитрофенилэтана (ДПНФЭ) и для сравнения 1,2-дифенилэтана (ДФЭ), которые могут быть использованы в дальнейшем в качестве конформационно-неоднородных зондов при исследовании транспортных свойств полимеров, из которых изготавливаются газоразделительные мембраны [10]. Ранее мы изучали ИК-спектры и внутреннее вращение 1,2-дипарабромфенилэтана (ДПБФЭ) [11] и использовали его как зонд [12].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДПНФЭ синтезирован согласно методике [13]. Чистота образца подтверждалась элементным анализом и с помощью ЯМР спектров. ДФЭ и растворители (ацетон, ацетонитрил, бензол, диметилсульфоксид, хлористый бутил, хлороформ) очищались согласно [14]. Концентрации ДПНФЭ и ДФЭ в растворах не превышали 0.5 моль/л. Кристаллические образцы в виде таблеток с КВг.

Инфракрасные спектры регистрировали с помощью фурье-спектрометра Vector 22 фирмы Bruker. Число сканов – 64, расстояние между точками измерения – 1 см<sup>-1</sup>. Операции разделения спектральных контуров, сложение и вычитание спектров осуществляли с помощью программы OPUS®. Низкотемпературные эксперименты проводили с использованием однолучевого криостата, охлаждаемого жидким азотом. Темпера-

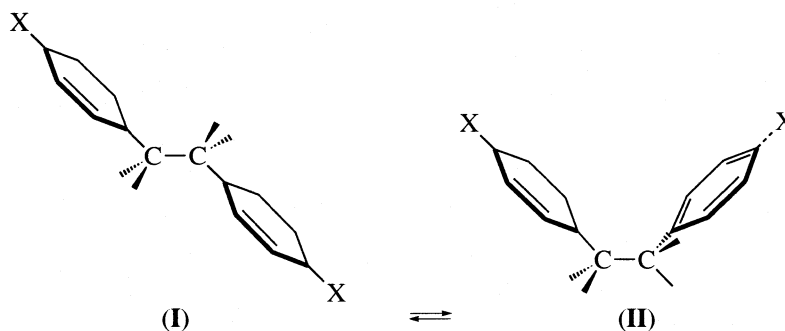


Рис. 1. Транс(I)- и *гоши*(II)-конформации для 1,2-ди-(*пара*-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

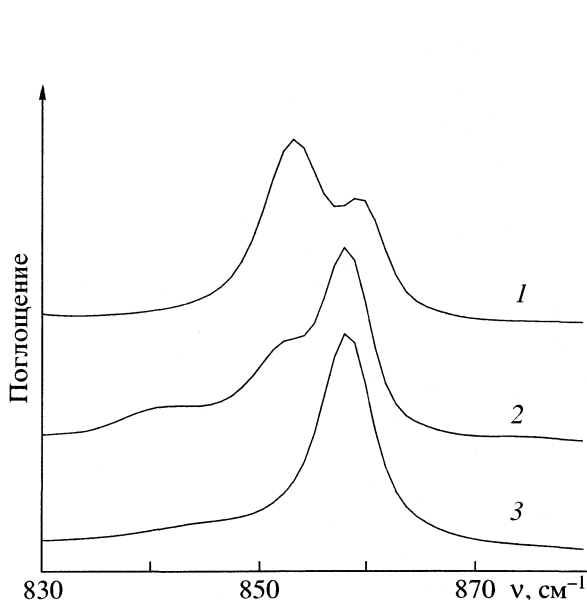


Рис. 2. ИК-спектры ДПНФЭ в кристалле (1), хлороформе (2), ацетоне (3) при 295 К.

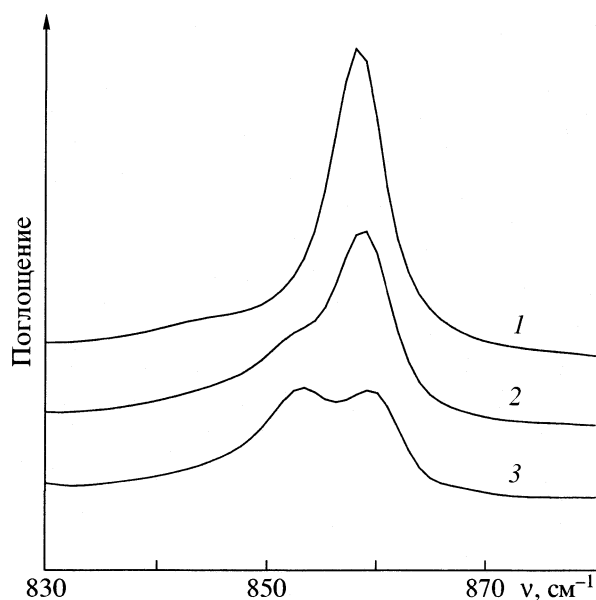


Рис. 3. ИК-спектры ДПНФЭ в ацетоне при 295 (1), 262 (2) и 206 К (3).

туру измеряли платиновым сопротивлением с точностью  $\pm 1$  К.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Различные конформации молекул ДФЭ и ДПНФЭ могут возникать при внутреннем вращении вокруг связей C<sub>Ph</sub>-C<sub>aliph</sub> и C<sub>aliph</sub>-C<sub>aliph</sub>. В [15] проводились *ab initio* расчеты различных конформаций ДФЭ, которые возникают при вращении вокруг связи C<sub>aliph</sub>-C<sub>aliph</sub>. При расчетах во всех конформациях ориентация фенильных колец задавалась такой, что связь C<sub>aliph</sub>-C<sub>aliph</sub> находилась в плоскости, перпендикулярной плоскости кольца. На вычисленной таким образом кривой потенциальной энергии внутреннего вращения ДФЭ имеются два минимума, соответствующие *транс*- и *гоши*-конформациям. Предполагалось также, что важную роль в стабилизации *транс*-конформации играет энтропийный фактор.

Согласно *ab initio*-расчетам энергий, проведенным для молекул этилбензола [16–19], при вращении вокруг связи C<sub>Ph</sub>-C<sub>aliph</sub> имеется лишь один глобальный минимум энергии, соответствующий ортогональной конформации, в которой связь C<sub>aliph</sub>-C<sub>aliph</sub> находится в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного кольца. В [20, 21] методом дипольных моментов установлено, что 1,2-ди-*пара*-замещенные фенилэтаны существуют в виде смеси *транс*- и *гоши*-конформаций, при этом внутреннее вращение фенильных групп вокруг связи C<sub>H2</sub>-C<sub>Ph</sub> не рассматривалось.

В настоящей работе проведены квантово-химические *ab initio* расчеты конформаций ДПНФЭ и исследованы ИК-спектры ДПНФЭ в жидком и кристаллическом состояниях, а также спектры растворов этого соединения в ацетоне, ацетонитриле, диметилсульфоксиде, хлороформе, хлористом бутиле и бензоле. Все вычисления выполне-

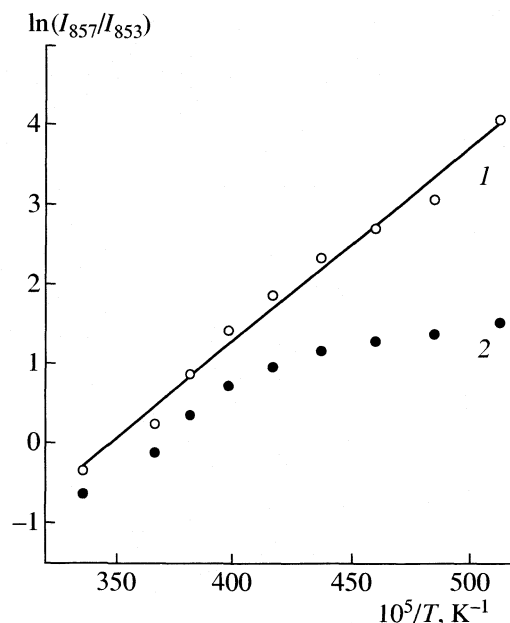


Рис. 4. Зависимости  $\ln(I_{857}/I_{853})$  от  $T^{-1}$  для раствора ДПНФЭ в ацетоне с учетом (1) и без учета (2) полосы поглощения  $860 \text{ см}^{-1}$ .

ны при помощи программы Gaussian-98 [22] неэмпирическим методом функционала плотности B3LYP [23] с использованием базисного набора 6-31G(d), а в ряде случаев 6-311++G(df,p). Соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось расчетом вторых производных. При полной оптимизации всех геометрических параметров рассчитаны энергии *транс*- и *гош*-конформаций ДПНФЭ. Получено значение  $\Delta E = E_g - E_t = 2.4 \text{ кДж/моль}$ . Несколько забежав вперед, отметим, что это значение вполне согласуется с найденной нами экспериментальной величиной разности энтальпий конформаций ДПНФЭ в слабополярном растворителе – хлороформе ( $2.1 \text{ кДж/моль}$ ). Вычисленный торсионный угол  $C_{\text{Ph}}-C_{\text{aliph}}-C_{\text{aliph}}-C_{\text{Ph}}$  составляет  $180$  град для *транс*-конформации и  $66.5$  град для *гош*-конформации, а угол между плоскостями, в которых лежит бензольное кольцо и связи  $C_{\text{aliph}}-C_{\text{aliph}}-C_{\text{Ph}}$  –  $89.2$  град для *транс*-конформа-

ции и  $81.2$  град для *гош*-конформации. Исходя из этих данных, мы полагаем, что ДФЭ и ДПНФЭ находятся в *транс*- и *гош*-конформациях с ортогональной ориентацией бензольных колец (рис. 1).

В спектрах ДПНФЭ наблюдаются значительные изменения в области  $830\text{--}880 \text{ см}^{-1}$  при изменении агрегатного состояния, полярности среды и температуры (рис. 2 и 3). В спектрах растворов ДПНФЭ в полярных средах (например, в ацетоне при  $295 \text{ К}$ ) наблюдается главным образом полоса поглощения  $857 \text{ см}^{-1}$ , при понижении температуры появляется полоса поглощения  $853 \text{ см}^{-1}$ . Анализ спектров ДПНФЭ в средах с различной диэлектрической проницаемостью показал, что полоса поглощения  $853 \text{ см}^{-1}$  относится к *транс*-, а полоса  $857 \text{ см}^{-1}$  – к *гош*-конформеру. В спектре кристаллической фазы, в которой молекулы ДПНФЭ, по-видимому, существуют в *транс*-форме, кроме полосы  $853 \text{ см}^{-1}$  имеется полоса поглощения  $860 \text{ см}^{-1}$ , которая практически совпадает с полосой *гош*-конформера  $857 \text{ см}^{-1}$  в жидкости (рис. 2). Поэтому при анализе спектров растворов мы учитывали, что *транс*-конформация имеет полосы поглощения  $853$  и  $\sim 860 \text{ см}^{-1}$ .

Мы оценили изменение разности энергий Гиббса конформеров  $\Delta G_0$  при смене растворителя. Для этого определены интенсивности полос поглощения  $I_{857}$  и  $I_{853}$  и вычислены  $RT \ln(I_{857}/I_{853})$ . Хотя величина  $RT \ln(I_{857}/I_{853})$  не равна  $\Delta G_0$ , тем не менее она позволяет проследить направление изменения  $\Delta G_0$ . Разность энтальпий конформаций  $\Delta H_0$  определена из зависимостей  $\ln(I_{857}/I_{853})$  от  $T^{-1}$  (прямая 1 на рис. 4), при этом предполагается независимость отношения интегральных коэффициентов поглощения  $\alpha_t/\alpha_g$  от растворителя и температуры. Интенсивности полос  $857$  и  $853 \text{ см}^{-1}$  определяли после разложения сложных контуров. Учитывалось, что *транс*-конформация имеет полосу поглощения  $860 \text{ см}^{-1}$ . Если это не учитывать, то зависимость  $\ln(I_{857}/I_{853})$  от  $T^{-1}$  получается криволинейной (кривая 2 на рис. 4). Полученные значения  $RT \ln(I_{857}/I_{853})$  и  $\Delta H_0$  приведены в табл. 1.

Еще одним параметром конформационного равновесия является разность энтропий конформаций  $\Delta S_0$ . Согласно закону Ламберта–Бугера–

Таблица 1. Термодинамические параметры конформационного равновесия ДПНФЭ в различных растворителях

Растворитель	$\epsilon'$	$T, \text{ К}$	$\Delta H_0,$ кДж/моль	$A,$ Дж/(моль К)	$\Delta S_0,$ Дж/(моль К)	$B,$ кДж/моль	$K$
Хлороформ	0.356	217–295	$2.1 \pm 0.5$	9.6	$\sim 0$	0.7	0.42
Хлорбутил	0.405	100–295	$5.4 \pm 0.6$	26.0	16	2.3	0.76
Ацетон	0.465	200–295	$18.9 \pm 3.0$	80.0	70	4.8	2.04
Ацетонитрил	0.480	240–348	$22.6 \pm 2.6$	95.1	85	5.4	2.74

Обозначения:  $\epsilon' = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ ,  $A = \Delta S_0 + \text{const}$ ,  $B = RT \ln I_{857}/I_{853}$  при  $295 \text{ К}$ ,  $K$  – константа равновесия при  $295 \text{ К}$ .

Бера для интегральных интенсивностей полос поглощения конформеров можно записать

$$\ln(I_t/I_g) = \ln(\alpha_t/\alpha_g) - \Delta H_0/RT + \Delta S_0/R.$$

Это уравнение не позволяет определять разность энтропий  $\Delta S_0$  конформаций, поскольку неизвестна величина  $\ln(\alpha_t/\alpha_g)$ . Однако можно оценить изменения  $\Delta S_0$  при вариации растворителя. Для этого по полученным значениям  $\Delta H_0$  и  $\ln(I_t/I_g)$  найдены величины  $A = \Delta S_0 + R\ln(\alpha_t/\alpha_g) = R\ln(I_g/I_t) + \Delta H_0/T$  (табл. 1). Полагая, что отношение коэффициентов поглощения не зависит от растворителя ( $\ln(\alpha_t/\alpha_g) = \text{const}$ ), по изменениям величины  $A$  можно оценить изменения  $\Delta S_0$ .

Термодинамические параметры конформационного равновесия ДПНФЭ определены с помощью факторного анализа. Факторный анализ совокупности спектров растворов в ацетоне при различных температурах в интервале от 298 до 195 К также показал наличие двух независимых компонент с максимумами на 853 и 858  $\text{см}^{-1}$ . Причем полоса 853  $\text{см}^{-1}$ , отнесенная нами к *транс*-конформации, восстанавливалась как дублет, у которого второй пик центрирован на 860  $\text{см}^{-1}$ , что позволило для раствора ДПНФЭ в ацетоне получить линейную зависимость  $\ln(I_{857}/I_{853})$  от  $T^{-1}$  (кривая 2 на рис. 4).

Затем был применен подход [24, 25], позволяющий с помощью факторного анализа получить спектры каждой конформации и определить константу равновесия. Изменение температуры может вызывать, помимо перераспределения концентраций конформеров  $c_j^t$  и  $c_j^g$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ , где  $n$  – число спектров раствора), изменение их коэффициентов поглощения и смещение полос по частоте. Поэтому метод факторного анализа может дать некие эффективные значения (обозначим их как  $U_j^t$  и  $U_j^g$ ), пропорциональные произведению коэффициентов поглощения  $\alpha_t(T)$  и  $\alpha_g(T)$  в максимуме полосы на искомые концентрации “факторных” компонент. В этом случае для определения истинных концентраций необходимо использовать априорную информацию о характере изменения коэффициентов поглощения с температурой.

Критерием того, насколько сильным является изменение коэффициентов поглощения с температурой, может служить выполнимость уравнения материального баланса:  $aU_j^t + bU_j^g = c_0$ , где  $c_0$  – общая концентрация раствора,  $a, b$  – неопределенные множители, значения которых оптимизируются методом наименьших квадратов. Если уравнение материального баланса выполняется точно, то  $\alpha_t$  и  $\alpha_g$  не зависят от температуры, а значит, истинные концентрации равны  $c_j^t = aU_j^t$  и

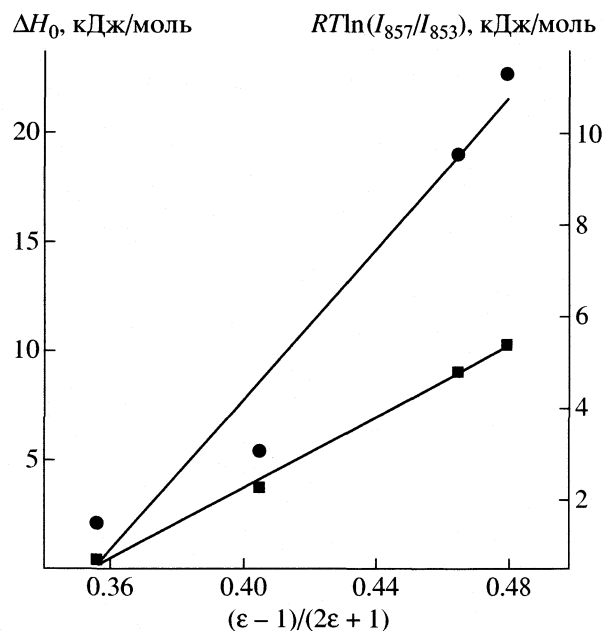


Рис. 5. Корреляции между  $\Delta H_0$  (1),  $RT \ln(I_{857}/I_{853})$  (2) и функцией Онсагера для ДПНФЭ в различных растворителях.

$c_j^g = bU_j^g$ . Если это уравнение выполняется точно (т.е. ни при каких  $a$  и  $b$  сумма  $aU_j^t + bU_j^g$  не будет постоянной), то  $\alpha_t$  и  $\alpha_g$  зависят от температуры, а значит, для определения истинных концентраций необходим дополнительный учет этой зависимости. Погрешность в выполнении уравнения материального баланса составила менее 2%, поэтому температурной зависимостью  $\alpha_t$  и  $\alpha_g$  можно пренебречь.

Следует отметить, что в данном случае возможность использования факторного анализа обусловлена большими изменениями константы равновесия с температурой (рис. 3). На этом фоне сдвиги полос и изменение коэффициентов поглощения с температурой играют малую роль. Следовательно, использование уравнения материального баланса позволило определить истинные концентрации *транс*- и *гош*-конформеров. Это, в свою очередь, позволило определить, помимо разности энтальпий  $\Delta H_0$ , также разности энергии Гиббса  $\Delta G_{0j} = -RT \ln(c_j^t/c_j^g)$  и разность энтропий  $\Delta S_0 = (\Delta H_0 - \Delta G_0)/T$ . Величины  $\Delta H_0$  и  $\Delta S_0$  составили 20.2 кДж/моль и 70 Дж/(моль К) соответственно. Отношение  $\alpha_t/\alpha_g$  по результатам факторного анализа составило 0.22. Предполагая независимость этого отношения от растворителя, мы оценили разность энтропий конформаций для других растворов ДПНФЭ и константы равновесия (табл. 1).

Таблица 2. Значения  $\Delta\Delta S_0/\Delta\Delta H_0$  для ряда конформационно-неоднородных соединений

Соединение	$(\Delta\Delta S_0/\Delta\Delta H_0) \times 10^{-3}, \text{K}^{-1}$	$\mu, \text{D}$
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$1.4 \pm 0.4$	1.47 (C-Cl)
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$	$1.0 \pm 0.3$	1.42 (C-Br)
<i>o</i> -I-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	$1.3 \pm 0.4$	1.25 (C-I)
$\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{Br}$	$1.1 \pm 0.5$	1.42 (C-Br)
<i>транс</i> -1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$1.4 \pm 0.5$	1.47 (C-Cl)
$\text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$	$1.6 \pm 0.7$	1.65 (CBr <sub>2</sub> )
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$	$2.3 \pm 0.3$	2.66 (P(O)Cl <sub>2</sub> )
$\text{CH}_2(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	$4.1 \pm 0.1$	4.01 (NO <sub>2</sub> )

Обозначения:  $\mu$  – дипольный момент наиболее полярного фрагмента.

Корреляции между  $\Delta G_0$ ,  $\Delta H_0$  и характеризующей полярность среды функцией Онсагера  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  близки к линейным (рис. 5), что согласуется с моделью реактивного поля. При переходе от менее полярного растворителя (хлороформ) к более полярному (ацетонитрил) величина  $R\text{Tln}(I_{857}/I_{853})$  возрастает примерно на 4.6 кДж/моль. Поскольку изменение разности энергий Гиббса конформеров  $\Delta\Delta G_0$  пропорционально величине  $(\mu_g^2 - \mu_t^2)/V_m$ , где  $V_m$  – молекулярный объем ДПНФЭ, найденный по аддитивной схеме [26],  $\mu_g$  и  $\mu_t$  – дипольные моменты конформеров [1], мы провели оценку величины  $\Delta\Delta G_0$ , приняв  $\mu_g = 7 \text{ D}$  и  $\mu_t = 0 \text{ D}$ ,  $V_m = 230 \text{ \AA}^3$ . Она оказалась равной 5.4 кДж/моль и близкой к экспериментальной величине 4.6 кДж/моль.

Наблюдается удовлетворительная положительная корреляция значений  $\Delta S_0 + \text{const}$  и  $\Delta H_0$ , что подтверждает наличие компенсационного эффекта в термодинамике конформационных равновесий.

Приведем значения  $\Delta\Delta S_0/\Delta\Delta H_0$ , а также дипольные моменты наиболее полярных фрагментов для ряда конформационно-неоднородных соединений (табл. 2) по данным настоящей работы и [4, 5, 7, 8, 27]. Из табл. 2 видно, что с увеличением полярности фрагмента молекулы отношение  $\Delta\Delta S_0/\Delta\Delta H_0$  растёт. Таким образом, молекулы с более полярными группами образуют более сильные межмолекулярные взаимодействия с молекулами растворителя.

Для ДПНФЭ полученные нами разности энтальпий и энтропий конформаций значительно больше обычно наблюдаемых при конформационном равновесии (см., например, [1]). Такие аномально большие разности энтальпий и энтропий конформаций связаны с существенным различием

в межмолекулярных взаимодействиях с молекулами растворителя *транс*- и *гош*-конформаций, имеющих сильно различающиеся дипольные моменты:  $\mu_t = 0$  и  $\mu_g = 7 \text{ D}$  [15].

Ранее предполагалось, что для молекул типа 1,2-ди-(*пара*-ХС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)С<sub>2</sub>H<sub>4</sub> *транс*-*гош*-конформационное равновесие не зависит от заместителя X в *пара*-положении [28, 29]. Дипольные моменты *транс*- и *гош*-конформеров ДФЭ практически не различаются между собой ( $\mu_t = 0$ ,  $\mu_g \approx 0$ ). Как отмечено выше, в [21] установлен факт конформационной неоднородности ДФЭ и существование только *транс*-конформера в твердой фазе, а также динамическое равновесие смеси *транс*- и *гош*-конформеров в растворах. Также в [21] представлены ИК спектры ДФЭ в твердой фазе. Согласно [30] молекулы ДФЭ в газовой фазе существуют преимущественно в *транс*-конформации (~85%).

Мы получили ИК-спектры растворов ДФЭ в бензоле, хлористом бутиле и ацетонитриле при разных температурах и определили интенсивности  $I_g$  и  $I_t$  для пары полос поглощения 504 и 523 см<sup>-1</sup>, которые выбраны в качестве аналитических. Из зависимости  $\ln(I_g/I_t)$  от  $T^{-1}$  найдены разности энтальпий конформеров. Для растворов в хлористом бутиле и ацетонитриле значения  $\Delta H_0$  оказались равными  $4.9 \pm 0.1$  и  $5.7 \pm 1.3$  кДж/моль соответственно. Влияние полярности растворителя намного слабее по сравнению с подобным эффектом для конформеров ДПНФЭ (табл. 1), что связано с незначительным различием дипольных моментов конформеров ДФЭ.

Как было отмечено выше, влияние растворителя на конформационное равновесие может быть интерпретировано как сумма взаимного притяжения и отталкивания молекул при взаимодействии растворителя и растворенного вещества [2]. Полученные значения  $\Delta H_0$  обусловлены, главным образом, вкладом отталкивания, приво-

дящего к образованию полости, поскольку у ДФЭ с практически равной нулю разностью дипольных моментов конформаций вклад электростатического взаимодействия отсутствует. Это обстоятельство может быть использовано для выделения вкладов энергии образования полости и энергии электростатического взаимодействия при конформационном равновесии ДПНФЭ. Сравнивая между собой термодинамические параметры для ДФЭ (5.7 кДж/моль) и для ДПНФЭ (22.6 кДж/моль), можно количественно оценить вклад диполь-дипольного взаимодействия ДПНФЭ в ацетонитриле, который составляет 16.9 кДж/моль.

Интересно сравнить термодинамические параметры равновесия *транс*- и *гош*-конформаций 1,2-ди-(*пара*- $\text{C}_6\text{H}_4$ )этанов в одном растворителе. Значения разности энтальпий меняются в ряду ДПБФЭ, ДФЭ и ДПНФЭ; например, для растворов в ацетонитриле  $\Delta H_0$  составляет 1.3, 5.7 и 22.6 кДж/моль соответственно. Разность энтальпий для ДПБФЭ получена в [11]. Для оценки  $\Delta S_0$  молекул ДПБФЭ и ДФЭ воспользуемся значением константы равновесия для ДПНФЭ в ацетонитриле, предполагая, как было сказано выше, независимость конформационного равновесия от заместителя X в *пара*-положении. Разности энтропий конформаций  $\Delta S_0$  молекул ДПБФЭ, ДФЭ и ДПНФЭ в ацетонитриле равны 13, 28 и 85 Дж/(моль К) соответственно. Зависимость  $\Delta S_0$  от  $\Delta H_0$  для этого ряда молекул в одном растворителе представляется прямой с тангенсом угла наклона, равным  $3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , что подтверждает присутствие компенсационного эффекта.

Возможность внутреннего вращения в молекулах определяется соотношением температуры и величины барьера вращения. При понижении температуры возможно замораживание конформационного равновесия и поворотные изомеры становятся геометрическими изомерами. Значение температуры, при которой происходит такой переход, позволяет оценить величину барьера внутреннего вращения [4]. Нами проведена оценка величины барьера внутреннего вращения по ИК спектрам ДФЭ, ДПБФЭ, ДПНФЭ в хлористом бутиле при понижении температуры от 298 до 100 К. Измерены отношения интегральных интенсивностей ( $I_t$  и  $I_g$ ) полос поглощения, принадлежащих *транс*- и *гош*-конформациям. Мы получили зависимости  $\ln(I_t/I_g)$  от  $T^{-1}$ , которые пропорциональны  $\ln K$ . При внутреннем вращении величина  $K$  изменяется с температурой и остается неизменной, когда внутреннего вращения нет. Изменение  $\ln K$  в зависимости от  $T^{-1}$  в интервале от 298 до 100 К аппроксимируется прямой. Можно заключить, что в этом температурном интервале имеет место внутреннее вращение, а барьер внутреннего вращения, следовательно, менее 38 кДж/моль. Для сравнения укажем, что вычис-

ленный в [15] барьер для ДФЭ составляет от 12.6 до 14.7 кДж/моль.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (02-03-32404), INTAS (172).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Внутреннее вращение молекул. / Под ред. В.Дж. Орвилла-Томаса. М.: Мир, 1977. 510 с.
2. Melendez-Pagan Y., Taylor B.E., Ben-Amotz D. // J. Phys. Chem.(B). 2001. V. 105. P. 520.
3. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 55. С. 2529.
4. Fishman A.I., Remizov A.B., Stolov A.A. // Spectrochim. Acta (A). 1993. V. 49. P. 1435.
5. Столов А.А., Камалова Д.И., Смирнов С.А. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 2388.
6. Liu L., Guo Q.-X. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 673.
7. Stolov A.A., Remizov A.B. // Spectrochim. Acta (A). 1995. V. 51. P. 1919.
8. Stolov A.A., Kohan N.V., Remizov A.B. // Vibrational Spectroscopy. 1997. V. 14. P. 35.
9. Kato M., Abe I., Taniguchi Y. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 11982.
10. Stolov A.A., Kamalova D.I., Remizov A.B., Zgadzai O.E. // Polymer. 1994. V. 35. P. 2591.
11. Stolov A.A., Katsyuba S.A., Kamalova D.I., Remizov A.B. // Spectrochim. Acta (A). 1997. V. 53. P. 553.
12. Stolov A.A., Kamalova D.I., Remizov A.B. // Polymer. 1998. V. 39. P. 5711.
13. Rinkenbach Wm.H., Aaronson H.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 5041.
14. Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980.
15. Kurita N., Ivanov P.M. // J. Mol. Struct. 2000. V. 554. P. 183.
16. Caminati W., Damiani D., Corbelli G. et al. // Molecular Physics. 1991. V. 74. P. 885.
17. Shaefer T., Sebastian R., Penner G.H. // Can. J. Chem. 1988. V. 66. P. 1495.
18. Lagowski J.B., Cszimadia I.G., Vancso G.J. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1992. V. 258. P. 341.
19. Benassi R., Taddei F. // J. Mol. Str. (Theochem.). 1997. V. 418. P. 59.
20. Chiu K.K., Huang H.H., Lim P.K.K. // J. Chem. Soc. (B). 1970. P. 304.
21. Chiu K.K., Huang H.H., Chia L.H.L. // J. Chem. Soc. Perkin II. 1972. P. 286.
22. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann Jr.R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Go-

- mperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng M.A., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe C., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., and Pople J.A. Gaussian 98 // Gaussian Inc. -Pittsburgh PA, 1998.*
23. *Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372.*
24. *Ремизов А.Б., Батыршин Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 1378.*
25. *Kamalova D.I., Petrova S.A., Remizov A.B., Skochilov R.A. // Proc. SPIE. 2001. V. 4605. P. 49.*
26. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.С. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.*
27. *Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. М.: Химия, 1968.*
28. *Exner O., Jehlicka V. // Collect. Czech. Commun. 1968. V. 30 P. 639.*
29. *Конформационный анализ элементоорганических соединений / Под ред. А.Н. Пудовика. М.: Наука, 1983. 311 с.*
30. *Shen Q. // J. Mol. Struct. 1998. V. 471. P. 57.*

УДК 539.192

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ИЗОМЕРНЫХ ( $\eta^6$ -ФЛУОРАНТЕН)ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ И МЕЖКОЛЬЦЕВЫХ ГАПТОТРОПНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК В НИХ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2004 г. И. П. Глоризов\*, А. Ю. Васильков\*\*, Ю. Ф. Опруненко\*, Ю. А. Устынюк\*

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

\*\*Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

Поступила в редакцию 29.04.2003 г.

Проведен теоретический анализ структур хромтрикарбонильных комплексов флуорантена **1** и **2** и механизма межкольцевой гаптотропной перегруппировки (МГП) **1**  $\rightarrow$  **2** с помощью метода функционала плотности с использованием неэмпирически построенного функционала PBE в расширенных расщепленных базисах. Построены реакционные пути для МГП и вращения металлкарбонильного фрагмента в региоизомерных комплексах, определены структуры и энергетические характеристики всех стационарных точек системы. Показано, что миграция металлкарбонильной группы осуществляется по периферии лиганда через переходные состояния со структурой  $\eta^4$ -триметилметановых комплексов. На поверхности потенциальной энергии системы найден также высоколежащий локальный минимум, соответствующий  $\eta^5$ -интермедиату с координацией Cr(CO)<sub>3</sub>-группы по пятичленному кольцу флуорантена. Установлено, что рассчитанные геометрические параметры **1** и **2** и активационные барьеры находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Расчетами структур и энергий комплексов флуорантена с электронодефицитным фрагментом [(CH<sub>3</sub>CN)Cr(CO)<sub>3</sub>], моделирующих интермедиаты последней стадии реакции флуорантена с (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> показано преимущественное образование в ней комплекса **1** в условиях кинетического контроля, обусловленное тем, что он возникает из более стабильных предшественников с координацией атома хрома у нафталинового и центрального пятичленного фрагмента.

Реакции флуорантена с Ru<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>/BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub> или (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> при 25 и 50°C соответственно в условиях кинетического контроля приводят, как показано нами ранее, преимущественно к образованию [ $\eta$ (6-10,16)флуорантен]Cr(CO)<sub>3</sub> (**1**) [1], в то время как при его взаимодействии с Cr(CO)<sub>6</sub> в кипящем Ву<sub>2</sub>O при 130°C (условия термодинамического контроля) образуется исключительно [ $\eta$ (1-5,15)флуорантен]Cr(CO)<sub>3</sub> (**2**) [2]. При температурах выше 90°C комплекс **1** необратимо изомеризуется в **2** за счет межкольцевой гаптотропной перегруппировки (МГП) **1**  $\rightarrow$  **2**, протекающей с  $\Delta G_{363}^\ddagger = 32.6$  ккал/моль [1]. В условиях реакции Офеле [3] при взаимодействии **2** с Ru<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> образуется биядерный комплекс [ $\mu$ - $\eta$ (1-5,15); $\eta$ (6-10,16)-флуорантен]Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> (**3**) [4], который в аналогичных условиях из **1** не возникает. С целью получить более детальные сведения о механизме этих превращений мы осуществили теоретическое исследование строения изомерных комплексов **1** и **2**, механизма МГП в них и модельной реакции флуорантена с (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> методом функционала плотности (МФП).

### МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты проведены с неэмпирически построенным нелокальным функционалом PBE [5] в расширенном расщепленном TZ2p-базисе с использованием программного комплекса “ПРИРОДА” [6] на компьютерном кластере МВС 1000М в Межведомственном суперкомпьютерном центре (Москва). Поправки на энергии нулевых колебаний рассчитывались в гармоническом приближении. Тип стационарных точек – минимумов и переходных состояний (ПС) на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) определялся анализом гессианов. Построение реакционных путей, соответствующих МГП и вращению металлкарбонильных групп, проводилось методом внутренней координаты реакции (IRC – Intrinsic Reaction Coordinate) [7]. Эти методы и программа ранее были использованы нами для изучения механизмов МГП хромтрикарбонильных комплексов ряда других полициклических ароматических систем [8, 9].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение изомерных комплексов **1** и **2**. На ППЭ были локализованы минимумы, соответствующие изомерам **1** и **2** (рис. 1). По данным

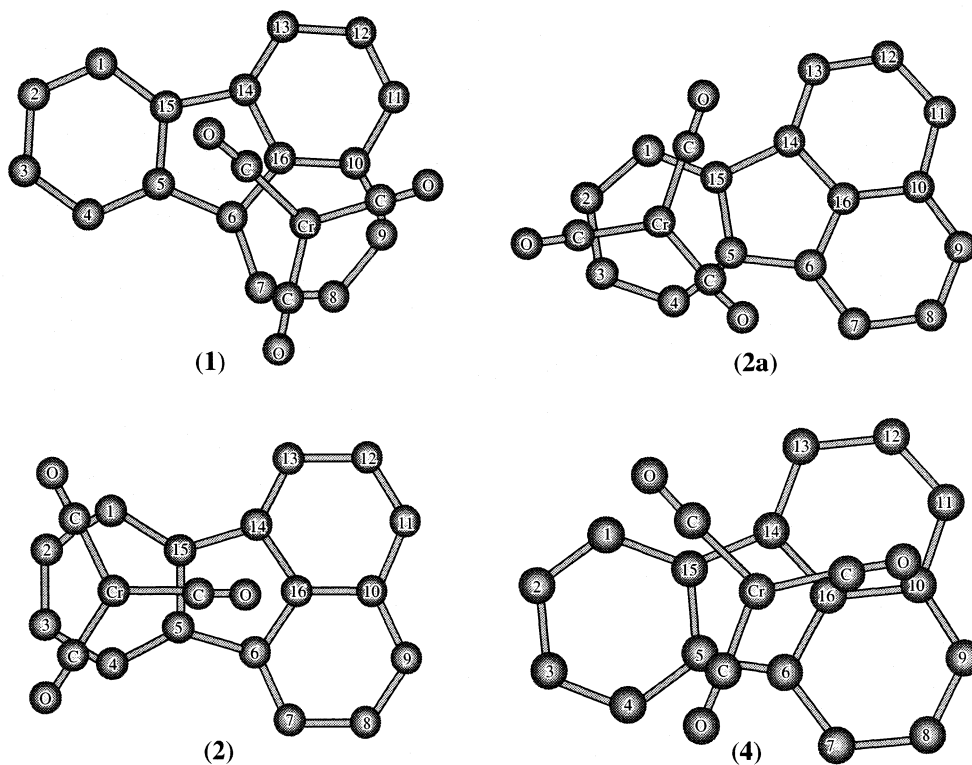


Рис. 1. Структуры комплексов 1, 2, 2a и 4.

расчета и в согласии с экспериментальными данными, изомер **2** лежит на 3.0 ккал/моль ниже по энергии. Глобальному минимуму соответствует комплекс с *эндо*-конформацией хром-трикарбонильной группы **2**. *экзо*-Конформеру **2a** соответствует локальный минимум, лежащий на 0.3 ккал/моль выше. Вращение по связи металл–лиганд осуществляется через переходное состояние **ПС1** (поворот группы  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  на  $30^\circ$ ) с малым барьером 0.4 ккал/моль. По данным РСА в кристалле **2** реализуется *экзо*-конформер **2a** [1], что может быть обусловлено эффектами кристаллической упаковки. На ППЭ найден также еще один высоколежащий локальный минимум, соответствующий  $\eta^5$ -комплексу (**4**), который является интермедиадом в МГП **1**  $\rightarrow$  **2** (см. рис. 1).

Сравнение вычисленных геометрических параметров **1** и **2a** с данными РСА (табл. 1, 2) показывает, что расчет правильно воспроизводит все основные экспериментальные тенденции, такие как увеличение длин C–C-связей в координированном ядре, чередование длинных и коротких (одинарных и двойных) связей в зависимости от расположения  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы над ароматическим кольцом в **2a** и **2**, а также смещение  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы к периферии лиганда. Вычисленные значения длин связей C–C и Cr–C систематически завышены по сравнению с РСА-данными на 0.01–

0.02 Å, что соответствует точности расчета в рамках МФП.

По данным расчета, в изомерном комплексе **1** в отличие от **2** вращение  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы существенно заторможено (барьер 7.4 ккал/моль), и на ППЭ этого процесса имеются только один невырожденный конформер **1** и седловая точка **ПС2** (табл. 2). Особенностью переходного состояния **ПС2** (результат поворота  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  в комплексе **1** на  $60^\circ$ ) является то, что в нем происходит смена координаты реакции (точка бифуркации (**ТБ**)) в ходе МГП **1**  $\rightarrow$  **2**, которую мы рассмотрим ниже.

*Межкольцевая гантотропная перегруппировка 1  $\rightarrow$  2.* Реакционный путь МГП **1**  $\rightarrow$  **2** (рис. 2) разбивается на три участка. Первоначально происходит вращение  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  группы (**1**  $\rightarrow$  **ТБ**) затем смещение группы  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  через переходное состояние **ПС3** в интермедиат **4** и далее через **ПС4** в **2** (рис. 3). Как и во всех других МГП, изученных ранее [8, 9], движение  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  через ПС совершается по периферии цикла. Потенциал третьего участка имеет в середине небольшое уплощение – “ступеньку”, на которой происходит поворот реакционного пути от центра пятичленного цикла к периферии, что в итоге увеличивает ширину потенциального барьера этого участка. Отметим, что **ПС3** и **ПС4** имеют структуры, близкие к комплексам  $\eta^4$ -типа, что типично для всех ранее исследованных МГП этого типа [8, 9].

**Таблица 1.** Вычисленные (А) и экспериментальные (Б) значения длин С–С-связей (Å) лиганда и основных состояний комплексов **1**, **2** и **2а** (нумерация атомов на рис. 1)

Связь	<b>1</b>		<b>2а</b>		Флуорантен		<b>2</b>
	А	Б [1]	А	Б [1]	А	Б [10]	А
C1–C2	1.398	1.381	1.412	1.392	1.402	1.386	1.427
C1–C15	1.397	1.389	1.422	1.416	1.394	1.384	1.406
C2–C3	1.402	1.388	1.427	1.416	1.400	1.379	1.411
C3–C4	1.399	1.396	1.412	1.389	1.402	1.373	1.427
C4–C5	1.395	1.381	1.422	1.408	1.394	1.388	1.406
C5–C6	1.472	1.476	1.473	1.471	1.475	1.476	1.473
C5–C15	1.431	1.421	1.442	1.426	1.432	1.417	1.459
C6–C7	1.407	1.400	1.385	1.368	1.385	1.367	1.385
C6–C16	1.437	1.423	1.417	1.407	1.419	1.411	1.418
C7–C8	1.434	1.430	1.422	1.414	1.423	1.411	1.420
C8–C9	1.413	1.398	1.389	1.366	1.389	1.368	1.389
C9–C10	1.444	1.439	1.425	1.413	1.425	1.422	1.423
C10–C11	1.428	1.424	1.425	1.420	1.425	1.423	1.424
C10–C16	1.414	1.407	1.406	1.396	1.406	1.400	1.409
C11–C12	1.386	1.364	1.389	1.362	1.389	1.360	1.389
C12–C13	1.423	1.428	1.422	1.414	1.423	1.407	1.420
C13–C14	1.384	1.369	1.385	1.371	1.385	1.372	1.385
C14–C15	1.468	1.474	1.472	1.471	1.475	1.476	1.472
C14–C16	1.427	1.422	1.417	1.408	1.419	1.411	1.418

**Таблица 2.** Расстояния Cr–C (Å) в комплексах **1**, **2**, **2а**, **4–7** и **ПС1**, **ПС2** и относительные энергии ( $\Delta E^\circ$ , ккал/моль) рассчитанных минимумов на ППЭ

С	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>ПС2</b>	С	<b>2</b>	<b>2а</b>	<b>ПС1</b>	С	<b>4</b>	С	<b>6</b>	С	<b>7</b>
C6	2.272 (2.240)	2.709	2.262	C1	2.239	2.232 (2.235)	2.224	C5	2.316	C2	2.527	C4	2.783
C7	2.230 (2.225)	2.328	2.243	C2	2.215	2.215 (2.203)	2.228	C6	2.331	C3	2.417	C5	2.508
C8	2.203 (2.204)	2.310	2.208	C3	2.214	2.215 (2.209)	2.206	C14	2.262	C4	3.168	C6	2.384
C9	2.212 (2.221)	2.700	2.238	C4	2.241	2.234 (2.231)	2.253	C15	2.282			C7	2.587
C10	2.340 (2.306)	2.321	2.307	C5	2.265	2.265 (2.259)	2.264	C16	2.280				
C16	2.303 (2.272)		2.271	C15	2.265	2.265 (2.243)	2.274						
$\Delta E^\circ$	3.0	2.2	7.4	$\Delta E^\circ$	0	0.3	0.4	$\Delta E^\circ$	18.6	$\Delta E^\circ$	3.5	$\Delta E^\circ$	0

Примечание. В скобках – экспериментальные РСА-значения [1]. Энергии для комплексов **1**, **2а**, **4** и переходных состояний **ПС1** и **ПС2** отсчитываются от энергии комплекса **2**, а в остальных случаях – от комплекса **7**.

