ISSN 0044-4537

Том 78, Номер 9 Сентябрь 2004



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 78 № 9 2004 Сентябрь

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

Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН

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. Полторак, 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. Ягодовский

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

© Российская академия наук, 2004 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2004 г.

Вниманию читателей
В 2005 году "Журналу физической химии" – 75 лет!

В течение всего года в журнале будут публиковаться обобщающие статьи ведущих ученых, посвященные оригинальным результатам исследований по актуальным направлениям физической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 78, номер 9, 2004

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Теория уравнения состояния смешанного монослоя
А. И. Русанов 1543

Закономерности полиморфизма тетрагидрата двойного тартрата калия-натрия
Я. О. Шабловский 1551

Физико-химические параметры и термораспад производных алкилов алюминия
А. К. Баев 1556

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Использование реперных точек на диаграммах Андерсона–Шульца–Флори в исследовании механизма синтеза Фишера–Тропша
М. Н. Якубович 1566

Кинетика жидкофазной гидрогенизации замещенных нитро- и азобензолов в присутствии скелетного никелевого катализатора
М. П. Немцева, О. В. Лефедова, М. А. Зуенко, Л. А. Антина 1571

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Поверхностное натяжение слабо искривленной межфазной границы раствор–газ
Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков 1576

Концентрационные зависимости констант устойчивости комплексов иод–иодид–амилоза в водных растворах электролитов
А. В. Агафонов, А. В. Владимиров, Т. В. Волкова 1584

Стандартные энтальпии образования изомеров аланина и продуктов их диссоциации в водном растворе
О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина, О. В. Платонычева 1588

Термодинамические характеристики пересольватации ионов натрия и калия в смешанном растворителе вода–диметилсульфоксид
Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк 1592

Ступенчатые константы устойчивости комплексов элементов III Б группы и лантанидов с ацетилацетоном в водном растворе и произведения растворимости их триацетилацетонатов
Ю. П. Галактионов, М. А. Чистяков, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов, С. У. Крейнгольд, А. Ю. Цивадзе 1596

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Парамагнитные комплексы антрахинона на поверхности Al_2O_3 и ZrO_2 по данным ЭПР 3 мм-диапазона
А. В. Фионов, Ю. Н. Пушкарь, Е. В. Лунина 1605

Расчет избыточной электропроводности расплавленных солевых смесей хлоридов бериллия и щелочных металлов
О. И. Ребрин, Р. Ю. Щербаков, А. А. Сафонов 1610

Моделирование дефектной структуры медьсодержащего кобальтита лантана
А. Н. Петров, А. Ю. Зуев, Д. В. Панков 1616

Семейства межмолекулярных потенциалов, приводящих к тождественным структурам некристаллических тел в методе молекулярной динамики
Д. К. Белащенко 1621

Интерпретация ИК-спектра комплекса Mg–октаэтилхлорин с пиридином
К. В. Березин, В. В. Нечаев 1629

Влияние природы катиона на некоторые физико-химические свойства комплексов ряда *d*-металлов с тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфином
Е. В. Баланцева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин 1633

Молекулярно-динамическое моделирование структуры сольватных оболочек ионов в N,N-диметилформамиде
Л. П. Сафонова, Д. В. Сахаров 1638

Исследования конформеров енольной формы 2,4-пентандиона и их взаимных превращений методами Хартри–Фока и функционала плотности
В. Б. Делчев, Х. Микош 1645

Роль конформационных превращений в мезогенезе цианобифенилов
Н. А. Чумаевский, С. А. Сырбу, М. Н. Родникова, Н. А. Минаева, Н. С. Кучерепа 1654

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Пироуглеродная модификация композиционных неорганических мембран
А. П. Солдатов, И. А. Родионова, Е. И. Школьников, О. П. Паренаго, В. В. Волков 1659

Хемосорбция ионов M(II) (M = Mn, Ni, Cu, Zn, Cd) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) кобальта(II)
О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева, Т. З. Лыгина 1665

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Описание элюирующей способности бинарных подвижных фаз в нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии
О. Б. Рудаков 1669

Влияние температуры на равновесие обмена в системе гистидин–сульфокатионообменник КУ-2 × 8 в Н-форме
Н. В. Домарева, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, Ю. А. Черенкова 1673

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Воздействие высокочастотного электромагнитного поля на химические реакции в многокомпонентных средах
А. Д. Галимбеков 1678

Концентрационные поля в растворах при стационарной диффузии неэлектролитов через ионообменные мембраны
В. И. Васильева, О. В. Григорчук, В. А. Шапошник 1683

Особенности окисления нанопорошка вольфрама
А. А. Громов, Я. С. Квон, А. П. Ильин, В. И. Верещагин 1689

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Термодинамическое и спектроскопическое исследование взаимодействий α-, β-циклодекстринов и 18-краун-6-эфира с основаниями нуклеиновых кислот
О. В. Куликов, И. В. Терехова, Р. С. Кумеев, Г. А. Альпер 1694

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Седловая точка второго порядка на реакционном пути изомеризации комплекса NH_5: *ab initio*-расчеты
Р. М. Миняев, И. В. Гетманский, В. Квапп 1700

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Степень ассоциации бинарных водных растворов некоторых неэлектролитов
С. М. Кийко, В. В. Уржунцева 1706

Термодинамические параметры реакций комплексообразования меди (II) с аммиаком в водно-органических средах
С. В. Михеев, В. А. Шарнин 1709

Изменения сорбционных свойств фуллерита C_{60} после обработки дейтерием
Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, В. Н. Фокин 1713

Взаимодействие жидкой и газообразной воды с целлюлозой
А. Г. Захаров, О. В. Пелипец, М. И. Воронова, А. Н. Прусов, Г. В. Гиричев 1717

Термодинамические свойства расплавов системы Ni–Al
В. С. Судавцова, Н. В. Ткаченко, Т. Н. Зиневич, Н. В. Котова 1720

Дифференциальный термический анализ трехкомпонентной системы циклогексан–пентадекан–генэйкозан
И. П. Калинина, И. К. Гаркушин, А. Ю. Копнина 1723

Математическое описание изотерм адсорбции на цеолитах
Е. Б. Чернов, С. С. Сафронова, Л. М. Коваль 1725

ХРОНИКА

Николай Федорович Степанов (к 70-летию со дня рождения) 1727

Contents

Vol. 78, No. 9, 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

A Theory of the Equation of State of a Mixed Monolayer
A. I. Rusanov 1543

The Rules Governing Polymorphism of Potassium–Sodium Double Tartrate
Ya. O. Shablovskii 1551

The Physicochemical Parameters and Thermal Decomposition of Alkylaluminum Derivatives
A. K. Baev 1556

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Use of Reference Points on Anderson–Schulz–Flori Diagrams for Studying the Mechanism of the Fischer–Tropsch Synthesis
M. N. Yakubovich 1566

The Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Substituted Nitro- and Azobenzenes in the Presence of Raney Nickel as Catalyst
M. P. Nemtseva, O. V. Lefedova, M. A. Zuenko, and L. A. Antina 1571

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Surface Tension on a Weakly Curved Liquid–Gas Interface in Solutions
G. Sh. Boltachev and V. G. Baidakov 1576

The Concentration Dependences of the Stability Constants of Iodine–Iodide–Amylose Complexes in Aqueous Solutions of Electrolytes
A. V. Agafonov, A. V. Vladimirov, and T. V. Volkova 1584

The Standard Enthalpies of Formation of Alanine Isomers and the Products of Their Dissociation in Aqueous Solution
O. Yu. Zelenin, L. A. Kochergina, and O. V. Platonycheva 1588

The Thermodynamic Characteristics of Resolvation of Sodium and Potassium Ions in a Mixed Water–Dimethylsulfoxide Solvent
T. I. Chankina and V. I. Parfenyuk 1592

Step Stability Constants of Group IIIB Metal and Lanthanide Complexes with Acetylacetone in Aqueous Solution and the Solubility Products of Metal Triacetylacetonates
Yu. P. Galaktionov, M. A. Chistyakov, V. G. Sevast'yanov, N. T. Kuznetsov, S. U. Kreingol'd, and A. Yu. Tsivadze 1596

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Paramagnetic Complexes of Anthraquinone on the Surface of Al_2O_3 and ZrO_2 according to the 3-mm Wave Band EPR Spectra
A. V. Fionov, Yu. N. Pushkar', and E. V. Lunina 1605

Calculations of the Excess Electrical Conductivity of Molten Salt Mixtures of Beryllium and Alkali Metal Chlorides
O. I. Rebrin, R. Yu. Shcherbakov, and A. A. Safonov 1610

A Modeling of the Defect Structure of Copper-Containing Lanthanum Cobaltite
A. N. Petrov, A. Yu. Zuev, and D. V. Pankov 1616

Families of Intermolecular Potentials Corresponding to Identical Structures of Noncrystalline Substances in the Method of Molecular Dynamics
D. K. Belashchenko 1621