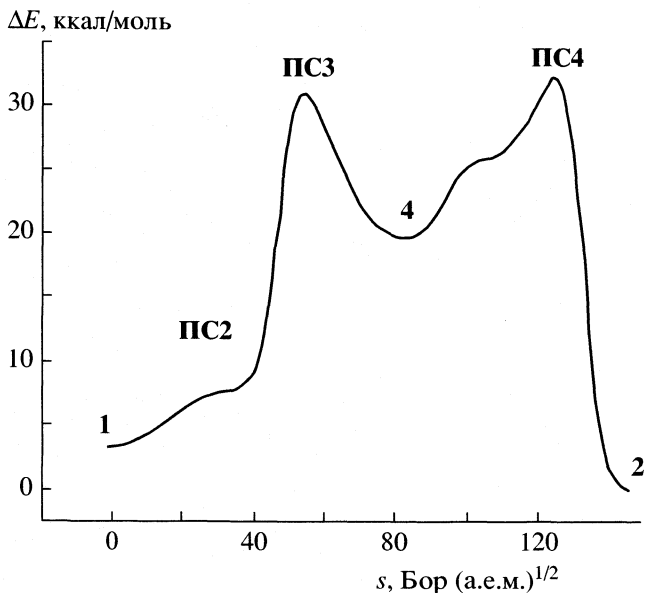


Рис. 2. Полный потенциал гаптотропной перегруппировки **1**  $\rightarrow$  **2**.

Вырожденная гаптотропная перегруппировка в **1**. Наряду с МГП **1**  $\rightarrow$  **2** теоретически возможно протекание вырожденной перегруппировки в изомере **1** между двумя эквивалентными шестичленными кольцами нафталинового фрагмента. Такое перемещение  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы происходит через симметричное переходное состояние **ПС5** с координацией  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  группы по периферийным атомам С9, С10, С11 и С16 (рис. 3). Аналогичный процесс вырожденной гаптотропной перегруппировки для  $(\eta^6\text{-нафталин})\text{Cr}(\text{CO})_3$  был теоретически и экспериментально изучен нами ранее [8]. Было показано, что рассчитанный активационный барьер находится в хорошем согласии с величинами  $\Delta G^\ddagger$ , определенными экспериментально (28.9–33.9 ккал/моль). В комплексе **1** существует второй маршрут перехода  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы в вырожденной МГП через пятичленное кольцо **1**  $\rightarrow$  **ПС3**  $\rightarrow$  **4**  $\rightarrow$  **ПС3'**  $\rightarrow$  **1'** (**ПС3'** и **1'** "симметричны" относительно **ПС3** и **1** соответственно). Он энергетически более предпочтителен, поскольку переходное состояние **ПС3**, обладающее наивысшей энергией по этому маршруту, лежит на 1.7 ккал/моль ниже, чем **ПС5**.

Модельная реакция флуорантена с  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Чтобы выяснить причину селективного образования **1** в реакциях флуорантена с комплексами  $\text{L}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  в условиях кинетического контроля, мы провели теоретическое исследование его взаимодействия с  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ . В  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  молекулы  $\text{CH}_3\text{CN}$  значительно слабее связаны с атомом Cr, чем карбонильные группы, и при координации ароматического

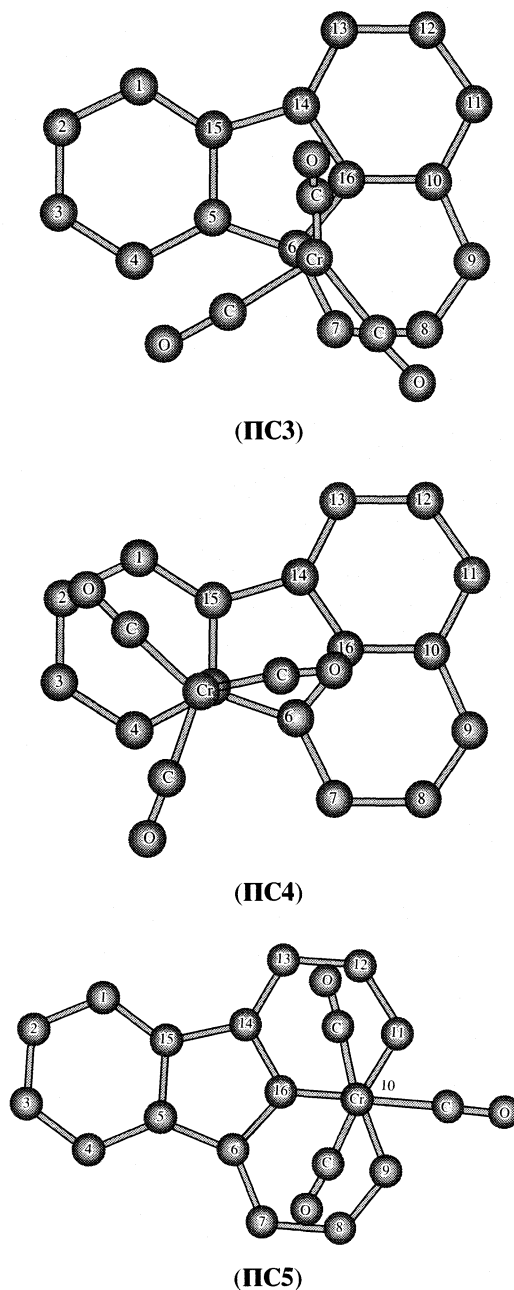


Рис. 3. Структуры переходных состояний.

лиганда с металлоорганическим фрагментом их замещение протекает постадийно [11]. Для моделирования мы выбрали стадию вытеснения последнего ацетонитрильного лиганда. Мы рассчитали структуры и относительные энергии всех возможных комплексов флуорантена с  $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ , в котором атом хрома имеет два свободных координационных места.

Структуры комплексов **5–7** показаны на рис. 4, а их энергии – в табл. 2. Минимум относительной энергии имеет комплекс **7**, в котором фрагмент

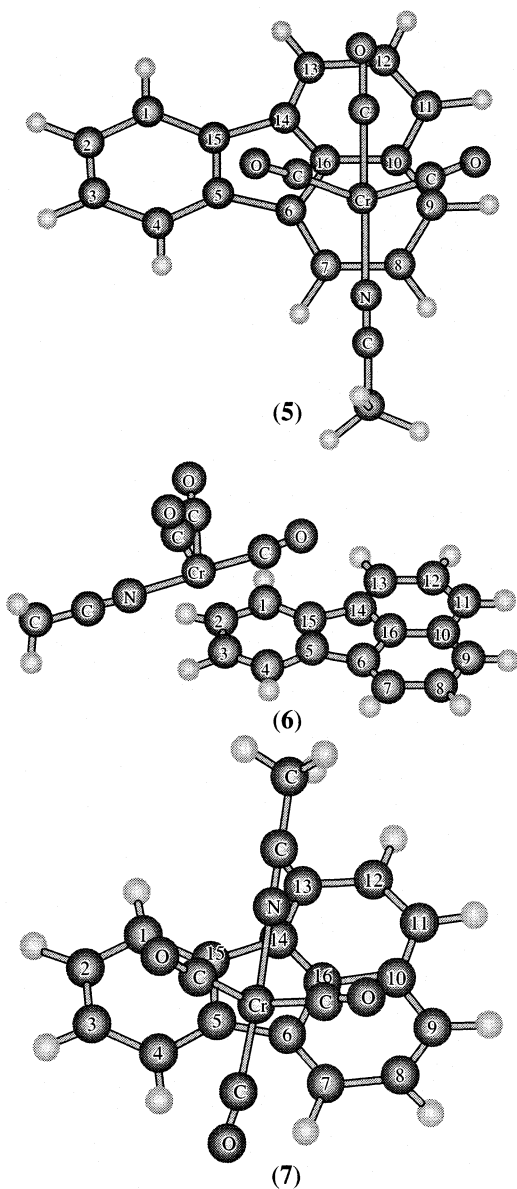


Рис. 4. Строение комплексов флуорантена с координационно ненасыщенным фрагментом  $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ .

$[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  связан по  $\eta^4$ -типу с атомами С4–С7.  $\eta^4$ -Координация группы  $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  по нафталиновой части лиганда в **5** энергетически на 1.3 ккал/моль выгоднее, чем  $\eta^3$ -координация

Таблица 3. Расстояния Cr–C (Å) и относительные энергии ( $\Delta E^\circ$ , ккал/моль) рассчитанных переходных состояний на ППЭ

С	ПС3	С	ПС4	С	ПС5
С5	2.835	С4	2.378	С9	2.505
С6	2.188	С5	2.205	С10	2.171
С7	2.465	С6	2.776	С11	2.507
С16	2.414	С15	2.694	С16	2.654
$\Delta E^\circ$	30.0	$\Delta E^\circ$	31.3	$\Delta E^\circ$	31.7

по бензольной части флуорантенового лиганда в **6**. Во всех трех комплексах реализуются преимущественные конформации, в которых ацетонитрильный лиганд максимально удален от флуорантена. Таким образом, преимущественное образование комплекса **1** в условиях кинетического контроля связано с тем, что он возникает из более стабильного предшественника **5**. Отрыв последнего ацетонитрильного лиганда в **7** также приводит к **1**, поскольку первоначально возникающий при этом комплекс **4** будет далее изомеризоваться в **1**, так как сдвиг хромтрикарбонильной группы через ПС3 в нафталиновую часть лиганда, как это показано выше, протекает с меньшим энергетическим барьером чем в бензольную через ПС4 (табл. 3).

Проведенный теоретический анализ структур хромтрикарбонильных комплексов флуорантена **1** и **2** и механизма МГП **1** → **2** показал, что миграция металлкарбонильной группы осуществляется по периферии лиганда через переходные состояния со структурой  $\eta^4$ -триметилметановых комплексов. На ППЭ системы имеется также высоколежащий локальный минимум, соответствующий  $\eta^5$ -интерmediату с координацией  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы по пятичленному кольцу флуорантена. Рассчитанные геометрические параметры **1** и **2** и активационные барьеры находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами. Расчеты структур и энергий комплексов флуорантена с электронодефицитным фрагментом  $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ , моделирующих интерmediаты последней стадии флуорантена с  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  (табл. 2) показали, что преимущественное образование в ней комплекса **1** в условиях кинетического контроля обусловлено тем, что он возникает из более стабильного предшественника **5**.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oprunenko Yu., Malyugina S., Vasil'kov A. et al. // J. Organomet. Chem. 2002. V. 641. P. 208.
2. Deubzer B., Fischer Ch., Fritz H.P. et al. // Chem. Ber. 1967. B. 100. S. 3084.
3. Öfele K. // Ibid. 1966. V. 99. P. 1732.
4. Опруненко Ю.Ф. // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 744.
5. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
6. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
7. Gonzalez C., Schlegel H.B. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 5523.
8. Oprunenko Yu.F., Akhmedov N.G., Malyugina S.G. et al. // J. Organomet. Chem. 1999. V. 583. P. 136.
9. Oprunenko Yu., Gloriovov I., Lyssenko K. et al. // Ibid. 2002. V. 656. P. 27.
10. Hazell A.C., Jones D.W., Sowden J.M. // Acta Crystallogr. 1977. V. B33. P. 1516.
11. Tate D.P., Knipple W.R., Augl J.M. // Inorg. Chem. 1962. V. 1. P. 433.

---

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**


---

УДК 539.231:54

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ  
КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ 1,9,10,11,12,12-ГЕКСАХЛОР-4,6-  
ДИОКСАТРИЦИКЛО[9,2,1,0<sup>2,8</sup>]ДОДЕКА-10-ЕНА В РАСТВОРАХ**

© 2004 г. А. Е. Климовицкий\*, А. Б. Ремизов\*\*, А. И. Скворцов\*, А. И. Фишман\*

\*Казанский государственный университет

\*\*Казанский государственный технологический университет

E-mail: aif@ksu.ru

Поступила в редакцию 06.05.2003 г.

Изучены ИК-спектры и конформационное равновесие экзо  $\rightleftharpoons$  эндо 1,9,10,11,12,12-гексахлор-4,6-диоксатрицикло[9,2,1,0<sup>2,8</sup>]додека-10-ена (ГХА) в сероуглероде в диапазоне температур от 300 до 230 К. Установлено, что разность энтальпий  $\Delta H^\circ$  составила 2.7(2) кДж/моль в пользу экзо-конформера. В диапазоне температур от 220 до 213 К изучена кинетика конформационных переходов ГХА в ацетоне-*d*<sub>6</sub> и сероуглероде. Определены энтальпии  $\Delta H_{\text{экзо}}^\ddagger$  и энтропии  $\Delta S_{\text{экзо}}^\ddagger$  активации конформационных переходов экзо  $\rightarrow$  эндо, составившие  $\Delta H_{\text{экзо}}^\ddagger = 51(4)$  и  $70(2)$  кДж/моль и  $\Delta S_{\text{экзо}}^\ddagger = -76(20)$  и  $-11(7)$  Дж/(моль К) в ацетоне-*d*<sub>6</sub> и сероуглероде соответственно. Измерены отношения коэффициентов поглощения полос эндо (727 см<sup>-1</sup>) и экзо (786 см<sup>-1</sup>)-конформаций, составившие 0.63(9) в ацетоне-*d*<sub>6</sub> и 0.65(5) в сероуглероде. Определены разности энтропий конформаций ГХА в этих растворителях ( $\Delta S^\circ = -5(2)$  Дж/(моль К)). С использованием квантово-химического *ab initio*-расчета проведено отнесение полос поглощения.

Соединения с высокими барьерами внутренне-го вращения (>35 кДж/моль) являются удобными объектами для изучения кинетики конформационных переходов методами колебательной спектроскопии с применением стандартного спектрального оборудования и широкого круга растворителей [1–3]. Такие исследования позволяют определить равновесные и активационные параметры конформационных превращений.

В настоящей работе методами ИК-спектроскопии изучены конформационное равновесие и кинетика конформационных переходов в 1,9,10,11,12,12-гексахлор-4,6-диоксатрицикло [9,2,1,0<sup>2,8</sup>] додека-10-ена (ГХА) в растворах ацетона-*d*<sub>6</sub> и сероуглерода.

По данным ЯМР [4], КР- и ИК-спектроскопии [5] в расплаве и растворах при комнатной температуре в ГХА существует динамическое равновесие двух конформаций с экзо- и эндо-ориентацией гексахлорнорборненового фрагмента (рис. 1). В кристалле остается одна конформация [5], которая по данным рентгено-структурного анализа (РСА) [6] имеет экзо-ориентацию гексахлорнорборненового фрагмента относительно кресловидной ацетальной части. Пространственное строение эндо-конформера было установлено путем сопоставления ЯМР [4] и ИК-спектров ГХА [5] со спектрами модельных диастереомеров, образованных путем замены атома водорода Н<sub>25</sub> на группу СН<sub>3</sub> (рис. 1).

Методом ЯМР-спектроскопии [4] определены константы эндо  $\rightleftharpoons$  экзо равновесия в 12 растворителях. В [5] определены параметры конформационного равновесия ( $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ ) для раствора ГХА в ацетоне-*d*<sub>6</sub>, где наблюдалась относительная стабилизация эндо-конформера, имеющего больший дипольный момент (дипольные моменты экзо- и эндо-конформеров составили 2.37 и 3.04 Д соответственно [4]).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ГХА описан в [6]. Температура плавления  $T_{\text{пл}} = 104\text{--}105^\circ\text{C}$ . ИК-спектры получены на спектрометрах Specord M80 и Vector 22 (Bruker). Интерферограммы записывались с разрешением 1 см<sup>-1</sup>, число сканов – 128. Растворы с неравновесным соотношением конформеров создавались по методике [1]. Сложные контура раскладывались на составляющие, которые описывались произведением функций Лоренца и Гаусса. В качестве ошибок измерений приведены стандартные отклонения.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С помощью пакета программ Gaussian-98 [7] проведены квантово-химические *ab initio*-расчеты эндо- и экзо-конформеров ГХА. Использо-

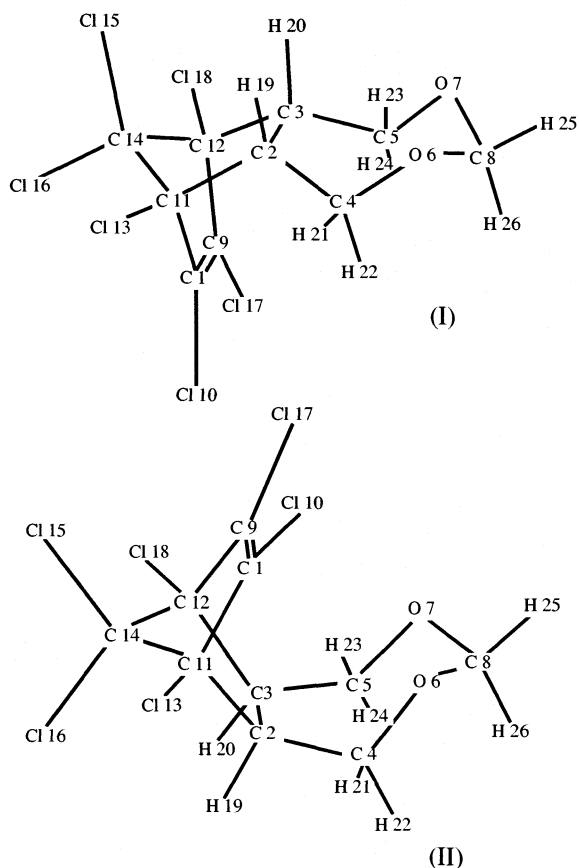


Рис. 1. Эндо-экзо-(экзо) (I) и эндо-эндо (эндо)-конформации (II) ГХА по данным [4].

вался трехпараметровый обменный функционал Беске [8] в сочетании с корреляционным функционалом [9] (V3LYP). Применялся базис 6-31G\*. Начальные геометрические параметры конформеров взяты из данных метода РСА [6]. Энергетически предпочтительным согласно расчетам является экзо-конформер ( $\Delta E = 2.1$  кДж/моль). Рассчитанные силовые поля преобразовывались к естественным координатам и масштабировались с помощью программы [10]. Масштабирование силовых полей для связей с участием атомов хлора проводилось с использованием множителей, взятых из [11], в остальных случаях использовались множители из [12]. Рассчитанные частоты и распределение потенциальной энергии для ряда аналитических полос приведены в табл. 1.

Получены ИК-спектры растворов ГХА в  $CS_2$  (концентрации от 0.15 до 0.0015 моль/л) в температурном интервале от 300 до 160 К и измерены температурные зависимости интегральных интенсивностей полос. При термодинамическом равновесии интегральные интенсивности  $I_A$  и  $I_B$  по-

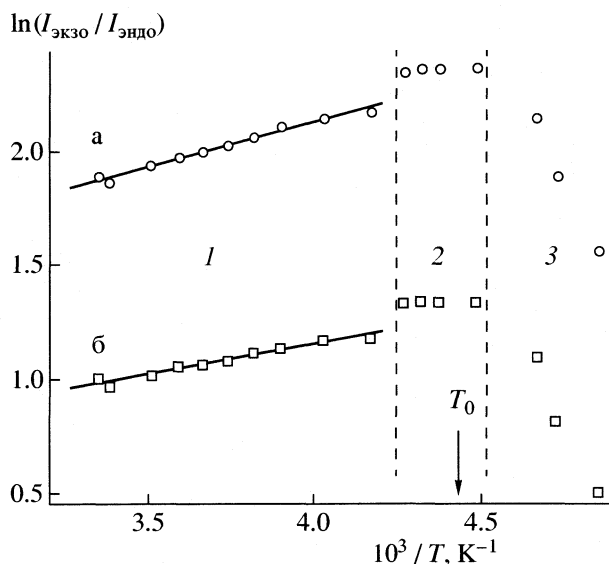


Рис. 2. Зависимости а –  $\ln(I_{786}/I_{727})$  и б –  $\ln(I_{681}/I_{727})$  от  $1/T$  для раствора ГХА в  $CS_2$  ( $c = 0.15$  моль/л).

лос поглощения конформеров А и В можно связать, используя уравнение изобары Вант-Гоффа и закон Бугера–Ламберта–Бера:

$$\ln(I_A/I_B) = \ln(\alpha_A/\alpha_B) + \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT, \quad (1)$$

где  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  – коэффициенты поглощения,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  – разности энтальпий и энтропий соответственно.

На рис. 2 представлены зависимости  $\ln(I_A/I_B)$  от  $T^{-1}$  при скорости охлаждения раствора  $\sim 0.7$  К/мин, полученные для пар линий (786/727, 681/727), в которых первая линия принадлежит экзо-конформеру (табл. 1) ( $c = 0.15$  моль/л). На графике можно выделить три температурных интервала. В интервале 1 время установления динамического равновесия  $\tau$  мало, и регистрируется равновесное соотношение конформаций (согласно (1)). Среднее значение величины  $\Delta H^\circ = H_{(\text{эндо})} - H_{(\text{экзо})}$  конформеров, полученное по парам полос 786/727  $cm^{-1}$  и 681/727  $cm^{-1}$ , составило  $\Delta H^\circ = 2.7(2)$  кДж/моль.

В третьем температурном интервале  $\tau$  велико, и конформационные переходы практически отсутствуют. Однако здесь наблюдается существенное изменение отношения интенсивностей полос поглощения. Это связано с тем, что при концентрациях  $c > 0.003$  моль/л в интервале 3 происходит кристаллизация ГХА. При этом концентрация экзо-конформера в растворе убывает, а эндо-конформера – остается постоянной.

В интервале 2 вблизи  $T_0$  (см. [1]) время  $\tau$  составляет от нескольких десятков минут до не-

Таблица 1. Отнесение полос поглощения экзо- и эндо-конформеров ГХА, используемых в эксперименте

I	II	Конформер	РПЭ, %
681	687	экзо	13Q(C11–C13), 13Q(C12–C18)
695	696	экзо	15Q(C14–C15), 11Q(C14–C16), 6Q(C9–C17), 6Q(C1–C10)
	697	эндо	18Q(C12–C18), 18Q(C11–C13), 7Q(C9–C17), 7Q(C1–C10)
727	726	эндо	22Q(C14–C16), 6Q(C1–C10), 6Q(C9–C17), 6γ(C1–C11–C2), 6γ(C9–C12–C3)
786	788	экзо	11Q(C9–C17), 11Q(C1–C10), 5Q(C9–C12), 5Q(C1–C11)
808	801	эндо	7Q(C11–C14), 7Q(C12–C14), 7Q(C1–C10), 7Q(C9–C17)
1085	1090	экзо	7Q(C12–C18), 7Q(C11–C13), 6Q(C12–C14), 6Q(C11–C14)
	1088	эндо	15Q(C1–C11), 15Q(C9–C12), 7Q(C12–C18), 7Q(C11–C13)
1122	1121	эндо	13Q(C8–O6), 13Q(C8–O7), 10Q(C4–O6), 10Q(C5–O7)
1130	1126	эндо	8Q(C4–O6), 8Q(C5–O7), 7Q(C2–C4), 7Q(C3–C5)
1192	1171	экзо	15Q(C4–O6), 15Q(C5–O7), 11β(O6–C8–H25), 11β(O7–C8–H25)
	1189	эндо	15Q(C4–O6), 15Q(C5–O7), 9β(O6–C8–H25), 9β(O7–C8–H25)
2992	2978	экзо	97q(C8–H25)
	2981	эндо	97q(C8–H25)

Примечание. Обозначения атомов в распределении потенциальной энергии (РПЭ) приведены на рис. 1; указаны наиболее весомые вклады естественных координат.

Положение полос (см<sup>-1</sup>): I – раствор в CS<sub>2</sub>, II – расчет.

скольких часов, и в этом интервале возможно изучение кинетики конформационных изменений.

#### Исследование кинетики конформационных переходов

Кинетика конформационных переходов исследовалась по методике [1, 13]. Установление конформационного равновесия в двухкомпонентной системе  $A \rightleftharpoons B$  описывается уравнением мономолекулярной обратимой реакции, решение которого при постоянной температуре для концентрации конформера А имеет вид [14]:

$$c_A = c_A^e - (c_A^e - c_A^0) \exp[-(k_{AB} + k_{BA})t], \quad (2)$$

где  $c_A^0$  – концентрация в начальный момент времени,  $c_A^e$  – равновесная концентрация,  $k_{AB}$  и  $k_{BA}$  – константы скоростей конформационных переходов  $A \rightarrow B$  и  $B \rightarrow A$  соответственно.

Из (2) определяется величина  $(k_{AB} + k_{BA})$ . Так как константа равновесия равна  $K = k_{AB}/k_{BA} = c_B^e/c_A^e = (I_B^e/I_A^e)/(\alpha_B/\alpha_A)$ , то имеется возможность определить отдельно величины  $k_{AB}$  и  $k_{BA}$

для различных температур, если известно значение  $\alpha_B/\alpha_A$ . Воспользовавшись уравнением Эйринга [15], можно получить энтальпии и энтропии активации конформационных переходов. Величину  $(\alpha_B/\alpha_A)$  можно определить, используя изотермические кинетические кривые  $I_A = I_A(t)$  и  $I_B = I_B(t)$ . В любой момент времени интегральные интенсивности  $I_A$  и  $I_B$  связаны соотношением [13, 16]

$$I_B = -(\alpha_B/\alpha_A)I_A + \alpha_B l C, \quad (3)$$

где  $l$  – толщина поглощающего слоя. Отношение  $(\alpha_B/\alpha_A)$  определяется из наклона прямой  $I_B = f(I_A)$ .

Для создания неравновесного соотношения концентраций конформеров кристаллический ГХА растворялся при температуре ниже  $T_0$  (~190 К); при этом раствор содержал ГХА в экзо-конформации (рис. 3а). Далее раствор нагревался (~20 К/мин) до температуры  $T$ . Кинетика конформационных переходов регистрировалась при постоянстве  $T$ .

На рис. 3 приведены ИК-спектры раствора ГХА в CS<sub>2</sub>, полученные непосредственно после достижения температуры  $T = 222$  К (а) и спустя 2.5 ч (б). Кривая (в) – разностный спектр б–а. Интенсивности полос эндо-конформера 727 и 808 см<sup>-1</sup>

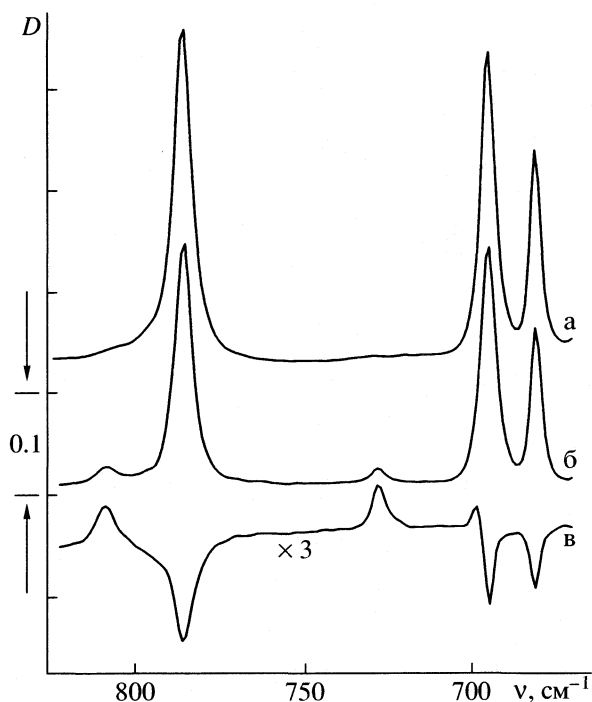


Рис. 3. ИК-спектры ГХА, растворенного в CS<sub>2</sub>: а – неравновесное и б – равновесное соотношение конформеров, в – разностный спектр б–а ( $T = 222$  К),  $D$  – оптическая плотность.

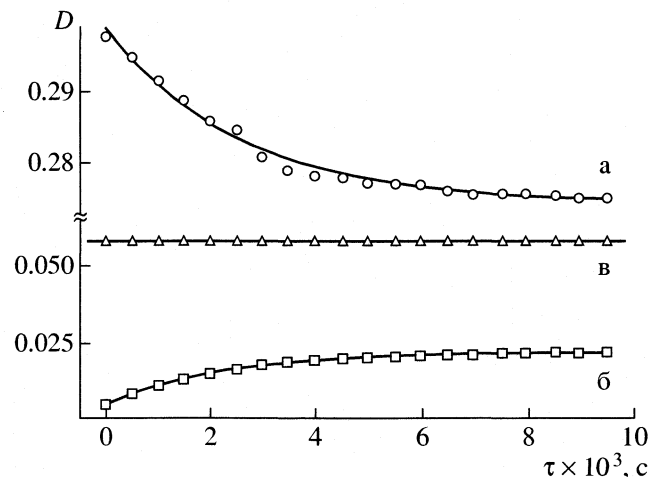


Рис. 4. Зависимости оптических плотностей полос 786 (а) и 727 (б) и 2992 см<sup>-1</sup> (в) раствора ГХА в CS<sub>2</sub> от времени,  $T = 222$  К. Сплошными линиями показаны результаты интерполяции с использованием уравнения (2).

увеличились, а интенсивности полос экзо-конформера 681 и 786 см<sup>-1</sup> уменьшились.

Кинетические изменения в спектрах позволили обнаружить, что полоса 695 см<sup>-1</sup> состоит из двух компонент. Возрастание интенсивности высокочастотной компоненты (рис. 3в) позволяет отнести ее к эндо-конформации. Уменьшение интенсивности низкочастотной компоненты свидетельствует об ее принадлежности к экзо-конформации. Это отнесение находится в соответствии с данными расчета, представленными в табл. 1.

Постоянство общей концентрации ГХА в растворе контролировалось по интенсивности полосы 2992 см<sup>-1</sup> (рис. 4в). Согласно данным расчета (табл. 1) эта полоса относится к характеристичным валентным колебаниям СН связей экзо- и эндо-конформеров и является конформационно нечувствительной. Ее изменения за время кинетических исследований не превышали 1%, в то время как изменения интенсивности ряда конформационно чувствительных полос достигали 50% и более. Таким образом, возможные изменения общей концентрации ГХА в растворах в течение времени эксперимента составляли менее 1%, и нами не учитывались.

На рис. 4 представлены графики изменения оптической плотности полос 727 и 786 см<sup>-1</sup> со вре-

менем при 222 К. Сплошными линиями показаны кривые, полученные аппроксимацией экспериментальных точек с помощью уравнения (2).

В табл. 2 приведены значения  $(k_{\text{экзо}} + k_{\text{эндо}})$ , полученные по различным полосам поглощения ГХА ( $k_{\text{экзо}}$  и  $k_{\text{эндо}}$  – константы скоростей экзо → эндо и эндо → экзо переходов соответственно). Величина  $(\alpha_{\text{эндо}}/\alpha_{\text{экзо}})$  была определена из (3) по полосам поглощения 786 и 727 см<sup>-1</sup> (рис. 5) и составила  $\alpha_{727}/\alpha_{786} = 0.65(5)$ . Из (1) определена разность энтропий конформеров, составившая  $\Delta S^\circ = S_{(\text{эндо})} - S_{(\text{экзо})} = -5(2)$  Дж/(моль К) для раствора ГХА в CS<sub>2</sub>.

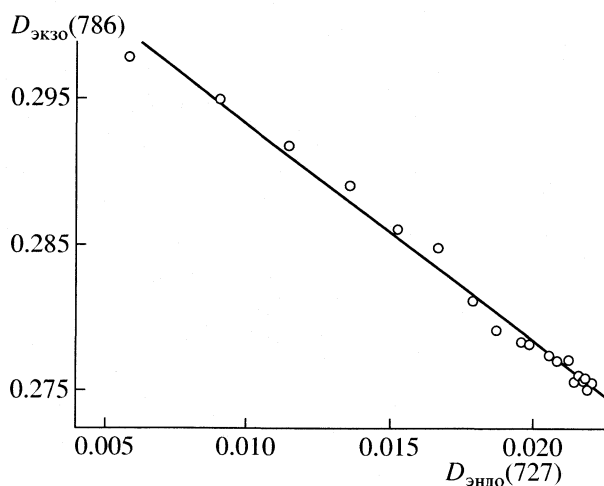


Рис. 5. Зависимость оптической плотности полосы 727 см<sup>-1</sup> –  $D_{\text{эндо}}(727)$  от оптической плотности полосы 786 см<sup>-1</sup> –  $D_{\text{экзо}}(786)$ , при 222 К.

**Таблица 2.** Величины сумм констант скоростей конформационных переходов экзо  $\rightleftharpoons$  эндо ( $k_{\text{экзо}} + k_{\text{эндо}}$ ) для раствора ГХА в сероуглероде

$v_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	$(k_{\text{экзо}} + k_{\text{эндо}}) \times 10^4, \text{с}^{-1}$	$v_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	$(k_{\text{экзо}} + k_{\text{эндо}}) \times 10^4, \text{с}^{-1}$
$T = 213.2 \text{ K}$		$T = 222.2 \text{ K}$	
727 (эндо)	0.79(8)	727 (эндо)	4.17(17)
808 (эндо)	0.9(1)	786 (экзо)	4.17(17)
1085 (экзо, эндо)	0.79(10)	808 (эндо)	3.70(27)
1192 (эндо)	0.89(4)	1085 (экзо, эндо)	4.17(17)
$T = 216.2 \text{ K}$		1122 (эндо)	4.17(17)
727 (эндо)	1.39(10)	1130 (эндо)	4.35(19)
786 (экзо)	1.35(9)	1192 (эндо)	3.45(12)
808 (эндо)	1.47(9)		
1085 (экзо, эндо)	1.35(9)		
1192 (эндо)	1.37(8)		
$T = 219.2 \text{ K}$			
727 (эндо)	2.50(6)		
808 (эндо)	2.38(6)		
1085 (экзо, эндо)	2.56(7)		
1122 (эндо)	2.56(7)		
1130 (эндо)	2.63(7)		
1192 (эндо)	2.63(7)		

Примечание. В скобках указана принадлежность полос поглощения к конформерам,  $v_{\text{max}}$  – максимум аналитической полосы поглощения.

**Таблица 3.** Термодинамические параметры ( $\Delta H^0$ , кДж/моль;  $\Delta S^0$ , Дж/(моль К)) конформационного равновесия и активационные параметры конформационных переходов

Растворитель	$\Delta H^0$	$\Delta S^0$	$\Delta H_{\text{экзо}}^\ddagger$	$\Delta H_{\text{эндо}}^\ddagger$	$\Delta S_{\text{экзо}}^\ddagger$	$\Delta S_{\text{эндо}}^\ddagger$
$\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$	-1.6(4)	-5(2)	52(4)	53(4)	-76(20)	-71(20)
$\text{CS}_2$	2.7(2)	-5(2)	70(2)	67(2)	-11(8)	-6(8)

Обозначения:  $\Delta H_{\text{экзо}}^\ddagger$  ( $\Delta S_{\text{экзо}}^\ddagger$ ) – разность энтальпий (энтропий) переходного состояния и экзо-конформации. Аналогичные обозначения введены для перехода эндо  $\rightarrow$  экзо.

Кинетические исследования раствора ГХА в ацетоне- $d_6$  дали следующие значения этих величин:  $\alpha_{731}/\alpha_{788} = 0.63(9)$ ,  $\Delta S^0 = -5(2)$  Дж/(моль К).

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ

На рис. 6 представлены зависимости  $\ln(k_{\text{экзо}}/T)$  и  $\ln(k_{\text{эндо}}/T)$  от обратной температуры для раство-

ра ГХА в  $\text{CS}_2$ . Из уравнения линейной регрессии определены значения энтальпии и энтропии активации. Аналогично определены активационные параметры для раствора ГХА в ацетоне- $d_6$ . Полученные термодинамические и активационные параметры собраны в табл. 3.

Отметим, что при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  спектры ЯМР представляют собой суперпозицию спектров двух пространственных форм [4]. Наблюдае-

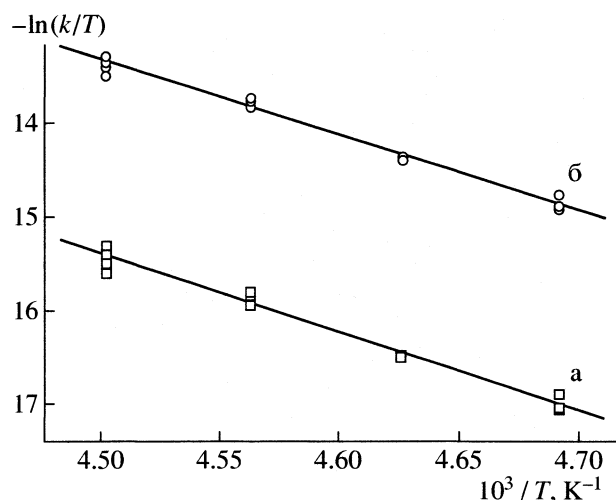


Рис. 6. Зависимости а –  $\ln(k_{\text{экзо}}/T)$  и б –  $\ln(k_{\text{эндо}}/T)$  от  $1/T$  для ГХА, растворенного в  $\text{CS}_2$ . Символы при одинаковой температуре соответствуют данным, полученным по различным полосам, указанным в табл. 2.

мый медленный в шкале ЯМР  $^1\text{H}$  обмен хорошо согласуется с полученными нами величинами активационных параметров.

Отметим, что для растворов ГХА при переходе от  $\text{CS}_2$  к ацетону не наблюдается таких изменений равновесных параметров, которые бы свидетельствовали о проявлении компенсационного эффекта [17, 18]. Вероятно, различная ориентация большого количества полярных фрагментов в эндо и экзо-конформациях ГХА оказывает существенное влияние на характер их взаимодействия с молекулами растворителя.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32404) и гранта INTAS (№ 172). Авторы благодарят С. А. Кацюбу за помощь в проведении расчетов и В.Ю. Федоренко за синтез ГХА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fishman A.I., Stolov A.A., Remizov A.B. // Spectrochim. Acta A. 1993. V. 49A. P. 1435.
2. Van der Veken B.J., Herrebout W.A. // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. P. 7198.
3. Fishman A.I., Herrebout W.A., Van der Veken B.J. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 4536.
4. Штырлин Г., Федоренко В., Климовицкий Е. Н. // Журн. орган. химии. 2002. Т. 38. С. 1805.
5. Климовицкий А. Е., Ремизов А. Б., Скворцов А. И., Федоренко В., Фишман А. И. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. С. 1860.
6. Штырлин Г., Федоренко В., Катаева О. Н. и др. // ЖОХ. 1998. Т. 68. С. 1872.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Head-Gordon M., Gill P.M.W., Wong M.W., Foresman J.B., Johnson B.G., Schlegel H.B., Robb M.A., Replogle E.S., Gomperts R., Andres J.L., Raghavachari K., Binkley J.S., Gonzalez C., Martin R.L., Fox D.J., DeFrees D.J., Baker J., Stewart J.J.P., Pople J.A. GAUSSIAN-98, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA. 1998.
8. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
9. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 41. P. 785.
10. Sipachev V.A. // J.Mol.Structure (Theochem). 1985. V. 121. P. 143.
11. Вандюкова Е.Е., Кацюба С.А., Филиппова Е.А. // IV молодежная научная школа "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия". Казань. 2002. С. 329.
12. Rauhut G., Pulay P. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 3093.
13. Фишман А.И., Ремизов А.Б., Столов А.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 40. С. 604.
14. Stokr J., Schnieder B., Jakes J. // J. Mol. Struct. 1973. V. 15. P. 87.
15. Эверу Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М.: Мир, 1978. С. 214.
16. Hartman K.O., Carlson G.L., Witkowsky R.E., Fateley W.G. // Spectrochim. Acta A. 1968. V. 49A. P. 157.
17. Stolov A.A., Remizov A.B. // Ibid. 1995. V. 51A. P. 1919.
18. Liu L., Guo Q.-X. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 673.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ УФ-СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ  
β,β-ДИМЕТИЛАКРОЛЕИНА И ПОСТРОЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ  
ФУНКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

© 2004 г. Л. А. Королева, В. В. Иванникова, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин

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

Поступила в редакцию 21.05.2003 г.

По результатам анализа колебательной структуры УФ-спектра β,β-диметилакролеина построены таблицы Деландра для *транс*- и *цис*-изомеров этой молекулы. Для обеих изомерных форм молекулы в основном ( $S_0$ ) электронном состоянии экспериментально определены крутильные уровни до  $v' = 5$ , в возбужденном электронном состоянии ( $S_1$ ) для *транс*-изомера до  $v' = 5$ , для *цис*-изомера – до  $v' = 2$ . Вычислены гармонические частоты и коэффициенты ангармоничности крутильного колебания для обеих изомерных форм в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях. С использованием экспериментально определенных крутильных уровней обеих изомерных форм, экспериментально полученной разности энергии и рассчитанных квантово-механически геометрических параметров обоих изомеров рассчитаны параметры  $V_n$  потенциальной функции  $V(\varphi)$  в обоих электронных состояниях этой молекулы.