An Interpretation of the IR Spectrum of the Mg-Octaethylchlorine–Pyridine Complex
K. V. Berezin and V. V. Nechaev 1629

Cation Nature Effects on Certain Physicochemical Properties of Some *d*-Metal Complexes with Tetra(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphin
E. V. Balantseva, E. V. Antina, M. B. Berezin, and A. I. V'yugin 1633

Molecular Dynamics Simulation of the Structure of Ion Solvation Sheaths in *N*,*N*-Dimethylformamide
L. P. Safonova and D. V. Sakharov 1638

Theoretical Study of 2,4-Pentanedione Enol Form Conformers and Their Interconversions at DFT and HF Levels
V. B. Delchev and H. Mikosch 1645

The Role Played by Conformational Transformations in the Mesogenesis of Cyanobiphenyls
N. A. Chumaevskii, S. A. Syrbu, M. N. Rodnikova, N. A. Minaeva, and N. S. Kucherepa 1654

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Modification of Inorganic Composition Membranes by Pyrocarbon Deposition
A. P. Soldatov, I. A. Rodionova, E. I. Shkol'nikov, O. P. Parenago, and V. V. Volkov 1659

The Chemisorption of M(II) ions (M = Mn, Ni, Cu, Zn, and Cd) by Gelatin-Immobilized Cobalt(II) Hexacyanoferrate(II)
O. V. Mikhailov, T. B. Tatarintseva, and T. Z. Lygina 1665

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Description of the Elution Strength of Binary Mobile Phases in Normal-Phase High-Performance Liquid Chromatography
O. B. Rudakov 1669

Effect of Temperature on the Exchange Equilibrium in the Histidine–H-Form KU-2 × 8 Sulfocationite System
N. V. Domareva, D. L. Kotova, T. A. Krysanova, and Yu. A. Cherenkova 1673

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Effect of a High-Frequency Electromagnetic Field on Chemical Reactions in Multicomponent Media
A. D. Galimbekov 1678

Concentration Fields Arising in Solutions during the Stationary Diffusion of Nonelectrolytes through Ion-Exchange Membranes
V. I. Vasil'eva, O. V. Grigorchuk, and V. A. Shaposhnik 1683

Specific Features of the Oxidation of a Tungsten Nanopowder
A. A. Gromov, Y. S. Kwon, A. P. Il'in, and V. I. Vereshchagin 1689

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Thermodynamic and Spectroscopic Studies of Interactions of α- and β-Cyclodextrins and 18-Crown-6 Ether with Bases of Nucleic Acids
O. V. Kulikov, I. V. Terekhova, R. S. Kumeev, and G. A. Al'per 1694

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

A Second-Order Saddle Point in the Reaction Coordinate for the Isomerization of the NH_5 Complex: *Ab Initio* Calculations
R. M. Minyaev, I. V. Getmanskii, and W. Quapp 1700

SHORT COMMUNICATIONS

Degree of Association of Binary Aqueous Solutions of a Number of Nonelectrolytes
S. M. Kiiko and V. V. Urzhuntseva 1706

Thermodynamic Parameters of Complexation of Copper(II) with Ammonia in Aqueous –Organic Media
S. V. Mikheev and V. A. Sharnin 1709

Changes in the Sorption Properties of C_{60} after Deuteration
Yu. M. Shul'ga, V. M. Martynenko, S. A. Baskakov, and V. N. Fokin 1713

Interaction of Liquid and Gaseous Water with Cellulose
A. G. Zakharov, O. V. Pelipets, M. I. Voronova, A. N. Prusov, and G. V. Girichev 1717

Thermodynamic Properties of Ni–Al Melts
V. S. Sudavtsova, N. V. Tkachenko, T. N. Zinevich, and N. V. Kotova 1720

Differential Thermal Analysis of the Cyclohexane–Pentadecane–Heneicosane Ternary System
I. P. Kalinina, I. K. Garkushin, and A. Yu. Kopnina 1723

Mathematical Description of Isotherms of Adsorption on Zeolites
E. B. Chernov, S. S. Safronova, and L. M. Koval' 1725

CHRONICLE

Nikolai Fedorovich Stepanov (On His 70th Birthday) 1727

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1543–1550

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.979.733

ТЕОРИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СМЕШАННОГО МОНОСЛОЯ

© 2004 г. А. И. Русанов

Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: rusanov@ar1047.spb.edu

Поступила в редакцию 03.10.2003 г.

Разработанный ранее новый подход к выводу уравнения состояния поверхностного монослоя, основанный на исключенной площади, распространен на многокомпонентный случай. Выведено универсальное дифференциальное уравнение состояния, частными решениями которого в нулевом и первом приближении являются обобщенные уравнения Ван-Лаара, Фрумкина и Ван-дер-Ваальса. Второе приближение дает новое, более точное уравнение состояния, охватывающее и более широкий интервал состояний. Разработана схема расчета параметров уравнения состояния через второй и третий вириальные коэффициенты.

В предыдущем сообщении [1] был сформулирован новый подход к уравнению состояния поверхностного монослоя, который не только позволил получить более строгое уравнение состояния, но и воспроизвел наиболее известные уравнения (Ван-дер-Ваальса, Ван-Лаара, Фрумкина и двумерный аналог уравнения состояния Планка), определив им место в иерархии приближений. Тем самым упорядочена вся теория уравнения состояния монослоя. Цель данного сообщения – распространить новый подход на смешанные (многокомпонентные) монослои.

Естественно, знаменитые уравнения не раз обобщались на многокомпонентный случай. Ван-дер-Ваальс сам обобщил свое трехмерное уравнение на бинарные системы [2], что легко учитывается и в его двумерном аналоге. Кротов [3] обобщил уравнение Ван-Лаара (и другие известные уравнения) на случай идеального монослоя смеси веществ с одинаковыми площадями молекул. Недавно получено и обобщение уравнения Фрумкина [4], причем для случая смеси молекул разных размеров

$$\Pi = -\frac{k_B T}{a_\infty}\ln\left(1 - \sum_i \Gamma_i a_{i\infty}\right) - \sum_{i,k}\alpha_{ik}\Gamma_i\Gamma_k, \qquad (1)$$

$$a_\infty \equiv \sum_i \Gamma_i a_{i\infty} \Big/ \sum_i \Gamma_i,$$

где Π – двумерное давление монослоя, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, Γ_i – число молекул i-того компонента на единицу площади монослоя (в дальнейшем для краткости будем называть эту величину концентрацией), $a_{i\infty}$ и a_∞ – площадь, приходящаяся на молекулу i-того компонента при самом плотном заполнении монослоя и усредненная по всем компонентам величина этой площади соответственно, α_{ik} – константа молекулярного притяжения, индексы i и k относятся к компонентам. В пределе малых концентраций уравнение (1) переходит в уравнение идеальной двумерной газовой смеси, что создает иллюзию его применимости к газовой области монослоя. В действительности это не так. Прямым разложением правой части (1) по степеням Γ_i легко убедиться, что уравнение (1) не дает правильных значений парциальных вторых вириальных коэффициентов и, следовательно, плохо применимо для описания состояния даже слабо неидеального двумерного газа. В дальнейшем мы увидим, что обобщенное уравнение Фрумкина может быть обосновано лишь в пределе плотного состояния монослоя. Как правило, экспериментаторы сталкиваются именно с плотным монослоем при исследовании адсорбции ПАВ из растворов, но это только один из видов монослоя.

Нашей задачей является разработка более общей и более точной теории, в которой обобщенное уравнение Фрумкина будет одним из приближений, не говоря о том, что оно относится к молекулярным системам. Новизна в нашем подходе касается короткодействующих сил отталкивания, выражаемых представлением о собственном размере частиц. Силы же дальнодействия вводятся общепринятым путем и такими, какие они есть безотносительно к природе системы, так что результаты будут относиться в равной мере к молекулярным и ионным системам. Особую роль в теории играют геометрические характеристики и, в первую очередь, исключенная площадь, с описания которых мы и начнем.

Геометрические характеристики частиц монослоя

Самая простая геометрическая характеристика частицы монослоя – ее посадочная площадь.

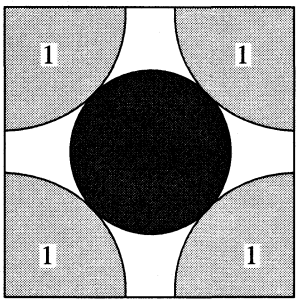


Рис. 1. Элементарная ячейка квадратной решетки из дисков двух размеров.