Анализ колебательной структуры УФ-спектров в газовой фазе стал за последние годы важным и надежным методом исследования внутреннего вращения. В [1] проведено сравнение методов анализа колебательной структуры УФ-спектров в газовой фазе и ИК-фурье-спектроскопии, применяемых с целью нахождения высоких уровней крутильных колебаний разных изомерных форм органических молекул и определения параметров  $V_n$  потенциальной функции  $V(\varphi)$  в основном ( $S_0$ ) состоянии. Показаны преимущества метода анализа колебательной структуры УФ-спектра, связанные с разнесением в УФ-спектре 0–0-полос разных изомерных форм, а следовательно, и уровней крутильного колебания изомеров. Возможность учета ферми-резонанса, многократное повторение уровней крутильного колебания обеих изомерных форм в основном и возбужденном электронных состояниях в нескольких таблицах Деландра обеспечивают надежность отнесения найденных переходов и определения параметров  $V_n$  потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ):

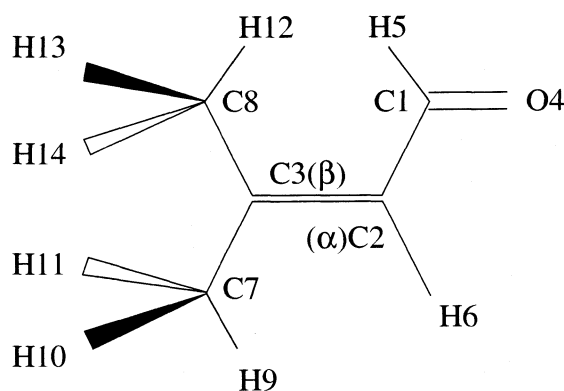
$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_n V_n (1 - \cos n\varphi),$$

как для основного ( $S_0$ ), так и для возбужденного ( $S_1$ )-электронных состояний.

Ранее нами проводился анализ колебательной структуры УФ-спектров молекул бензойного ( $C_6H_5COR$  ( $R = H, F, Cl$ )) и акрилового ( $CH_2=CR_1-COR_2$  ( $R_1 = H, CH_3; R_2 = F, Cl$ )) рядов. По результатам анализа этих спектров построены ПФВВ в основном и возбужденном электронных состоя-

ниях для указанных молекул [1–12]. Многие полученные УФ-спектры этих молекул содержат большое число полос поглощения. В этом состоит преимущество метода анализа колебательной структуры УФ-спектров, а также его основная трудность. Поэтому, нами разработан уникальный комплекс программ, который облегчает расшифровку колебательной структуры УФ-спектров. В [13] описана методика такой поэтапной расшифровки на примере анализа колебательной структуры бензойных соединений.

Целью настоящей работы является исследование УФ-спектра β,β-диметилакролеина, что является продолжением начатого ранее изучения внутреннего вращения молекул акрилового ряда с помощью описанного метода. Заметим, однако, что в данном цикле исследований это первый



Нумерация атомов в *транс*-форме молекулы β,β-диметилакролеина.

объект, когда заместители находятся не в  $\alpha$  (при  $C_2$ -атоме), а в  $\beta$ -положении (рисунок).

Колебательные спектры и квантово-механические расчеты, а также синтез этой молекулы детально рассмотрены в [14]. УФ-спектр  $\beta,\beta$ -диметилакролеина в газовой фазе получен нами впервые. Волновые числа полос поглощения и принятое отнесение указаны в табл. 1.

УФ-спектр исследуемого соединения получен на спектрографе ДФС-2 с обратной линейной дисперсией 8.3 Å/мм. В качестве источника сплошного излучения использовалась лампа ДКСШ-1000. Регистрация спектра – фотографическая, причем экспозиции выбирались таким образом, чтобы в область нормального почернения пленки поочередно попадали различные участки спектра. Поскольку температура кипения  $\beta,\beta$ -диметилакролеина превышает 100°C ( $t_{кип} = 132^\circ\text{C}/730$  мм) применялась кварцевая кювета с отростком и “рубашкой”. Давление паров исследуемого вещества в кювете задавалось температурой отростка с веществом, который подогревался силиконовым маслом ( $t$  от 80 до 120°C). Через “рубашку” кюветы циркулировало нагретое до более высокой температуры силиконовое масло ( $t > 140^\circ\text{C}$ ).

Полученный УФ-спектр  $\beta,\beta$ -диметилакролеина содержал, к сожалению, меньшее количество линий, чем у акрилоидфторида, акрилоилхлорида, метакрилоилфторида или метакрилоилхлорида [2–5, 9]. Тем не менее, как будет показано ниже, анализ колебательной структуры УФ-спектра позволил построить таблицы Деландра для обоих *транс*- и *цис*-изомеров молекулы.

Из литературы известно, что для молекул 3-метилакрилоилфторида, 3,3-диметилакрилоилфторида и 3,3-диметилакрилоилхлорида изучены спектры комбинационного рассеяния, ИК-спектры в средней и длинноволновой областях, проведен квантово-механический расчет и показано, что для этих трех молекул более устойчивым является *цис*-изомер [15–17]. Потенциал внутреннего вращения молекулы 3,3-диметилакрилоилфторида рассмотрен только теоретически. Для этого квантово-механически рассчитан барьер внутреннего вращения и показано, что более устойчивым является *цис*-изомер [18]. Для  $\beta,\beta$ -диметилакролеина на основании изучения температурной зависимости ИК- и КР-спектров, характерного соотношения интенсивностей полос  $\nu_{C=O}$ , и  $\nu_{C=C}$ , а также квантово-механических расчетов доказано, что более устойчивым является *транс*-изомер, причем разность энергии равна  $150 \pm 30$  см<sup>-1</sup> [14]. Спектры в дальней ИК-области пока не изучены.

Важным этапом при расшифровке УФ-спектра является определение полос 0–0-перехода для каждого изомера. За 0–0-переход *транс*-изомера принята полоса с частотой перехода 25020.6 см<sup>-1</sup>. Это связано, во-первых с тем, что указанная полоса

**Таблица 1.** Волновые числа полос в УФ-спектре паров  $\beta,\beta$ -диметилакролеина и их отнесение

№	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	Отнесение	
		<i>транс</i> -форма	<i>цис</i> -форма
1	25344.3		$20_0^1 1_0^2$
2	25304.8	$1_3^4$	
3	25294.2	$23_0^1$	
4	25254.5	$33_0^1$	
5	25249.6	$B_0^1 1_0^1$	
6	25227.2	$23_0^1 1_2^1$	
7	25214.2	$23_0^1 1_5^3$	
8	25187.8	$1_0^1$	
9	25181.9	$A_0^1 1_1^1$	
10	25171.9	$23_0^1 1_1^0$	
11	25169.5		$20_0^1 1_0^1$
12	25161.1	$23_0^1 1_4^2$	
13	25134.7	$A_0^1$	$20_0^1 1_2^2$
14	25129.2	$B_0^1 1_1^1$	
15	25081.7	$B_0^1$	
16	25066.8	$1_1^1$	
17	25063.5		$20_0^1 1_1^1$
18	25032.2	$1_4^3$	
19	25020.6	$0_0^0$	
20	25014.7	$A_0^1 1_1^0$	
21	24997.2		$20_0^1 1_5^3$
22	24991.2		$20_0^1$
23	24969.6	$C_1^0 1_1^1$	
24	24957.8		$20_0^1 1_2^1$
25	24945.9	$1_2^1$	
26	24934.0	$23_0^1 1_3^0$	
27	24922.8	$C_1^0$	
28	24911.2		$26_0^1$
29	24899.2	$1_1^0$	
30	24884.8		$20_0^1 1_1^0$

Примечание. Номер в отнесении соответствует номеру колебания в таблице фундаментальных частот [14]. Для крутильного колебания сохранен номер 1, который использовался нами в [1–12]. Разностям двух фундаментальных частот соответствуют частотные интервалы А, В и С, равные 114, 60 и 98 см<sup>-1</sup> соответственно.

**Таблица 2.** Максимумы полос поглощения некоторых  $\alpha$ -, $\beta$ -ненасыщенных альдегидов в растворе ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ )

Соединение	$\nu_{\max}(\pi - \pi^*)$ [19]	$\nu_{\max}(n - \pi^*)$ [19]	$\nu_{0-0}(n - \pi^*)$ [20]	$\beta$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	49300	29000	25860	1.7
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	46900	30600		1.5
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	46700	29200	26484	1.6
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$	43900	27950	25021	1.6

Обозначения:  $\beta = \nu_{\max}(\pi - \pi^*)/\nu_{\max}(n - \pi^*)$ .

самая низкочастотная из тех, с которых начинаются таблицы Деландра *транс*-изомера. Аналогичная таблица Деландра для *транс*-изомера строится от полосы  $25294.2 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $\nu' = 274 \text{ см}^{-1}$ , причем уровни основного состояния в обеих таблицах Деландра совпадают. Вторым аргументом в пользу того, что полоса  $25020.6 \text{ см}^{-1}$  соответствует 0–0-переходу, является характерный сдвиг между максимумом поглощения ( $\nu_{\max}$ ) для  $n-\pi^*$ -перехода и  $\nu_{0-0}$ -полосой в молекулах одного ряда [19] (табл. 2). Как видно из табл. 2, для разных молекул изучаемого класса существует примерно одинаковый сдвиг между  $\nu_{\max}$  и  $\nu_{0-0}$  в  $n \rightarrow \pi^*$ -переходе, причем  $\beta_{\text{cp}} = 1.6 \pm 0.1$ . По этому среднему значению  $\beta$  найдена область  $\nu_{\max+}$  для молекулы  $\beta,\beta$ -диметилакролеина (табл. 2).

Разность между  $\nu_{\max}$  и  $\nu_{0-0}$  для  $n-\pi^*$ -перехода  $\beta,\beta$ -диметилакролеина ( $2930 \text{ см}^{-1}$ ) действительно близка к разности между  $\nu_{\max}$  и  $\nu_{0-0}$  для акролеина ( $3140 \text{ см}^{-1}$ ) и метакролеина ( $2716 \text{ см}^{-1}$ ) (табл. 2). Следовательно полоса поглощения  $25020.6 \text{ см}^{-1}$  расположена именно в той области поглощения,

**Таблица 3.** Таблица Деландра по крутильным частотам для 0–0-перехода *транс*-изомера  $\beta,\beta$ -диметилакролеина

$\nu'$	$\nu'' = 0$	$\nu'' = 1$	$\nu'' = 2$	$\nu'' = 3$	$\nu'' = 4$
0	19	29			
1	8	16	25		
2					
3					18
4				2	

которая следует из найденной закономерности. Идентификация найденной области поглощения и построение в ней таблицы Деландра от низкочастотной полосы  $25020.6 \text{ см}^{-1}$  служит надежным доказательством отнесения начала этой таблицы к 0–0-полосе *транс*-изомера.

Использование программы NONIUS [21] позволяет выявить целую серию разностей, которые можно отнести к крутильным частотам изомерных форм  $\beta,\beta$ -диметилакролеина в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях. Таких разностей оказалось несколько: за крутильную частоту *транс*-изомера в  $S_0$ -состоянии принято значение  $\approx 121.5 \text{ см}^{-1}$ , для *цис*-изомера  $\approx 106 \text{ см}^{-1}$ . В возбужденном состоянии  $S_1$  крутильная частота *транс*-изомера  $\nu_{\text{кр}} \approx 167 \text{ см}^{-1}$ , для *цис*-изомера  $\nu_{\text{кр}} \approx 178 \text{ см}^{-1}$ .

Выделяя начальные фрагменты таблиц Деландра по программе WOOMAS, построены две таблицы Деландра для *транс*-изомера и одна таблица Деландра для *цис*-изомера (табл. 3, 4, числа в табл. 3, 4 соответствуют номеру полосы поглощения в табл. 1). Найдено несколько экспериментальных уровней крутильных колебаний двух изомерных форм  $\beta,\beta$ -диметилакролеина в обоих электронных состояниях (табл. 5–7). Программа позволяет по данным каждой таблицы Деландра вычислять гармонические частоты  $\omega_e''$  и  $\omega_e'$  и коэффициенты ангармоничности  $x_{11}'', x_{11}'$ .

Как видно из табл. 5, таблицы Деландра для *транс*-изомера, построенные от 0–0-перехода и от одной из частот возбужденного состояния, дают крутильные уровни в основном  $S_0$ -состоянии, неискаженные взаимодействием, они совпадают с высокой степенью точности. С другой стороны, уровни крутильного колебания *транс*-изомера в возбужденном состоянии от частоты  $\nu' = 274 \text{ см}^{-1}$ , принятой за “местное начало”, искажены (табл. 6).

Вычисляя величину перекрестной ангармоничности по формуле

$$\omega_{v_n} = n\omega_e + n(n + 1)x_{11} + nx_{1,23}v_{23}$$

получаем:  $x_{1,23} = 7.5 \pm 0.7 \text{ см}^{-1}$ . При этом значения  $x_{1,23}$  вычисленные переходы хорошо совпадают с невозмущенными переходами *транс*-изомера в возбужденном состоянии, полученными из таблицы Деландра от 0–0-полосы (табл. 6).

Уровни крутильного колебания для *цис*-изомера, полученные из таблицы Деландра от частоты возбужденного состояния, в основном  $S_0$ -состоянии не искажены, поэтому гармоническая частота *цис*-изомера  $\beta,\beta$ -диметилакролеина и соответствующий коэффициент ангармоничности можно считать истинными. Таким образом, для основного состояния ( $S_0$ ) имеем полный набор неискаженных уровней крутильных колебаний до  $v = 5$ , позволяющий вычислить гармонические частоты и коэффициенты ангармоничности обеих изомерных форм молекулы.

Для обоих изомеров молекулы  $\beta,\beta$ -диметилакролеина проведен квантово-механический расчет (B3LYP) в  $S_0$ -состоянии, детально описанный в [14]. В программе CART вычисленная геометрия позволила рассчитать для обеих изомерных форм основного состояния вращательные постоянные и величину приведенного момента. Геометрия в возбужденном состоянии несколько изменена в соответствии с аналогичными изменениями, для молекул акролеина и глиоксаля [22, 23] (табл. 8).

Для расчета параметров  $V_n$  в основном состоянии по программе "TORSIO" использовали усредненные, как показано выше, неискаженные взаимодействиями уровни крутильного колебания обеих изомерных форм до  $v = 5$  и разность энергии в основном состоянии,  $\Delta H_0^\circ = 150 \pm 30 \text{ см}^{-1}$  [14]. Учитывали также релаксацию приведенного момента, полученную по программе GAUSS. В данном случае это делали приближенно следующим образом. Сначала кривые

$$F(\varphi) = F_0 + \sum F_k \cos k\varphi$$

были рассчитаны в приближении жесткого волчка дважды, с фиксированными геометрическими параметрами *транс*- и *цис*-изомеров:  $F_r(\varphi)$  и  $F_c(\varphi)$ . В точках  $\varphi = 0$  и  $\varphi = 180$  использовалась геометрия соответственно *транс*- ( $\varphi = 0$ ) и *цис*-изомеров ( $\varphi = 180$ ). На втором этапе в промежуточных точках  $\varphi_i$  эти две кривые смешивались пропорционально степени близости точки  $\varphi_i$  к  $\varphi = 0$  (*транс*) или  $\varphi = 180$  (*цис*). Это смешанная кривая  $F(\varphi)$  рас-

**Таблица 4.** Таблица Деландра по крутильным частотам для  $v' = 700 \text{ см}^{-1}$  *цис*-изомера  $\beta,\beta$ -диметилакролеина

$v'$	$v'' = 0$	$v'' = 1$	$v'' = 2$	$v'' = 3$	$v'' = 4$	$v'' = 5$
0	22	30				
1	11	17	24			
2	1		13			
3						21

**Таблица 5.** Уровни крутильного колебания,  $\omega_e$  и  $x_{11}$  в  $S_0$ -состоянии, полученные из разных таблиц Деландра для *транс*-изомера ( $\text{см}^{-1}$ )

Переход	$0_0^0$	$v' = 274$
0–1	121.5	121.4
0–2	241.6	241.5
0–3	360.5	360.4
0–4	478.1	477.8
0–5	594.4	594.0
$\omega_e$	122.1	122.1
$-x_{11}$	0.65	0.65

**Таблица 6.** Уровни крутильного колебания, значения  $\omega_e$  и  $x_{11}$  в  $S_1$ -состоянии, полученные из разных таблиц Деландра для *транс*-изомера ( $\text{см}^{-1}$ )

Переход	$0_0^0$	$v' = 274 \text{ см}^{-1}$	
		Опыт	Расчет
0–1	167.3	174.1	$166.6 \pm 0.7$
0–2	330.5	345.5	$330.5 \pm 0.8$
0–3	489.7	514.1	$491.6 \pm 0.9$
0–4	644.8		
0–5	795.9		
$\omega_e$	169.3	175.5	$170.6 \pm 0.5$
$-x_{11}$	2.0	1.4	$1.7 \pm 0.2$

Примечание. По формуле  $\omega_{v_n} = n\omega_e + n(n + 1)x_{11} + nx_{1,23}v_{23}$  найдена перекрестная ангармоничность  $x_{1,23} = 7.5 \pm 0.7 \text{ см}^{-1}$  и вычислены истинные уровни (столбец 4).

**Таблица 7.** Уровни крутильного колебания, значения  $\omega_e$  и  $x_{11}$  в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях, полученные из таблицы Деландра от частоты возбужденного состояния  $\nu' = 700 \text{ см}^{-1}$  для *цис*-изомера  $\beta, \beta$ -диметилакролеина (в  $\text{см}^{-1}$ )

Переход	$S_0$	$S_1$
0-1	$105.8 \pm 0.2$	$178.0 \pm 0.2$
0-2	$210.9 \pm 0.2$	$354.0 \pm 0.2$
0-3	$315.3 \pm 0.3$	$528.2 \pm 0.4$
0-4	$419.0 \pm 0.5$	
0-5	$521.9 \pm 0.5$	
$\omega_e$	$106.2 \pm 0.2$	$179.0 \pm 0.5$
$-x_{11}$	$0.4 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.2$

кладывалась в ряд Фурье (4). Коэффициенты разложения  $F(\varphi)$  приведены в табл. 9.

В возбужденном электронном состоянии для определения параметров  $V_n$  использовали уровни крутильного колебания *транс*-изомера от 0-0-пе-

рехода, как истинные и более точные, а также найденные два уровня *цис*-изомера. Разность энергии молекулы в  $S_1$ -состоянии должна быть близка к аналогичным значениям разности энергии исследованных нами ранее молекул. Наилучшая сходимость экспериментальных и расчетных уровней обеих изомерных форм  $\beta, \beta$ -диметилакролеина в  $S_1$ -состоянии наблюдалась при  $\Delta H = -570 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ . Это означает, что 0-0-переход *цис*-изомера  $\beta, \beta$ -диметилакролеина, вероятно, лежит за пределами полученного нами спектра и находится примерно в области  $24300 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ .

Уровни для обеих изомерных форм  $\beta, \beta$ -диметилакролеина в обоих электронных состояниях хорошо сходятся, как показано в табл. 10. Однако в возбужденном  $S_1$ -состоянии для *цис*-изомера мы использовали только два уровня, хотя они получены из таблицы Деландра от частоты возбужденного состояния и, следовательно, должны быть искажены взаимодействием. Вместе с тем их хорошая воспроизводимость с расчетом по программе "TORSIO", дает нам право предположить, что это взаимодействие, вероятно, незначительное. Полученные параметры  $V_n$  в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях для молекулы  $\beta, \beta$ -диметилакролеина приведены в табл. 11.

**Таблица 8.** Геометрические параметры (длины связей, Å; углы, град) *транс*-изомера в  $S_0$  и  $S_1$ -состояниях (рис. 1)

Связь	Длина связи, Å		Угол	Угол, град	
	$S_0$	$S_1$		$S_0$	$S_1$
C1-C2	1.4640	1.4500	C1-C2=C3	126.5	125.150
C2=C3	1.3490	1.3550	O=C1-C2	123.3	125.710
C1=O	1.2160	1.2490	C2=C1-H5	117.2	113.100
C1-H5	1.070	1.0900	C1=C2-H6	114.1	114.720
C7-H6	1.087	1.0800	C2=C3-C7	125.2	118.5
C3-C7	1.5060	1.5017	C2=C3-C8	120.3	121.5
C3-C8	1.5050	1.5046	C3-C7-H9	114.1	112.6
C7-H9	1.0880	1.0858	C3-C7-H10	109.8	109.600
C7-H10, 11	1.0960	1.0965	C3-C7-H11	109.8	109.600
C8-H13, 14	1.0960	1.0959	C3-C8-H12	112.1	112.400
C8-H12	1.0900	1.0908	C3-C8-H13	110.5	110.330
			C3-C8-H14	110.5	110.330

Примечание. Приведенные моменты *транс*-изомера в  $S_0$ - и  $S_1$ -состоянии равны 2.1591 и 2.2057 соответственно.

Таблица 9. Коэффициенты разложения  $F(\varphi)$  в ряд Фурье (4)

$k$	$F_k(A'_1)$	$k$	$F_k(A''_1)$
1	0.0790	1	0.1430
2	0.1370	2	0.1370
3	-0.0130	3	-0.080
4	0.0170	4	0.0070
5	-0.250	5	-0.030
6	0.008	6	0.000

Примечание. Значения  $F_0$  для  $A'_1$  и  $A''_1$  равны 1.9580 и 1.9300 соответственно.

Таблица 10. Сравнение экспериментальных (I) и расчетных (II) уровней крутильных колебаний обеих изомерных форм  $\beta,\beta$ -диметилакролеина в  $S_0$ - и  $S_1$ -электронных состояниях

Переход	$S_0$ (транс)		$S_0$ (цис)		$S_1$ (транс)		$S_1$ (цис)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
0-1	121.4(1)	121.3	105.8(1)	105.8	167.3(2)	167.2	178.0(6)	178.6
0-2	241.5(1)	241.5	210.9(2)	210.9	330.5(2)	330.5	354.0(7)	353.7
0-3	360.4(1)	360.4	315.3(1)	315.4	489.7(2)	489.7		
0-4	477.9(2)	478.0	419.0(2)	419.0	644.8(3)	644.8		
0-5	594.2(2)	594.2	521.9(2)	521.6	795.9(3)	795.0		

Таблица 11. Параметры  $V_n$  ( $\text{см}^{-1}$ ) потенциальной функции  $V(\varphi)$  для  $\beta,\beta$ -диметилакролеина в основном и возбужденном электронных состояниях

Симметрия	$A'_1$	$A''_1$
$V_1$	$50 \pm 20$	$-400 \pm 100$
$V_2$	$2020 \pm 30$	$2970 \pm 60$
$V_3$	$80 \pm 10$	$-170 \pm 40$
$V_4$	$-120 \pm 10$	$210 \pm 30$

Как видно из табл. 11 в основном состоянии ( $S_0$ ) сохраняются закономерности, выявленные нами для соединений типа  $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{COR}_2$  ( $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2 = \text{F}, \text{Cl}$ ), а именно: параметр  $V_4$  имеет отрицательный знак;  $V_2$  в возбужденном состоянии ( $S_1$ )  $\approx$  в 1.5 раза больше, чем в основном ( $S_0$ ); раз-

ность энергии в возбужденном состоянии близка к разностям энергии исследованных ранее соединений акрилового ряда, но изменился знак параметра  $V_3$ . Следует отметить, что ошибки параметров  $V_n$  для возбужденного состояния, как и обычно, выше аналогичных величин основного

состояния. Это обстоятельство связано с рядом причин, среди которых, прежде всего, отметим неопределенность геометрии молекул в возбужденном состоянии, как характерную трудность нашего метода. Кроме того, оказалось, что для данной молекулы  $\nu_{00}$ -переход *цис*-изомера находится за пределами наблюдаемого спектра.

Авторы благодарят И.Г. Болесова, Л.С. Сурмину, Л. Н. Баженову, С. В. Краснощекова за помощь в работе и обсуждении результатов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32304) и проектом "Научные школы" № 1275.2003.3.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 313.
2. Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. С. 703.
3. Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Тюлин В.И., Пентин Ю.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18. № 2. С. 120.
4. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Там же. 1979. Т. 20. № 1. С. 23.
5. Глебова Л.А., Абраменков А.В., Марголин Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. С. 1030.
6. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 1. С. 22.
7. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Там же. 1980. Т. 21. № 1. С. 125.
8. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Там же. 1983. Т. 24. № 3. С. 234.
9. Глебова Л.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981.
10. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 1. С. 9.
11. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 1999. Т. 40. № 1. С. 9.
12. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 2000. Т. 41. № 1. С. 16.
13. Королева Л.А., Иванникова В.В., Тюлин В.И. и др. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1490.
14. Тюлин В.И., Королева Л.А., Иванникова В.В., и др. // Там же. 2004. В печати.
15. Durig J.R., Guirgis G.A., Jin Y. // J. Mol. Struct. 1996. V. 379. P. 151.
16. Durig J.R., Guirgi G.A., Jin Y. // Ibid. 1996. V. 380. P. 31.
17. Durig J.R., Guirgis G.A., Jin Y. // Ibid. 1996. V. 376. P. 261.
18. Vadawi J. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1995. V. 343. P. 117.
19. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. С. 102.
20. Марголин Л.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1973.
21. Матвеев В.К., Тюлин В.И. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 363.
22. Тюлин В.И., Матвеев В.К. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 92.
23. Тюлин В.И., Кураמיшина Г.М., Пентин Ю.А., Ле Хью Хо // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 287.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 538.541.51

МАГНИТНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ И РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ  
В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ: ТЕОРИЯ

© 2004 г. В. Л. Бердинский\*, Л. Л. Ясина\*\*, А. Л. Бучаченко\*\*

Российская академия наук

\*Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

E-mail: bvl@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 03.06.2003 г.

Рассчитаны магнитнополевые зависимости коэффициентов магнитного изотопного эффекта  $M$  для радикальных пар, партнеры которых имеют неспаренные электроны с равными  $g$ -факторами. Получены формулы, описывающие зависимости  $M$  от магнитных и химических характеристик радикальной пары, один из партнеров которой имеет магнитное ядро со спином  $1/2$ . Показано, что “химическое” управление магнитным изотопным эффектом, изменяющее скорость внеклеточных реакций и время жизни радикальных пар, эффективно и в нулевом, и в сильных магнитных полях. Магнитное поле позволяет увеличивать выход изотопно обогащенных продуктов рекомбинации радикальных пар.

Спиновая селективность химического взаимодействия радикалов, допускающая образование диамагнитных молекул  $R_A R_B$  только из синглетных радикальных пар  $(R_A, R_B)^S$ , и предшествующая спиновая конверсия этих пар являются источником всех эффектов спиновой химии: магнитного изотопного эффекта [1, 2], химической поляризации электронов и ядер [3, 4], эффектов постоянного [5] и микроволнового полей [6, 7], спинового катализа [8–10] и т.д.

Магнитный изотопный эффект – это отношение скоростей реакций радикалов, различающихся изотопным составом и магнитными моментами ядер. Он стимулирует разделение магнитных и немагнитных изотопов и их накопление в разных продуктах химических реакций. Физический смысл его прост: в радикальных парах  $(R_A, R_B)$ , отличающихся ядерными спинами и энергиями электрон-ядерного взаимодействия скорости триплет-синглетной конверсии и, следовательно, вероятности синглетного состояния радикальных пар различны. Поэтому реакция сортирует магнитные и немагнитные изотопы, отправляя их в различные продукты. Если стартовое состояние пары триплетное, то магнитные изотопы накапливаются в продуктах рекомбинации (или диспропорционирования); если стартовое состояние пары синглетное, то эти продукты обедняются магнитным изотопом.

Магнитный изотопный эффект открыт для многих элементов, изотопные пары или триады которых различаются ядерным спином  $I$ :  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$ ;  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ ;  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  и  $^{34}\text{S}$ ;  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ ;  $^{73}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$ ;  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ . Теоретические исследования,

большую часть которых составляют численные расчеты магнитного изотопного эффекта для конкретных типов радикалов и радикальных пар, согласуются с экспериментом. Они подтверждают правильность основных идей спиновой химии и моделей радикальных пар, однако, не дают аналитических решений, позволяющих предсказывать общие закономерности и пути управления магнитным изотопным эффектом.

В работе [11] получены аналитические формулы для вероятностей  $P$  спин-селективной рекомбинации и образования диамагнитных молекул  $R_A R_B$  из радикальных пар  $(R_A, R_B)^T$ , партнеры которых не связаны обменным взаимодействием, а один из радикалов, например  $R_A$ , имеет магнитное ядро со спином  $I = 1/2$ . Они позволили описать влияние химических и магнитных параметров радикальных пар на выход продуктов реакции и химическую поляризацию ядер в произвольных магнитных полях, а также на магнитный изотопный эффект в нулевом магнитном поле. Цель данной работы – получить аналитические выражения для магнитного изотопного эффекта и разделения изотопов в магнитном поле.

МАГНИТНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ  
В РАДИКАЛЬНЫХ ПАРАХ С  $\Delta g = 0$

В триплетных радикальных парах  $(R_A, R_B)^T$ , партнеры которой имеют неспаренные электроны с одинаковыми  $g$ -факторами и  $\Delta g = g_A - g_B = 0$ , сверхтонкое взаимодействие (СТВ) с ядерным спином в радикале  $R_A$  является единственным механизмом триплет-синглетной конверсии. Веро-

ятности рекомбинации радикальных пар ( $R_A, R_B$ ) и образования диамагнитных молекул  $R_A R_B$  с ориентациями ядерных спинов  $\alpha$  и  $\beta$  равны [11]

$$P^\alpha = 2^{-4} \frac{w}{3k} \times \left\{ \frac{(2k^2 + \omega^2)a^2}{k^4 + k^2(a^2 + \omega^2 - a\omega) + a^2\omega^2/4} + \frac{a^2}{k^2 + a^2 + \omega^2} \right\}, \quad (1)$$

$$P^\beta = 2^{-4} \frac{w}{3k} \times \left\{ \frac{(2k^2 + \omega^2)a^2}{k^4 + k^2(a^2 + \omega^2 + a\omega) + a^2\omega^2/4} + \frac{a^2}{k^2 + a^2 + \omega^2} \right\}, \quad (2)$$

где  $w$  – вероятность клеточной рекомбинации синглетных пар,  $a$  – константа СТВ в радикале  $R_A$ ,  $k$  – константа скорости внеклеточной спин-независимой гибели радикалов  $R_A$  и  $R_B$ ,  $\omega = g\beta H$  – зеемановская частота прецессии электронных спинов. При выводе формулы (1) предполагалось, что  $w \ll k$ , и между партнерами радикальной пары нет обменных взаимодействий [11]. Время жизни таких радикальных пар  $\tau$  определяется скоростью их распада и внеклеточной гибели радикалов:  $\tau = k^{-1}$ . Вероятность образования молекул с произвольной ориентацией ядерных спинов равна

$$P = P^\alpha + P^\beta. \quad (3)$$

Вероятности  $P^\alpha$  и  $P^\beta$  заметно различаются лишь в области  $\omega \approx a$ , однако, их сумма с большой точностью описывается выражением

$$P(a, \omega, k) = 2^{-3} \frac{w}{3k} \left\{ \frac{(2k^2 + \omega^2)a^2}{k^4 + k^2(a^2 + \omega^2) + a^2\omega^2/4} + \frac{a^2}{k^2 + a^2 + \omega^2} \right\}. \quad (4)$$

Вероятности  $P^\alpha$ ,  $P^\beta$  и  $P$  учитывают вклады всех переходов  $T_\pm \longleftrightarrow S$  и  $T_0 \longleftrightarrow S$ , индуцированных секулярной и несекулярной частями СТВ.

Количественной характеристикой изотопного обогащения продуктов реакции является отношение вероятностей рекомбинации  $P$  и  $P_0$  магнитных и немагнитных радикальных пар

$$M = P(a, \omega, k)/P_0(a_0, \omega, k). \quad (5)$$

В качестве немагнитной радикальной пары будет использоваться радикальная пара ( $R_A, R_B$ ), триплет-синглетная конверсия которой управляется сверхтонким взаимодействием в радикале  $R_A$  с небольшой константой  $a_0$ ; вероятность рекомбинации этой пары  $P_0(a_0, \omega, k)$ . В магнитных радикальных парах радикал  $R_A$  содержит ядро магнитного изотопа с константой СТВ  $a$ ; вероятность рекомбинации магнитных пар  $P(a, \omega, k)$ . Коэффициент  $M$  позволяет определять содержание маг-

нитного изотопа  $\delta_p$  в продукте рекомбинации через соотношение

$$\delta_p = M\delta_0/[1 + (M - 1)\delta_0], \quad (6)$$

где  $\delta_0$  – содержание магнитного изотопа в исходных молекулах;  $M = 1$  соответствует отсутствию изотопного обогащения.

В нулевом магнитном поле, т.е. при  $\omega = 0$ , коэффициент изотопного обогащения

$$M_0 = \left(\frac{a}{a_0}\right)^2 \frac{k^2 + a_0^2}{k^2 + a^2}. \quad (7)$$

Для короткоживущих радикальных пар при  $k \gg a_0$ ,  $a$  имеем  $M_0 = (a/a_0)^2$ .

### МАГНИТНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Для радикальных пар с  $\Delta g = 0$  в сильных магнитных полях ( $\omega \gg a$ ) коэффициент изотопного обогащения

$$M_\infty = \left(\frac{a}{a_0}\right)^2 \frac{4k^2 + a_0^2}{4k^2 + a^2}. \quad (8)$$

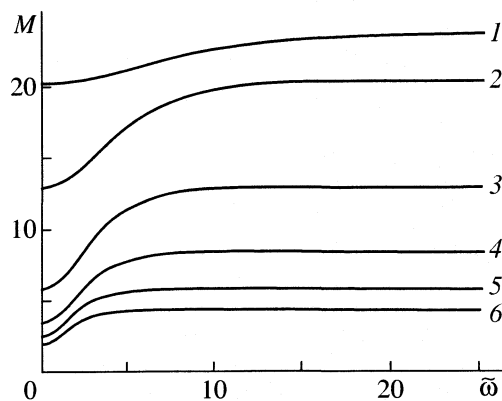
Влияние сильного магнитного поля на магнитно-изотопное обогащение можно проанализировать, рассмотрев отношение

$$\frac{M_\infty}{M_0} = 1 + 3 \frac{(\Phi^2 - 1)k^2}{(4k^2 + a^2)(k^2 + a_0^2)}, \quad (9)$$

где  $\Phi = (a/a_0)$ . Из (9) следует, что при  $k \rightarrow \infty$  ( $\tau \rightarrow 0$ ) сильное магнитное поле оказывает слабое влияние на магнитноизотопное обогащение продуктов рекомбинации короткоживущих радикальных пар, для которых должен наблюдаться самый сильный изотопный эффект в нулевом магнитном поле.

Сильное магнитное поле оказывает слабое влияние и на магнитноизотопное обогащение продуктов рекомбинации долгоживущих радикальных пар ( $k \gg a$ ), так как в этом случае пары успевают перейти в синглетное состояние и рекомбинировать независимо от величины константы СТВ.

Формула (9) показывает, что при  $\Phi > 1$  магнитноизотопное обогащение в сильном поле всегда больше, чем в нулевом. Максимум влияния сильного магнитного поля зависит от константы скорости гибели радикалов  $k$ , т.е. от времени жизни радикальных пар  $\tau$ . Самое заметное влияние на магнитный изотопный эффект сильное магнитное поле оказывает в том случае, если константа скорости гибели радикалов равна среднему гео-



**Рис. 1.** Полевые зависимости  $M(\tilde{\omega})$  магнитного изотопного эффекта при  $\Phi = a/a_0 = 5$  для различных значений  $k/a_0$  ( $k$  – константа скорости гибели радикальных пар): 1 – 10, 2 – 5, 3 – 2.5, 4 – 3.3, 5 – 1.25, 6 – 1.

метрическому значению констант СТВ в магнитной и немагнитной радикальных парах

$$k = (aa_0/2)^{1/2}, \quad (10)$$

при оптимальном времени жизни радикальных пар

$$\tau_{\text{opt}} = (2/aa_0)^{1/2}. \quad (11)$$

При таком времени жизни

$$\frac{M_{\infty}}{M_0} = 1 + 3 \frac{(\Phi^2 - 1)}{(\Phi + 2)^2}, \quad (12)$$

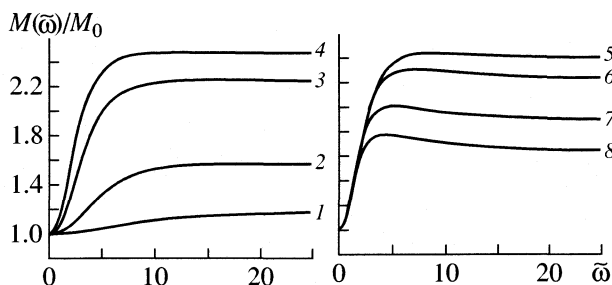
и лишь при очень больших значениях  $\Phi$  это отношение стремится к предельному значению  $M_{\infty}/M_0 = 4$ . Следовательно, сильное магнитное поле не может увеличить магнитноизотопное обогащение продукта более чем в 4 раза по сравнению с обогащением без магнитного поля.

#### ИЗОТОПНОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕКОМБИНАЦИИ В ПРОИЗВОЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Введение параметров  $\tau_a = a_0 k^{-1}$  ( $\tau_a$  – безразмерное время жизни немагнитной радикальной пары),  $\tilde{\omega} = \omega/a_0$  и отношения констант СТВ  $\Phi = a/a_0$  преобразует формулу (4) к виду

$$P(a, \tilde{\omega}, \tau_a) = 2^{-3} \Phi^2 \frac{w a_0^2 \tau_a^3}{3} \times \left\{ \frac{(2 + \tilde{\omega}^2 \tau_a^2)}{1 + \tau_a^2 (\Phi^2 + \tilde{\omega}^2) + \Phi^2 \tilde{\omega}^2 \tau_a^4 / 4} + \frac{1}{1 + \tau_a^2 (\Phi^2 + \tilde{\omega}^2)} \right\}. \quad (13)$$

Для стандартной немагнитной радикальной пары вероятности рекомбинации  $P_0$  получаются из (13) подстановкой  $\Phi = 1$ .

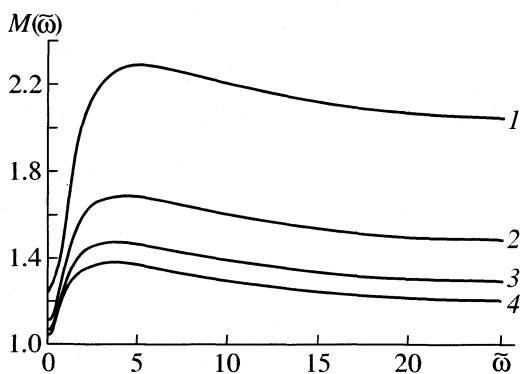


**Рис. 2.** Магнитнополевые зависимости отношения  $M(\tilde{\omega})/M_0$  для различных значений времени жизни радикальных пар  $\tau_a = a_0 \tau$ : 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.6, 5 – 0.8, 6 – 1, 7 – 1.4, 8 – 1.8.

На рис. 1 показаны полевые зависимости коэффициента изотопного обогащения  $M(\tilde{\omega})$  при  $\Phi = 5$  для различных значений  $k$  и времени жизни радикальных пар  $\tau$ . Для радикальных пар, время жизни которых  $\tau \ll a_0^{-1}$ , значения  $M$  относительно медленно и монотонно увеличиваются с ростом  $\tilde{\omega}$  и в сильных полях приближаются к предельному значению  $M = (a/a_0)^2 = 25$ . Увеличение времени жизни радикальных пар приводит к уменьшению  $M$  как в нулевом, так и в сильных магнитных полях. Наиболее сильный рост  $M(\tilde{\omega})$  наблюдается в магнитных полях, соизмеримых с величиной константы СТВ  $a$ . В более сильных магнитных полях  $M$  практически не зависит от  $\tilde{\omega}$  и напряженности магнитного поля  $H$ . Эта свойство  $M(\tilde{\omega})$  – характерная особенность модели радикальных пар ( $R_A, R_B$ ), партнеры которых имеют одинаковые  $g$ -факторы и  $\Delta g = 0$ . Для радикальных пар с  $\Delta g \neq 0$  увеличение напряженности сильного магнитного поля должно, очевидно, приводить к уменьшению  $M(\tilde{\omega})$ .

Формулы (1), (2), (4) и (13) и зависимости  $M(\tilde{\omega})$ , представленные на рис. 1, демонстрируют очень сильную зависимость  $M$  от времени жизни радикальных пар  $\tau$ , т.е. от константы скорости внеклеточной гибели радикалов  $k$ . Однако увеличение  $k$  и уменьшение  $\tau$  резко снижает выход изотопнообогащенных продуктов рекомбинации.

На рис. 2 показано влияние времени жизни радикальных пар  $\tau$  на форму полевых зависимостей магнитного изотопного эффекта  $M(\tilde{\omega})/M_0$ . Уменьшение  $k$  и рост  $\tau$  сначала приводят к увеличению относительного влияния магнитного поля на изотопное обогащение продуктов реакции. Это влияние максимально для радикальных пар, время жизни которых близко к значениям  $\tau_{\text{opt}}$ . Дальнейшее увеличение времени жизни радикальных пар уменьшает изотопный эффект.



**Рис. 3.** Полевые зависимости коэффициента магнитно-изотопного обогащения  $M(\tilde{\omega})$  для долгоживущих радикальных пар с отношением констант СТВ  $\Phi = a/a_0 = 10$  при различных значениях  $\tau_a$ : 1 – 2, 2 – 3, 3 – 4, 4 – 5.