Ее можно понимать как площадь тени, отбрасываемой частицей на подложку при строго нормальном к поверхности освещении. Для обоснования круглого контура тени говорят о броуновском вращении частицы (которое, вообще говоря, может быть заторможено в плотных конфигурациях), но мы будем понимать эту абстракцию просто как эффективный метод описания и запишем для посадочной площади частицы i-того сорта a_{i0} выражение

$$a_{i0} = \pi r_i^2. \qquad (2)$$

Величину r_i будем называть радиусом частицы. Для смеси частиц введем понятие средней посадочной площади a_0 согласно определению

$$a_0 \equiv \sum_i x_i a_{i0}, \quad x_i \equiv \Gamma_i/\Gamma, \quad \Gamma \equiv \sum_i \Gamma_i, \qquad (3)$$

где x_i – мольная доля i-того компонента в смеси.

Минимальная приходящаяся на частицу площадь $a_{i\infty}$, фигурирующая в уравнении (1), часто также принимается за посадочную площадь частицы. Однако a_{i0} и $a_{i\infty}$ – это разные величины. Они могут совпадать в модели мягких дисков, когда при уплотнении монослоя частица двумерно деформируется, сохраняя свою площадь. В модели жестких дисков $a_{i\infty}$ всегда больше a_{i0}. Для однокомпонентного монослоя существуют простые соотношения, связывающие эти две площади друг с другом в зависимости от вида упаковки в модели жестких дисков [1]. В реальном же монослое ассимметричных частиц обе эти площади зависят еще от ориентации частиц. Для смеси частиц с различными площадями $a_{i\infty}$ также можно ввести среднюю величину

$$a_\infty \equiv \sum_i x_i a_{i\infty}. \qquad (4)$$

Отметим, что средние величины a_0 и a_∞ ближе друг к другу, чем аналогичные площади для индивидуальных веществ, и даже могут быть почти совпадающими при широком распределении размеров (мелкие частицы заполняют промежутки между крупными). Проиллюстрируем это на примере квадратной упаковки жестких дисков. Для дисков одного размера $a_0/a_\infty = \pi/4 \approx 0.7854$ [1]. Если же добавить диски другого (пусть для определенности меньшего) размера, то из геометрии рис. 1 находим

$$\frac{a_0}{a_\infty} = \frac{\pi(1+\lambda^2)}{4}, \quad (0 \le \lambda \le \sqrt{2}-1);$$

$$\frac{a_0}{a_\infty} = \frac{\pi(1+\lambda^2)}{2(1+\lambda)^2}, \quad (\sqrt{2}-1 < \lambda \le 1),$$

где λ – отношение диаметра вторых дисков к диаметру первых. Значение $\lambda = \sqrt{2} - 1$ соответствует случаю, когда вторые диски точно соответствуют размеру полостей в решетке первых дисков, и отношение a_0/a_∞ достигает своего максимального значения 0.92. Но и при всех других λ оно выше, чем для решетки дисков одного размера.

С понятиями указанных площадей связаны способы задания содержания вещества на поверхности: поверхностная доля i-того компонента φ_i и суммарная поверхностная доля всех компонентов φ

$$\varphi_i \equiv \Gamma_i a_{i0}, \quad \varphi \equiv \sum_i \Gamma_i a_{i0} = \Gamma a_0, \qquad (5)$$

а также степень заполнения поверхности i-тым компонентом θ_i и суммарная степень заполнения всеми компонентами θ

$$\theta_i \equiv \Gamma_i a_{i\infty}, \quad \theta \equiv \sum_i \Gamma_i a_{i\infty} = \Gamma a_\infty. \qquad (6)$$

Ввиду сказанного выше разница между переменными φ и θ для смеси может быть незначительной. Для определенности будем пользоваться переменной φ.

Рассуждая о посадочной площади, характеризующей размеры частицы в плоскости монослоя, мы должны помнить, что частицы реального монослоя обладают и линейным размером в третьем направлении (по нормали к указанной плоскости). Для жидких подложек монослой горизонтален, и потому этот размер иногда называют "высотой" частиц. Для асимметричных частиц этот размер, вместе с посадочной площадью, отражает конформацию и ориентацию частиц и, таким образом, дает важную информацию о состоянии монослоя. Обозначив этот размер для частицы i-того сорта как h_i, можем ввести среднее значение для всех сортов частиц

$$h \equiv \sum_i x_i h_i. \qquad (7)$$

Перейдем к понятию парциальной площади частицы a_i в смешанном монослое. В соответствии с правилами химической термодинамики, оп-