Для долгоживущих радикальных пар на полевых зависимостях  $M(\tilde{\omega})$  появляется небольшой максимум в слабых магнитных полях (рис. 3). Величина и положение его объясняются своеобразным влиянием слабого магнитного поля на выход продуктов рекомбинации триплетных радикальных пар  $(R_A, R_B)^T$ , спиновая эволюция которых определяется сверхтонкими и зеемановскими взаимодействиями. Аналитические [11] и численные [12, 13] расчеты показали, что для долгоживущих радикальных пар слабое магнитное поле вначале увеличивает выход продуктов рекомбинации, который достигает максимума в полях, соизмеримых с величиной константы СТВ, после чего дальнейший рост магнитного поля уменьшает выход этих продуктов. Для появления максимума на магнитно-полевой зависимости вероятности рекомбинации  $P(a, \omega, k)$  и магнитного изотопного эффекта  $M(\tilde{\omega})$  необходимо условие  $k^2 < a^2/2$ . Положение максимума на полевой зависимости  $M(\tilde{\omega})$  зависит от химических и магнитных характеристик радикальной пары. Численные расчеты показывают, что он должен наблюдаться в магнитных полях, несколько меньших, чем поле максимального выхода продуктов рекомбинации магнитных радикальных пар  $(R_A, R_B)$ , содержащих изотоп с большой константой СТВ.

Таким образом, постоянное магнитное поле всегда увеличивает изотопное обогащение продуктов рекомбинации триплетных радикальных

пар с  $\Delta g = 0$ . В слабых магнитных полях коэффициент обогащения  $M$  растет пропорционально квадрату напряженности магнитного поля. Влияние магнитного поля на магнитно-изотопное обогащение продуктов рекомбинации радикальных пар зависит от скорости внеклеточной гибели радикалов и времени жизни радикальных пар. В произвольных магнитных полях сильное обогащение  $M \sim (a/a_0)^2$  возможно для короткоживущих радикальных пар с очень малым выходом продукта рекомбинации.

“Химическое” управление магнитным изотопным эффектом варьированием скорости внеклеточных процессов – самый эффективный способ повышения изотопной селективности реакции. Однако такой способ, увеличивая обогащение продуктов, резко уменьшает их выход. Магнитное поле позволяет увеличивать выход изотопно обогащенных молекул.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32753).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buchachenko A.L. // J. Phys. Chem. 2001. V. A105. P. 9995.
2. Buchachenko A.L. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 2507.
3. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974. 246 с.
4. Бучаченко А.Л., Молин Ю.Н., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
5. Steiner U.E., Ulrich T. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 51.
6. Buchachenko A.L., Frankevich E.L. Chemical Generation and Reception of Radio- and Microwave. N.Y.: VCH Publishers, 1994.
7. Багрянская Е.Г., Сагдеев Р.З. // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 1009.
8. Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 9. С. 1646.
9. Buchachenko A.L., Berdinsky V.L. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 603.
10. Buchachenko A.L., Berdinsky V.L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 18292.
11. Бердинский В.Л., Ясина Л.Л., Бучаченко А.Л. // Журн. физ. химии. В печати.
12. Hansen M.J., Pedersen J.B. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 361. P. 219.
13. Сарваров Ф.С., Салихов К.М. // Сообщения по кинетике и катализу. 1976. Т. 4. С. 33.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.24

КИНЕТИКА ОБМЕНА ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ  
НА ГИДРОКСИДЕ НИКЕЛЯ

© 2004 г. А. С. Кольшхин, О. В. Нагорный, В. В. Вольхин

*Пермский государственный технический университет*

*E-mail: vvv@purec.pstu.ac.ru*

Поступила в редакцию 17.01.2003 г.

Исследована кинетика обмена галогенид-ионов с гидроксид-ионами на гранулированном гидроксиде никеля(II). Показано, что процесс лимитируется диффузией в поровом пространстве гранул. Определены эффективные коэффициенты диффузии, значения которых коррелируют с теоретически рассчитанными коэффициентами взаимодиффузии для данной системы.

Ионообменные процессы приобретают важное значение в химической технологии, гидрометаллургии и промышленной экологии. Эффективность их в значительной мере определяется кинетическими свойствами ионообменных систем. Работы по исследованию кинетики ионного обмена посвящены в основном сорбционным системам с органическими ионитами [1–4]. В то же время в сорбционных технологиях все шире начинают использоваться неорганические ионообменники. Они отличаются от органических ионообменников достаточно жесткой структурой первичных кристаллитов, характеризующихся многообразием микроструктур и хорошо выраженной макроструктурой гранул. Все это неизбежно влияет на кинетику ионного обмена на неорганических ионитах. Однако мало работ, посвященных исследованию кинетики ионного обмена на неорганических ионитах, особенно на неорганических анионообменниках.

Важное место среди неорганических анионообменников занимают гидроксиды металлов [5] и смешанные соединения на их основе [6]. Среди гидроксидов двухвалентных металлов по величине анионообменной емкости выделяется гидроксид никеля(II) [7]. В то же время он является типичным представителем соединений со структурой типа брусита [8], что предопределяет выбор гидроксида никеля(II) в качестве объекта для исследования. Цель данной работы – исследование кинетики обмена галогенид-ионов с гидроксид-ионами на гранулированном гидроксиде никеля(II), определение применимости предлагаемой модели, а также нахождение основных кинетических параметров процесса.

Гранулы гидроксида никеля(II) представляют собой агломераты из кристаллитов. Пространства между ними составляют макропоры, заполненные раствором, по которым обеспечивается транспорт анионов (в нашем случае ионов  $\text{Na}^+$ ) внутрь гра-

нулы из внешнего раствора. Скорость диффузии в макропорах как правило меньше, чем в объеме раствора. Снижение коэффициента диффузии внутри пор, составляющих каналы, объясняется меньшей проницаемостью гранул, извилистостью каналов, по которым диффундируют ионы, их взаимодействием со стенками пор, где возможно образование двойного электрического слоя, повышенной вязкостью раствора в порах.

Собственно ионный обмен протекает на кристаллитах. Существуют два основных механизма: обмен на поверхности кристаллитов и диффузия в межслоевые пространства структуры кристаллитов. Очевидно, что нельзя исключать ни один из них.

Таким образом, гранулированный гидроксид никеля(II) попадает под классическое определение бипористых сорбентов. Результаты экспериментальных и теоретических исследований подобных систем приведены в [9–13]. Особенность интерпретации полученных экспериментальных данных состоит в том, что кинетика ионного обмена в бипористых средах может определяться одновременно диффузией в макропорах и стоком в твердую фазу или одной из этих стадий при условии, что одна из них лимитирующая.

Когда лимитирующей стадией является диффузия в макропорах, скорость протекания процесса обратно пропорциональна коэффициенту распределения и квадрату радиуса гранулы. Для проверки этого положения была исследована зависимость скорости поглощения хлорид-ионов гранулированным гидроксидом никеля в зависимости от размеров гранул. Анализ полученных данных показал, что с уменьшением размера гранул скорость процесса быстро возрастает. Путем дробления первичных гранул до малых размеров получена оценка диффузионного времени в кристаллитах:  $t_k < 10$  с при аналогичном параметре для макропор гранул  $t_m \approx 150–160$  с.

Изложенное выше позволяет сделать вывод, что кинетика обмена галогенид-ионов с гидроксид-ионами гидроксида никеля(II) определяется диффузией в макропорах. Данному случаю соответствует математическая модель, описываемая системой уравнений:

$$\frac{\partial \tilde{a}_{\text{Hal}}}{\partial \tilde{t}} + \frac{\partial \tilde{c}_{\text{Hal}}}{\partial \tilde{t}} = \frac{1}{\tilde{r}^v} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( D(\tilde{c}_{\text{Hal}}, \tilde{c}_{\text{OH}}) \tilde{r}^v \frac{\partial \tilde{c}_{\text{Hal}}}{\partial \tilde{r}} \right), \quad (1a)$$

$$\frac{\partial \tilde{a}_{\text{OH}}}{\partial \tilde{t}} + \frac{\partial \tilde{c}_{\text{OH}}}{\partial \tilde{t}} = \frac{1}{\tilde{r}^v} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( D(\tilde{c}_{\text{Hal}}, \tilde{c}_{\text{OH}}) \tilde{r}^v \frac{\partial \tilde{c}_{\text{OH}}}{\partial \tilde{r}} \right), \quad (1б)$$

где  $\tilde{a}_{\text{Hal}}(\tilde{r}, \tilde{t})$  и  $\tilde{a}_{\text{OH}}(\tilde{r}, \tilde{t})$  – усредненные по элементарному объему гранулы концентрации ионов в микрочастицах;  $\tilde{c}_{\text{Hal}}(\tilde{r}, \tilde{t})$  и  $\tilde{c}_{\text{OH}}(\tilde{r}, \tilde{t})$  – усредненные по элементарному объему концентрации обменивающихся ионов в транспортных (макро-) порах;  $\tilde{r}$  – макрокоордината (радиус) внутри гранулы;  $\tilde{t}$  – время;  $D$  – коэффициент взаимодиффузии в транспортных порах;  $v$  – индекс формы гранулы, для сферы  $v = 2$ .

Эти уравнения дополняются уравнениями связи:  $\tilde{a}_{\text{Hal}} = f(\tilde{c}_{\text{Hal}}, \tilde{a}_{\text{OH}}, \tilde{c}_{\text{OH}})$  – изотерма обмена,  $\tilde{a}_{\text{Hal}} + \tilde{a}_{\text{OH}} = \tilde{a}_0 = \text{const}$  – уравнение материального баланса в твердой фазе.

Помимо этого для больших значений коэффициента распределения можно записать следующее:

$$\tilde{c}_{\text{Hal}} + \tilde{c}_{\text{OH}} = \tilde{c}_{0, \text{OH}} + \tilde{c}_{0, \text{Hal}} = \text{const},$$

где  $\tilde{c}_{0, \text{OH}}$  и  $\tilde{c}_{0, \text{Hal}}$  – соответственно концентрации гидроксид- и галогенид-ионов в грануле непосредственно у ее границы, которые связаны с концентрацией ионов в растворе соотношением:  $\tilde{c}_0 = \tilde{c}_p \varepsilon$ , где  $\tilde{c}_p$  – концентрация соответствующего компонента в растворе,  $\varepsilon$  – доля свободного объема в грануле.

Наиболее часто коэффициент взаимодиффузии  $D$  определяют по модели Туницкого–Гельфериша [14]. В этом случае коэффициент взаимодиффузии зависит от концентраций диффундирующих ионов. Однако, как показано нами ранее [15], во многих случаях при исследовании макрокинетики ионного обмена коэффициент взаимодиффузии можно принять постоянным, значение которого определяется коэффициентами самодиффузии обоих обменивающихся ионов и видом изотермы. При обработке экспериментальных данных была использована модель с постоянным коэффициентом взаимодиффузии, поэтому все дальнейшие выкладки приводятся именно для этого случая.

Принимая во внимание уравнения связи, задачу (1) можно свести к одному уравнению:

$$\frac{\partial \tilde{a}_{\text{Hal}}}{\partial \tilde{t}} + \frac{\partial \tilde{c}_{\text{Hal}}}{\partial \tilde{t}} = \frac{1}{\tilde{r}^v} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( D \tilde{r}^v \frac{\partial \tilde{c}_{\text{Hal}}}{\partial \tilde{r}} \right), \quad (2)$$

где  $\tilde{a}_{\text{Hal}} = f(\tilde{c}_{\text{Hal}}, \tilde{a}_0 - \tilde{a}_{\text{Hal}}, \tilde{c}_{0, \text{OH}} + \tilde{c}_{0, \text{Hal}} - \tilde{c}_{\text{Hal}})$ , дополненному начальными и граничными условиями:

$$\tilde{c}_{\text{Hal}}(\tilde{r}, \tilde{t})|_{\tilde{r} = R_0} = \tilde{c}_{0, \text{Hal}} = \text{const}, \quad (3a)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_{\text{Hal}}}{\partial \tilde{r}} \Big|_{\tilde{r} = 0} = 0, \quad (3б)$$

$$\tilde{c}_{\text{Hal}}(\tilde{r}, \tilde{t})|_{\tilde{t} = 0} = 0. \quad (3в)$$

При  $a = \tilde{a}/\tilde{a}_0$ ,  $c = \tilde{c}/\tilde{c}_{0, \text{Hal}}$ ,  $r = \tilde{r}/R$ ,  $t = \tilde{t}D/(\Gamma + 1)R^2$  задача (2), (3) приводится к безразмерному виду:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{v}{r} \frac{\partial c}{\partial r}, \quad (4)$$

где  $\Gamma = \tilde{a}_0/\tilde{c}_{0, \text{Hal}}$ . Граничные условия (3) соответственно преобразуются к виду:

$$c(r, t)|_{r = 1} = 1, \quad (5a)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r = 0} = 0, \quad (5б)$$

$$c(r, t)|_{t = 0} = 0. \quad (5в)$$

Задача (4), (5) решалась нами численно методом построения неявной разностной схемы. Предполагалось, что изотермы соответствуют Ленгмюровскому типу, константа обмена для которых подбиралась на основе экспериментальных данных. Решение задачи (4), (5) представляется в виде:

$$F = F(t) = 3 \int_0^1 c(r, t) r^2 dr. \quad (6)$$

Обработка экспериментальных данных по уравнению (6) позволяет оценить диффузионное время в поровом пространстве гранулы, а, следовательно, и коэффициент диффузии. Необходимыми параметрами в этом случае являются коэффициент распределения между фазами, радиус гранулы, изотерма.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение гидроксида никеля(II) производили из раствора нитрата никеля(II) путем добавления NaOH в 5%-ном избытке. После промывки первичный осадок гранулировали замораживанием. Гранулированный сорбент обрабатывали 0.1 М раствором щелочи с целью полного удаления интеркалированных во время осаждения нитрат-ионов. Затем материал подвергали повторной промывке.

Для проведения эксперимента выделили фракцию материала с радиусом гранул  $0.030 \pm 0.005$  мм. Порозность гранул  $\epsilon = 0.4$ .

Исследование кинетики проводили в условиях постоянной концентрации ионов в растворе (сорбция из раствора бесконечного объема). Постоянство концентраций ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Na}^+$  поддерживали в ходе эксперимента добавлением порций соответствующей галогеноводородной кислоты при превышении рН раствора определенного уровня. Для этого использовали установку, включающую рН-метр/иономер ИПЛ-102, бюретку автоматического титрования и управляющую ЭВМ. Эффективное перемешивание раствора позволяет существенно снизить влияние внешней диффузии и обеспечивает постоянство концентраций ионов по всему объему. О скорости протекания процесса можно судить по времени титрований в ходе эксперимента.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку изотерма обмена является одним из параметров задачи (4), (5), нами были получены изотермы для всех исследованных ионов при различных значениях рН. Можно отметить, что обменные емкости незначительно падают в ряду  $\text{Br}^- > \text{I}^- > \text{Cl}^-$ . На рис. 1 приведена изотерма обмена хлорид-ионов. Она дает представление об обменной емкости, ее зависимости от рН и концентрации иона во внешнем растворе.

Однако при решении уравнения вида (4) используется безразмерная изотерма. Она представляет собой зависимость вида  $a = f(c)$ , в предположении, что  $\tilde{c}_{\text{Na}^+} + \tilde{c}_{\text{OH}^-} = \text{const}$ . Наиболее часто изотермы такого вида пытаются свести к изотерме ленгмюровского типа, уравнение которой для равнозарядных ионов выглядит следующим образом:

$$a = Kc/[1 - (1 - K)c]. \quad (7)$$

На рис. 2 точками обозначена безразмерная изотерма обмена хлорид-ионов из раствора концентрации 0.001 М, рН 9.5. Сплошной линией показана ее аппроксимация по уравнению (7) со значением константы обмена  $K_{\text{Cl}^-} = 0.061$ . Для ионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  возможно аналогичное приближение  $K_{\text{Br}^-} = 0.062$ ,  $K_{\text{I}^-} = 0.069$ .

На рис. 3 показана кинетическая кривая обмена галогенид-ионов. Точки представляют собой экспериментальные данные, кривая – их аппроксимация решением (6) для изотермы соответствующего вида. Ионный обмен проводили из растворов  $\text{KNaI}$  с концентрацией 0.001 М, при  $15^\circ\text{C}$ , рН раствора 9.5. При обработке экспериментальных кривых гранулы сорбента полагали сферической формы с радиусом 0.03 мм. Обработка сводилась к подбору наиболее подходящего коэффициента

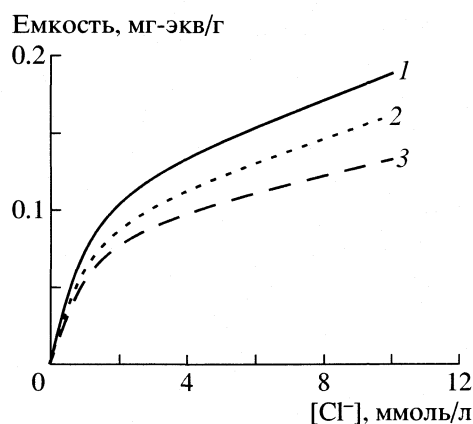


Рис. 1. Изотермы обмена ионов  $\text{Cl}^-$  при различных значениях рН: 1 – 9.5, 2 – 10.0, 3 – 10.5.

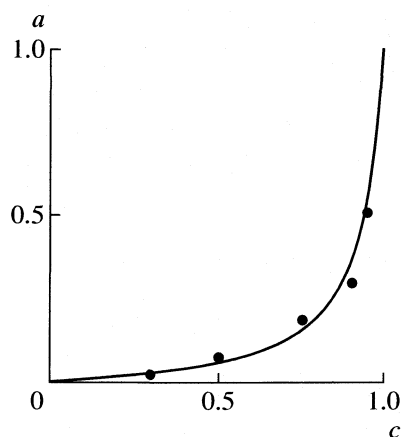


Рис. 2. Изотерма обмена ионов  $\text{Cl}^-$  в безразмерном виде и ее аппроксимация изотермой Ленгмюра.  $K_{\text{Cl}^-} = 0.061$ .

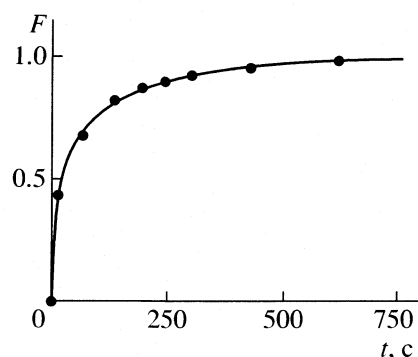


Рис. 3. Кинетическая кривая обмена хлорид-ионов.

$A$  в полученном уравнении  $F(A\tilde{t})$ , где, как следует из замены переменных в (4),  $A = D/(\Gamma + 1)R^2$ . Коэффициент распределения  $\Gamma$  определяли как отношение концентрации галогенид-ионов в грануле по окончании эксперимента к концентрации галогенид-ионов в растворе.

Эффективные коэффициенты диффузии галогенид-ионов в поровом пространстве, исходя из полученных значений  $A$ , оказались близки друг к другу и лежат в пределах  $(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . Также нами проводилась обработка кинетических кривых, полученных при значениях pH, отличных от 9.5, для случая хлорид-ионов. Было отмечено, что значения коэффициентов сохраняются в пределах погрешности эксперимента. Вероятно, подобная ситуация характерна и для других галогенид-ионов.

Как уже отмечалось, эффективный коэффициент взаимодиффузии в задаче (2), (3) определяется коэффициентами самодиффузии обоих ионов и видом изотермы. Для линейной изотермы можно принять среднее геометрическое коэффициентов самодиффузии ионов [15]. Однако в случае вогнутой изотермы процесс обмена происходит при низкой концентрации десорбирующихся ионов в порах гранулы. Это приводит к тому, что эффективный коэффициент взаимодиффузии приближается к коэффициенту самодиффузии десорбирующегося иона и в пределе становится равным ему.

Анализ решений задачи (1) с нелинейным коэффициентом диффузии, подчиняющимся модели Туницкого–Гельфериха, позволил теоретически определить эффективные коэффициенты взаимодиффузии в растворе галогенид-ионов и ОН-ионов ( $D_{\text{эф}}$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$ ):

Ион	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
$D_l \times 10^5$	1.65	1.70	1.66
$D_{\text{эф}} \times 10^5$	4.01	4.07	4.02

Значения коэффициентов самодиффузии галогенид-ионов ( $D_l$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$ ), которые были использованы при выполнении расчетов, определялись из эквивалентной электропроводности [16] по формуле:

$$D_l = RT\lambda/F^2 z,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура в К,  $F$  – число Фарадея,  $\lambda$  – мольная электропроводность иона в растворе,  $z$  – заряд иона. Коэффициент самодиффузии ОН-ионов равен  $4.40 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Обращает на себя внимание тот факт, что экспериментально определенные значения коэффициентов диффузии  $D$  в грануле в ~3 раза меньше теоретически рассчитанных коэффициентов взаимодиффузии ионов  $\text{Hal}^-$  и  $\text{OH}^-$  в объеме раствора. При этом как в растворе, так и в грануле для всех исследуемых ионов они имеют близкие значения.

Судя по всему, ионы, диффундируя в макропорах, испытывают незначительное взаимодейст-

вие с их стенками, иначе следовало бы ожидать более существенного изменения коэффициентов диффузии по сравнению с водными растворами соответствующих солей. В нашем случае снижение скорости диффузии вполне укладывается в рамки теории о движении частиц по пористым телам, в которых коэффициент диффузии зависит от проницаемости и коэффициента извилистости  $a_{\text{изв}}$  [17, 18]. Для хаотических укладок коэффициент проницаемости равен порозности  $\epsilon$  и обычно составляет 0.4–0.5 для монодисперсных частиц и снижается для полидисперсных. Коэффициент извилистости не имеет прямой зависимости от пористости и для хаотических укладок полидисперсных частиц он составляет 1.1–1.5. Учитывая формулу приближенного расчета коэффициента диффузии в пористом теле:  $D_{\text{пор}} \approx D\epsilon/a_{\text{изв}}$ , можно ожидать снижения скорости диффузии до величин, полученной экспериментально.

Таким образом, кинетика обмена галогенид-ионов и гидроксид-ионов на гранулированном гидроксиде никеля(II) лимитируется диффузией в макропорах. Изотермы обмена имеют вогнутый характер. Экспериментальные кривые удовлетворительно описываются математической моделью ионного обмена на бипористых сорбентах с учетом диффузионного торможения в транспортных порах как лимитирующей стадии. Диффузия в транспортных порах не носит аномальный характер. Снижение коэффициентов диффузии ионов в гранулах по сравнению со значениями в объеме раствора вполне объяснимо в рамках представлений о движении частиц по узким извилистым каналам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатов В.С., Попова В.А., Шункевич А.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 763.
2. Лейкин Ю.А., Тарасова Т.И., Тихонова Л.А., Муса А. // Там же. 1997. Т. 71. № 2. С. 321.
3. Альтишулер Г.Н., Федяева О.Н. // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 2097.
4. Полещук И.Н., Пимнева Л.А. // Журн. прикл. химии. 2002. № 2. С. 208.
5. Misak N.Z. // Adv. Colloid and Interface Sci. 1994. V. 51. P. 29.
6. Капустин А.Е. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 12. С. 2685.
7. Соколова М.М., Вольхин В.В. // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1091.
8. Нагорный О.В., Соколова М.М., Вольхин В.В. // Перспективы развития естественных наук в высшей школе / Тр. междунар. науч. конф. Пермь: Перм. ун-т, 2001. Т. II. С. 205.
9. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г. Э. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986. 281 с.

10. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 2. С. 159.
11. Абаржи И.И., Малкин Э.С. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2420.
12. Самсонов Г.В., Тищенко Г.А., Папукова К.П. и др. // Там же. 1988. Т. 62. № 2. С. 386.
13. Абаржи И.И., Малкин Э.С. // Там же. 1992. Т. 66. № 12. С. 3281.
14. Туницкий Н.Н. Диффузия и случайные процессы. Новосибирск: Наука, 1970. 120 с.
15. Кольшикин А.С., Вольхин В.В. // Перспективы развития естественных наук в высшей школе / Тр. межд. науч. конф. Пермь: Перм. ун-т, 2001. Т. II. С. 126.
16. Справочник химика. 3 т. М.: Л.: Химия, 1964.
17. Попов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2266.
18. Волошина О.С., Буркат Т.М., Пак В.Н. // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1099.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544

ХЕМОСОРБЦИЯ ИОНОВ Fe(III) ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ  
ГЕКСАЦИАНОФЕРАТАМИ(II) ТИПА  $M_2[Fe(CN)_6]$

© 2004 г. О. В. Михайлов\*, Т. Б. Татаринцева\*\*

\*Казанский государственный технологический университет

\*\*Казанский государственный энергетический университет

Поступила в редакцию 10.04.2003 г.

Исследованы процессы хемосорбции M(II) (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), протекающие в металл(II)гексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных имплантатах ( $M_2[Fe(CN)_6]$ ) при их контакте с водными растворами  $FeCl_3$ . Показано, что в ходе указанного контакта в той или иной степени имеет место замещение M(II) на Fe(III) соответственно с образованием (FeM)гетероядерных гексацианоферратов(II), однако, полного замещения ни в одной из рассмотренных систем  $M_2[Fe(CN)_6]-FeCl_3$  не происходит.

Из ставшей классической монографии “Химия ферроцианидов” [1] хорошо известно, что гексацианоферраты(II) различных *p*- и *d*-элементов общей формулы  $M_2[Fe(CN)_6]$  (M – металл) способны весьма эффективно сорбировать ионы различных металлов [1]. При этом многие из них, и прежде всего гексацианоферраты(II) кобальта(II), никеля(II) и меди(II) могут быть достаточно легко диспергированы в желатиновой матрице с образованием полимер-иммобилизованных матричных систем с наноструктурным уровнем организации иммобилизованного вещества [2–4], что в принципе способно повысить их эффективность в процессах сорбции [5].

Ранее [6, 7] нами уже были охарактеризованы процессы сорбции двухзарядных ионов ряда *d*-элементов желатин-иммобилизованными гексацианоферратами(II) Ni(II) и Cu(II). В развитие этих исследований в настоящей работе изучены процессы сорбции трехзарядного иона Fe(III) указанными выше желатин-иммобилизованными гексацианоферратами(II), а также гексацианоферратами(II) таких ионов, как Co(II), Mn(II), Zn(II) и Cd(II), из различных водных растворов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

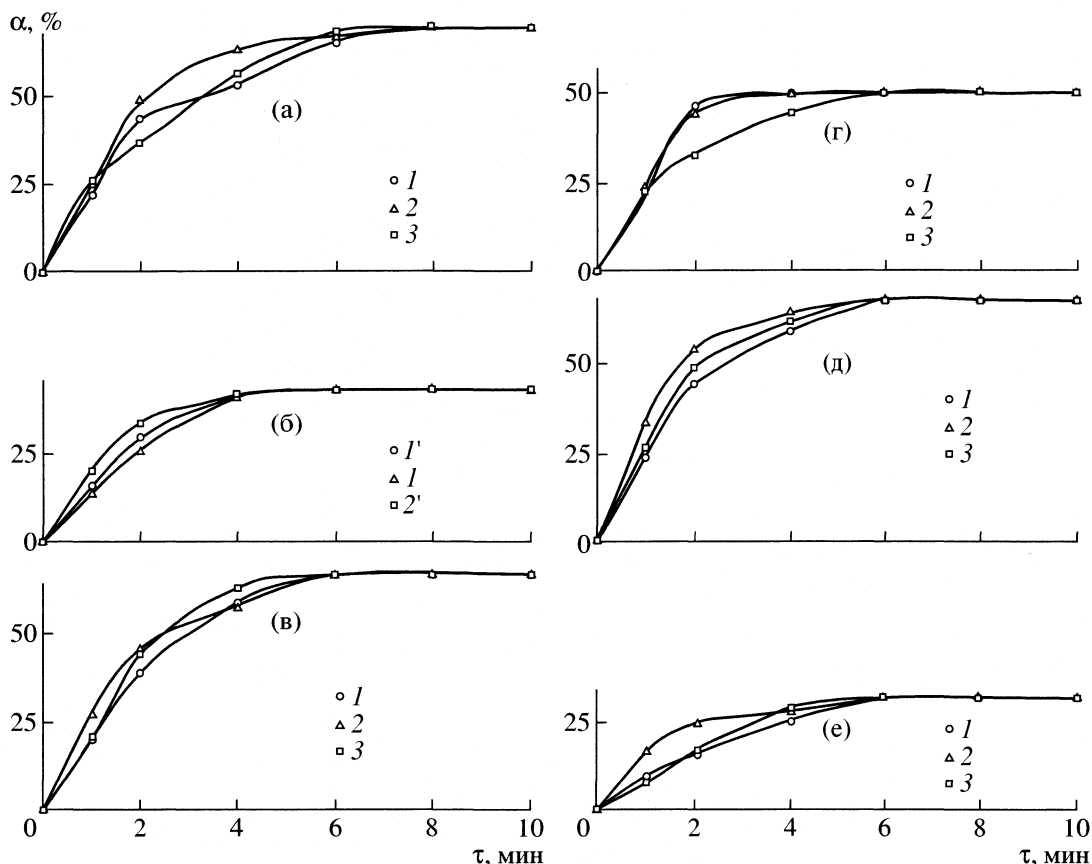
Исходные металл(II)гексацианоферрат(II)ные желатин-иммобилизованные матрицы (ЖИМ) получали по методике [8]. Концентрация  $M_2[Fe(CN)_6]$  в полимерном слое полученных матричных имплантатов ( $c_p$ ) составляла 0.1–2.0 моль/дм<sup>3</sup>. Для наблюдения процесса хемосорбции полученные имплантаты проводили в контакт с водными растворами хлорида(III), концентрацию которого ( $c_M$ ) варьировали в пределах  $10^{-3}$ – $10^{-1}$  моль/л. Продолжительность контакта  $M_2[Fe(CN)_6]$ -ЖИМ с раствором  $FeCl_3$  составляла 1–10 мин при 20°C. По

сле завершения контакта приготовленный по описанной методике сорбент тщательно промывали проточной водой в течение 15 мин и высушивали 2–3 ч при комнатной температуре.

Количественно процесс сорбции ионов Fe(III)  $M_2[Fe(CN)_6]$ -ЖИМ, как и в [6, 7], изучали путем построения кинетических кривых в координатах степень сорбции ( $\alpha$ , %) – время контакта иммобилизованная матрица/раствор ( $\tau$ , мин). Величину  $\alpha$  определяли как отношение содержания сорбируемого иона Fe(III) в заданный момент времени сорбции  $\tau$  к содержанию соответствующего иона M(II) в исходной ЖИМ. Содержание сорбируемого иона Fe(III) и ионов M(II) определяли посредством рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре VRA20L [6, 7]. Примеры полученных нами кинетических кривых сорбции  $\alpha(\tau)$  для различных  $M_2[Fe(CN)_6]$ -ЖИМ представлены на рисунке.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате контакта  $M_2[Fe(CN)_6]$ -ЖИМ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd) с водными растворами  $FeCl_3$  ( $\tau > 2$  мин) наблюдается заметное изменение исходной присущей им розовато-белой, изумрудно-зеленой, светло-зеленой, розовато-красной, белой и слабой желтоватой окраски соответственно на синюю, голубовато-зеленую, изумрудно-зеленую, серую, голубую и зеленовато-голубую. Характерно, что при этом ни в одном случае окраска получившихся ЖИМ не совпадает с таковой для желатин-иммобилизованного гексацианоферрата(II) железа(III), которому присущ темно-синий цвет. Отмеченный факт косвенно указывает на то, что в исследуемых нами системах  $M_2[Fe(CN)_6]-FeCl_3$  имеет место взаимодействие, приводящее к формированию новых химических соединений.

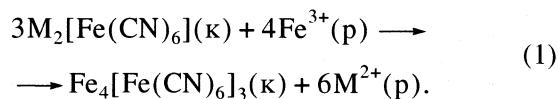


Кривые хемосорбции ионов Fe(III) желатин-иммобилизованным  $M_2[Fe(CN)_6]$  при  $c_M = 7.0 \times 10^{-2}$  моль/л и  $c_F = 0.19$  (I'), 0.40 (I), 0.7 (2'), 1.00 (2) и 1.90 моль/дм<sup>3</sup> (3); M = Mn (а), Co (б), Ni (в), Cu (г), Zn (д) и Cd (е).

В пользу такого вывода свидетельствует и то, что даже при короткой ( $\tau < 1$  мин) продолжительности контакта любой из изучаемых нами  $M_2[Fe(CN)_6]$ -ЖИМ с раствором  $FeCl_3$  в этом растворе обнаруживается соответствующий ион M(II), тогда как анион  $CN^-$  или какие-либо иные возможные продукты его деструкции в водных растворах ( $H_3N, N_2, CO, CO_2$  и др.) не обнаруживаются даже в следовых количествах. В этой связи есть все основания полагать, что в результате протекающих в этих ЖИМ процессов входящие в состав исходных иммобилизованных металлокомплексов цианогруппы не только остаются химически неизменными, но и не покидают пределов реакционного пространства желатин-иммобилизованной матрицы, а, значит, в изучаемых нами системах имеет место ионный обмен либо  $M(II) \rightarrow Fe(III)$ , либо  $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$ , либо оба одновременно.

Теоретически можно было бы ожидать, что процесс ионного обмена в изучаемых системах должен в конечном итоге приводить к образованию гомоядерного гексацианоферрата(II) желе-

за(III) из соответствующего  $M_2[Fe(CN)_6]$  по брутто-схеме



В литературе нам не удалось найти надежных данных относительно величины стандартной энергии Гиббса для  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3(к)$ , но тем не менее расчет  $\Delta G_{298}^\circ$  для валового процесса ионного обмена в данном случае может быть произведен, исходя из данных по растворимости  $M_2[Fe(CN)_6]$ , равной согласно [1]  $7.0 \times 10^{-3}, 3.0 \times 10^{-6}, 2.7 \times 10^{-5}, 5.0 \times 10^{-6}, 1.0 \times 10^{-5}, 7.0 \times 10^{-6}$  для M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd соответственно и  $1.6 \times 10^{-6}$  для  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  по выражению, которое можно получить с использованием закона действующих масс:

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln(S_M^9 / 108 S_{Fe}^7), \quad (2)$$

где  $S_{Fe}$  – растворимость  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ,  $S_M$  – растворимость соответствующего гексацианоферрата(II)  $M_2[Fe(CN)_6]$ . Как нетрудно заметить, в пяти из шести изучаемых нами систем (кроме M = Mn) ве-

Значения параметров  $n$  и  $k$  для гетероядерных соединений типа  $M_nFe_k(CN)_l$ , возникающих в процессе хемосорбции ионов  $M(II)$  желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) железа(III),  $l = 6.00$

M	$n$	$k$	M	$n$	$k$
Mn	0.62	1.88	Cu	1.01	1.61
Co	1.13	1.53	Zn	0.63	1.82
Ni	0.65	1.83	Cd	1.37	1.42

личина  $\Delta G_{298}^{\circ} > 0$ , и, следовательно, процесс (1) термодинамически запрещен и не должен наблюдаться вообще. Однако представленные выше экспериментальные данные со всей очевидностью свидетельствуют об ином – ионный обмен имеет место в каждой из изученных нами систем  $M_2[Fe(CN)_6]-FeCl_3$ . Более того, рентгенофазовый анализ веществ, полученных в этих системах, изолированных из соответствующих ЖИМ при разрушении их полимерного связующего по методике [9], показывает, что каждое из них по фазовому составу является монофазным, обладает специфическим набором линий и представляет собой именно индивидуальное химическое соединение, а не смесь двух моноядерных гексацианоферратов(II) или твердый раствор одного в другом.

Это обстоятельство находится в противоречии с брутто-схемой (1), согласно которой, в каждой из изучаемых нами систем в любой момент времени должна бы существовать смесь  $M_2[Fe(CN)_6] + Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  или твердый раствор одного в другом. Любопытно и то, что даже в том единственном случае, когда процесс (1) термодинамически разрешен (а именно в системе  $Mn_2[Fe(CN)_6]-FeCl_3$ ), образования моноядерного гексацианоферрата(II) железа(III) также не отмечается, причем даже при длительном контакте матрицы с раствором.

Отмеченные факты могут быть истолкованы лишь тем, что при контакте  $M_2[Fe(CN)_6]$  с  $FeCl_3$  образуются (MFe)гетероядерные гексацианоферраты(II), обладающие значительно большей устойчивостью по сравнению как с любым из исходных  $M_2[Fe(CN)_6]$ , так и с гексацианоферратом(II) железа(III). Подобный феномен не является чем-то неожиданным, поскольку уже довольно давно было подмечено, что гетероядерные гексацианоферраты(II), содержащие ионы щелочных металлов и какой-либо ион  $d$ -элемента  $M(II)$ , по своей устойчивости обычно превосходят соответствующие моноядерные гексацианоферраты(II)  $M_2[Fe(CN)_6]$  [1]. Кроме того, накоплению таковых способствует и высокая кинетическая инертность аниона  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

Принимая во внимание все изложенное выше, можно постулировать для образующихся в системах  $M_2[Fe(CN)_6]-FeCl_3$  ( $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ )

и  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3-MCl_2$  химических соединений формулу  $M_nFe_k(CN)_l$ ,  $n, k, l$  – какие-либо положительные (не обязательно целые) числа. Рассчитанные на основании данных рентгенофлуоресцентного и химического анализа значения  $n, k, l$  для этих соединений представлены в таблице.

Образование в результате контакта  $M_2[Fe(CN)_6]$ -ЖИМ с раствором  $FeCl_3$  соединений типа  $M_nFe_k(CN)_l$  однозначно исключает предположение о том, что наблюдаемые явления в рассматриваемых системах связаны лишь с процессами физической сорбции ионов  $Fe(III)$  тем или иным из поименованных выше гексацианоферратов(II)  $3d$ -элементов, а не с реакциями ионного обмена в кристаллической решетке  $M_2[Fe(CN)_6]$ . Дополнительным свидетельством в пользу этого вывода являются и данные уже упоминавшегося выше рентгенофазового анализа: ни в одном случае рентгенограммы продукта контакта  $M_2[Fe(CN)_6]$  с  $FeCl_3$  не совпадают с таковыми для исходных гексацианоферратов(II)  $M(II)$ , чего никак не должно быть в случае наличия в изучаемых нами системах лишь физической сорбции.

Характерно, что для любой из шести систем  $M_2[Fe(CN)_6]-FeCl_3$  ( $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ ) уже при  $\tau = 2-4$  мин величины  $\alpha$ , достигнув некоторого предельного значения, при дальнейшем контакте  $M_2[Fe(CN)_6]$ -ЖИМ с раствором  $FeCl_3$  остаются практически неизменными. При этом предельное значение степени сорбции ( $\alpha_{max}$ ) существенно зависит от природы  $M(II)$  и колеблется в пределах от  $\sim 32\%$  (Cd) до  $\sim 70\%$  (Mn), однако, не зависит ни от концентрации гексацианоферрата(II) металла(II) в желатиновом массиве, ни от концентрации  $Fe(III)$  в контактирующем с ЖИМ растворе. Не очень значительно, впрочем, зависит от  $c_F$  и степень сорбции ионов  $Fe(III)$  любым из изучаемых нами желатин-иммобилизованных гексацианоферратов(II)  $M_2[Fe(CN)_6]$  вообще (рисунок).

Данные о составе полученных нами веществ приводят к предположению, что в изучаемых нами бинарных системах  $M_2[Fe(CN)_6]-FeCl_3$  имеет место не только ионный обмен  $M(II) \rightarrow Fe(III)$ , но и ионный обмен  $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$ . В самом деле, полученные нами соединения  $M_nFe_k(CN)_l$  ( $Mn_{0.62}Fe_{1.88}(CN)_{6.00}$ ,  $Co_{1.13}Fe_{1.53}(CN)_{6.00}$ ,  $Ni_{0.65}Fe_{1.83}(CN)_{6.00}$ ,  $Cu_{1.01}Fe_{1.61}(CN)_{6.00}$ ,  $Zn_{0.63}Fe_{1.82}(CN)_{6.00}$ ,  $Cd_{1.37}Fe_{1.42}(CN)_{6.00}$ ) с учетом закона сохранения заряда должны быть представлены в виде  $Mn_{0.62}^{II}Fe_{1.00}^{III}Fe_{0.88}^{II}(CN)_{6.00}$ ,  $Co_{1.13}^{II}Fe_{0.68}^{III}Fe_{0.85}^{II}(CN)_{6.00}$ ,  $Ni_{0.65}^{II}Fe_{1.02}^{III}Fe_{0.81}^{II}(CN)_{6.00}$ ,  $Cu_{1.01}^{II}Fe_{0.76}^{III}Fe_{0.85}^{II}(CN)_{6.00}$ ,  $Zn_{0.63}^{II}Fe_{1.10}^{III}Fe_{0.72}^{II}(CN)_{6.00}$  и  $Cd_{1.37}^{II}Fe_{0.42}^{III}Fe_{1.00}^{II}(CN)_{6.00}$  соответственно; как нетрудно заметить, практически во всех них соотношение между числом CN-групп и числом ионов

Fe(II) {[CN]: [Fe(II)]} оказывается большим 6.00, т.е. в изучаемых нами процессах хемосорбции Fe(III) замещает не только M(II), но и Fe(II). Единственным исключением оказывается (CdFe)гетероядерный гексацианоферрат(II), при формировании которого имеет место лишь ионный обмен Cd(II)  $\rightarrow$  Fe(III) и отношение {[CN]: [Fe(II)]} сохраняется тем же самым, что и в исходном Cd<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (6.00). В связи с этим обращает на себя внимание то обстоятельство, что именно в системе Cd<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]–FeCl<sub>3</sub> значение  $\alpha_{\max}$  оказывается наименьшим по сравнению с  $\alpha_{\max}$  для других изучаемых нами систем M<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]–FeCl<sub>3</sub>, хотя полной корреляции между максимальной степенью сорбции и отношением [CN]: [Fe(II)] в соединениях типа M<sub>n</sub>Fe<sub>m</sub>(CN)<sub>l</sub> все же не наблюдается.