ределим эту величину как приращение площади монослоя, необходимое для возврата двумерного давления к исходному значению после прибавления одной частицы i-того сорта к монослою

$$a_i \equiv (\partial A/\partial N_i)_{T,\,\Pi,\,N_{j\neq i}}, \qquad (8)$$

где N_i – число частиц сорта i в монослое. Очевидно, a_i всегда больше (а для газообразного монослоя неизмеримо больше), чем a_{i0} или $a_{i\infty}$. Средняя парциальная площадь частицы в многокомпонентном монослое определяется как

$$a \equiv \sum_i x_i a_i. \qquad (9)$$

Указанная операция прибавления одной частицы к монослою подразумевает, что внесенная частица по поведению не отличается от уже имеющихся частиц. В частности, она немедленно включается в тепловое движение вдоль поверхности и вносит вклад как в кинетическую, так и в силовую часть двумерного давления. Представим теперь, что вносимая частица строго локализована на поверхности (центр масс частицы неподвижен). Тогда она не будет вносить вклада в кинетическую часть давления, но все же будет влиять на давление, во-первых, тем, что займет собой часть поверхности (создается исключенная площадь), и во-вторых, тем, что будет силовым образом взаимодействовать с имеющимися частицами. Формально рассматривая такие покоящиеся частицы монослоя как отдельный компонент, мы можем определить их парциальную площадь, в полной аналогии с (8), как

$$a_i^0 \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial N_i^0}\right)_{T,\,\Pi,\,N_i,\,N_{j\neq i}^0}, \qquad (10)$$

где верхний индекс "нуль" символизирует неподвижность центра масс частицы. Также можно ввести и среднюю величину

$$a^0 \equiv \sum_i x_i a_i^0. \qquad (11)$$

Очевидно, a^0 отличается от a, но обе эти величины могут быть любого знака в зависимости от соотношения сил притяжения и отталкивания, действующих между частицами монослоя. Чтобы упростить ситуацию, рассмотрим значение a_i^0 в отсутствие сил дальнодействия и при наличии только короткодействующих сил отталкивания, обусловливающих размер частицы. Это значение парциальной площади обозначим a_i^{ex} и назовем исключенной площадью частицы i-того сорта. Посмотрим, из чего она складывается в простейшем случае разреженного газообразного состояния, когда монослой состоит из одиночных частиц и не содержит кластеров. При заданном числе движущихся частиц двумерное давление определяется величиной площади, внутри которой движутся центры масс частиц. Поэтому исключенная площадь, создаваемая покоящейся частицей, – это площадь, недоступная для центров масс движущихся частиц. Покоящаяся частица радиуса r_i создает для движущейся частицы с радиусом r_k исключенную площадь $\pi(r_i + r_k)^2$ (рис. 2). Вводя для этой площади обозначение a_{ik}^{ex}, можем записать теперь соотношение

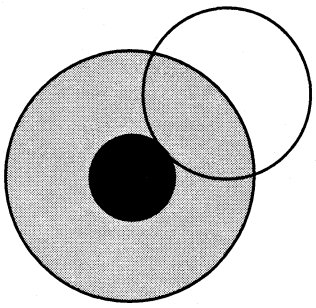


Рис. 2. Исключенная площадь (заштрихована), создаваемая покоящейся частицей (затемнена) по отношению к посторонней частице другого размера.

$$a_{ik}^{ex} = (a_{i0}^{1/2} + a_{k0}^{1/2})^2, \qquad (12)$$

где a_{i0} и a_{k0} – посадочная площадь частиц i-того и k-того сорта соответственно, определяемая согласно (2). Из (12) видно, что исключенная площадь зависит от размеров как покоящейся частицы, так и приближающейся к ней движущейся частицы. Частота появления частиц разных сортов около заданной частицы i-того сорта задается их мольными долями x_k (см. (3)). В среднем частица сорта i создает исключенную площадь

$$a_i^{ex} = \sum_k x_k a_{ik}^{ex} = \sum_k x_k (a_{i0}^{1/2} + a_{k0}^{1/2})^2. \qquad (13)$$

Если и эту величину усреднить по всем сортам частиц, то получим выражение для средней исключенной площади, создаваемой одной частицей многокомпонентной газовой смеси

$$a^{ex} = \sum_i x_i a_i^{ex} = \sum_{i,k} x_i x_k (a_{i0}^{1/2} + a_{k0}^{1/2})^2. \qquad (14)$$