Проведенные нами специальные исследования показали, что ассортимент полимерного связующего использованных в данной работе иммобилизованных матричных имплантатов (желатина) ни для одной из систем M<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]–FeCl<sub>3</sub> не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на характер изучаемых нами процессов хемосорбции – как в качественном, так и количественном аспекте. В этой связи имеются все основания утверждать, что желатин в нашем случае выполняет роль лишь полимерного носителя сорбента и в изучаемых процессах хемосорбции участия не принимает.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда НИОКР Академии наук Республики Татарстан (грант № 07-7.4-07/2001(Ф)), которому авторы выражают свою искреннюю признательность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
2. Mikhailov O.V. // Rev. Inorg. Chem. 1997. V. 17. № 4. P. 287.
3. Михайлов О.В. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 10. С. 750.
4. Михайлов О.В. Реакции комплексообразования в желатин-иммобилизованных матричных имплантатах. Казань: ФЭн, 2002. 228 с.
5. Михайлов О.В. // Химия и хим. технология. 2001. Т. 3. № 9. С. 10.
6. Михайлов О.В., Татаринцева Т.Б., Колгина В.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 917.
7. Михайлов О.В., Татаринцева Т.Б. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1660.
8. Михайлов О.В. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 874.
9. Mikhailov O.V. // Indian J. Chem., 1991. V. 30A. № 3. P. 252.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 539.6:543.544

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ АЛКИЛАДАМАНТАНОВ  
В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ  
НА КОЛОНКЕ С ПОРИСТЫМ ГРАФИТИРОВАННЫМ  
УГЛЕРОДОМ HYPERCARB®**

© 2004 г. С. Н. Яшкин, Н. В. Соловова

*Самарский государственный университет*

*E-mail: solovova@ssu.samara.ru*

Поступила в редакцию 11.04.2003 г.

Исследованы закономерности удерживания алкиладамантанов в ВЭЖХ на колонке с пористым графитированным углеродом – Hypercarb®. Показано влияние природы адсорбента, молекулярной структуры адсорбатов и использованных элюентов на факторы удерживания ( $k_i$ ) и величины термодинамических характеристик адсорбции. Получен ряд корреляционных зависимостей, связывающих факторы удерживания и термодинамические характеристики адсорбции с различными молекулярными дескрипторами алкиладамантанов.

Графитированная термическая сажа (ГТС) нашла широкое практическое применение в газовой хроматографии в качестве неспецифического высокоселективного адсорбента [1, 2]. Вместе с тем, относительная механическая непрочность частиц ГТС и малое значение удельной поверхности, приводящее к низкой эффективности хроматографического разделения, долгое время ограничивали использование данного адсорбента в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), несмотря на ряд очевидных преимуществ по сравнению с обычно применяемыми в жидкостной хроматографии силикагельными, алюмооксидными и полимерными адсорбентами: высокая химическая инертность, возможность варьирования рН подвижной фазы в диапазоне от 0 до 14, высокая селективность поверхности к структурно родственными соединениям, возможность реализации обращенно- (ОФ) и нормально-фазового (НФ) вариантов элюирования в рамках одного анализа, а также разделения ионов, относительная ясность в понимании молекулярного механизма хроматографического разделения [2–5]. Созданный на основе пористой силикатной матрицы методом пиролизного разложения органических соединений Hypercarb® сочетает все указанные выше достоинства использования ГТС в ВЭЖХ, а также удовлетворяет требованиям механической прочности и необходимой величины удельной поверхности [3, 4].

В продолжение проводимых нами исследований [6] по изучению хроматографического поведения производных адамантана в условиях ВЭЖХ в работе исследованы некоторые закономерности

удерживания алкиладамантанов на колонке с Hypercarb®.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Методика выполнения хроматографических измерений и использованное оборудование аналогичны описанным ранее в [6]. Адсорбент – пористый графитированный углерод марки Hypercarb®, размеры колонки 4.0 × 250 мм, размер частиц адсорбента 6 мкм, удельная поверхность 120 м<sup>2</sup>/г. Элюирование проводили в изократических режимах: ацетонитрил–вода (60 : 40) и метанол–вода (70 : 30) при объемной скорости 50 мкл/мин. Несорбирующимся веществом служила вода (рефрактометрический детектор). Пробы адсорбатов готовили растворением соответствующих образцов в *n*-гексане. В табл. 1 приведены основные физико-химические характеристики исследованных соединений. Использованные в работе значения топологических индексов Винера ( $W$ ) и Рэндиша ( $^n\chi_p$ ) для алкиладамантанов определены нами ранее в [8, 9].

Расчет факторов удерживания и основных термодинамических характеристик адсорбции (разности дифференциальных мольных энергий Гиббса процесса сорбции для пары рассматриваемых соединений ( $\delta(\Delta G_i^\circ)_{st}$ , Дж/моль) и стандартных изменений мольных величин энтальпии адсорбции ( $\Delta H_i^\circ$ , кДж/моль)) осуществляли по методике, описанной в [6, 10]. В качестве стандартного вещества использовали адамантан.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приведены факторы удерживания и термодинамические характеристики адсорбции исследованных алкиладамантанов. Сопоставление величин  $\Delta H_i^\circ$  для разных элюентов свидетельствует о том, что увеличение полярности подвижной фазы (ПФ) приводит к заметному увеличению энергии взаимодействия с поверхностью адсорбента. Величина  $\Delta(\Delta H_i^\circ)_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}}$  для I составляет 4.0 кДж/моль, для II – 4.8 кДж/моль, а для IV – 5.3 кДж/моль, что может быть объяснено увеличением липофильности ( $\lg P$ ) молекул адсорбентов в рассмотренном ряду соединений. С другой стороны, как нами уже было показано ранее [6, 11], узловые атомы Н в адамантановом фрагменте, вследствие особого распределения электронной плотности в каркасе (“эффект клетки”), способны к заметной поляризации и могут вступать в слабые специфические взаимодействия с сильно полярными группами НФ (ГЖХ) или ПФ (ОФ ВЭЖХ).

Таким образом, уменьшение числа узловых атомов Н в каркасе должно способствовать снижению энергии специфических взаимодействий адамантанового каркаса с компонентами ПФ и, как следствие, приводит к увеличению энергии адсорбции. По-видимому, последние являются причиной того, что значения величин относительного удерживания  $\alpha_{i/st}$  для I, II и IV в случае ПФ  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  являются ниже соответствующих величин  $\alpha_{i/st}$  для случая ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ . Вместе с тем, влияние связей  $C(\text{mpm})\text{--H}$  в адамантановом каркасе на особенности сорбции в условиях ВЭЖХ требует более детального изучения и на данном этапе исследования может рассматриваться лишь в качестве предположения [6]. Также отметим, что значения энтропийных членов  $A_i$  в случае водно-метанольной ПФ примерно в 2 раза превышают аналогичные значения для водно-ацетонитрильной ПФ, что может свидетельствовать о меньшей подвижности молекул алкиладамантанов в адсорбированном состоянии при адсорбции из среды более полярного элюента.

Таким образом, большой энтальпийный эффект в случае адсорбции алкиладамантанов на графитоподобной поверхности из среды  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  компенсируется повышенным значением энтропийного члена  $A_i$ , что в целом приводит к уменьшению хроматографического удерживания ( $k_i$  и  $\alpha_{i/st}$ ) по сравнению с системой  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (табл. 2).

Увеличение концентрации  $\text{CH}_3\text{CN}$  (85%) в ПФ приводит к снижению хроматографического удерживания, что хорошо согласуется с данными о том, что молекула  $\text{CH}_3\text{CN}$  более гидрофобна по сравнению с  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Это приводит к большей роли неспецифических взаимодействий в растворе в системе  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (8.5 : 1.5) по сравнению с сис-

**Таблица 1.** Некоторые топологические, структурные и физико-химические характеристики исследованных алкиладамантанов (I–V)

Параметр	I	II	III	IV	V
$W$	93	124	126	156	192
$^0\chi$	6.5520	7.4747	7.4223	8.3973	9.3180
$^1\chi$	4.8990	5.2349	5.3265	5.5708	5.9067
$^2\chi$	4.8780	5.7282	5.2898	6.5823	7.4407
$^3\chi_p$	4.0000	4.3444	4.6980	4.6461	4.9051
$^4\chi_p$	3.9830	4.5436	4.1970	5.3109	6.2063
$^5\chi_p$	3.2660	3.4378	3.7360	3.5943	3.6085
$^6\chi_p$	2.2030	2.6734	2.3927	3.1853	3.7208
$\lg P^c$	2.69	3.13	3.02	3.56	3.99
$V$	48.37	52.75	52.33	57.10	61.46
$\alpha_m$	16.80	18.64	18.64	20.47	22.31
$\omega_m$	46.5	52.0	52.0	57.5	63.0

Обозначения: I – адамантан, II – 1-метиладамантан, III – 2-метиладамантан, IV – 1,3-диметиладамантан, V – 1,3,5-триметиладамантан; величины  $V$  ( $\text{\AA}^3$ ) и  $\alpha_m$  ( $\text{\AA}^3$ ) рассчитаны с использованием квантово-химической программы HyperChem 7 в базе РМ3 с полной оптимизацией геометрии, значения  $\omega_m$  ( $\text{\AA}^2$ ) рассчитаны на основании экспериментальных величин  $\omega_m$  для 1-метилциклогексана ( $52.0 \text{\AA}^3$ ) и инкремента  $\text{CH}_2$ -группы в алканах ( $5.5 \text{\AA}^3$ ), определенных по методу БЭТ [7].

**Таблица 2.** Факторы удерживания и термодинамические характеристики адсорбции адамантана и некоторых его производных на адсорбенте Hypercarb®

Соединение	$k_i$	$-\Delta H_i^\circ$	$-A_i$	$B$	$\alpha_{i/st}$	$-\delta(\Delta G_i)_{st}$
Ацетонитрил–вода (6 : 4)						
I	1.61	8.3	2.64	992	1.00	0.00
II	2.68	9.2	2.51	1110	1.66	1341.00
III	2.80	8.9	2.35	1076	1.74	1465.08
IV	4.66	10.1	2.30	1220	2.89	7644.34
V	8.20	11.1	2.10	1332	5.09	4304.31
Метанол–вода (7 : 3)						
I	1.33	12.3	4.38	1482	1.00	0.00
II	2.58	14.0	4.36	1687	1.54	1142.11
IV	5.17	16.4	4.57	1976	2.65	2577.81

Примечание. Величины  $k_i$ ,  $\alpha_{i/st}$  и  $\delta(\Delta G_i)_{st}$  (Дж/моль) определены при  $T = 318.15 \text{ K}$ ; параметры  $\Delta H_i^\circ$  (кДж/моль),  $A_i$  и  $B$  уравнения  $\ln k_i = \Delta H_i^\circ / RT + \Delta S_i^\circ / R + \ln \varphi = B/T + A_i$  ( $\varphi$  – фазовое отношение колонки) – в интервале температур от 303.15 до 333.15 с шагом 5 K.

**Таблица 3.** Параметры корреляционных уравнений (1) и (2) “структура–удерживание” и результаты их статистической обработки

$x(1)$	$a_0$	$a_1$	$r$	$s$	$x(2)$	$a_0$	$a_1$	$r$	$s$
I–V									
$W$	-0.458	0.007	0.999	0.032	$W$	5.511	0.029	0.990	0.175
${}^1\chi$	-3.285	0.709	0.996	0.028	${}^1\chi$	-5.723	2.829	0.973	0.292
$\lg P$	-1.197	0.528	0.994	0.035	$\lg P$	2.412	2.168	0.999	0.055
$V$	-2.375	0.053	0.998	0.037	$V$	-2.328	0.218	0.996	0.117
$\alpha_m$	-1.950	0.128	0.999	<0.001	$\alpha_m$	-0.545	0.520	0.992	0.161
$\omega_m$	-1.786	0.043	0.999	0.018	$\omega_m$	0.120	0.173	0.992	0.163
I, II, IV, V									
$W$	-0.459	0.007	1.000	<0.001	$W$	5.684	0.028	1.000	0.035
${}^1\chi$	-3.244	0.703	1.000	<0.001	${}^1\chi$	-5.284	2.769	1.000	0.039
$\lg P$	-1.268	0.545	1.000	0.011	$\lg P$	2.497	2.148	1.000	0.045
$V$	-2.419	0.054	1.000	0.014	$V$	-2.034	0.213	1.000	0.043
$\alpha_m$	-1.961	0.129	1.000	<0.001	$\alpha_m$	-0.230	0.507	1.000	0.040
$\omega_m$	-1.796	0.043	1.000	<0.001	$\omega_m$	0.417	0.169	1.000	0.039

Обозначения:  $r$  – коэффициент множественной корреляции,  $s$  – стандартное отклонение.

темой  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (6.0 : 4.0): например, при прочих равных условиях при 30°C для I при 85%  $\text{CH}_3\text{CN}$  в ПФ величина  $k_i = 0.38$ , а при 60%  $\text{CH}_3\text{CN}$  в ПФ значение  $k_i = 1.87$ .

Величины  $\Delta(\Delta H_i^\circ)_{-\text{CH}_2-}$ , соответствующие вкладу  $-\text{CH}_2-$  групп в случае разных ПФ также заметно различаются. Так, в случае менее полярной ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  значение  $\Delta(\Delta H_i^\circ)_{-\text{CH}_2-}$  составляет 0.9–1.0 кДж/моль, что значительно меньше величины  $\Delta(\Delta H_i^\circ)_{-\text{CH}_2-}$  для системы  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (1.7–2.4 кДж/моль). Отметим также, что в случае  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  с увеличением числа  $\text{CH}_3-$  групп в молекуле адсорбата происходит монотонное увеличение величины  $\Delta(\Delta H_i^\circ)_{-\text{CH}_2-}$ , что хорошо согласуется с высказанным выше предположением о особой роли незамещенных узловых атомов Н в адсорбции адамантанового фрагмента из среды сильно полярного элюента.

Исследованная колонка с Нурегсар® характеризуется высокой селективностью разделения к изомерам положения (II и III). Первым из хроматографической системы элюируется 1-изомер, несмотря на более высокое значение величины  $\Delta H_i^\circ$  по сравнению с 2-изомером. Причина этого, вероятно, связана с более высоким значением величины энтропийного фактора  $A_i$  для молекулы II, оказывающем компенсирующее влияние на величину  $\Delta H_i^\circ$ .

Большой интерес представляет выбор молекулярных дескрипторов, позволяющих в рамках ре-

шения проблемы “структура–удерживание” предсказывать порядок выхода из хроматографической колонки близких по молекулярной структуре соединений, в частности изомеров. Особая роль в построении таких моделей принадлежит топологическим индексам, позволяющим учитывать различные особенности молекулярного строения соединений и представлять их в удобной для корреляционного анализа математической форме. Из данных табл. 1 и 2 видно, что только с помощью топологических индексов Винера ( $W$ ) и Рэндиша первого порядка ( ${}^1\chi$ ) можно правильно предсказать порядок выхода исследованных алкиладамантанов из хроматографической колонки. Интересно отметить, что в случае других вариантов хроматографии (ТХ, ГЖХ, ГАХ) порядок выхода соединений описывают другие наборы топологических индексов [9], что свидетельствует об их высокой дискриминирующей способности и необходимости расширения использования в сорбционно-структурных корреляциях.

В табл. 3 приведены параметры построенных в данной работе корреляционных уравнений “структура–удерживание” для всех исследованных соединений (I–V) и группы структурных аналогов, содержащих  $\text{CH}_3-$  группы в узловых положениях адамантанового каркаса (I, II, IV и V)

$$\lg k_i = a_0 + a_1 X, \quad (1)$$

$$\Delta H_i^\circ = a_0 + a_1 X, \quad (2)$$

где  $X = W, {}^1\chi, \lg P, V, \alpha_m, \omega_m$ .

Хорошие корреляции величин  $\lg k_i$  и  $\Delta H_i^\circ$  наблюдаются с параметрами  $W$ ,  $^1\chi$ , молекулярной поляризуемостью  $\alpha_m$ , площадью, приходящейся на молекулу в плотном монослое на поверхности ГТС ( $\omega_m$ ). Величины  $\omega_m$  для алкиладамантанов взяты нами такими же, как и в случае изоструктурных им метилциклогексанов в предположении одностороннего поля адсорбционных сил плоской графитоподобной поверхности Нурескарб® [3]. Наличие хороших корреляций между величинами  $\omega_m$  и ТХА свидетельствует о корректности сравнения площади контакта соответствующих производных циклогексана и адамантана с поверхностью Нурескарб®. Интересно отметить, что корреляции ТХФ с "объемными" свойствами молекул алкиладамантанов (молекулярный объем  $V$ ,  $\lg P$ ) несколько хуже корреляций, учитывающих контакт поверхности молекулы с плоской поверхностью адсорбента. Корреляции в рамках всей группы рассмотренных в работе соединений оказываются заметно хуже корреляций в рамках выделенной нами группы структурных аналогов, что уже не раз отмечалось при обсуждении подобных закономерностей в ГЖХ производных адамантана [8, 9].

Таким образом, в работе впервые исследованы ТХА и закономерности хроматографического удерживания адамантана и его алкильных производных на поверхности пористого графитоподобного углеродного материала Нурескарб®. Показано влияние молекулярной структуры адсорбатов, состава и свойств различных элюентов, а также

особенностей физико-химических свойств поверхности Нурескарб® на адсорбционное поведение алкиладамантанов на графитоподобной поверхности в условиях динамической адсорбции из жидкой фазы. Рекомендуется использовать колонки с Нурескарб® в практике рутинного ВЭЖХ – разделения адамантансодержащих соединений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буряк А.К. // Успехи химии. 2002. Т. 45. № 8. С. 788.
2. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшкин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 271 с.
3. Knox J.H., Ross P. // Adv. Chromatogr. 1998. V. 37. P. 73.
4. Ross P., Knox J.H. // Ibid. 1997. V. 37. P. 121.
5. Lepont C., Gunatillaka A.D., Poole C.F. // Analyst. 2001. V. 126. P. 1318.
6. Соловова Н.В., Яшкин С.Н. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1508.
7. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
8. Курбатова С.В., Яшкин С.Н. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 4. С. 805.
9. Яшкин С.Н., Соловова Н.В., Суркова Е.А. // Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции. М.: ИФХ, 2001. С. 365.
10. Pietrogrande M.C., Benvenuti A., Dondi F. // Chromatographia. 2000. V. 51. P. 193.
11. Курбатова С.В., Яшкин С.Н., Моисеев И.К., Земцова М.Н. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1645.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544.45

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ  
СОРБАТОВ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗАХ  
И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ  
В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2004 г. Л. А. Онучак\*, И. М. Муханова\*, Е. П. Соколова\*\*

\*Самарский государственный университет

\*\*Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 07.05.2003 г.

Методом газо-жидкостной хроматографии изучены термодинамические характеристики бесконечно разбавленных растворов малополярных органических соединений в мезофазах и изотропных фазах мезогенных соединений с различным пространственным и электронным строением молекул. Для определения удельного объема удерживания сорбатов применен метод “холодной” градуировки колонки. Проведено сопоставление термодинамических характеристик растворов во взаимосвязи с геометрическими, конформационными и электронными свойствами молекул компонентов, а также ориентационными свойствами мезофаз. Сопоставлены селективные свойства жидких кристаллов к разделению *мета*- и *пара*-изомеров ксилола в условиях газовой хроматографии.

В работе [1] методом газо-жидкостной хроматографии изучены термодинамические характеристики бесконечно разбавленных растворов неполярных органических соединений (немезогенов) в нематическом жидком кристалле (ЖК) 4-*n*-октилоксибензил-4'-*n*-пентилоксибензоате (ОФПБ). Для определения удельного объема удерживания ( $V_g^T$ ) сорбатов применяли новый метод “холодной” градуировки колонки. Показаны преимущества этого метода по сравнению с традиционным – уменьшение экспериментальных ошибок, связанных с измерением объемной скорости газового потока, большая экспрессность и меньшая потеря массы ЖК при проведении газохроматографического (ГХ) эксперимента в широком диапазоне повышенных температур, которые обеспечили хорошее совпадение экспериментальных и расчетных термодинамических характеристик систем ОФПБ–немезоген.

Цель работы – изучение влияния геометрического и электронного строения молекул ЖК и типа мезофазы на термодинамические характеристики систем ЖК–немезоген и селективные свойства ЖК в условиях ГХ.

В качестве объектов исследования использовали четыре ЖК: 4-*n*-гексилорксибензил-4'-*n*-децилоксибензоат (ГФДБ), 4, 4'-бифенилдикарбоновой кислоты бис[2, 2-ди-(*n*-гексилорксикарбонил) этинил] фениловый эфир (БКГФ), 4-нитрофенил-4'-*n*-октилоксибензоат (НФОБ), 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенил (8ОЦБ) и восемь немезогенных соединений (*n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан, циклогексан, бензол, *мета*-ксилол, *пара*-ксилол и тет-

рахлорметан). Экспериментальные результаты получены с помощью метода “холодной” градуировки колонки и сопоставлены с полученными ранее для системы ОФПБ–немезоген [1]. Жидкие кристаллы ОФПБ, БКГФ, НФОБ синтезированы в университете им. Мартина Лютера (г. Галле, Германия).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Эксперимент проводили на хроматографе “Цвет-500” в изотермическом режиме с использованием пламенно-ионизационного детектора и стальных наполненных сорбентом колонок длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм. Масса ЖК по отношению к массе твердого носителя (хроматона N AW) составила 15%. Газ-носитель – азот. Удельный объем удерживания ( $V_g^T$ ) малых проб сорбатов определяли по методике, описанной в [2]. Расчет рационального (раулевского) коэффициента активности сорбата в бесконечно разбавленном растворе  $\gamma_i^\infty$  проводили с поправкой на неидеальность газовой фазы. Более подробно методика эксперимента и расчетов описана в [1].

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Структурные формулы и температуры фазовых переходов ЖК представлены в табл. 1. Слабополярные ЖК (соединения I и III) при плавлении образуют только нематическую (N) мезофазу, тогда как соединение II образует смектические ( $S_C$  и

Таблица 1. Структурные формулы и температуры (°C) фазовых переходов жидких кристаллов [3–5]

ЖК	Структурная формула	$t_{C-S_C}$	$t_{C-S_A}$	$t_{C-N}$	$t_{S_C-S_A}$	$t_{S_A-N}$	$t_{N-I}$
I, ОФПБ		–	–	51.0	–	–	81.5
II, ГФДБ		61.1	–	–	77.3	82.5	88.9
III, БКГФ		–	–	81.0	–	–	126.0
IV, 8ОЦБ		–	54.0	–	–	67.0	80.0
V, НФОБ		–	49.2	–	–	62.5	68.2

$S_A$ ) и N-мезофазы. Полярные ЖК с концевыми цианогруппой (IV) нитрогруппой (V) образуют  $S_A$ - и N-мезофазы в соответствующих температурных интервалах. Соединение IV в мезофазах и изотропной фазе (I) существует в виде димерных ассоциатов [6].

Результаты эксперимента представляли в виде зависимостей логарифма коэффициента активности немезогена  $\ln \gamma_i^\infty$  от обратной температуры, рис. 1. Зависимости  $\ln \gamma_i^\infty - 1/T$  линейны и имеют разный наклон в температурных пределах каждой из фаз мезогенного растворителя. Дискретность этих зависимостей для всех исследованных немезогенов обнаружена только в точке фазового перехода N–I для соединений I и II, причем отношение предельных (экстраполированных к температуре перехода  $T_{NI}$ ) коэффициентов активности в N- и I-фазах больше единицы ( $\gamma_{i,N}^\infty / \gamma_{i,I}^\infty > 1$ ), что предсказывается молекулярно-статистической теорией смешанных нематических фаз, основанной на среднеполевой модели [7]. Для нематического соединения III экспериментальные значения этого отношения равны или меньше единицы ( $\gamma_{i,N}^\infty / \gamma_{i,I}^\infty \leq 1$ ) в зависимости от природы немезогена, что противоречит теоретическим представлениям [7]. По-видимому, это обусловлено невысокой ориентационной упорядоченностью N-фазы III, молекулы которого содержат терминальные заместители типа “двой-

ной ласточкин хвост” (“bi-swallow-tailed”). Косвенно это подтверждается низкими значениями энтальпии перехода  $\Delta H_{NI} = 180$  Дж/моль соединения III [5]. Аналогичный результат получен для перехода N–I соединения IV, что свидетельствует о том, что теоретическая модель [7] не применима в случае сильнополярных ЖК.

Что касается фазовых переходов  $S_C-S_A$  (II, IV, V), то они характеризуются только изменением наклона функции  $\ln \gamma_i^\infty - 1/T$ .

Сопоставление зависимостей  $\ln \gamma_i^\infty - 1/T$  растворов *n*-гептана в исследованных мезогенных растворителях представлено на рис. 1а. При  $T = \text{const}$  значение  $\gamma_i^\infty$  определяется природой молекул ЖК и его фазовым состоянием. В изотропной фазе значения  $\gamma_i^\infty$  *n*-гептана последовательно повышаются в ряду III → II → I → V → IV. В мезофазах двух слабополярных фенилбензоатов (I и II) наблюдаются достаточно близкие значения  $\gamma_i^\infty$  *n*-гептана, однако, в II величины  $\gamma_i^\infty$  несколько выше, что, очевидно, обусловлено высокой ориентационной упорядоченностью  $S_C$ -фазы соединения II. В целом, положительные отклонения от закона Рауля растворов *n*-гептана усиливаются с ростом полярности и ориентационной упорядоченности мезогенного растворителя. Близкие закономерности наблюдаются и для растворов бензола, од-

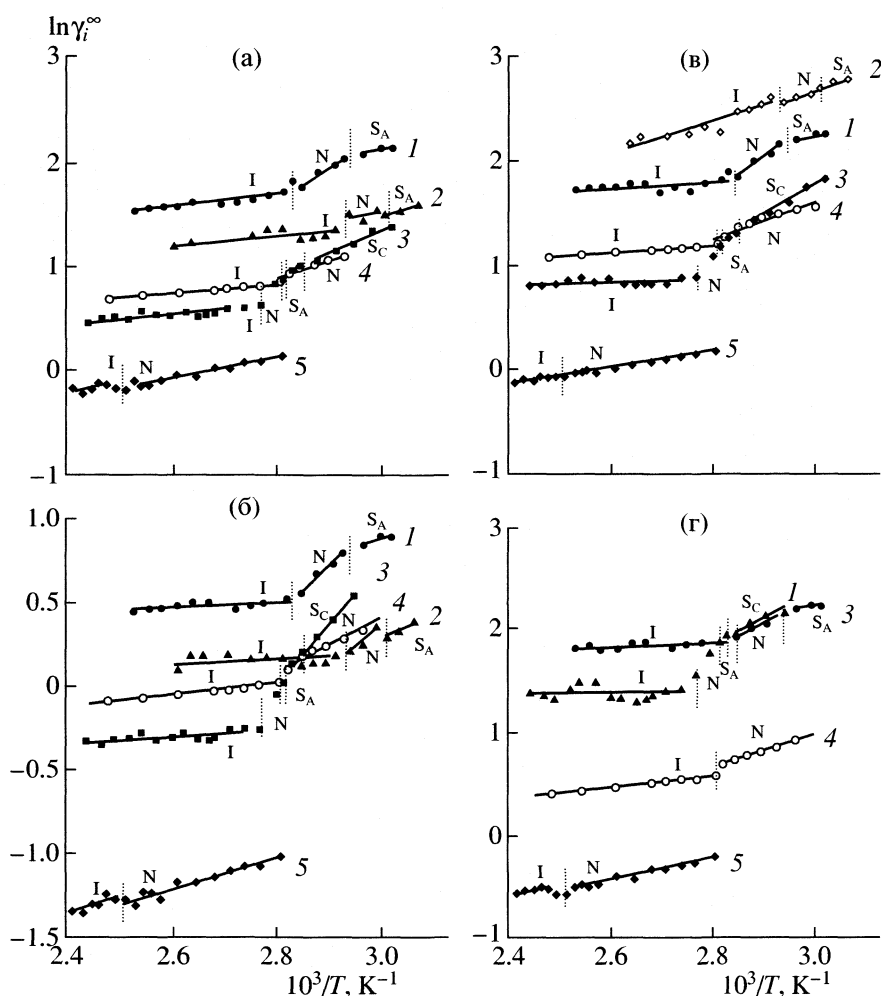


Рис. 1. Зависимости  $\ln \gamma_i^\infty - 1/T$  n-гептана (а), бензола (б), тетрахлометана (в), циклогексана (г) в индивидуальных ЖК: 1 – 8ОЦБ, 2 – ГФДБ, 3 – ОФПБ, 4 – БКГФ, 5 – БКГФ.

нако для него характерен резкий рост  $\gamma_i^\infty$  в  $S_C$ -фазе соединения II при понижении температуры. Это, по-видимому, обусловлено тем, что молекулы бензола не способны проникать в слоевое пространство высокоупорядоченной  $S_C$ -фазы, а в межслоевом пространстве его взаимодействие с длинными терминальными алкильными заместителями затруднено.

Отличительной особенностью поведения тетрахлометана в исследованных растворителях является более высокое значение  $\gamma_i^\infty$  в V по сравнению с IV как в изотропной фазе, так и в мезофазе, рис. 1в. Это связано с тем, что нитрогруппа, являясь более сильным электроакцептором чем цианогруппа [8], оттягивает на себя электронную плотность с ароматического ядра, тем самым уменьшая вклад донорно-акцепторных взаимодействий между молекулами V и тетрахлометана.

В изотропной фазе, в отличие от других исследованных немезогенов, значения  $\gamma_i^\infty$  циклогексана в II больше, чем в I, что обусловлено ослаблением дисперсионных взаимодействий молекул циклогексана с молекулами мезогенного растворителя при удлинении терминального алкильного заместителя. Растворение циклогексана в ЖК, обладающих смектическими мезофазами (II, IV), сопровождается значительными положительными отклонениями от идеальности. Это обусловлено низкой анизометричностью его молекул, а также небольшим числом устойчивых конформаций, что затрудняет его проникновение в слоевое пространство смектических фаз. Отсутствие специфических взаимодействий немезоген-ЖК усиливает этот эффект.

Комплексный анализ экспериментальных данных, включающий результаты исследований для остальных исследованных немезогенов, показал, что, в целом, положительные отклонения от за-

**Таблица 2.** Избыточные парциальная энтальпия  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  (кДж/моль) и энтропия  $\bar{S}_i^{E,\infty}$  (Дж/(моль К)) немезогенов в бесконечно разбавленных растворах мезогенных растворителей ОФПБ, ГФДБ, БКГФ

Немезоген	ОФПБ (I)				ГФДБ (II)				БКГФ (III)			
	N		I		S <sub>C</sub>		I		N		I	
	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$
<i>n</i> -Гексан	13.8	30.1	2.0	2.3	22.8	57.4	2.9	3.5	7.3	18.6	1.2	3.6
<i>n</i> -Гептан	12.6	27.7	3.4	2.7	23.5	59.1	3.1	3.7	7.8	20.7	5.3	14.3
<i>n</i> -Октан	17.3	39.4	5.3	6.5	23.3	57.8	4.1	5.7	9.4	23.4	6.1	15.2
Циклогексан	14.8	16.3	3.8	6.1	34.4	82.0	8.6	9.9	8.8	26.5	1.4	8.1
Бензол	13.0	35.7	2.6	7.3	30.5	85.8	1.7	7.0	7.6	29.8	9.4	33.8
<i>мета</i> -Ксилол	16.2	43.5	3.0	7.3	33.7	93.2	1.7	5.8	7.3	26.7	7.8	28.1
<i>пара</i> -Ксилол	14.0	37.8	1.7	4.2	31.6	87.7	1.0	4.2	7.6	27.7	5.2	21.8
Тетрахлорметан	12.5	32.6	2.8	6.2	29.6	82.2	0.7	3.4	6.6	25.4	6.5	25.1

Примечание. Из-за узости температурных интервалов некоторых мезофаз (S<sub>A</sub>, N ГФДБ, S<sub>A</sub> НФОБ) такие расчеты для них не проводились.

кона Рауля ( $\gamma_i^\infty > 1$ ) для неполярных и слабополярных немезогенов усиливаются при переходе от нематических к смектико-нематическим ЖК и ростом полярности мезофазы. Возникновение  $\pi$ -электронных взаимодействий между ароматами (бензол, ксилолы) и ароматическими системами молекул мезогенов приводит к снижению значений  $\gamma_i^\infty$ . Исключение составляет нематический БКГФ, при растворении в котором для большинства исследованных немезогенов наблюдаются отрицательные отклонения от идеальности, что является необычным фактом для нематического растворителя. Это связано с образованием сравнительно "рыхлой" структуры жидкой фазы из-за особого геометрического строения его молекул типа "двойного ласточкиного хвоста", вследствие чего растворение немезогенов в такой структуре облегчено (как в нематической, так и в изотропной фазе).

Для оценки энтальпийного и энтропийного вкладов в величину  $\gamma_i^\infty$  немезогенов из параметров линейных зависимостей  $\ln \gamma_i^\infty - 1/T$  рассчитывали избыточные парциальные молярные энтальпии  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  и энтропии  $\bar{S}_i^{E,\infty}$  немезогенов в отдельных фазах мезогенных растворителей (табл. 2, 3). Для всех исследованных систем избыточные парциальные величины  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  и  $\bar{S}_i^{E,\infty}$  немезогенов имеют положительный знак. Это свидетельствует о том, что смешение немезогенов с мезогенными соединениями происходит с поглощением теплоты, а конформационная и вращательная подвижность немезогенов выше, чем в случае

образования идеальных растворов. Положительные величины  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  и  $\bar{S}_i^{E,\infty}$  в мезофазах выше, чем в изотропных фазах исследованных мезогенов.

В ряду исследованных малополярных ЖК наиболее высокие значения энтальпии смешения наблюдаются при растворении немезогенов в S<sub>C</sub>-фазе II. По-видимому, это связано с высокой ориентационной упорядоченностью слоистой структуры смектика С, в которой длинные оси молекул ЖК наклонены по отношению к нормали к слоям. При этом растворение линейных углеводородов в S<sub>C</sub>-фазе II происходит с заметно меньшим эндотермическим эффектом, чем ароматических соединений и циклогексана. Очевидно, это связано с усилением дисперсионного притяжения между молекулами *n*-алканов и II из-за наличия у последних длинных алкильных концевых групп. Обращают на себя внимание низкие значения  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  немезогенов в N-фазе III, которые в ряде случаев, сопоставимы со значениями этой величины в изотропной фазе. Это свидетельствует о низких затратах теплоты при растворении немезогенов в соединении III из-за возможности легкого осуществления дисперсионных взаимодействий между разнородными молекулами в растворе со сравнительно "рыхлой" упаковкой молекул основного компонента раствора.

В табл. 3 представлены величины  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  и  $\bar{S}_i^{E,\infty}$  немезогенов в полярных растворителях IV и V. Неожиданно низкие значения этих величин в S<sub>A</sub>-фазе, возможно обусловлены тем, что молекулы немезогенов легко проникают в межслоевое пространство, при этом они преимущественно взаимодействуют с неполярными алкильными ра-

**Таблица 3.** Избыточные парциальная энтальпия  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  (кДж/моль) и энтропия  $\bar{S}_i^{E,\infty}$  (Дж/(моль К)) немезогенов в бесконечно разбавленных растворах мезогенных растворителей 8ОЦБ и НФОБ

Немезоген	8ОЦБ (IV)						НФОБ (V)			
	$S_A$		N		I		$S_A$		I	
	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$
<i>n</i> -Гексан	4.0	5.2	21.9	48.1	9.2	12.0	6.0	4.6	7.3	7.8
<i>n</i> -Гептан	7.7	5.5	20.9	44.6	8.9	10.7	7.7	10.5	8.7	12.8
<i>n</i> -Октан	8.3	6.2	22.0	46.9	9.6	12.1	–	–	–	–
Циклогексан	6.2	0.2	16.8	31.6	6.4	2.3	–	–	–	–
Бензол	9.1	19.9	18.4	47.3	6.5	13.9	5.3	13.2	7.8	19.4
<i>мета</i> -Ксилол	3.9	3.3	21.4	54.3	6.8	13.4	11.6	30.6	9.0	21.7
<i>пара</i> -Ксилол	2.9	2.5	17.8	44.7	5.5	10.0	11.4	30.4	8.5	20.4
Тетрахлорметан	9.6	18.4	23.3	58.8	7.6	14.7	15.7	33.2	6.3	7.1

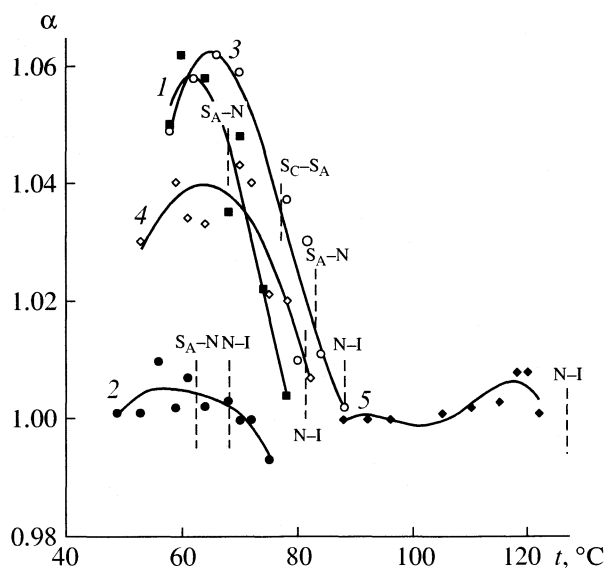
Примечание. Из-за узости температурных интервалов некоторых мезофаз ( $S_A$ , N ГФДБ,  $S_A$  НФОБ) такие расчеты для них не проводились.

дикалами соединений IV и V. При переходе IV из  $S_A$ - в N-фазу значения  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  немезогенов резко возрастают, а в изотропной фазе они вновь закономерно падают. Аналогичные закономерности наблюдаются и для величины  $\bar{S}_i^{E,\infty}$ , так как величины  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  и  $\bar{S}_i^{E,\infty}$  взаимосвязаны: усиление межмолекулярного притяжения между разнородными молекулами в растворе приводит к уменьшению  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  и, соответственно, падению  $\bar{S}_i^{E,\infty}$ .

Анализ данных, представленных в табл. 2 и 3, показывает, что положительные отклонения от закона Рауля в мезофазах I, II, IV, V обусловлены превышением энтальпийного вклада (эндотермическое смешение) над энтропийным в величину  $\gamma_i^\infty$ . Увеличение энергии притяжения между разнородными молекулами в нематическом растворе со структурой молекул типа “двойного ласточкиного хвоста” (понижение  $\bar{H}_i^{E,\infty}$ ) является причиной отрицательных отклонений от идеальности в системах “немезоген–III”.

На рис. 2 представлены температурные зависимости фактора разделения *мета*-, *пара*-ксилолов ( $\alpha = V_{g, \text{п-к}}^T / V_{g, \text{м-к}}^T$ ), полученные на колонках с индивидуальными ЖК. Как известно, в газожидкостной хроматографии  $\alpha > 1$  для ЖК неподвижных фаз из-за лучшей корреляции вытянутых молекул *пара*-ксилола со структурой ЖК, причем эта величина возрастает симбатно параметру порядка [9].

Из рис. 2 видно, что в ряду исследованных ЖК самыми высокими значениями фактора разделения по отношению к *мета*-, *пара*-ксилолам обладает  $S_C$ -фаза ГФДБ в силу ее высокой упорядоченности. Несмотря на близкую к ГФДБ структуру молекул ОФПБ его менее упорядоченная нематическая фаза обладает более низкой селективностью [10]. Очень низкая селективность БКГФ обусловлена особой структурой молекул этого ЖК типа “двойного ласточкиного хвоста”, объ-



**Рис. 2.** Температурные зависимости фактора разделения ( $\alpha$ ) *мета*- и *пара*-ксилолов. Обозначения см. рис. 1.

емные терминальные заместители которого не позволяют создавать высокоупорядоченную нематическую фазу.

Высокая полярность мезофазы НФОБ приводит к возникновению диполь-дипольных взаимодействий между молекулой *мета*-ксилола ( $\mu = 0.30 \text{ D}$ ) и нитрогруппой, что приводит к усилению его удерживания по сравнению с *пара*-изомером, поэтому несмотря на высокую упорядоченность  $S_A$ -фазы он проявляет низкую селективность к разделению этих изомеров. Напротив, другой сильнополярный ЖК 8ОЦБ обладает высокими значениями фактора разделения. Это связано с тем, что молекулы этого ЖК существуют в виде димерных ассоциатов и это приводит к уменьшению эффективной полярности растворителя, а высокая упорядоченность  $S_A$ -мезофазы способствует хорошему разделению *мета*- и *пара*-ксилолов.

Таким образом, метод газо-жидкостной хроматографии, дополненный новым способом "холодной" градуировки колонки, позволяет быстро и надежно определять термодинамические характеристики растворов с ЖК компонентами в широком диапазоне температур. Полученные результаты способствуют дальнейшему развитию статистико-термодинамического подхода для описания термодинамических и структурных свойств бинарных систем немезоген-ЖК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32587).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Онучак Л.А., Муханова И.М., Гарькин В.П., Соколова Е.П. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1654.
2. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю. // Там же. 1998. Т. 71. № 9. С. 1724.
3. Соколова Е.П., Чурюсова Т.Г. // Там же. 1993. Т. 67. № 5. С. 893.
4. Engelen B., Schneider F. // Z. Naturforsch. 1978. 33a. S. 1077.
5. Ernst S. Dissertation. Martin-Luther Universitat, Halle. 1994.
6. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.Ф. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. С. 287.
7. Martire D.E. // The Molecular Physics of Liquid Crystals / Ed. by G.R. Lucharst, G.W. Gray. L.: Acad. Press, 1979. Ch. 11.
8. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Книга вторая. М.: Химия, 1970. С. 38.
9. Соколова Е.П., Власов А.Ю., Козак П.П. // Изв. АН. Сер. химическая. 1996. № 3. С. 561.
10. Муханова И.М., Онучак Л.А., Гарькин В.П. // Вестн. СамГУ. Естественнонаучная серия. 2001. № 4 (22). С. 146.

УДК 541.14

## ГИГАНТСКОЕ ФОТОРАСШИРЕНИЕ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ

© 2004 г. И. А. Чабан

Акустический институт им. Н.Н. Андреева, Москва

E-mail: chaban@akin.ru

Поступила в редакцию 14.03.2002 г.

Дано объяснение наблюдавшемуся гигантскому фоторасширению в халькогенидных стеклах, имеющему место при энергиях фотона существенно меньших ширины щели подвижности. В рамках предлагаемой модели показано, что фоторасширение при этих энергиях фотона может на порядок превосходить фоторасширение при энергии фотона равной ширине щели подвижности. Предложена интерпретация наблюдавшегося временного хода фоторасширения и сдвига края оптического поглощения, различных при данных энергиях фотона. Использован уточненный вариант ранее опубликованной модели фотоэлектрических и фотоструктурных изменений в стеклах. Установлено, что основным процессом в этой модели является перестройка упорядоченных областей (кластеров) под влиянием облучения.

Халькогенидными называются стекла, в состав которых входят S, Se и Te. В экспериментах, кроме чистых S, Se, Te, наиболее часто используются  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $GeS_2$ ,  $GeSe_2$ . Применение находят и стекла более сложного состава. Халькогенидные стекла используются в электрофотографии (ксерографии), для записи оптической информации, в электрических переключателях и запоминающих устройствах. Благодаря прозрачности в инфракрасной области они широко применяются в инфракрасной технике. Пленки из халькогенидных стекол используются в качестве химически стойких мембран в сенсорах и микросенсорах регистрирующих присутствие ионов тяжелых металлов. Важной областью использования этих стекол, которая и будет иметься в виду в данной работе, являются акустооптические модуляторы, ультразвуковые линии задержки и другие акустооптические устройства [1–3]. Эти стекла широко используются для записи различных фазовых картин (решеток), с помощью которых удается менять направление распространения звуковых и световых волн (дефлекторы), отражать волны (брэгговские зеркала), создавать фильтры, осуществлять голографическую запись.

В основе указанных применений лежат следующие физические эффекты. Освещение халькогенидного стекла светом с энергией фотона равной или меньшей ширины щели подвижности ( $E_g$ ) приводит к его структурной перестройке. Обычно используется облучение с интенсивностью от  $10^{-3}$  до 1 Вт. При этой интенсивности нагревом стекла можно пренебречь. Структурная перестройка проявляется в объемном расширении, изменении упругих модулей, изменении показателя

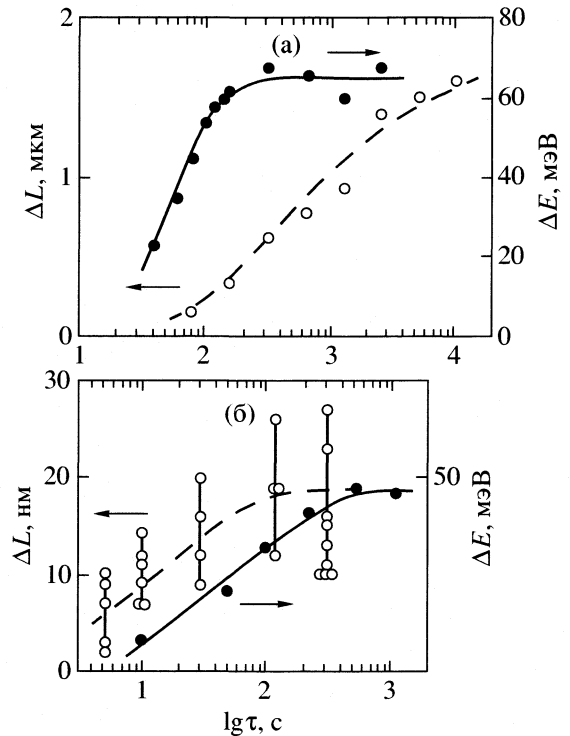
преломления света, сдвиге края оптического поглощения (фотозатемнение или фотопросветление), изменении скорости растворения в различных растворителях. Такое освещение приводит также к появлению неспаренных спинов, которые регистрируются с помощью электронного спинового резонанса, фототока и фотолюминесценции с ее малой интенсивностью, стоксовым сдвигом и усталостью. После снятия облучения фотоструктурные изменения в отожженных образцах постепенно исчезают. Стирание можно ускорить путем прогрева стекла при температуре стеклования. Увеличение давления также приводит к структурной перестройке, которая проявляется в изменении показателя преломления света и сдвиге края оптического поглощения.

Остановимся подробнее на фоторасширении и изменении упругих модулей халькогенидных стекол [4–7]. При облучении светом с энергией фотона близкой к  $E_g$ , при комнатной температуре, относительное изменение толщины пленки  $As_2S_3$ , полученной при нормальном к поверхности направлении напыления, составляет 0.5%. При облучении же светом с энергией фотона существенно меньшей  $E_g$  этой же пленки при той же температуре наблюдалось гигантское фоторасширение. Относительное изменение толщины пленки при гигантском фоторасширении составляло 5% [4]. Однотипность поведения халькогенидных стекол не оставляет сомнения в том, что гигантское фоторасширение должно иметь место и в других халькогенидных стеклах. Относительное изменение упругих модулей при облучении светом с энергией фотона близкой к  $E_g$  составляет от 4 до 20% [7].

Для выяснения физической причины фоторасширения проводились исследования временного изменения (совместно) фоторасширения и какого-либо другого параметра. Так в [6] показано, что изменение толщины пленки  $\text{As}_2\text{S}_3$  и изменение фототока происходят синхронно и однотипно (с точностью эксперимента) при облучении светом с энергией фотона равной  $E_g$ . В [6] делается заключение, что появление фототока и изменение толщины пленки вызваны одним и тем же механизмом. В более точном эксперименте [4] показано, что при облучении полученного из расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$  светом с энергией фотона меньшей  $E_g$  фотозатемнение ( $\Delta E$ ) и фоторасширение ( $\Delta L$ ) появляются одновременно, однако, рост фоторасширения запаздывает относительно роста фотозатемнения и фотозатемнение насыщается раньше, чем фоторасширение (рис. 1а). При облучении же пленки  $\text{As}_2\text{S}_3$  светом с энергией фотона близкой к  $E_g$  фотозатемнение насыщается позднее фоторасширения (рис. 1б). На рис. 1 величина  $\Delta L$  оценивалась по максимуму расширения. Величина  $\Delta E$  обозначает красный сдвиг края оптического поглощения.

### СУЩЕСТВУЮЩИЕ МОДЕЛИ ФОТОСТРУКТУРНЫХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ

Для объяснения этих необычных свойств халькогенидных стекол был выдвинут ряд моделей. В модели Мотта, Дэвиса и Стрита [8–10], использовавшей представления Андерсона [11] о спаривании спинов на оборванных связях, считается, что имеющиеся из-за беспорядка в стекле “болтающиеся связи” (орбитали неспаренных валентных электронов) предпочитают захватывать электроны попарно. При этом кулоновская энергия отталкивания электронов компенсируется деформацией решетки и образуются заряженные дефекты. Эта теория использовалась для объяснения ряда фотоэлектрических свойств халькогенидных стекол. Однако, для объяснения фотоструктурных изменений, к ней, к сожалению, пришлось добавить дополнительное предположение об образовании самозахваченных экситонов достаточно больших размеров [10]. Кастнер предложил другую модель [12], основанную на парах состояний с нарушенной координацией (пары с переменной валентностью), которые Мотт, Дэвис и Стрит называли  $D^-$ - и  $D^+$ -центрами, а Кастнер  $C_1^-$ - и  $C_3^+$ -центрами. В этой модели также возникают сложности с объяснением фотоструктурных изменений. В модели Нгаи, Рейнике, Эконому [13] предполагалось, что электроны локализуются на двухуровневых системах, которые предпочитают



**Рис. 1.** Фоторасширение  $\Delta L$  и фотозатемнение  $\Delta E$  как функции времени экспозиции в  $\text{As}_2\text{S}_3$  для облучения с энергией фотона меньшей (а) и равной  $E_g$  (б) [4]; а – образец  $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученный из расплава толщиной 50 мкм, б – напыленная пленка  $\text{As}_2\text{S}_3$  толщиной 3 мкм. Источники света: а – аргоновый лазер ( $\hbar\omega = 2.4$  эВ), б – гелий-неоновый лазер ( $\hbar\omega = 2$  эВ);  $\tau$  – время экспозиции.

захватывать электроны попарно. При поглощении фотона эти системы переходят с нижнего на верхний уровень, что приводит к структурным перестройкам. Для объяснения больших фотоструктурных изменений приходилось требовать больших размеров этих двухуровневых систем, природа которых в [13] осталась не выясненной.

В [14] автором настоящей статьи была предложена модель, основанная на предположении о существовании во многих стеклах, в том числе и халькогенидных, кластеров (упорядоченных областей). Кластерной гипотезе много лет. Однако окончательному ее утверждению мешает невозможность увидеть эти кластеры оптическими методами. Это объясняется большой длиной волны света, малой разностью показателей преломления аморфной матрицы и кластеров и другими причинами. Однако эти кластеры обнаруживаются, по-видимому, в целом ряде экспериментов. Так данные по рамановскому рассеянию света и мессбауэровской спектроскопии в  $\text{GeSe}_2$  удается объяснить, предполагая существование в этом стекле кластеров диаметром в несколько нм с порядком, близким к кристаллическому [15]. Кластеры в силу их малости и несовершенства структуры

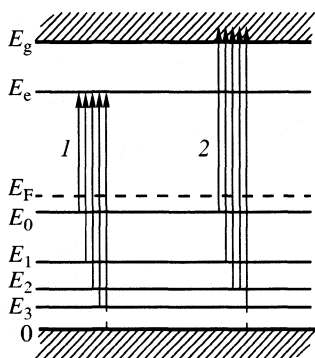


Рис. 2. Уровни энергии локализованных в упорядоченной области электронов; 1, 2 – переходы, соответствующие возбужденным состояниям.

являются уникально чувствительными нанообъектами, реагирующими на малейшие внешние воздействия химической или физической природы. Утверждение кластерной гипотезы будет означать новый подход к химии и физике стекол и их расплавов.

В [14] предполагалось, что электроны, локализованные в упорядоченной области, имеют систему дискретных уровней, расположенных в щели подвижности. Эти уровни заполняются парами электронов с противоположно направленными спинами (четность числа электронов этому способствует). Эта система дискретных уровней существует совместно с “хвостами” зон, обусловленными локализацией электронов в областях с размерами, большими размера упорядоченных областей. Заполнение уровней парами в основном состоянии объясняет отсутствие свободных спинов в халькогенидных стеклах. Электроны, локализованные в упорядоченной области, вносят определенный вклад в ее энергию связи. При облучении светом фотоны выбивают электроны, локализованные в упорядоченной области, и тем самым меняют ее энергию связи, что в некотором смысле эквивалентно отрицательному давлению. Это приводит к перестройке упорядоченной области и связанным с ней фотоструктурным эффектам.

Картина дискретных уровней электронов, локализованных в упорядоченной области, предположенная в [14], изображена на рис. 2. Эта система уровней, по существу, вытекает из экспериментов по фотолюминесценции, фотоэлектричеству, транспорту, оптическому поглощению, ЭПР и др. Верхний заполненный уровень ( $E_0$ ) близок к уровню Ферми ( $E_F$ ), а первый возбужденный уровень ( $E_c$ ) близок к нижнему краю зоны проводимости ( $E_g$ ). Под уровнем  $E_0$  есть несколько заполненных уровней  $E_1, E_2, E_3$  и т.д., ниже которых начинается “хвост” валентной зоны. Разность  $E_c - E_0$  близка к половине запрещенной зоны, так что уровень  $E_c$  практически свободный. Возможные возбуждения

при облучении светом с энергией фотона, близкой к  $E_g$ , показаны на рис. 2 стрелками. Возбуждения 1 – короткоживущие: электроны быстро возвращаются на прежние уровни. Возбуждения 2 – долгоживущие: электроны, выброшенные в зону проводимости, в основном захватываются на уровне  $E_c$  других упорядоченных областей. Однако, поскольку такое возбужденное состояние энергетически не выгодно, то система с течением времени возвращается в основное состояние.

Как показано в [14], эта модель объясняет эффекты световой экспозиции (фотозатемнение и фотопросветление), особенности фотолюминесценции и транспорта в халькогенидных стеклах. Так, в соответствии с экспериментом, фототок впервые появляется при энергии фотона  $E_g/2$  в результате выбивания электронов с уровней  $E_0$  в зону проводимости. При дрейфе носителей заряда электроны будут захватываться на уровне  $E_c$ , а дырки на уровнях  $E_0, E_1, E_2, E_3$  и т.д., что, в соответствии с экспериментом, приведет к низкой подвижности носителей (ограниченному ловушками транспорту). Люминесценция возникает, если фотон с энергией, близкой к  $E_g$ , забрасывает электрон на уровень  $E_c$ . При этом электрон быстро переходит на освобожденный уровень  $E_0$  с высвечиванием фотона с энергией  $E_g/2$ , в соответствии с экспериментом. Если фотон выбивает электрон в зону проводимости, то последний захватывается на один из уровней  $E_c$  других упорядоченных областей. С этим связана наблюдаемая в экспериментах малая эффективность люминесценции и ее усталость. Свободные спины возникают как при возбуждении типа “1”, так и при возбуждении типа “2”. Однако только в последнем случае они оказываются долгоживущими. Создаваемое при облучении светом изменение оптического поглощения связано с появлением дырок на уровнях, изображенных на рис. 2, а также с некоторым изменением положений дискретных уровней при перестройке упорядоченных областей.

Модель [14] появилась в результате работы автора над проблемой распространения волн в сильновязких (легко переохлаждающихся) жидкостях и проблемой стеклования. В [16] для объяснения особенностей распространения звуковых, сдвиговых и электромагнитных волн в сильновязких жидкостях предложена нелокальная диффузионная теория. В основе этой теории лежит предположение о том, что сильновязкая жидкость представляет собой неупорядоченную среду с помещенными в нее упорядоченными областями. Состояние упорядоченных областей определяется, помимо обычных термодинамических переменных, также параметром  $\xi$ , характеризующим степень порядка. Этот параметр отождествляется с концентрацией френкелевских дырок (со свободным объемом). При изменении внешних условий (давления, сдвигового напряжения, электрического поля)

меняется равновесное значение  $\xi$  ( $\xi_0$ ) в упорядоченных областях. Новое равновесное значение устанавливается путем диффузии лишних или недостающих дырок через границы упорядоченных областей. Запаздывание этого процесса приводит к дисперсии скорости распространения волн и к их аномальному поглощению. Эта теория объяснила большой экспериментальный материал по распространению волн в сильновязких жидкостях. Как развитие этой теории была предложена картина стеклования: точка стеклования соответствует температуре, при которой упорядоченные области начинают “соприкасаться”. В [17] объяснены скачки теплоемкости и других величин в точке стеклования. На основе этих представлений в [18] построена микроскопическая модель низкотемпературных аномалий (звуковых и тепловых) в диэлектрических стеклах.

#### ПРЕДЛАГАЕМОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ЭФФЕКТА ГИГАНТСКОГО ФОТОРАСШИРЕНИЯ

В настоящей работе модель [14] уточнена. С помощью этой уточненной модели объяснены экспериментальные данные по фоторасширению, изложенные выше. В соответствии с [14], свет, выбивая в зону проводимости электроны, локализованные в упорядоченной области, меняет ее энергию связи и вызывает ее перестройку. Перестройка упорядоченной области должна происходить и в том случае, когда выбиваются электроны, локализованные в областях с размерами, большими размера упорядоченной области, т.е. с урвней энергии соответствующих “хвосту” валентной зоны. В этом случае как бы меняется давление в области локализации, что приводит к перестройке упорядоченных областей в нее входящих. Таким образом, есть два способа вызвать перестройку упорядоченной области при световой экспозиции: выбить электроны с дискретных уровней в щели подвижности, соответствующих электронам, локализованным в упорядоченных областях, что осуществляется при  $\hbar\omega < E_g$ , и выбить электроны с уровней “хвоста”, что осуществляется при  $\hbar\omega = E_g$ . Можно ожидать, что при этих разных процессах значения фоторасширения будут значительно отличаться друг от друга.

Оценим относительное изменение объема образца при облучении светом в случае выбивания в зону проводимости электронов, локализованных в упорядоченной области, и электронов с уровней “хвоста”. Будем считать, что при попадании фотона на электрон вероятность перехода в зону проводимости с уровней “хвоста” при  $\hbar\omega = E_g$ , равна  $w_x$ , а вероятность перехода в зону проводимости с уровней электронов, локализованных в упорядоченной области при  $\hbar\omega < E_g$ , равна  $w_y$ . Вероятность обратного перехода будем считать малой. Объемную плотность электронов на уровнях

“хвоста” в узком интервале энергий, задаваемом источником света, обозначим  $N_x$ , а плотность электронов, локализованных в упорядоченных областях –  $N_y$ . Считая, что поглощение света связано в основном с выбиванием электронов с этих уровней в зону проводимости, можно полагать, что коэффициенты поглощения света при  $\hbar\omega = E_g$  и  $\hbar\omega < E_g$  ( $\alpha_x$  и  $\alpha_y$ ) относятся как  $N_x w_x$  к  $N_y w_y$  ( $N_x w_x / N_y w_y = \alpha_x / \alpha_y$ ). В эксперименте [4] измерения проводились в  $As_2S_3$  при энергиях фотона 2.4 эВ ( $\hbar\omega = E_g$ ) и 2.0 эВ. Соответствующие коэффициенты поглощения света, как следует из эксперимента, равны  $5 \times 10^5 \text{ м}^{-1}$  и  $10^2 \text{ м}^{-1}$ , так что  $N_x w_x / N_y w_y = 5 \times 10^3$ . Изменение объема упорядоченной области и области локализации, соответствующей уровням “хвоста”, при выбивании из них по одному электрону обозначим  $\Delta V_y$  и  $\Delta V_x$  соответственно. При адиабатическом процессе и постоянном давлении, как это имело место в рассматриваемых экспериментах, сохраняется тепловая функция  $W = E + pV$  ( $E$  – внутренняя энергия,  $p$  – давление,  $V$  – объем образца), так что  $\Delta E = -p\Delta V$ . Соответственно

$$\Delta V_y = -\Delta E_y / p, \quad \Delta V_x = -\Delta E_x / p,$$

где  $\Delta E_y$  и  $\Delta E_x$  – изменения внутренней энергии при выбивании одного электрона из упорядоченной области и области локализации, соответствующей уровням “хвоста”. Эти изменения, как будет обосновано ниже, пропорциональны соответственно  $\Delta E_y \sim 1/a$ ,  $\Delta E_x \sim 1/R$ , где  $a$  – радиус упорядоченной области,  $R$  – некий средний радиус областей локализации, соответствующих уровням “хвоста”.

При выводе этих соотношений выбитый электрон считался размазанным по упорядоченной области и области локализации, соответствующей уровням “хвоста”. Пользуясь теоремой Гаусса, находим следующее выражение для напряженности электрического поля на расстоянии  $r$  от центра упорядоченной области, создаваемой размазанным электроном:

$U(r) = er/4\pi\epsilon\epsilon_0 a^3$ , где  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная. Соответствующий потенциал будет равен

$$\phi(r) = -er^2/8\pi\epsilon\epsilon_0 a^3.$$

Умножая этот потенциал на заряд элементарного слоя, равный  $4\pi r^2 \rho dr$ , где  $\rho$  – плотность некомпенсированного положительного размазанного заряда, на которую действует этот потенциал, и интегрируя по  $r$  от нуля до  $a$ , получаем  $\Delta E_y \sim 1/a$ . При этом было учтено, что плотность  $\rho$  положительного заряда равна  $3|e|/4\pi a^3$ . Аналогично поступаем при выводе второго выражения  $\Delta E_x \sim 1/R$ .

При выбивании электронов с уровней внутри щели в рамках всего образца изменение объема образца будет равно

$$\delta V_y = Ca^{-1}VN_yw_y.$$

Аналогично при выбивании электронов с уровней “хвоста” получаем следующее выражение для изменения объема образца:

$$\delta V_x = CR^{-1}VN_xw_x,$$

где  $C$  – постоянная. При выводе этих выражений считалось, что как упорядоченные области, так и области локализации, соответствующие уровням “хвоста”, занимают практически весь объем образца. Полученные выражения соответствуют изменению объема образца при  $\hbar\omega < E_g$  и  $\hbar\omega = E_g$ . Отношение относительных изменений объема в этих двух случаях равно

$$\delta V_y V^{-1} / \delta V_x V^{-1} = (R/a)(\alpha_y/\alpha_x).$$

Отношение  $\alpha_y/\alpha_x$  мало, зато отношение  $R/a$  велико. Гигантское фоторасширение возникает вследствие того, что отношение  $R/a$  превосходит отношение  $\alpha_x/\alpha_y$ . Как следует из рис. 1, величина  $\delta V_y V^{-1} / \delta V_x V^{-1} = 10$ . Используя это значение, находим  $R/a = 5 \times 10^4$ . Полагая  $a = 0.5 \times 10^{-9}$  м, получаем  $R = 2.5 \times 10^{-5}$  м.

Обсудим эту цифру. Обычно считают, что максимальный размер областей локализации, соответствующих уровням “хвоста”, порядка длины экранирования  $\lambda$ . Согласно Дебаю  $\lambda = (\epsilon\epsilon_0 kT/2ne^2)^{1/2}$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $n$  – концентрация электронов в зоне проводимости. Величина  $R$  должна быть близка к  $\lambda$ . Подставляя данные для  $As_2S_3$  ( $\epsilon = 6$ ,  $n = 10^{17}$  м $^{-3}$ ) находим  $\lambda \approx 10^{-5}$  м, что близко к найденному значению  $R$ . Важная роль области локализации окружающей кластер, продемонстрированная выше, означает, в частности, что химически воздействовать на кластеры можно не только внедрением добавок внутрь кластера, но и внедрением их в окружающую кластер неупорядоченную среду.

Попытаемся теперь объяснить, почему при облучении светом с энергией фотона, меньшей  $E_g$ , фотозатемнение насыщается раньше, чем фоторасширение (рис. 1а) [4]. При таких энергиях фотона коэффициент поглощения света определяется дискретными уровнями внутри щели, соответствующими электронам локализованным в упорядоченных областях. При облучении электроны выбиваются с этих уровней в зону проводимости, и коэффициент поглощения света изменяется. В результате сдвигается край оптического поглощения. Изменение коэффициента поглощения света появляется сразу же после выбивания электронов и насыщается практически при опустошении всех этих уровней, поскольку время возврата электронов на эти уровни оказывается много большим времени их опустошения. Фоторасширение запаздывает

по отношению к освобождению этих уровней, поскольку перестройка упорядоченных областей, вызванная этим освобождением, происходит путем сравнительно медленного процесса диффузии дырок через границы упорядоченных областей [16]. Соответственно и насыщение фоторасширения будет происходить с запаздыванием по отношению к фотозатемнению. Именно такая картина наблюдалась в [4] при освещении светом с энергией фотона существенно меньшей  $E_g$  (рис. 1а).

Если принять, что пунктирная линия, изображенная на рис. 1б [4], соответствующем облучению с энергией фотона близкой к  $E_g$ , правильно отражает зависимость фоторасширения от времени (сомнение вызывают большие погрешности измерений), то объяснить запаздывание фотозатемнения по отношению к фоторасширению можно следующим образом. При указанной энергии фотона электроны выбиваются в основном с уровней “хвоста”, соответствующих электронам локализованным в областях с размерами, большими размера упорядоченных областей. Выбивание электронов с уровней “хвоста” в зону проводимости вызывает перестройку упорядоченных областей. Она приводит к изменению положений дискретных уровней в щели, что проявляется в сдвиге края оптического поглощения. При этом перестройка упорядоченных областей, и связанное с ней фоторасширение, предшествует сдвигу края оптического поглощения.

В заключение хотелось бы отметить следующее. В последнем из известных мне обзоров [2] авторы полагают, что для объяснения описанного круга явлений в халькогенидных стеклах необходимо привлечь два типа дефектов. Первый тип объясняет фотоэлектрические эффекты (фототок, фотолюминесценцию и другие), а второй тип должен объяснить все фотоструктурные изменения. В нашем представлении все эти явления вызваны единым механизмом. Они являются следствием существования в халькогенидных стеклах упорядоченных областей, легко перестраивающихся под влиянием изменения внешних условий (облучения светом, изменения давления, приложения электрического поля, внедрения примесей и т.д.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-02-16473).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Меден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников. М.: Мир, 1991. 670 с.
2. Shimakawa K., Kolobov A. // Adv. in Physics. 1995. V. 44. № 6. P. 475.
3. Bhatia K.L., Parthasarathy G., Gopal E.S.R. // J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 69. № 2/3. P. 189.
4. Tanaka Ke. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 9. P. 5163.

5. *Kuzukawa Y., Ganjoo A., Shimakawa K.* // *J. Non-Cryst. Sol.* 1998. V. 227–230. P. 715.
6. *Ganjoo A., Ikeda Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74. № 15. P. 2119.
7. *Tanaka K., Kawakami N., Odajima A.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1981. V. 20. № 12. P. L874.
8. *Mott N.F., Devis E.A., Street R.A.* // *Phil. Mag.* 1975. V. 32. № 5. P. 961.
9. *Mott N.F., Street R.A.* // *Ibid.* 1977. V. 36. № 1. P. 33.
10. *Street R.A.* // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 17. № 10. P. 3984.
11. *Anderson P.W.* // *Phys. Rev. Lett.* 1976. V. 34. P. 953.
12. *Kastner M., Adler D., Fritzsche H.* // *Ibid.* 1976. V. 37. P. 1504.
13. *Ngai K.L., Reinecke T.L., Economou E.N.* // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 17. № 2. P. 790.
14. *Чабан И.А.* // *Акуст. журн.* 1983. Т. 29. № 4. С. 537.
15. *Haro E., Xu Z.S., Morhange J.-F., Balkanski M. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. № 2. P. 969.
16. *Исакович М.А., Чабан И.А.* // *ЖЭТФ.* 1965. Т. 50. № 5. С. 1343.
17. *Кожевников Е.Н., Чабан И.А.* // *Акуст. журн.* 1974. Т. 20. № 4. С. 565.
18. *Чабан И.А.* // *ФТТ.* 1979. Т. 21. № 5. С. 1444.

УДК 577.150.3

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ДРОЖЖЕВОЙ  $\beta$ -ГАЛАКТОЗИДАЗЫ

© 2004 г. Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторац, Е. С. Чухрай

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

Поступила в редакцию 12.05.2003 г.

Проведено исследование термостабильности  $\beta$ -галактозидазы из *Kluyveromyces fragilis* в интервале температур 10–42°C в фосфатном буфере (рН 7.5). Установлено, что в зависимости от температуры меняется вид кинетических кривых, выявляющих две стадии процесса: плавление конформационного замка и диссоциацию лабильного димера (25 и 30°C), диссоциацию лабильного димера и денатурацию мономера (35°C). При более высоких температурах эти стадии кинетически неразличимы. Проведен сравнительный кинетический анализ термостабильности дрожжевых  $\beta$ -галактозидаз, вычислены соответствующие кинетические параметры. Аппарат диссоциативной термоинактивации применен к данным, полученным другими авторами.

$\beta$ -Галактозидаза – фермент, играющий важную роль в синтезе и превращениях олигосахаридов в живых организмах. Одна из функций фермента – расщепление  $\beta$ -галактозидной связи в лактозе (молочный сахар), продуктами гидролиза являются моносахариды – глюкоза и галактоза. Недостаток этого фермента в организме человека приводит к неспособности усваивать лактозу. В настоящее время ~70% населения земного шара не способно полноценно усваивать молоко [1]. В связи с этим фермент нашел практическое применение в производстве продуктов детского и диетического питания. В технологическом процессе  $\beta$ -галактозидаза превращает лактозу в легко усвояемые моносахариды – глюкозу и галактозу.  $\beta$ -Галактозидаза выделена из различных источников: растений, животных и микроорганизмов. Для практических целей в настоящее время используют дрожжевые и грибные  $\beta$ -галактозидазы (*Kluyveromyces yeasts* и *Aspergillus fungi*). Ферменты из растительных и животных источников слишком дороги и малоактивны. Бактериальные ферменты обладают высокой активностью, они хорошо изучены, однако, для практического использования при производстве молочных продуктов непригодны, поскольку могут быть вредны для организма человека. В данной работе исследована термостабильность одной из разновидностей фермента *Kluyveromyces yeasts*:  $\beta$ -галактозидазы из *Kluyveromyces fragilis*.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали  $\beta$ -галактозидазу из *Kluyveromyces fragilis* (“Fluka”). Для определения активности фермента использовали синтетический субстрат – 2-нитрофенил- $\beta$ -D-галактопиранозид. При ферментативном гидролизе субстрата образуется окрашенный продукт – 2-нитрофенол, который определяли

колориметрическим методом при  $\lambda = 400$  нм. За активность принимали начальную скорость гидролиза субстрата, определенную из линейной части кинетической кривой накопления 2-нитрофенола. Реакцию проводили в 0.1 М фосфатном буфере (смесь гидрофосфата натрия и дигидрофосфата калия) при рН 7.5 (оптимум активности). Активность фермента при 20°C составила 2.5 мкмоль/(мин мг), константа Михаэлиса  $1.0 \times 10^{-3}$  М.

Предварительные исследования показали, что фермент чрезвычайно неустойчив в водном растворе. Эффективная константа скорости инактивации в водном растворе при 25°C составляет  $1.3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , что на порядок выше, чем при хранении фермента в буферном растворе. Термоинактивацию фермента проводили по стандартной методике. Образец, представляющий собой раствор фермента в буфере, выдерживали в термостате и периодически отбирали пробы для определения его активности. Начальная концентрация фермента в зависимости от температуры составляла 0.4–2.0 мг/мл. Термостабильность фермента изучали в интервале температур 10–42°C.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

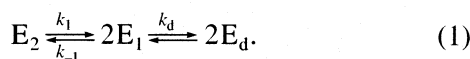
На рис. 1 приведены кинетические кривые потери каталитической активности  $\beta$ -галактозидазой при 10, 25, 30, 35, 40 и 42°C. На кривых, полученных при температурах ниже 40°C, имеется индукционный период, в течение которого фермент сохраняет свою первоначальную активность. Этот период составляет 15 мин при 35°C, 1 ч – при 30°C и возрастает до 3 ч при 25°C. При более низких температурах также происходит инактивация фермента, индукционный период при этом увеличивается еще больше. Так, при хранении раствора  $\beta$ -галактозидазы в холодильнике (10°C) поте-

ри его активности не происходит в течение 10 ч, а затем начинается инактивация фермента, процесс описывается кинетическим уравнением первого порядка (эффективная константа скорости  $3.7 \times 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ ).

В соответствии с [2], наличие индукционного периода на кривых термоинактивации олигомерных ферментов связано со стадиями раскрытия конформационного замка, не сопровождающимися потерей каталитической активности. Обработка экспериментальных кинетических кривых с использованием полученного ранее эмпирического уравнения [2] позволяет определить минимальное число стадий ( $n$ ), не сопровождающихся потерей активности (см. рис. 1). Для β-галактозидазы из *Kluveromyces fragilis* в условиях этих экспериментов  $n = 2$ , т.е. при термоинактивации возникает два активных интермедиата. На рис. 1б приведены кинетические кривые термоинактивации фермента в координатах уравнения первого порядка. Для 40 и 45°C получили линейные зависимости, из которых можно определить значения эффективных констант скорости термоинактивации ( $k_{эф}$ ). Эти константы характеризуют только период полураспада активного белка. Величина энергии активации, определенная из температурной зависимости  $k_{эф}$ , составляет 160 кДж/моль.

Более информативна кинетическая кривая термоинактивации, полученная при 35°C. Как видно из рис. 1б, полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой имеет два линейных участка. Такая зависимость характерна для процессов термоинактивации, протекающих по диссоциативному механизму, при котором обратимые стадии диссоциации предшествуют кинетически необратимому изменению ее продуктов. Диссоциативную термоинактивацию можно наблюдать в узком температурном интервале и при определенных концентрациях белка, соизмеримых с константой диссоциации при данной температуре. Кинетическая модель и критерии диссоциативной термоинактивации рассмотрены в работах [2, 3].

β-Галактозидаза из *Kluveromyces fragilis* представляет собой димер с молекулярной массой ~200 кДа [4]. Для димерного фермента простейшая кинетическая схема диссоциативной термоинактивации имеет вид



Здесь  $E_1$  – мономер, способный обратимо образовывать каталитически активный исходный димер;  $E_d$  – денатурированный мономер, не способный образовать комплекс  $E_2$  при данных условиях кинетического эксперимента;  $k_1/k_{-1} = K_{dis}$  – константа диссоциации фермента;  $k_d$  – константа скорости денатурации. Положение “точки излома” (см. рис. 1б), являющейся пересечением асимптот к

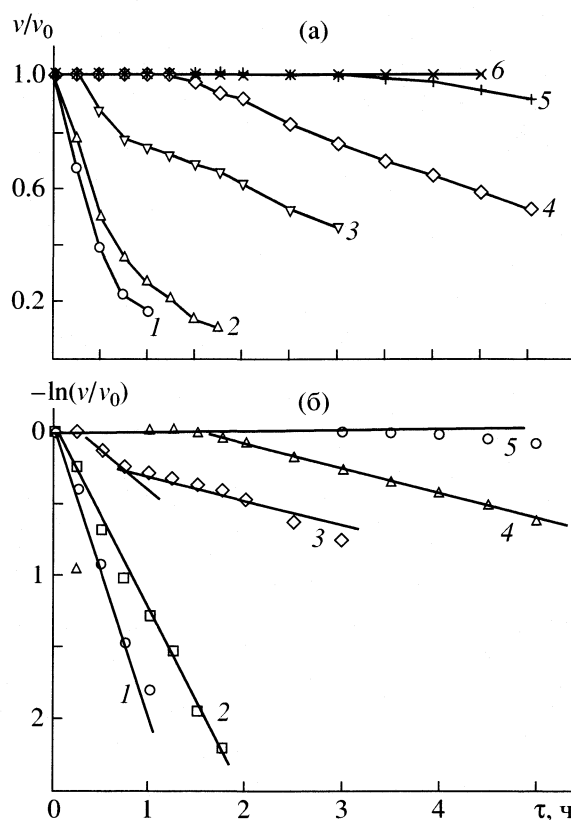


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы из *Kluveromyces fragilis* при 42 (1); 40 (2), 35 (3), 30 (4), 25 (5) и 10°C (6) и их анаморфозы.

двум участкам кривой, и наклон кинетических кривых в координатах уравнения первого порядка позволяют определить три кинетических параметра схемы (1). Это будут либо константы скорости  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_d$ , либо две константы скорости  $k_1$  и  $k_d$  и одна константа равновесия диссоциации  $K_{dis}$  [2]. Вычисление  $K_{dis}$  производится достаточно просто, если использовать координаты точки “излома”.

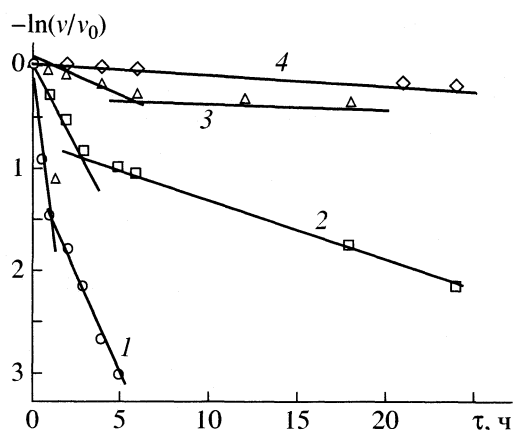
$$K_{dis} = 4E_0(v_0 - v_{\tau})^2/v_0v_{\tau},$$

где  $v_{\tau}$  – скорость реакции (активность фермента) при времени излома  $\tau_{и}$ . Это соотношение удается использовать только при  $k_d < k_1$ , т.е. при не слишком высоких температурах.

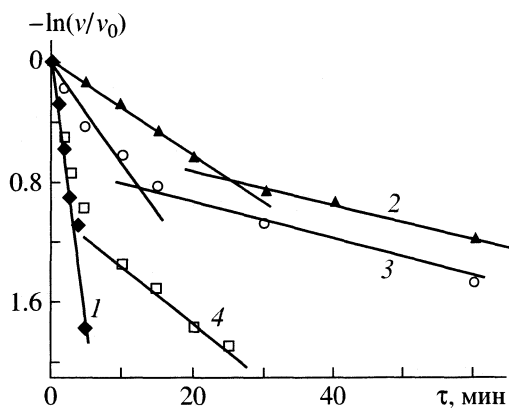
Значение  $k_d$  удобно определять при условии, когда процесс диссоциации практически закончился (при  $\tau > \tau_{и}$ ). В этих условиях справедливы уравнения [2]:

$$-d \ln E_2/d\tau = k_{эф},$$

$$k_d = k_{эф}(v_0 + v_{\tau})/2(v_0 - v_{\tau}),$$



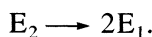
**Рис. 2.** Кинетические кривые термоинактивации  $\beta$ -галактозидазы из *Kluyveromyces fragilis* по данным [4, 5] в полулогарифмических координатах при 50 (1); 45 (2), 40 (3) и 25°C (4).



**Рис. 3.** Кинетические кривые термоинактивации  $\beta$ -галактозидазы из *Kluyveromyces lactis* по данным [6] в полулогарифмических координатах при различных температурах (1, 2 – 25, 3 – 40, 4 – 45°C) и давлениях (1 – 150, 2 – 50, 3, 4 – 0.1 МПа).

где  $k_{эф}$  – эффективная константа скорости, определяемая по наклону прямой при  $\tau > \tau_n$  в координатах уравнения первого порядка (см. рис. 1б).

Как уже отмечалось, диссоциативный механизм термоинактивации реализуется в узком интервале температур. Сравнительно небольшое увеличение температуры (в нашем случае до 40°C) приводит к изменению соотношения констант  $k_1$  и  $k_d$ , поскольку константа скорости денатурации быстрее растет с повышением температуры и схема (1) вырождается в процесс



В результате кинетические кривые спрямляются в координатах уравнения первого порядка, и мы можем определить лишь эффективную константу скорости процесса, которая составляет  $3.6 \times 10^{-4}$  и  $5.0 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 40 и 42°C соответственно.

На рис. 2 и 3 в координатах уравнения первого порядка представлены кинетические данные по термостабильности дрожжевых  $\beta$ -галактозидаз из *Kluyveromyces fragilis* и *Kluyveromyces lactis*. Экспериментальные данные взяты из работ [4–6] и обработаны в соответствии с разработанными ранее [2, 3] подходами по диссоциативной термоинак-

тивации олигомерных ферментов. Оба изофермента образуют активные димеры и тетрамеры, их мономеры неактивны. В работе [7] выделены также тримеры  $\beta$ -галактозидазы из *Kluyveromyces lactis* с молекулярной массой ~380 кДа, а  $\beta$ -галактозидаза из *Kluyveromyces fragilis* помимо димеров и тетрамеров способна образовывать неактивные ассоциаты более высокого порядка [8]. В работах [4, 5] исследован коммерческий препарат, содержащий 20%  $\beta$ -галактозидазы из *Kluyveromyces fragilis*. Термоинактивацию фермента проводили в присутствии лактозы (естественный субстрат) в буферном растворе, приближенном к солевому составу коровьего молока (рН 6.5).

Как видно из рис. 2, кривые с изломом, характерные для диссоциативного механизма, получены при температурах  $\geq 40^\circ\text{C}$ . На механизм термоинактивации  $\beta$ -галактозидазы влияет давление (см. рис. 3). При высоких давлениях фермент достаточно быстро теряет свою активность: уже при 25°C и 75 МПа инактивация фермента идет с такой же скоростью, как при 40°C и нормальном давлении. Кривые “с изломом” описывают кинетику инактивации фермента при давлениях до 100 МПа. В табл. 1 и 2 приведены кинетические параметры диссоциативной термоинактивации  $\beta$ -галактозидаз, рассчитанные из приведенных экспериментальных данных в соответствии с разработанными ранее подходами [2, 3].

**Таблица 1.** Значения констант равновесия (М) диссоциации  $\beta$ -галактозидазы, рассчитанные по данным рис. 1–3 (в скобках – данные авторов)

$t, ^\circ\text{C}$	[4, 5]	[6]
35	$(2.0 \times 10^{-6})$	
40	$6.5 \times 10^{-7}$	$4.3 \times 10^{-6}$
45	$2.0 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-5}$
50	$1.3 \times 10^{-5}$	

Как показали проведенные расчеты, константа диссоциации в зависимости от температуры и источника получения фермента изменяется в пределах  $6.5 \times 10^{-7}$  до  $1.3 \times 10^{-5}$  М. Если инактивация  $\beta$ -галактозидазы происходит при высоких давлениях, то константа равновесия диссоциации при 25°C увеличивается от  $5.1 \times 10^{-6}$  (50 МПа) до  $1.7 \times 10^{-5}$  М (100 МПа). Максимальные значения констант скорости денатурации характерны для

**Таблица 2.** Значения констант скорости денатурации  $\beta$ -галактозидазы ( $k_d \times 10^4, \text{с}^{-1}$ ), рассчитанные по данным рис. 1–3 (в скобках – данные авторов)

$t, ^\circ\text{C}$	[4, 5]	[6]
35	(2.2)	
40	0.045	6.0
45	0.22	6.9
50	0.80	

водного раствора фермента, замена водного раствора на буферный способствует некоторой стабилизации  $\beta$ -галактозидазы, еще большее стабилизирующее действие оказывает присутствие лактозы (см. табл. 2). По данным [5] в отсутствие лактозы время, за которое фермент теряет половину своей активности, уменьшается вдвое. В то же время лактоза является ингибитором многих изоферментов  $\beta$ -галактозидазы, в том числе и дрожжевых [5]. Полученные нами экспериментальные результаты, а также анализ экспериментальных данных из литературных источников показали, что термостабильность дрожжевых  $\beta$ -галактозидаз зависит от источника получения фермента, температуры, давления, среды, в которой находится фермент (водный или буферный раствор,

присутствие углеводов или катионов магния). В зависимости от этих факторов потеря ферментом каталитической активности происходит по различным кинетическим механизмам.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32739), за что авторы выражают свою благодарность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rosado J.L., Allen L.H., Solomons N.W.* // *Am. J. Clin. Nutr.* 1987. V. 45. P. 1457.
2. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. С. 1841.
3. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // *Итоги науки и техники. Т. 5. Биотехнология.* М.: ВИНТИ, 1987. С. 50.
4. *Ladero M., Santos A., Garcia J.L., Carrascosa A.V.* // *Enzyme and Microbial Technology.* 2002. V. 30. P. 392.
5. *Santos A., Ladero M., Garcia-Ochoa F.* // *Ibid.* 1998. V. 22. P. 558.
6. *Cavaille-Lefebvre D., Combes D.* // *J. Biotechnology.* 1998. V. 61. P. 85.
7. *Becerra M., Cerdan E., Siso I. G.* // *Biotechnology Techniques.* 1998. V. 12. P. 253.
8. *Mahoney R.R., Whitakr J.R.* // *J. Food Sci.* 1978. V. 52. P. 584.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 536.421.1:530.17

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЮСА ДАВЛЕНИЯ В УРАВНЕНИИ СИМОНА  
ЧЕРЕЗ ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ В ЖИДКОСТИ**

© 2004 г. В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин

Российская академия наук, Институт теплофизики, Екатеринбург

E-mail: itp@itp.uran.ru

Поступила в редакцию 16.01.2003 г.