Исключенная площадь – базовая величина формулируемой теории. В ее безразмерном варианте вводится фактор исключения f как отношение исключенной площади к посадочной площади частицы: для отдельного сорта частиц

$$f_i \equiv a_i^{ex}/a_{i0} \qquad (15)$$

и в среднем

$$f \equiv a^{ex}/a_0. \qquad (16)$$

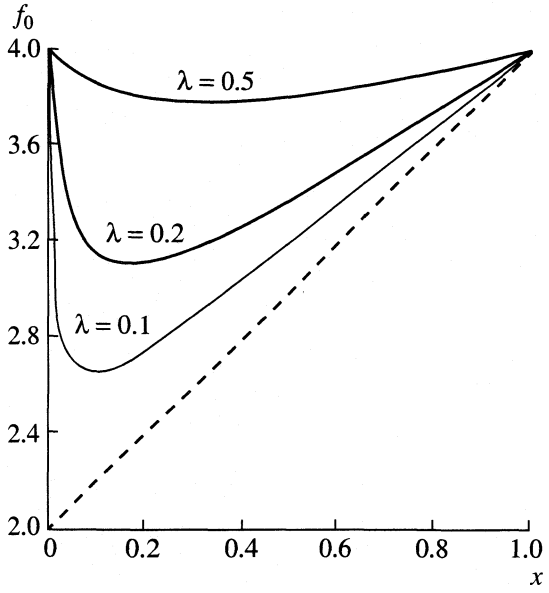


Рис. 3. Зависимости фактора исключения от состава в системе двух сортов частиц разного размера при различных соотношениях размеров частиц. Пунктиром показан ход предельной зависимости при бесконечно малом отношении размеров.

Из определений (11) и (14) легко видеть, что усреднение f_i при переходе к f производится по поверхностной доле

$$f = \sum_i \varphi_i f_i / \phi. \qquad (17)$$

Для случая разреженного газообразного смешанного монослоя, используя (14) и (15), приходим к выражению для фактора исключения (индекс "нуль" означает предел нулевой концентрации)

$$f_0 = \sum_{i,k} x_i x_k [(a_{i0}/a_0)^{1/2} + (a_{k0}/a_0)^{1/2}]^2 \qquad (18)$$

или, если использовать определение a_0 [см. (11)]

$$f_0 = \sum_{i,k} x_i x_k (a_{i0}^{1/2} + a_{k0}^{1/2})^2 / \sum_i x_i a_{i0}. \qquad (19)$$

Если частицы всех сортов имеют одинаковую посадочную площадь ($a_{i0} = a_0$ для всех i), то из (18) и (19) получаем значение $f_0 = 4$, которое использовалось ранее для однокомпонентного монослоя [1]. В общем же случае даже в газовом пределе фактор исключения является функцией соотношения площадей частиц и состава многокомпонентной смеси. Проиллюстрируем это на примере бинарной системы. Полагая $x_1 = x$, $x_2 = 1 - x$ и вводя отношение посадочных площадей как $\lambda^2 \equiv a_{20}/a_{10}$ (λ – отношение линейных размеров), запишем (19) в виде

$$f_0 = \frac{4x^2 + 2x(1-x)(1+\lambda)^2 + 4(1-x)^2\lambda^2}{x + (1-x)\lambda^2}. \qquad (20)$$

Рис. 3 иллюстрирует эту зависимость для возможных отношений площадей в интервале $0 \le \lambda \le 1$ (частицы первого компонента считаются более крупными). Видно, что для смеси фактор исключения f_0 меньше, чем для чистых веществ, и проходит через минимум (всегда оставаясь, однако, больше двух) тем большей глубины, чем больше разница в размерах частиц смеси. При этом минимум смещается в сторону компонента с более мелкими частицами по мере увеличения разницы в размере частиц. В данном случае фактор исключения меняется в интервале $4 \ge f_0 \ge 2$.

Обратимся теперь к более плотному состоянию монослоя с развивающейся кластеризацией вещества, которая, как известно, начинается уже в неидеальном газе. Представим теперь, что в монослой, в локализованное положение вносится не отдельная молекула, а целый кластер, содержащий в совокупности n частиц разных сортов. Если a_c – средняя площадь, приходящаяся на одну частицу в кластере, то кластер займет площадь na_c и будет иметь радиус $R = (na_c/\pi)^{1/2}$. В соответствии с правилом, иллюстрируемым рис. 2, по отношению к подвижной частице сорта k кластер будет создавать исключенную площадь [ср. (12)]

$$A_k^{ex} = \pi(R + r_k)^2 = [(na_c)^{1/2} + a_{k0}^{1/2}]^2. \qquad (21)$$

Средняя исключенная площадь, создаваемая кластером, будет

$$A^{ex} = \sum_k x_k [(na_c)^{1/2} + a_{k0}^{1/2}]^2 \qquad (22)$$

или, в расчете на одну частицу кластера,

$$a^{ex} = A^{ex}/n = \sum_k x_k [a_c^{1/2} + (a_{k0}/n)^{1/2}]^2. \qquad (23)$$

Соответственно фактор исключения определяется как

$$f = a^{ex}/a_0 = \sum_k x_k [(a_c/a_0)^{1/2} + (a_{k0}/na_0)^{1/2}]^2. \qquad (24)$$