Выявлена связь полюса давления в уравнении для линии плавления Симона с внутренним давлением жидкости вблизи тройной точки, что позволяет аппроксимировать линии плавления разных веществ в приближении уравнения Симона в широком интервале давления, опираясь на данные, относящиеся к плавлению вещества при атмосферном (нулевом) давлении. Возможности этого подхода продемонстрированы на примере ряда предельных углеводов ( $C_1, C_2, \dots, C_{28}$ ).

Линия равновесия кристалл–жидкость чистых веществ определяется равенством химических потенциалов фаз

$$\mu_l(T, p) = \mu_s(T, p), \quad (1)$$

или в развернутом виде

$$u_s + p v_s - T s_s = u_l + p v_l - T s_l, \quad (2)$$

где  $u, s, v$  – удельные внутренняя энергия, энтропия, объем; нижние индексы  $s$  и  $l$  относятся к кристаллу и жидкости соответственно. Дифференциальной формой условия (1) является уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$dp_{sl}/dT = \Delta s/\Delta v, \quad (3)$$

где  $\Delta s = s_l - s_s$ ,  $\Delta v = v_l - v_s$  – разности (скачки) энтропии и объема сосуществующих фаз. Для нормально плавящихся веществ  $\Delta s > 0$ ,  $\Delta v > 0$  и  $dp_{sl}/dT > 0$ .

Разрешить уравнение (1) относительно  $T$  и  $p$  в общем виде не удастся. Хорошее приближение для линии плавления  $p_{sl} = f(T)$  предложили Симон и Глатцель в работе 1929 года [1]. Обработывая экспериментальные данные для плавления ряда веществ при различных давлениях, они обнаружили, что в логарифмических координатах  $\lg(p + p_*)$ ,  $\lg T$  линии плавления выглядят прямыми с угловым коэффициентом  $c > 1$ , как индивидуальным параметром. Для спрямления оказалось необходимым ввести сдвинутую шкалу давления  $p' = p + p_*$ . Величину  $p_* > 0$  можно назвать полюсом давления данного вещества на линии плавления. Уравнение Симона имеет вид

$$1 + p/p_* = (T/T_0)^c, \quad (4)$$

где  $T_0$  – температура плавления при нулевом внешнем давлении  $p$ , а давлению  $p = -p_*$  соответствует формально предельная точка линии плавления при  $T \rightarrow 0$ .

Параметры  $p_*$ ,  $c$  каждого вещества находятся обработкой экспериментальных данных по плавлению в широком интервале давления [2]. По порядку величины полюс  $p_*$  примерно в тридцать раз превышает критическое давление  $p_c$  фазового равновесия жидкость–пар [3].

Уравнение (4) можно представить в каноническом виде

$$p'_1/p'_2 = (T_1/T_2)^c.$$

В отношении продолжения линии плавления в область растянутых состояний ( $p < 0$ ) заметим следующее. Условием фазового равновесия (1), (3) можно удовлетворить и в том случае, когда обе фазы метастабильны. Дополнительное термодинамическое требование предполагает только внутреннюю устойчивость каждой фазы относительно малых гомофазных возмущений, например, соблюдение условия  $(\partial p/\partial v)_T < 0$  (подробнее в [3]). Область  $p < 0$  для уравнения Симона в принципе доступна и полюс  $p_*$  может иметь смысл более глубокий, чем подгочный параметр в (4). Неравенство  $c > 1$  обеспечивает выполнение требования теоремы Нернста  $dp_{sl}/dT \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ . Вещества с одинаковыми показателями  $c$  имеют общую линию плавления в переменных  $T/T_0, p/p_*$ , поэтому  $c$  имеет смысл параметра термодинамического подобия веществ в отношении плавления.

Цель работы – ввести в рассмотрение внутреннее давление  $p$ ; жидкой фазы и связать его с поведением других термодинамических величин, характеризующих плавление, в частности, с полюсом давления  $p_*$ .

**Внутреннее давление**

Для изотропной фазы внутреннее давление  $p_i$  определяется производной от внутренней энергии по объему

$$p_i = (\partial u / \partial v)_T \quad (5)$$

В равновесной системе связь между внутренним и внешним давлением  $p$  дается соотношением

$$p_i = T(\partial p / \partial T)_v - p, \quad (6)$$

где

$$p_i = T(\partial p / \partial T)_v \quad (7)$$

называется термическим или полным давлением. Для расчета  $p_i$  в некотором состоянии жидкости, кроме температуры и давления  $p$  нужно знать производную  $(\partial p / \partial T)_v$  на изохоре, проходящей через заданную точку. Таким образом, чтобы построить значения внутреннего давления на какой-либо выбранной линии термодинамической поверхности  $F(T, p, v) = 0$ , требуются достаточно подробные данные об этой поверхности. Для ряда веществ удается рассчитать  $p_i$  на линиях фазового равновесия жидкость–пар и кристалл–жидкость. В последнем случае для  $T < T_0$  приходится прибегать к экстраполяции  $T, p, v$  данных на поле метастабильных (растянутых) состояний жидкости. Теорема Нернста позволяет оценить предельное (при  $T \rightarrow 0$ ) значение внутреннего давления на линии плавления

$$p_i = -p_{sl}(T = 0) = p_*. \quad (8)$$

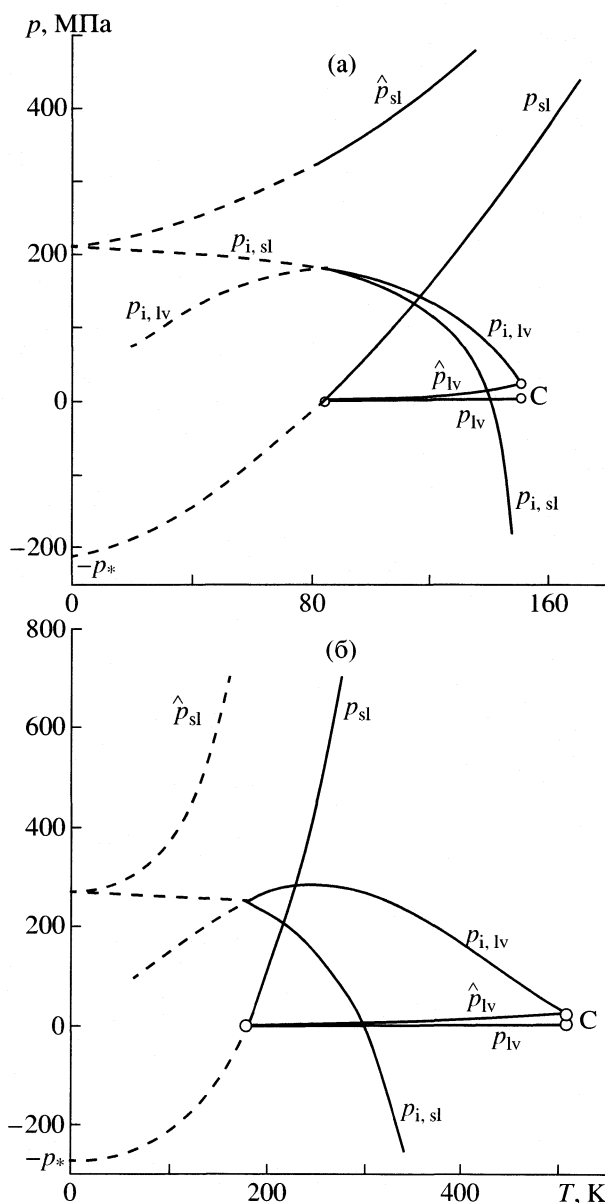
Термическое давление обращается в нуль при  $T = 0$  для любой изохоры, там внутреннее давление уравнивается внешним растягивающим напряжением, как для обычной пружины.

Результат (8) раскрывает физический смысл полюса давления, фигурирующего в уравнении Симона: величина  $p_*$  совпадает с внутренним давлением в жидкости при  $T \rightarrow 0$  для изохоры  $v_l(0)$ , проходящей через начальную точку линии плавления данного вещества. Для кристалла справедливо аналогичное рассуждение, но это будет уже другая изохора  $v_s(0)$ , поскольку скачок объема  $\Delta v$  при плавлении не равен нулю и при  $T \rightarrow 0$  [3].

Из (2) и (3) можно найти отношение скачков внутренней энергии  $\Delta u = u_l - u_s$  и объема при фазовом переходе первого рода

$$\Delta u / \Delta v = T(dp_{sl} / dT) - p. \quad (9)$$

Обозначив  $\Delta u / \Delta v = \hat{p}_{sl}$ , получим, что предельное значение  $\hat{p}_{sl}$  на линии плавления при  $T \rightarrow 0$  также стремится к значению  $-p = p_*$ . Для произвольной точки линии плавления имеем в соответствии с уравнением Симона



**Рис. 1.** Поведение внутреннего давления  $p_i$  в жидкости и величина  $\hat{p}$  на линиях фазового равновесия кристалл–жидкость  $p_{sl}(T)$  и жидкость–пар  $p_{lv}(T)$  для аргона (а) и гексана (б), С – критическая точка. Штриховые участки кривых – продолжение за тройную точку в область метастабильных состояний.

$$\hat{p}_{sl} = cp_* + (c - 1)p. \quad (10)$$

Температурная зависимость величин  $p_{sl}$ ,  $p_{i,sl}$  и  $\hat{p}_{sl}$  для аргона и гексана с участками метастабильных состояний показана на рис. 1. Для сравнения на этом же рисунке построены аналогичные зависимости  $p_{lv}$ ,  $p_{i,lv}$  и  $\hat{p}_{lv}$ , относящиеся к фазовому равновесию жидкость–пар. Отсутствие критической точки при фазовом равновесии кристалл–жидкость приводит к существенному отличию в пове-

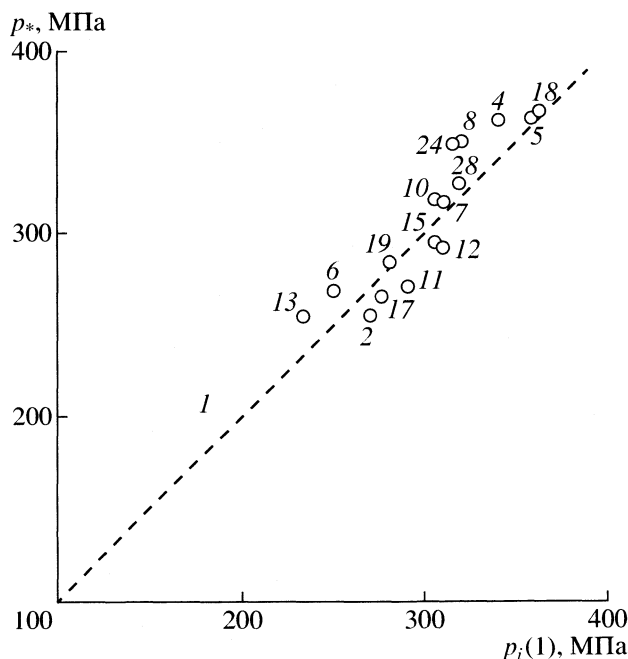
**Таблица 1.** Сравнение давлений  $p_*$  и  $p_i$  (МПа) для группы веществ разной природы

Вещество	$T_0$ , К	$p_i(1)$	$p_*$	$\alpha$
Аргон	83.8	190 [4]	211.8 [2]	0.90
Криптон	115.8	216 [4]	237.6 [2]	0.91
Ксенон	161.4	230 [4]	261.0 [2]	0.88
Азот	63.1	136 [5]	160.6 [12]	0.85
Двуокись углерода	216.5	351 [6]	355 [13]	0.99
Аммиак	195.3	521 [7]	527 [2]	0.99
Бутан	134.9	340 [8]	363 [14]	0.94
Декан	243.2	305 [9]	319 [15]	0.96
Бензол	278.6	360 [10]	360 [16]	1.0
Тетрахлоруглерод	250.6	318 [11]	291.9 [2]	1.1

дении обсуждаемых величин для равновесия жидкость–пар.

#### Оценка параметра уравнения Симона по минимуму экспериментальных данных

В приближении уравнения Симона (4) рассмотрим возможность определения параметров  $p_*$  и  $c$  по экспериментальным данным, относящимся к окрестности одной точки линии плавления. Это упро-



**Рис. 2.** Связь между давлениями  $p_i(1)$  и  $p_*$  для предельных углеводородов. Обозначения точек соответствуют числу атомов углерода в молекуле вещества. Штриховая линия отвечает условию  $p_* = p_i(1)$ .

стило бы процедуру построения линии плавления малоизученных веществ.

Заметим, что безразмерный угловой коэффициент линии плавления (4)

$$\frac{T dp_{sl}}{p' dT} = c \quad (11)$$

постоянен на этой линии и совпадает с параметром  $c$ . Удобно выбрать участок линии плавления около тройной точки (или нулевого давления). Производную  $dp_{sl}/dT$  можно найти по экспериментальной зависимости температуры плавления от давления на этом участке, либо заменить эту производную на отношение  $\Delta s/\Delta v$  в выбранной точке. Поскольку  $p' = p + p_*$ , то требуется предложить способ оценки полюса давления  $p_*$ . Без этого параметр  $c$  по выражению (11) не может быть определен.

Предыдущее рассмотрение связи между  $p_*$  и внутренним давлением позволяет сделать такую оценку, привлекая представление о соответственных состояниях на линиях плавления, т.е. при одинаковых значениях  $T/T_0$ ,  $p'/p_*$  разных веществ. Выберем значение  $T/T_0 = 1$ ,  $p = 0$  и будем находить внутреннее давление  $p_i(1)$  в жидкости в этой точке линии плавления. Значение  $p_i(1)$  рассчитывается по соотношению (6) с использованием экспериментальных данных  $T, p, v$ . Для подобных веществ в соответственных состояниях предположим одинаковым отношение  $p_i(1)/p_i(0) = p_i(1)/p_* = \alpha$ . Это предположение можно проверить на примере хорошо изученных веществ и в дальнейшем оценивать  $p_*$  для ряда других веществ по соотношению

$$p_* = p_i(1)/\alpha. \quad (12)$$

В табл. 1 даны значения величины  $\alpha$ , давлений  $p_*$  и  $p_i(1)$  для группы веществ разной природы. Там же приведены ссылки на работы, из которых брались данные  $T, p, v$  для расчета  $p_i(1)$  жидкой фазы и данные по линиям плавления для определения величины  $p_*$ . Как следует из табл. 1, значения  $\alpha$  для простых одноатомных и двухатомных веществ близки 0.9. Для веществ с более сложной молекулярной структурой давления  $p_*$  и  $p_i(1)$  сближаются. Величина  $\alpha$  для них близка к единице. Это означает, что внутреннее давление в жидкости  $p_i$  мало меняется вдоль линии плавления в температурном диапазоне от  $T_0$  до 0 К.

На рис. 2 для большой группы предельных углеводородов показана связь (12) между давлениями  $p_*$  и  $p_i(1)$ . С учетом погрешности определения этих величин значение  $\alpha$  для веществ этого класса можно считать равным единице. В табл. 2 приведены значения давлений  $p_*$  и  $p_i(1)$ . Здесь же даны значения для скачков объема  $\Delta v$  и энтальпии  $\Delta H = T\Delta s$  в точке плавления при атмосферном давлении. Корреляция, показанная на рис. 2, поз-

**Таблица 2.** Термодинамические свойства, характеризующие плавление группы предельных углеводородов при атмосферном давлении, и параметры их линий плавления

Вещество	$T_0$ , К	$\Delta H$ , кДж/кг	$\Delta v \times 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$p_i(1)$ , МПа	$p_*$ , МПа	$c_{\text{эксп}}$	$c_{\text{расч}}$
C <sub>1</sub>	90.7	58.7 [12]	0.166 [12]	190 [8]	212 [12]	1.69	1.86
C <sub>2</sub>	90.4	95.3 [17]	0.172 [17]	270 [8]	256 [18]	2.18	2.05
C <sub>4</sub>	134.9	80.3 [19]	0.100 [19]	340 [8]	363 [14]	2.21	2.36
C <sub>5</sub>	143.2	116.6 [15]	0.131 [15]	360 [20]	366 [15]	2.41	2.47
C <sub>6</sub>	178.6	152.1 [15]	0.171 [15]	250 [21]	269 [15]	3.12	3.19
C <sub>7</sub>	182.7	140.6 [15]	0.13 [15]	310 [22]	318 [15]	3.18	3.49
C <sub>8</sub>	216.2	181.9 [15]	0.176 [15]	320 [23]	351 [15]	2.81	2.94
C <sub>10</sub>	243.2	202.0 [18]	0.170 [15]	305 [9]	319 [15]	3.48	3.90
C <sub>11</sub>	247.7	142.2 [24]	0.123 [24]	290 [25]	272 [24]	4.16	3.99
C <sub>12</sub>	263.7	195.7 [25]	0.196 [25]	310 [25]	293 [24]	3.57	3.43
C <sub>13</sub>	267.7	154.7 [24]	0.144 [24]	233 [26]	256 [24]	4.45	4.62
C <sub>15</sub>	282.7	163.3 [24]	0.132 [24]	300 [27]	296 [24]	4.03	4.05
C <sub>17</sub>	294.7	168.4 [24]	0.136 [24]	277 [27]	266 [24]	4.43	4.44
C <sub>18</sub>	301.2	242.1 [19]	0.208 [24]	362 [28]	368 [24]	3.29	3.22
C <sub>19</sub>	304.7	170.7 [24]	0.140 [24]	280 [29]	284 [24]	4.36	4.36
C <sub>24</sub>	323.2	161.5 [19]	0.127 [24]	317 [30]	350 [24]	3.69	4.01
C <sub>28</sub>	334.4	163.7 [19]	0.133 [24]	318 [31]	328 [32]	3.75	3.87

воляет оценить величину полюса давления  $p_*$  в уравнении Симона, если известны  $T$ -,  $p$ -,  $v$ -свойства жидкой фазы вблизи температуры плавления  $T_0$ . Параметр  $c$  в уравнении (4) можно определить по данным о  $\Delta v$  и  $\Delta H$  с использованием соотношений (3) и (11)

$$c = \alpha \Delta H / p_i \Delta v. \quad (13)$$

Сопоставление рассчитанных с использованием (13) величин параметра уравнения Симона ( $c_{\text{расч}}$ ) и экспериментальных значений ( $c_{\text{эксп}}$ ), которые определяются непосредственно из данных для кривых плавления, приводится в табл. 2.

Таким образом, параметр  $p_*$  в уравнении Симона для молекулярных веществ близок к внутреннему давлению в жидкости около тройной точки. На связь величины  $p_*$  с внутренним давлением жидкой и кристаллической фаз на линии равновесия указывал сам Симон [34].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-02-16227).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Simon F., Glatzel G. // Z. anorg. allgem. Chem. 1929. В. 178. S. 309.
- Babb S.E. // Rev. Mod. Phys. 1963. V. 35. № 2. P. 400.
- Скрипов В.П., Файзуллин М.З. // Теплофиз. выс. температур. 1999. Т. 37. № 5. С. 814.
- Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л. С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
- Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 352 с.
- Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Изд-во стандартов, 1975. 546 с.
- Голубев И.Ф., Кияшова В.П., Перельштейн И.И., Парушин Е.Б. Теплофизические свойства аммиака. М.: Изд-во стандартов, 1978. 264 с.
- Younglove B.A., Ely J.L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 4.
- Dymond J.H., Robertson J., Isdale J.D. // J. Chem. Thermodynamics. 1982. V. 14. № 1. P. 51.
- Мамедов А.М., Ахундов Т.С., Абдуллаев Ф.Г. Термические свойства жидкого бензола. Физические константы и свойства веществ. Сб ГСССД Теплофизические свойства веществ и материалов. 1973. Вып. 7. С. 71.
- McCool M.A., Woolf L.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1972. № 10. P. 1971.
- Cheng W.M., Daniels W.B., Crawford R.K. // Phys. Rev. B. Solid State. 1975. V. 11. № 10. P. 3972.
- Michels A., Blaisse B., Hoogschagen J. // Physica. 1942. V. 9. № 6. P. 565.
- Reeves L.E., Scott G.L., Babb S.E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 2. P. 3662.
- Wurfinger A. // Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1975. B. 79. № 12. S. 1195.

16. Жоховский М.К., Богданов В.С. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 10. С. 2520.
17. Уббелоде А.Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
18. Straty G.S., Tsumura R. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 2. P. 859.
19. Domalski E.S., Hearing E.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 1.
20. Васильев Ю.Л. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1984. № 10. С. 57.
21. Григорьев Б.А., Расторгуев Ю.Л., Герасимов А. А. и др. Термодинамические свойства нормального гексана. М.: Изд-во стандартов, 1990. 136 с.
22. Васильев Ю.Л. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1985. № 5. С. 49.
23. Dymond J.H., Robertson J., Isdale J.D. // Int. J. Thermophys. 1981. V. 2. № 2. P. 133.
24. Wurflinger A., Schneider G.M. // Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1973. B. 77. № 2. S. 121.
25. Landau R., Wurflinger A. // Ibid. 1980. B. 84. № 9. S. 895.
26. Doolittle A.K. // J. Chem. Eng. Data. 1964. V. 9. № 2. P. 275.
27. Daridon J.L., Carrier H., Lagourette B. // Int. J. Thermophys. 2002. V. 23. № 3. P. 697.
28. Cutler W.G., McMickle R.H., Webb W., Schiessler R.W. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 4. P. 727.
29. Dutour S., Daridon J.L., Lagourette B. // Int. J. Thermophys. 2000. V. 21. № 1. P. 173.
30. Dutour S., Lagourette B., Daridon J.L. // J. Chem. Thermodynamics. 2001. V. 33. № 7. P. 765.
31. Dutour S., Lagourette B., Daridon J.L. // Ibid. 2002. V. 34. № 3. P. 475.
32. Koppitz B., Wurflinger A. // Colloid Polymer Sci. 1974. № 252. P. 999.
33. Simon F. // Trans. Farad. Soc. 1937. V. 33. № 1. P. 65.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 532.781+532.785+548.1

**ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ  
С РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ**

© 2004 г. В. Д. Александров, В. А. Постников

Донбасская государственная академия строительства и архитектуры, Макеевка

Поступила в редакцию 11.02.2003 г.

Проанализировано изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при гомогенном образовании реального зародыша с вакансиями и дислокациями в случае кристаллизации расплава металла. Установлено наличие максимума и минимума на зависимости  $\Delta G$  от размера зародыша. Обнаружено, что критические размеры имеют не только зародыши, но и кластеры в расплаве. При учете колебательной и конфигурационной составляющих энтропии при формировании зародыша получены результаты, отличные от данных классической теории зародышеобразования. Показано, что идеальные зародыши могут быть лишь при 0 К, а их размеры совпадают с параметрами элементарных ячеек, при температуре плавления размеры зародышей лишь в несколько раз превышают размеры идеальных.

Теория зародышеобразования при кристаллизации переохлажденных расплавов обычно анализирует условия возникновения бездефектных зародышей из идеальных жидкостей [1, 2]. Многочисленные исследования свидетельствуют в пользу кластерных моделей расплавов вблизи температуры плавления  $T_L$ , в которых учитывается возможность образования кластеров с различной упаковкой [3–7]. Реальные зародыши при кристаллизации уже на начальной стадии появления имеют сложную структуру со своей решеткой, вакансиями, дислокациями и пр. [8, 9]. С учетом реальной структуры расплава и образующегося из него кристаллического зародыша в работах [10, 11] была предложена и проанализирована модель формирования зародыша с дислокациями при объединении нескольких кластеров. В этом случае изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при образовании зародыша с дефектами было представлено в виде

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_A - \Delta G_D, \quad (1)$$

где  $\Delta G_V$ ,  $\Delta G_A$ ,  $\Delta G_D$  – соответственно объемная, поверхностная и “дислокационная” составляющие. Последнее слагаемое в правой части выражения (1) можно записать в виде

$$\Delta G_D = \Delta n_D W_l l$$

( $\Delta n_D$  – изменение числа дислокаций при объединении группы кластеров в зародыши,  $W_l$  – энергия на единицу длины дислокации).

В данной работе сделана попытка учета точечных дефектов-вакансий в  $\Delta G$ . Вакансии, как известно [12, 13], влияют на энтропию  $S$  кристалла и,

следовательно, должны внести вклад в объемную составляющую

$$\begin{aligned} \Delta G_V &= \Delta H - T\Delta S = \rho V_3 \tilde{L}, \\ \tilde{L} &= L - T\Delta S/Nm_0, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $L$  – удельная теплота кристаллизации при температуре плавления,  $N$  – число атомов в зародыше,  $m_0$  – молекулярная масса,  $\rho$  – плотность,  $V_3$  – объем зародыша. Тогда для кубического изотропного зародыша со стороной  $l$ , равной длине дислокации, имеем

$$\Delta G = -\rho \tilde{L} l^3 + G\sigma l^2 - \Delta n_D W_l l. \quad (3)$$

Здесь  $\sigma$  – поверхностная энергия на границе кристалл–расплав. Анализ соотношения (3) на предмет наличия экстремумов дает два критических размера для зародыша ( $l_1$ ) и кластера ( $l_2$ ):

$$l_1 = l_0 [1 + (1 - \xi)^{1/2}], \quad (4)$$

$$l_2 = l_0 [1 - (1 - \xi)^{1/2}], \quad (5)$$

где  $l_0 = 2\sigma/\rho \tilde{L}$ ,  $\xi = \Delta n_D W_l \rho \tilde{L}/12\sigma$ . Принято, что параметры  $\rho$ ,  $\tilde{L}$ ,  $W_l$  не зависят от размера зародыша в матрице окружающего его расплава, что достаточно обосновано [14].

В отличие от классических вариантов зависимости  $\Delta G$  от  $l$  с одним лишь максимумом [1] в нашем случае функция  $\Delta G(l)$  дает, согласно (3), максимум  $\Delta G_{\max}$  при  $l_1$  и минимум –  $\Delta G_{\min}$  при  $l_2$ , что указывает на существование в переохлажденном расплаве устойчивых зародышей и кластеров. Наличие вакансий в зародыше не влияет на характер подобной зависимости, однако, изменяет

критические размеры  $l_1$  и работу  $\Delta G_{\max}$  образования зародыша, поскольку величина  $\tilde{L}$  из (2) входит в явной форме в выражения (3) и (4). Характер влияния вакансий на величины  $l$  и  $\Delta G$  можно проследить по изменению энтропии  $\Delta S$  зародыша от идеального к вакансионному. Это изменение при частичном заполнении атомами узлов решетки по сравнению с идеальной решеткой состоит из конфигурационной  $\Delta S_C$  и колебательной  $\Delta S_V$  составляющих [12, 13].

Конфигурационная энтропия равна

$$\Delta S_C = k_B \ln [N! / (N - N_0)! N_0!], \quad (6)$$

где  $N$  – число узлов в решетке зародыша,  $N_0$  – число вакантных узлов,  $k_B$  – постоянная Больцмана.

По формуле Стирлинга ( $\ln x! \approx x \ln x - x$ ) для атомной концентрации вакансий  $c_V = N_0/N$  получим

$$\Delta S_C = -k_B N [(1 - c_V) \ln(1 - c_V) + c_V \ln c_V], \quad (7)$$

а в первом приближении

$$\Delta S_C \approx 2k_B N c_V. \quad (8)$$

Сложнее оценить колебательную составляющую энтропии  $\Delta S_V$ . Для такого малого объекта как зародыш, по-видимому, возможна качественная оценка величины  $\Delta S_V$ . Если в идеальном зародыше все  $N$  узлов заняты атомами, то в приближении несвязанных осцилляторов все частоты

$$v' = (\beta'/m_0)^{1/2}$$

колебания  $N$  атомов одинаковы. Наличие вакантных узлов ослабляет жесткость связей  $\beta$  смежных атомов, и частота их колебаний в реальном зародыше изменяется  $v'' = (\beta''/m_0)^{1/2}$ . При  $v'' \neq v'$  отношение  $v''/v' = (\beta''/\beta')^{1/2}$ . В этих условиях  $\Delta S_V$  есть разность энтропии собственных колебаний атомов реальной и идеальной решеток. При высоких температурах  $k_B T \gg h\nu$  она принимает вид [12]

$$\Delta S_V = - \sum_{i=0}^N [\ln(hv''/k_B T) - \ln(hv'/k_B T)],$$

где  $S_i = -k_B \ln(hv/k_B T)$  – колебательная энтропия одиночного атома. В результате суммирования имеем

$$\Delta S_V = -Nk_B \ln(v''/v').$$

Допуская, что  $\beta''/\beta' = [(N - N_0)/N]^\alpha$ , получаем

$$\Delta S_V = 0.5\alpha k_B N c_V, \quad (9)$$

где  $\alpha$  – поправочный коэффициент. Из (8) и (9) получаем  $\alpha = 4\Delta S_V/\Delta S_C$ . Сравнивая колебательную и конфигурационную энтропии для ряда веществ [15], можно оценить коэффициент  $\alpha$ . Например, для висмута  $\alpha = 10.58$ , а для сурьмы – 10.43.

Суммируя (8) и (9), получим

$$\Delta S = \Delta S_C + \Delta S_V = Zk_B N c_V, \quad (10)$$

где  $Z = 2 + 0.5\alpha$ . Эта величина близка к значениям координационных чисел (КЧ) веществ в расплавленном состоянии (для тех же висмута  $Z = 7.29$ , а КЧ = 7–8 и для сурьмы  $Z = 7.22$ , а КЧ = 6.8–9.4 [16, 17]).

С учетом изменения энтропии выражение (10) для удельной теплоты  $\tilde{L}$  образования зародыша с дефектами можно записать в виде

$$\tilde{L} = L - Zk_B T c_V / m_0. \quad (11)$$

Очевидно, что с уменьшением концентрации вакансий  $\tilde{L} \rightarrow L$ , т.е.  $\tilde{L}$  стремится к теплоте плавления бездефектного кристалла.

Проанализируем критические размеры зародышей  $l_1$  из (4). В отсутствие дислокаций ( $\Delta n_D = 0$ ,  $\xi = 0$ ) критический размер зародыша с вакансиями равен

$$l_1 = 4\sigma/\rho \tilde{L} = 4\sigma/\rho (L - Zk_B T c_V / m_0). \quad (12)$$

При  $T \rightarrow 0$ ,  $c_V \rightarrow 0$

$$l_1 \rightarrow l_1^{\text{ид}} = 4\sigma/\rho L, \quad (13)$$

и идеальный зародыш может иметь место лишь при температуре абсолютного нуля. Расчеты величины  $l_1^{\text{ид}}$  по формуле (13) для разных веществ приведены в таблице, из которой следует, что значение  $l_1^{\text{ид}}$  примерно совпадает с параметрами кристаллических решеток. Полагая  $l_1^{\text{ид}} = a$ , из (13) получим следующее выражение:

$$\sigma = a\rho L/4, \quad (14)$$

с помощью которого можно оценивать удельную поверхностную энергию на границе кристалл–расплав. Из таблицы следует, что значения  $\sigma$  для ряда веществ, вычисленные по формуле (14), достаточно близки к экспериментальным [4, 18].

Ввиду того, что концентрация вакансий [12, 13]

$$c_V = \exp(-U/k_B T),$$

формула для удельной теплоты  $\tilde{L}$  из (11) примет следующий вид:

$$\tilde{L} = L - (Zk_B T / m_0) \exp(-U/k_B T). \quad (15)$$

В таблице приведены значения  $l_1$  из (12) при температуре плавления ( $T = T_L$ ) с учетом (15). Значения энергии активации самодиффузии  $U$  для жидкого состояния взяты из [19]. Критические размеры  $l_1$  зародышей с вакансиями при температуре плавления имеют вполне конкретные конечные значения.

Классическое выражение для критического размера кубического зародыша имеет вид [18]

$$l_k = 4\sigma T_L / \rho L \Delta T^- \quad (16)$$

и при  $\Delta T^- \rightarrow 0$  ( $T \rightarrow T_L$ ) значение  $l_k \rightarrow \infty$ . Результат (16) получается в предположении

$$\begin{aligned} \Delta G_v &= \Delta H - T\Delta S = \Delta H - T\Delta H/T_L = \\ &= \Delta H\Delta T^-/T_L = \rho L\Delta T^-/T_L \end{aligned}$$

с подстановкой в (1). Однако в области переохлаждения при  $T < T_L$  считать  $\Delta S = \Delta H/T_L$  не совсем корректно.

Расчеты по формулам (4), (5), (12) показывают, что кристаллоподобные кластеры могут существовать не только в области переохлаждения  $T < T_L$ , но и при температуре плавления  $T_L$  и даже несколько выше. Анализ термографических исследований процессов кристаллизации расплавленных неорганических материалов [3, 20–22 и др.] свидетельствует в пользу коагуляционного механизма кристаллизации [6, 23, 24]. По нашему мнению, при некотором критическом переохлаждении (в данных условиях)  $\Delta T_k^-$ , которое наступает за определенный инкубационный период  $\tau_i$ , концентрация реальных зародышей и кластеров достигает критической величины, после чего начинается их коагуляция. За время коагуляции  $\tau_k$

выделяется теплота  $Q' = \rho V_x \tilde{L}$ , которая нагревает весь образец объемом  $V$  и теплоемкостью  $C_p$  на  $\Delta T_k^-$  (от  $T_k$  до  $T_L$ ), так как  $Q'' = C_p \rho V \Delta T_k^-$ ,  $V_x$  – общий объем коагулирующих агрегатов. Без учета

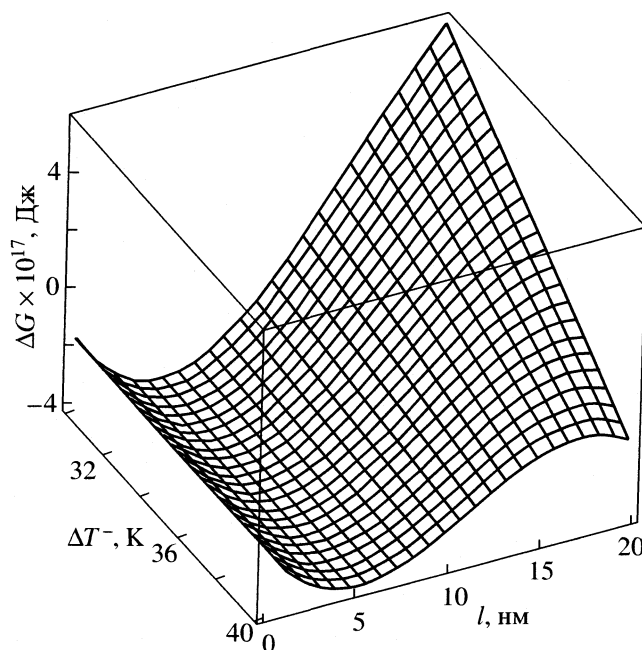


Рис. 1. Зависимости изменения энергии Гиббса  $\Delta G$  от размера зародышей  $l$  и переохлаждения  $\Delta T^-$  с учетом реальной структуры для висмута.

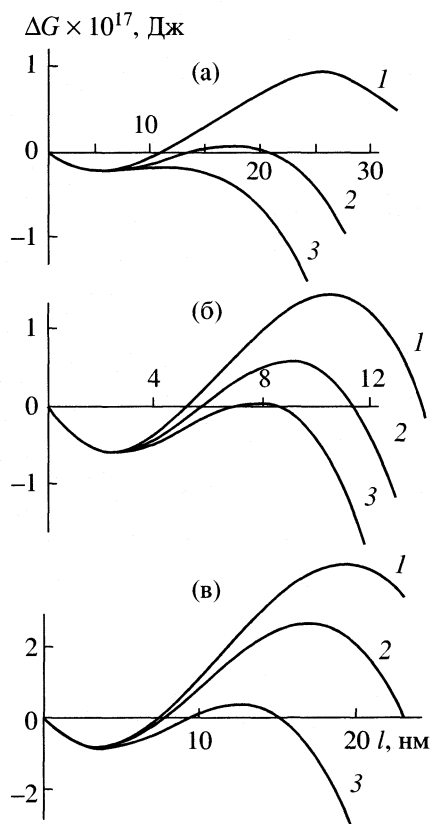
теплопотерь  $Q' \approx Q''$ , откуда находим относительную долю  $\eta_k$  зародышей в начале коагуляции

$$\eta_k = V_x/V = C_p \Delta T_k^- / \tilde{L}. \quad (17)$$

Видно, что величина  $\eta_k$  зависит от переохлаждения  $\Delta T^-$ . По аналогии с частно-кристаллическим состоянием аморфных тел величину  $\eta_k$  можно считать степенью кристалличности для переохлажденного расплава. В таблице приведены зна-

Значение критических размеров идеальных зародышей ( $l^{ид}$ ), зародышей с вакансиями при температуре плавления ( $l_1$ ), параметров решетки ( $a$ ), межфазной поверхностной энергии ( $\sigma$ ) и доли ( $\eta_k$ ) критической концентрации зародышей на момент их коагуляции

Элемент	$l^{ид}$ , нм	$a$ , нм [25]	$l_1$ , нм [15]	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{эксп}$ , Дж/м <sup>2</sup> [18]	$\Delta T^-$ , К [26–28]	$\eta_k$ , %
Al	0.3758	0.4050	1.2070	0.1005	0.0930	3–15	2.9–14.4
Cu	0.3300	0.3615	0.9350	0.1806	0.1770	20	11.2
Ga	0.4731	0.4526	1.5602	0.0535	0.0559	7–20	11.9–34
Ag	0.4607	0.4086	0.9130	0.1054	0.1260	20	10.0
Sn	0.3952	0.5830	1.3510	0.0624	0.0545	10–20	10.1–20.2
Sb	0.3720	0.4500	1.3008	0.1950	0.1010	60	15.9
Pb	0.5180	0.4950	1.6920	0.0320	0.0333	10–20	11.1–22.2
Bi	0.3956	0.4750	0.7680	0.0653	0.0544	20–30	8.3–12.45



**Рис. 2.** Зависимости  $\Delta G$  от  $l$  при различных фиксированных  $\Delta T^-$  и с числом дислокаций  $\Delta n_D = 20$  для Bi: 1 – 35 K, 2 – 40 K, 3 – 45 K.

(а) и 10 (б, в) для Bi (а: 1 – 35, 2 – 40, 3 – 45 K), для Fe (б: 1 – 40, 2 – 45, 3 – 50 K), и для Cu (в: 1 – 15, 2 – 20, 3 – 25 K).

чения относительной доли  $\eta_k$  зародышей в момент коагуляции, рассчитанные по формуле (17) при обычных переохлаждениях для массивных (1–10) металлов при нормальных скоростях охлаждения (0.001–0.1 K/c). Переохлаждения  $\Delta T_k^-$  для разных веществ взяты из экспериментальных работ [3, 20, 22, 26–28].

Высокая концентрация зародышей, большая их доля  $\eta_k$  в объеме вещества свидетельствуют о предпочтительности коагуляционного механизма кристаллизации после достижения зародышами некоторой критической концентрации.

На рис. 1 показаны функции  $\Delta G = f(l, \Delta T^-)$  для зародышей с учетом реальной структуры для висмута. На рис. 2 представлены зависимости  $\Delta G$  от размера зародыша  $l$  при различных фиксированных  $\Delta T^-$  для висмута, железа и меди.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 206 с.
2. Холломон Д.Н., Торнбалл Д. Успехи физики металлов. Т. 1. М.: Metallurgy, 1956. С. 304–367.
3. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука, 1979. 134 с.
4. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
5. Долгоносков Б.М., Мелихов И.В. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 7. С. 1686, 1691.
6. Осипов А.В. // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 5. С. 1213.
7. Чернов А.А. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. С. 7–232.
8. Хирс Дж.П., Моазед К.Л. Физика тонких пленок. Т. 4. М.: Мир, 1970. С. 123–166.
9. Александров В.Д. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 3. С. 642.
10. Александров В.Д. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 567.
11. Кураксина О.В., Александров В.Д. // Металлофизика и новейшие технологии. 1996. Т. 18. С. 3.
12. Штремель М.А. Прочность сплавов. Дефекты решетки. М.: Metallurgy, 1982. 278 с.
13. Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. М.: Metallurgy, 1990. 336 с.
14. Hirohashi S. Z. Iron and Steel. Zap. 1987. V. 73. № 13. P. 1481.
15. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 306 с.
16. Хрущев Б.И. Структура жидких металлов. Ташкент: ФАН, 1970. 112 с.
17. Татарникова Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983. 150 с.
18. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Metallurgy, 1968. 288 с.
19. Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е. Физика жидких металлов. Киев: Вища школа, 1979. 248 с.
20. Александров В.Д., Петренко В.И. // Журн. техн. физики. 1983. Т. 9. № 22. С. 1354.
21. Александров В.Д., Петренко В.И. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 5. С. 29.
22. Александров В.Д. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 709.
23. Rulli I.T., Larson M.A. // Ind. Cryst' 87: Proc. 10th Symp. Bichone. Sept. 21–25, 1987. Praha, 1989. P. 111–114.
24. Александров В.Д. Исследование кинетики реального зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного расплава и аморфной среды: Дис. ... докт. хим. наук. Донецк: ДПИ, 1992. 299 с. с прилож.
25. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Драца. М.: Metallurgy, 1985. 672 с.
26. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкости. Киев: изд-во АН УССР, 1956. 424 с.
27. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.
28. Коробкова М.П., Максимов В.П., Чернаков В.П. // Некоторые вопросы ФТТ. Воронеж. 1969. Вып. 1. С. 159.

УДК 533.275–541.8

## РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ СМЕСИ АЗОТА С ВОДОЙ ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 10 МПа

© 2004 г. О. А. Подмурная, О. И. Гудков, Н. И. Дубовиков

*Восточно-Сибирский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Иркутск*

Поступила в редакцию 20.02.2003 г.

Рассмотрены полученные экспериментально на установке высшей точности (УВТ 103-А-2001) данные по молярной доле влаги в азоте, насыщенном при температуре от 9 до 50°C и давлениях до 10 МПа. Сравнением с данными других работ показаны различия в пределах суммарной погрешности исследований.

В последнее время в ряде отраслей промышленности: газовой, химической, авиационной, в энергетике актуальны инженерные расчеты параметров используемых газовых систем высокого давления. Основой используемых методик являются экспериментальные данные по влагосодержанию важнейших рабочих газов. Анализ существующих данных показывает, что практически не исследована область положительных температур при относительно невысоких давлениях, до 10 МПа. Цель настоящей работы – определение растворимости (молярной доли) воды в азоте в этой области и вычисление повышающего коэффициента, характеризующего отклонение состава смеси азот–вода от соответствующей величины для модели идеального газа.

Экспериментальные исследования проводили на установке УВТ 103-А-2001 [1, 2], специально разработанной для этих целей. Сжатый газ от внешнего источника через систему стабилизации высокого давления подается в насытитель, где происходит насыщение его водяным паром. Далее на дросселе происходит снижение давления газа до требуемого значения, и он поступает к внешнему средству измерения – кулонометрическому гигрометру. Насытитель и дроссель помещаются в водяной термостат, где задается и поддерживается необходимая температура. Согласно оценке [2], относительная погрешность измерения молярной доли влаги – не более  $\pm 0.9\%$  при доверительной вероятности 0.95.

В таблице приведены полученные экспериментальные данные по молярной доле насыщенного влажного азота в зависимости от давления и температуры насыщения.

Газовая фаза системы азот–вода отличается от модели идеального газа. Количественной характеристикой неидеальности влажных газов в ряде областей, наряду с коэффициентом сжимаемости, является повышающий коэффициент [3, 4], определяемый выражением:

$$f = x_v p / e(t), \quad (1)$$

где  $f$  – повышающий коэффициент влажного газа,  $x_v$  – молярная доля влаги в газе,  $p$  – давление насыщения,  $e(t)$  – давление чистого насыщенного водяного пара при температуре насыщения  $t$ .

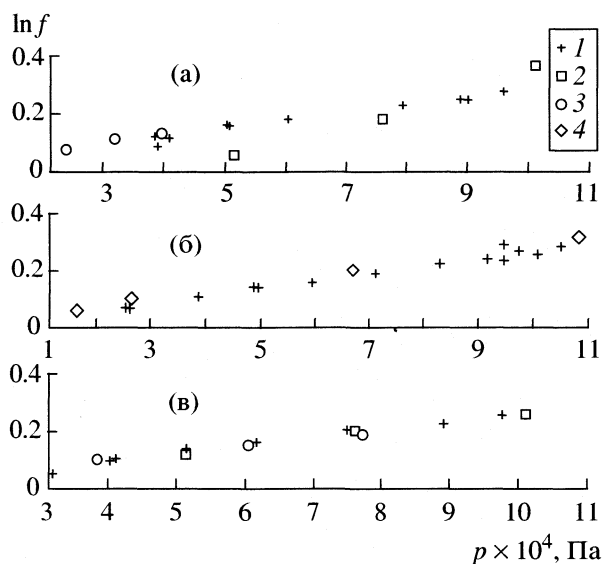
На основе данных по молярной доле влаги, приведенных в таблице, были вычислены значения повышающего коэффициента и приведены к номинальной температуре (9, 15, 20, 25, 30, 37.8, 50°C) по методике [5]. Расширенная неопределенность полученных значений повышающего коэффициента не более  $\pm 1.46\%$  [1].

Достоверность полученных результатов проверяли по повышающему коэффициенту при сравнении с соответствующими значениями коэффициента из работ [6–8] (рисунок). Сравнение проводили после интерполяции экспериментальных данных источников, так как их экспериментальные значения давлений насыщения не совпадают.

Расхождения с данными [6, 7] при температуре насыщения 50°C находятся в пределах погрешности настоящих исследований. Различия с работой [8] при 37.8°C не более суммарной погрешности сравниваемых источников. При 25°C различие с результатами [6, 7] не превышает суммарную погрешность, за исключением значения при давлении насыщения 0.5 МПа, где оно достигает 9%.

Молярная доля влаги в азоте ( $x$ ) при различных температурах и давлениях насыщения

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{rPa}$	$x \times 10^6$	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{rPa}$	$x \times 10^6$
9.28	16164.9	766.02	24.94	38382.8	897.01
9.28	19881.5	626.20	24.96	40113.1	884.55
9.28	29921.9	433.16	24.98	49723.4	744.57
9.28	30258.6	428.11	24.95	50152.2	735.95
9.29	40052.9	332.84	24.98	59859.9	632.95
9.29	40202.4	333.88	24.97	69053.0	561.70
9.29	40235.6	330.51	24.97	79340.3	501.41
9.29	40988.5	331.13	24.96	79379.6	501.05
9.28	50100.1	282.10	24.97	88775.1	456.64
9.28	51630.5	268.57	24.95	88938.9	455.12
9.27	58895.2	245.14	24.95	90193.8	450.27
9.28	59076.8	243.39	24.96	95972.5	433.63
9.28	59464.1	242.20	29.95	57574.8	861.78
9.29	60015.1	244.60	29.94	63219.8	807.15
9.31	61700.9	234.81	29.95	70448.6	732.53
9.31	62062.7	234.55	29.94	78448.5	681.57
9.27	69556.3	218.60	29.94	86991.1	620.82
9.28	69671.5	209.08	29.95	89599.0	612.20
9.27	70097.1	217.42	29.95	95741.6	575.48
9.28	70981.3	209.28	29.94	97958.5	566.62
9.32	80411.8	194.88	37.91	30413.9	2347.36
9.31	81205.0	192.92	37.91	30839.9	2313.17
9.29	81238.1	189.19	37.91	41410.3	1778.88
9.28	81483.1	185.06	37.91	49895.9	1521.05
9.28	89085.7	176.52	37.91	50626.5	1499.01
9.27	90868.1	172.54	37.91	59021.4	1301.73
9.27	97721.7	166.34	37.91	68889.1	1145.69
15.44	41208.2	492.34	37.91	78948.9	1029.39
15.38	56641.8	373.54	37.91	86244.0	956.14
15.34	61229.5	348.52	37.91	86333.1	953.64
15.43	61246.9	350.00	37.86	88800.4	924.20
15.35	81171.2	281.25	37.86	88800.4	967.52
15.37	81712.6	277.73	37.90	90575.0	939.89
15.27	88569.9	261.69	37.86	94156.0	885.62
15.27	97896.6	246.18	37.92	97482.7	875.07
20.24	41400.8	654.29	37.91	97703.4	875.31
20.22	41481.4	661.38	37.91	97703.4	875.51
20.24	42150.0	637.84	49.45	30159.9	4342.86
20.23	51550.7	535.93	49.94	39662.8	3391.73
20.17	61700.9	469.49	49.96	40587.6	3341.96
20.23	61919.6	464.05	49.95	50916.3	2752.96
20.24	70208.3	417.42	49.94	61257.3	2334.70
20.22	80282.3	382.17	49.94	74931.3	1995.01
20.23	80461.8	380.46	49.95	89375.1	1713.61
24.95	37795.7	942.08	49.95	97803.9	1610.94
24.95	38011.6	931.46			



Сравнение экспериментальных данных по повышающему коэффициенту влажного азота при 25 (а), 37.8 (б) и 50°C (в); данные: 1 – настоящей работы, 2 – [6], 3 – [7], 4 – [8].

Проведенные исследования показывают, что увеличение молярной доли влаги реального азота по сравнению с влажностью для модели идеального газа достигает в рассматриваемом диапазоне температуры и давления насыщения 40%. Это необходимо учитывать при моделировании и инже-

нерных расчетах различных технологических систем.

В заключение следует отметить, что полученные зависимости молярной доли влаги в азоте и повышающего коэффициента от температуры и давления насыщения представляют научный интерес, так как позволяют определять на их основе вириальные коэффициенты взаимодействия молекул, фугитивность компонентов системы, опробовать модели потенциальных функций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гудков О.И., Дубовиков Н.И., Подмурная О.А., Плаксин Г.Е. // Измерительная техника. 2001. № 12. С. 58.
2. Подмурная О.А., Дубовиков Н.И. // Приборы и техника эксперимента. 2002. № 1. С. 165.
3. Coff J.A. // Heating, Piping and Air Cond. 1949. V. 21. P. 118.
4. ГОСТ 8.524-85. Таблицы психрометрические. Построение, содержание, расчетные соотношения.
5. Hyland R.W., Wexler A. // J. Res. N.B.S. 1973. V. 77A. № 1. P. 133.
6. Масленникова В.Я., Вдовина Н.А., Циклис Д.С. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 9. С. 2384.
7. Rigby M., Prausnitz I.M. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 1. P. 330.
8. Giles P.C. // Research Report 48. Gas Processors Association, 1982.

УДК 541.8

## САМОДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТЕТРАМЕТИЛМОЧЕВИНЫ

© 2004 г. М. Н. Родникова\*, Ф. М. Самигуллин\*\*, Й. Бартел\*\*\*, Д. Б. Каюмова\*

\*Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

\*\*Казанский химико-технологический университет

\*\*\*Институт теоретической и физической химии, Регенсбург, Германия

Поступила в редакцию 10.04.2003 г.

Методом спин-эха на протонах исследованы растворы тетраметилмочевины (I) в легкой и тяжелой воде в широком интервале концентраций при различных температурах и рассчитаны энергии активации процесса самодиффузии частиц в изученных системах. В обеих системах при всех исследованных температурах (288–313 К) минимум коэффициента самодиффузии и максимум энергии активации найдены при ~20 мол. % I, что отвечает конгруэнтно плавящемуся соединению в твердой фазе, а также максимуму вязкости, плотности и скорости звука в водных растворах I. При исследовании области малых концентраций (от 1.2 до 5 мол. % I) никаких особенностей не выявлено.

Водные растворы тетраметилмочевины (I), так же как и водные растворы мочевины, играют значительную роль в биохимических процессах. Физико-химические свойства системы вода–I были исследованы различными физико-химическими методами [1–3]. Максимумы плотности, вязкости, скорости звука были обнаружены при ~20 мол. % I. Фазовая диаграмма, изученная одним из авторов [4], показала наличие конгруэнтно плавящегося соединения при соотношении I : H<sub>2</sub>O = 1 : 4, т.е. при 20 мол. % I. Исследования подвижностей как молекул воды, так и молекул I в водных растворах относятся в основном к области сравнительно малых концентраций I (до 4 мол. %), поскольку основной задачей работ [5–8] было определение характера гидратации I. Тщательное исследование области малых концентраций водных растворов I было стимулировано также указанием на существовании аномального максимума рассеяния света, интенсивность которого уменьшается с повышением температуры. Концентрация I, при которой был найден этот максимум, отвечает 2 мол. % I [9].

Задачей данной работы было исследование подвижности частиц в растворах I в легкой и тяжелой воде в широком диапазоне концентраций в интервале температур 288–313 К. Область малых концентраций исследовалась особенно тщательно (концентрационный шаг составлял 1 мол. %).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали I фирмы “Merck” после перегонки в токе сухого аргона при 10 мм рт. ст., бидистиллят и D<sub>2</sub>O фирмы “Изотоп” (99.8%). Коэффициенты самодиффузии протононосителей опре-

деляли методом спин-эха на приборе, сконструированном в Казанском педагогическом институте [10]. Предложенное в [11] термостатирование образца позволило измерять коэффициенты самодиффузии в интервале температур с максимальной погрешностью 5%. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2. Из температурной зависимости коэффициентов самодиффузии были рассчитаны энергии активации исследуемого процесса. Они также представлены в табл. 1 и 2.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Метод спин-эха на протонах позволяет определить коэффициенты самодиффузии всех протононосителей в системе. Измерения в системе H<sub>2</sub>O–I давали информацию о коэффициентах самодиффузии как молекул I, так и молекул воды.

**Таблица 1.** Коэффициенты самодиффузии частиц в системе H<sub>2</sub>O – I ( $D \times 10^5$  см<sup>2</sup>/с) в интервале 288–313 К

I, мол. %	288 К	298 К	308 К	313 К	ΔE, ккал/моль
3.22	0.784	1.09	1.49	1.65	5.4
4.25	0.675	0.93	1.24	1.41	5.3
5.12	0.592	0.82	1.12	1.23	5.6
7.24	0.449	0.63	0.87	1.05	6.0
10.26	0.306	0.44	0.62	0.75	6.4
20.48	0.181	0.28	0.42	0.51	7.4
31.12	0.197	0.31	0.47		7.1
56.90	0.296	0.395	0.54	0.61	5.2
68.56	0.506	0.664	0.83	0.89	4.1

**Таблица 2.** Коэффициенты самодиффузии молекул I в D<sub>2</sub>O ( $D \times 10^5$ , см<sup>2</sup>/с) в интервале температур 288–308 К

I, мол. %	288 К	293 К	298 К	303 К	308 К	$\Delta E$ , ккал/моль
1.2	0.68	0.71	0.82	0.9	1.03	3.74
2.13	0.46	0.54	0.59	0.78	0.82	5.39
3.21	0.34	0.45	0.51	0.61	0.66	5.79
4.28	0.32	0.37	0.45	0.57	0.65	6.67
7.36	0.20	0.24	0.31	0.37	0.46	7.45
12.67	0.14	0.19	0.25	0.29	0.35	8.36
17.73	0.13	0.17	0.21	0.26	0.34	8.55
34.73	0.17	0.21	0.26	0.31	0.42	7.79

Измерения в системе D<sub>2</sub>O – I позволяли выделить коэффициенты самодиффузии только молекул I. Концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии в обеих исследованных системах имела минимум при 20 мол. % I, т.е. при той концентрации, которая отвечает конгруэнтно плавящемуся соединению в твердой фазе и максимумам плотности, вязкости и скорости звука в водных растворах I. Именно этой концентрации I соответствует минимум энтальпии смешения I с водой, что указывает на максимальное взаимодействие в системе [12]. Приведенные данные вместе с результатами квантово-химического расчета и компьютерного исследования гидратации молекулы I [13] приводят к выводу об образовании в растворе достаточно устойчивого гидрата I · 4H<sub>2</sub>O, который при понижении температуры до –31.0°C дает соединение в твердой фазе.

Область малых концентраций в наших измерениях не показала каких-либо особенностей. Возможно, это связано с небольшой точностью нашего эксперимента. Из полученных данных не следует вывод о тех гидрофобных эффектах в водных растворах I, на которые указывают авторы работ [5–7] по исследованию растворов I до 2 М концентрации методами нейтронного спин-эха,

мало- и широкоугольного квазиупругого рассеяния нейтронов. Отметим, что коэффициент самодиффузии молекулы I в 2 М (~3.5 мол. %) растворе в D<sub>2</sub>O, полученный при 20°C ( $4.7 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с) [5] достаточно хорошо совпадает с нашими данными (см. табл. 2).

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32836) и ОХНМ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lindorf K.R., Opperman S.H., Glover M.E., Seese J.D. // J. Chem. Phys. 1971. V. 75. P. 3313.
2. Sasaki K., Arakawa K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. № 9. P. 2738.
3. Okpala C., Gniseppi-Elie A., Maharajh D.M. // J. Chem. Eng. Data. 1980. V. 25. № 4. P. 384.
4. Клапшин Ю.П., Родникова М.Н., Джабарова С.Т., Товчигречко А.Д. // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 3. С. 523.
5. Cser L., Jancso G., Papoular R., Grosz T. // Physica B. 1989. V. 156–157. P. 145.
6. Bezzabothnov V.Yu., Cser L., Grosz T. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 976.
7. Cser L., Grosz T., Jancso G., Kali G. // Physica B. 1997. V. 234–236. P. 349.
8. Родникова М.Н., Каюмова Д.Б., Волков В.В., Карцев В.Н. // Журн. неорганической химии. В печати.
9. Чабан И.А., Родникова М.Н., Чайков Л.Л. и др. Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 3183.
10. Агишев А.Ш., Зинатов М.З., Кашаев С.-Х.Г. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1963. Т. 1. С. 78.
11. Агишев А.Ш., Самигуллин Ф.М. // Там же. 1966. Т. 3. С. 148.
12. Цветков В.Г., Новоселова Н.В., Климин Б.В. // Тез. VI конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973. С. 293–295.
13. Товчигречко А.Д. Исследование гидратации мочевины и тетраметилмочевины методами компьютерного моделирования: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1996.

УДК 543.544.45

## РАЗДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ХЕЛАТСОДЕРЖАЩЕЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ

© 2004 г. Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко, А. Г. Лосев

Томский государственный университет

E-mail: mikl@xf.tsu.ru

Поступила в редакцию 06.05.2003 г.

Исследованы хроматографические свойства ацетилацетоната циркония (IV) с привитым L-аргинином. Проведена оценка термодинамических параметров удерживания энантиомеров триметилсилильных производных различных аминокислот на данной фазе. Показано, что разность энергий образования комплекса сорбат – сорбент достаточна для разделения рацемических смесей.

Разделение синтетических и природных рацемических смесей на оптически активные компоненты представляет сложную и актуальную задачу [1]. В последние два десятка лет серьезные успехи в этой области достигнуты благодаря применению хроматографических методов разделения энантиомеров [2–4]. Создано значительное число сорбентов для этих целей [5–8]. В данной работе оценены термодинамические параметры разделения энантиомеров на новой хелатсодержащей фазе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполняли на газовом хроматографе “Chrom-5” с пламенно-ионизационным детектором. В ходе эксперимента использовали стеклянные колонки длиной 1.2 м и внутренним диаметром 3 мм. Стационарную фазу ацетилацетоната циркония(IV) с привитым в третьем положении остатком L-аргинина наносили на стандартный носитель Хроматон N по методике [9]. Объем вводимой пробы не превышал 0.2 мкл.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными действующими центрами межмолекулярного взаимодействия хелатсодержащей фазы является ион  $Zr^{4+}$  и окружающие его лиганды. Атом циркония электронодефицитен за счет смещения электронной плотности в хелатном кольце, что приводит к донорно-акцепторному взаимодействию с нуклеофильными соединениями [10]. Кроме того, электрофильные соединения могут удерживаться фазой за счет образования водородной связи с неподеленными электронными парами азота в остатке L-аргинина. Вследствие этого поверхностно-привитый слой модифицированного ацетилацетоната циркония способен к широкому

спектру взаимодействий, в том числе хиральной дискриминации. В табл. 1 приведены парциальные мольные энергии адсорбции сорбатов, характеризующие типы межмолекулярных взаимодействий [11].

Из данных табл. 1 следует, что фаза проявляет способность к образованию водородных связей, к взаимодействию по донорно-акцепторному механизму и  $\pi$ -комплексообразованию. Мольная энер-

**Таблица 1.** Парциальные мольные энергии адсорбции сорбата ( $\Delta G$ , ккал/моль) и теплота на хелатсодержащей неподвижной фазе  $Zr(AA)_4$  + L-аргинин в интервале 333–373 К

Тестовое соединение	333 К	343 К	353 К	373 К
Пентан	6.03	5.94	5.63	5.44
Гексан	6.88	6.71	6.24	6.02
Гептан	7.29	7.04	6.58	6.35
Октан	7.62	7.33	6.97	6.57
Гексен-1	11.57	11.26	10.87	10.31
Гептен-1	12.61	12.29	12.15	11.99
Октен-1	12.70	12.39	12.22	12.12
Бензол	12.70	12.09	11.92	11.74
Метилбензол	13.69	12.41	12.48	12.19
Этилбензол	14.25	13.85	13.17	12.88
Метанол	11.50	11.04	10.26	9.32
Этанол	12.32	11.78	10.86	10.14
Пропанол-1	13.07	12.80	12.11	11.75
Бутанол-1	15.24	14.49	13.59	12.63
Пропанон-2	12.18	11.65	10.98	10.33
Бутанон-2	13.19	12.21	11.77	11.06
Пиридин	16.06	15.50	14.57	13.24

**Таблица 2.** Парциальная мольная энергия адсорбции энантиомеров ( $\Delta G$ , кДж/моль), удельные объемы удерживания ( $V_g^\circ$ , см<sup>3</sup>/г) на стационарной фазе ацетил-ацетоната циркония, модифицированного L-аргинином при 353 К

Рацемат	$\Delta G$	$V_g^\circ$	$\Delta G$	$V_g^\circ$
	L-энантиомер		D-энантиомер	
DL-Валин	10.782	253.2	10.331	226.9
DL-Лейцин	11.179	308.9	10.721	282.5
DL-Метионин	11.692	392.3	11.279	366.0
DL-Пролин	12.603	544.5	12.242	516.7
DL-Фенилаланин	13.318	663.1	12.970	639.7
DL-Триптофан	14.326	939.8	14.086	914.9

гия взаимодействия для алканов сравнительно невысока по отношению к другим классам соединений, поскольку имеет место физическая адсорбция. Спирты и ароматические углеводороды характеризуются несколько более высокими значениями, что связано с образованием водородных связей и взаимодействием  $\pi$ -системы с  $\pi$ -связями лигандов комплекса. Таким образом, наличие двух и более механизмов межмолекулярного взаимодействия способствует энантиоселективному образованию комплекса сорбат – сорбент. Это имеет решающее значение при разделении триметилсилильных производных аминокислот с функциональными группами различного типа.

Из данных табл. 2 видно различие в элюационных и термодинамических характеристиках энантиомеров триметилсилильных производных аминокислот.

Хроматографическое разделение оптических изомеров обусловлено геометрией хиральной среды, созданной в колонке за счет множественных типов межмолекулярных взаимодействий. Раз-

ность мольных энергий адсорбции для индивидуальных энантиомеров отражает способность фазы к энантиоселективному разделению. Наблюдаемые хроматографические свойства позволяют достичь селективного разделения рацемических смесей производных аминокислот и рекомендовать исследованную фазу для разделения энантиомеров.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-33082) и грантом Е02-12.6-66 Министерства образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аленмарк С. Хроматографическое определение энантиомеров / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 268 с.
2. Schurig V., Keller F., Reich S. // *Tetrahedron*, 1997. V. 8. P. 20.
3. Vetter W., Schurig V. // *J. Chromatogr.* 1997. V. 774. P. 43.
4. Zenoni G., Pedefferri M., Mazzotti M. et al. // *Ibid.* 2000. V. 888. P. 73.
5. Bonded stationary phases in chromatography / Ed. by E. Grushka. Ann Arbor: Sci., 1974. 237 p.
6. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. Томск: Изд-во ТГУ, 2000. 140 с.
7. Анваер Б.И., Вигдергауз М.С., Семкин В.И. // Новые сорбенты для хроматографии. Вып. 18. М.: Изд. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1972. С. 37–44.
8. Guillaume M., Jaulmes A., Sebille B. et al. // *J. Chromatogr.* 2001. V. 753. P. 131.
9. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А., Борболин А.А. // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 11. С. 2032.
10. Давыдова С.Л.  $\beta$ -Дикетонаты металлов. Владивосток: Изд-во ДальГУ, 1990. 220 с.
11. Киселев А. В., Пошкус Д. П., Яшин Я. И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.

**МЕТОДЫ И ТЕХНИКА  
ФИЗИКОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

УДК 543.544

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПАРОГЕНЕРАТОР  
ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ В ПАРАХ ВОДЫ**

© 2004 г. А. В. Чуйкин, С. В. Григорьев, А. А. Великов

*Российская академия наук, Институт химии нефти, Томск*

*E-mail: avct@ipc.tsc.ru*

Поступила в редакцию 09.04.2003 г.

Разработан лабораторный парогенератор для хроматографии в парах воды, поддерживающий на выходе заданное значение давления пара; диапазон задаваемых давлений от 0.1 до 0.5 МПа, стабильность поддержания давления лучше чем  $\pm 0.001$  МПа. Парогенератор испытан при работе хроматографической установки на предельной чувствительности усилителя (шкала  $2 \times 10^{-12}$  А). Записана хроматограмма модельной смеси спиртов  $C_1 \dots C_5$  с концентрацией 5 ppm.

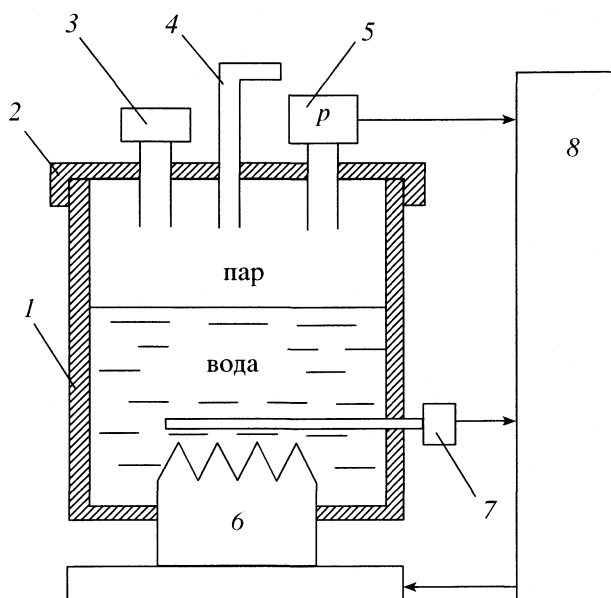
Хроматография с использованием паров воды в качестве подвижной фазы была предложена достаточно давно. История появления парофазной хроматографии подробно описана в [1, 2]. Одна из первых отечественных работ по хроматографии органических соединений в парах воды с использованием пламенно-ионизационного детектора (ДИП) появилась в 1973 г. [3]. Ранее такой же детектор с успехом был применен в [4]. Первое сообщение о применении паров воды в капиллярной хроматографии появилось в 1975 г. [5]. По-видимому, в последнее время основные публикации по применению паров воды в хроматографии принадлежат В.Г. Березкину [6].

Несмотря на известные преимущества парофазной хроматографии, особенно при разделении высококипящих полярных соединений, в настоящее время в повседневной практике метод не применяется. Сдерживающим фактором, по нашему мнению, является отсутствие удобных, легко регулируемых, стабильных лабораторных парогенераторов.

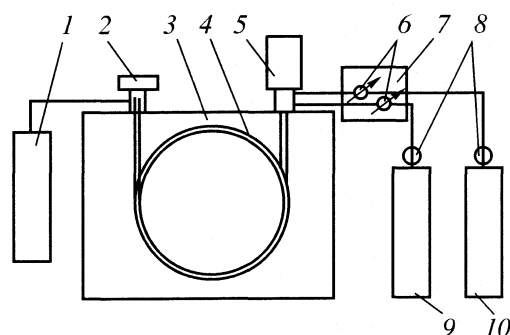
Часто в своих работах исследователи использовали увлажненные газы-носители, пропуская их через слой зернистого материала, пропитанного водой, либо барботируя их через термостатированный слой воды. В [4] использован стальной парогенератор емкостью  $\sim 120$  см<sup>3</sup>. Температура парогенератора поддерживалась с точностью  $\pm 0.1$  К. Расход пара регулировался с помощью игольчатого вентиля. Для устранения органических примесей в паре использована предколонка, заполненная оксидом меди при 500–600°C. Используемые методы получения пара в первом случае грешат неопределенностью содержания паров воды в основном газе-носителе, во втором – нестабильностью поддержания давления пара при регулировании парогенератора по температуре.

В предлагаемой нами схеме, регулирование нагрева парогенератора происходит по давлению, тем самым обеспечивается постоянство давления на входе в хроматографическую колонку.

Устройство парогенератора схематически представлено на рис. 1. Он состоит из корпуса 1, закрытого крышкой 2, выполненными из нержавеющей стали. В корпусе расположены изолированный нагреватель 6, датчики давления 5 и температуры 7. В качестве датчика давления использован тензомост MD10-1.6V производства ЗАО “ОРЛЭКС” (г. Орел). Датчик температуры – платиновый термометр сопротивления ТСП-50



**Рис. 1.** Устройство парогенератора: 1 – корпус, 2 – крышка, 3 – загрузочное отверстие, 4 – выход пара, 5 – датчик давления, 6 – нагреватель, 7 – датчик температуры, 8 – контроллер.



**Рис. 2.** Схема экспериментальной установки: 1 – парогенератор, 2 – испаритель, 3 – термостат, 4 – колонка, 5 – детектор хроматографа (ДИП), 6 – регуляторы давления, 7 – блок подготовки газов, 8 – редукторы, 9 – баллон с водородом, 10 – баллон с воздухом.

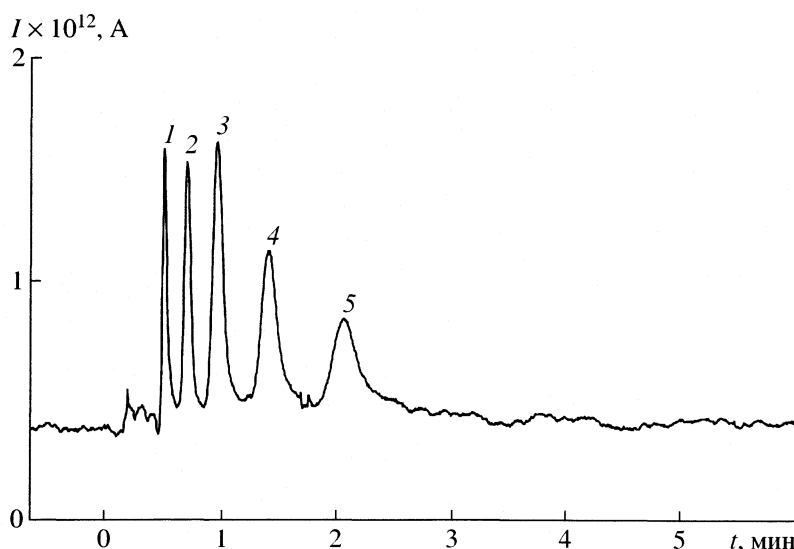
производства завода “Эталон” (г. Омск). Через патрубков 3 производится загрузка воды. Патрубок 4 служит для подачи пара в хроматограф. Сигнал с датчиков давления и температуры поступает на контроллер 8, который управляет мощностью в нагревателе посредством широтно-импульсной модуляции сигнала. Управление нагревателем осуществляется через оптосимистор. Мощность нагревателя составляет 500 Вт. Парогенератор поддерживает на выходе заданное давление пара.

В составе контроллера имеются индикатор и кнопки управления, что обеспечивает удобный интерфейс пользователя, который позволяет осуществлять ввод необходимых параметров и их контроль. Кроме того, предусмотрена возмож-

ность связи с компьютером через гальванически развязанный интерфейс RS-232. Это позволяет управлять работой парогенератора при помощи компьютера, а также документировать результаты работы прибора. Контроллер выполнен на современной элементной базе и обеспечивает высокую стабильность давления пара на выходе (лучше чем  $\pm 0.001$  МПа), а также высокую надежность при долговременной работе. Парогенератор испытан на давления до 0.5 МПа. В конструкции парогенератора предусмотрена защита от выкипания воды. При выкипании температура нагревателя и, следовательно, датчика 7, резко возрастает, что служит сигналом для отключения нагревателя.

На рис. 2 показана схема экспериментальной установки, в составе которой испытывалась работа парогенератора. Использовался термостат и хроматографический модуль от хроматографа ЛХМ-8МД. Парогенератор соединялся с испарителем хроматографа при помощи термоизолированной трубки из нержавеющей стали длиной 30 см. При этом дополнительного нагрева трубки для предотвращения конденсации пара не потребовалось. Расход пара составлял  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$  при давлении 0.3 МПа и оценивался нами косвенно в отдельном эксперименте по конденсации паров воды, прошедших через колонку.

Для стабильной работы хроматографа в парах воды на предельной чувствительности детектора необходимо иметь воду, тщательно очищенную от органических примесей. Для этих целей, как уже упоминалось, в [4] использована предколонка с оксидом меди, что по ряду причин неудобно, так как увеличивает путь пара и требует дополни-



**Рис. 3.** Хроматограмма разделения искусственной смеси спиртов: метанол (1), этанол (2), пропанол (3), бутанол (4), пентанол (5). Концентрация 5 ppm, объем 1 мкл. Детектор – ДИП, давление пара 0.3 МПа, расход  $\text{H}_2$  –  $42 \text{ см}^3/\text{мин}$ , расход воздуха –  $270 \text{ см}^3/\text{мин}$ , температура колонки  $195^\circ\text{C}$ , температура испарителя  $270^\circ\text{C}$ , температура детектора  $270^\circ\text{C}$ . Колонка – силикагель L, длина 0.4 м, внутренний диаметр 1.5 мм, размер частиц 0.1–0.16.

тельного регулятора температуры предколонки. Для удаления следов органики на этапе подготовки воды нами использовалась простая и эффективная методика, детали которой будут опубликованы позже.

В качестве примера использования хроматографа с парогенератором на рис. 3 показана хроматограмма разделения искусственной смеси спиртов с концентрацией 5 ppm. Как видно, за <3 мин смесь пяти спиртов хорошо разделилась на пять симметричных пиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО "ТЕРМЭКС-2", г. Томск.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руденко Б.А. Хроматография с парообразными подвижными фазами/Под ред. А.А. Жуховицкого. Итоги науки и техники. М., 1980. Т. 3. С. 78–136.
2. Вигдергауз М.С., Гарусов А.В., Езрец В.А., Семкин В.И. Газовая хроматография с неидеальными элюэнтами. М.: Наука, 1980. С. 75–102.
3. Руденко Б.А., Байдаровцева М.А., Кучеров В.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 8. С. 1773.
4. Nonaka A. // Anal. Chem. 1972. V. 44. № 2. P. 271.
5. Березкин В.Г., Руденко Б.А., Кязимов Э.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 10. С. 2352.
6. Березкин В.Г. // Там же. 1999. № 10. С. 1831.

**РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ Х. РАЙХАРДТА  
“РАСТВОРИТЕЛИ И ЭФФЕКТЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ” (Christian Reichardt. Solvents and Solvent Effects in Organic  
Chemistry. Third, Updated and Enlarged Edition. Weinheim: WILEY-VCH  
Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 629 p.)**

Как известно, более 99% всех изученных в современной химии реакций протекает в жидкой фазе. Поэтому проблема влияния растворителя на положение равновесия, скорость химической реакции, а также на спектральные и другие свойства растворенных веществ неизменно остается в центре внимания химиков. Соответственно и объем новой информации по указанному вопросу нарастает лавинообразно, и сегодня ощущается острая необходимость в появлении книг, обобщающих новейшие достижения в данной области.

Такого рода трудом и является выпущенное в начале 2003 года издательством WILEY-VCH третье, обновленное и расширенное издание книги профессора Христиана Райхардта “Растворители и эффекты растворителей в органической химии”.

В семи главах систематически рассмотрены взаимодействия растворенного вещества с растворителем, классификация растворителей, воздействие среды на положение гомогенных химических равновесий и на скорости гомогенных химических реакций, влияние растворителя на различные виды спектров (электронные спектры поглощения, флуоресценции, ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектры, спектры кругового дихроизма), а также на эмпирические параметры полярности.

Следует отметить, что рецензируемый энциклопедический труд написан в строгом соответствии с рекомендациями ИЮПАК. Наряду с изложением современных достижений в области химии растворов в книге содержатся практически все необходимые надежные характеристики более сотни наиболее часто встречающихся растворителей. В приложении в удобной для использования форме дан обширный материал, облегчающий выбор оптимального растворителя для тех или иных целей; приведены сведения о токсичности растворителей.

По сравнению со вторым изданием (переведенным на русский язык: “Растворители и эффекты среды в органической химии”. М.: Мир, 1991. 763 с.) существенно обновлена библиография. Так, часть старых ссылок заменена на новые, причем добавлено ~900 ссылок. Автор преимущественно ссылается на обзоры, что дает заинте-

ресованному читателю ключ к дальнейшему ознакомлению с литературой по более частным вопросам.

Из огромного множества имеющихся в мировой литературе данных автор сумел отобрать наиболее типичные и при этом поучительные примеры, не обойдя, пожалуй, ни одного из классов практически важных объектов. Освещены вопросы гидрофобной гидратации, сольватации молекул и свободных радикалов, а также органических и неорганических ионов, дана подробная классификация ионных ассоциатов и раскрыта их роль в протекании разнообразных химических процессов. Представлены сводки наиболее существенных параметров полярности растворителей и рассмотрена связь между ними в терминах многопараметрических корреляций. В книге можно найти информацию о фуллеренах, мицеллах ПАВ, липосомах, ферментах, ионных жидкостях, а межфазному катализу и супрамолекулярной химии посвящены специальные новые разделы.

Будучи признанным мировым лидером в области исследования сольвохромии, автор монографии включил ряд результатов, полученных в его лаборатории с новыми, специально синтезированными в последние годы бетаиновыми красителями.

Наконец, в отличие от авторов многих других зарубежных монографий, Х. Райхардт не избегает цитирования российских и советских ученых, особенно когда речь идет о вопросах приоритета. В частности, уже в первой главе упоминаются представления М.В. Ломоносова о растворителях. Далее, в книге имеются ссылки на работы советских физикохимиков К.П. Мищенко, Н.А. Измайлова, Г.А. Крестова, Ю.Я. Фиалкова, А.П. Крешкова и многих других.

Книга может быть полезна широкому кругу специалистов в области чистой и прикладной химии, а также аспирантам и студентам, работающим с растворами.

*Н.О. Мчедлов-Петросян*

## ПАМЯТИ ВИКТОРА МИХАЙЛОВИЧА ЖУЛИНА

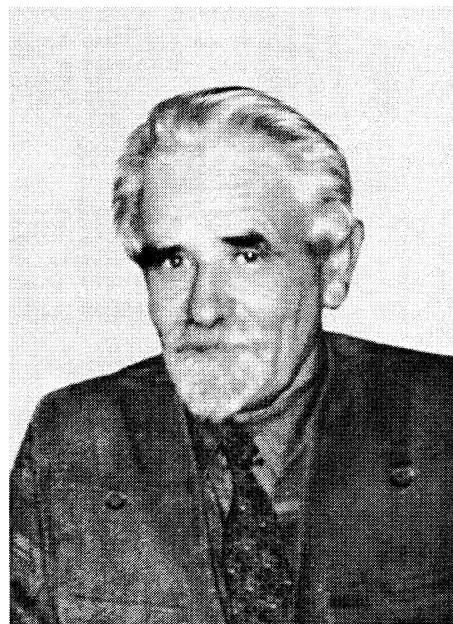
Российская наука понесла тяжелую утрату: 3 августа 2003 г. на 73-м году жизни скончался выдающийся ученый в области физической и органической химии, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, доктор химических наук, профессор Виктор Михайлович Жулин.

В.М. Жулин родился 27 августа 1930 г. в деревне Бежаново Горьковской области в крестьянской семье. В 1953 г. он закончил с отличием Горьковский государственный университет. С 1 октября 1953 года до последних дней своей жизни В.М. Жулин работал в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, где прошел путь от аспиранта, младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией, заместителя директора.

Жизненный путь В.М. Жулина – это яркий пример служения науке. Он внес значительный вклад в исследования химических превращений в условиях высоких и сверхвысоких давлений, химию высокомолекулярных соединений, развитие теории реакционной способности органических соединений. В работах В.М. Жулина изучена роль динамических свойств жидкости как среды реакции. Хорошо известна его концепция влияния вязкости и предкристаллизационного состояния среды на течение химической реакции. Принципиально новым результатом его исследований является доказательство того, что в области фазового перехода жидкость–твердая фаза при высоких давлениях возможно сильное смещение равновесия, позволяющее получать вещества, практически не образующиеся в других условиях (синтез полностью стереорегулярных дисахаридов и полисахаридов, синтез поли- $\gamma$ -бутиролактона, синтез полимеров из полихлорбутадиенов и др.).

В списке научных трудов В.М. Жулина около 250 публикаций, в том числе ряд обзоров, написанных по заказу иностранных издательств, и около 30 авторских свидетельств.

Плодотворной была научно-организационная и педагогическая деятельность В.М. Жулина. Долгие годы он был членом Ученого и специализированных советов, председателем Секции физи-



ко-органической химии Ученого совета ИОХ РАН, с 1990 г. являлся членом редколлегии “Журнала физической химии”. Под его научным руководством выполнена и защищена 21 кандидатская диссертация. Большой вклад В.М. Жулина в химическую науку и подготовку научных кадров был отмечен орденами Знак Почета и Дружбы Народов.

Необыкновенные душевные качества Виктора Михайловича, его исключительная доброта, внимание к людям, готовность оказать поддержку и прийти на помощь снискали любовь и уважение многочисленных коллег, друзей и учеников. Светлая память о Викторе Михайловиче Жулине – талантливом ученом, учителе и гражданине навсегда останется в наших сердцах.

*Коллеги, друзья, ученики,  
редколлегия и редакция  
“Журнала физической химии”*