Анализ выражения (24) осложняется тем обстоятельством, что величина a_c сама зависит от n (т.е. от размера кластера) благодаря граничным эффектам. Для одиночной частицы a_c совпадает с a_0. В кластере a_c всегда больше a_0, но с ростом кластера уменьшается, пока не достигнет своего минимального (для данной структуры кластера) значения a_∞ при $n \longrightarrow \infty$. Таким образом, мы при-

ходим к предельному значению фактора исключения при $n \longrightarrow \infty$

$$f_\infty = a_\infty/a_0. \quad (25)$$

Для однокомпонентного монослоя условия $a_\infty = a_0$ и $f_\infty = 1$ возможны только в модели мягких дисков. В случае же смешанного монослоя близость фактора исключения к единице может быть обусловлена благоприятным соотношением размеров, когда мелкие частицы заполняют промежутки между крупными. Заметим, что, в принципе, мы можем ввести, как это делали для однокомпонентной системы, еще один фактор исключения

$$g \equiv a^{ex}/a_\infty = fa_0/\alpha_\infty, \quad (26)$$

который строго стремится к единице для предельно плотного состояния. Вместе с переменной θ этот фактор исключения удобен для анализа уплотнения конденсированных структур.

Итак, мы установили границы (f_0 и f_∞), внутри которых способен меняться фактор исключения в многокомпонентном монослое. Хотя закон его изменения – функция $f(\varphi)$ – остается неизвестным, сам факт, что эти границы близки друг к другу (различаясь не более, чем на три единицы), позволяет надеяться, что разумные аппроксимации указанной функции будут приводить к хорошему результату.

Общий вид уравнения состояния для смешанного монослоя

Вывод проведем путем интегрирования (при постоянстве температуры и состава) уравнения адсорбции Гиббса

$$d\Pi = \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (27)$$

где двумерное давление Π определяется как разность поверхностных натяжений чистой подложки и подложки с монослоем, Γ_i и μ_i – соответственно относительная адсорбция и химический потенциал частиц i-того сорта. Будем считать, что содержание компонентов монослоя в окружающих фазах пренебрежимо мало. Тогда адсорбция совпадает с реальным числом частиц на единицу его площади, что соответствует обсуждавшейся выше концепции. Мы также помним, что разделяющая поверхность в уравнении адсорбции Гиббса соответствует нулевой адсорбции вещества подложки и, следовательно, под знаком суммы в (27) фигурируют величины, относящиеся только к компонентам монослоя. Наконец, отметим, что фигурирующие в (27) химические потенциалы мы, вопреки установившейся практике, относим не к объемной фазе, а к монослою (именно это делает уравнение адсорбции Гиббса причастным к уравнению состояния).

Применим к монослою стандартное выражение статистической механики для химического потенциала

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln(c_i \Lambda_i), \quad (28)$$

где μ_i^0 – химический потенциал частицы с покоящимся центром масс, c – локальная объемная концентрация частиц и Λ – средняя длина волны де-Бройля (функция температуры). Заметим, что μ_i^0 берется с учетом всех взаимодействий в системе и включает в себя величину $k_B T \ln\gamma_i$ (γ_i – коэффициент активности), обычно присутствующую явно в выражениях для химического потенциала. Таким образом, частицы, к которым относится химический потенциал μ_i^0, отличаются от обычных частиц лишь тем, что они покоятся. Формально их можно рассматривать как отдельный компонент.

В условиях постоянства температуры и состава химический потенциал зависит только от давления (в данном случае двумерного). Это выражается стандартным термодинамическим соотношением для каждого компонента

$$d\mu_i = a_i d\Pi, \quad (29)$$

где a_i – парциальная площадь частицы i-того компонента в монослое [см. (8)]. Применяя (29) к неподвижной частице, имеем

$$d\mu_i^0 = a_i^0 d\Pi, \quad (30)$$

где a_i^0 – парциальная площадь покоящейся частицы в монослое (см. (10)). Объемная концентрация в монослое традиционно выражается как

$$c_i = \Gamma_i/h_i, \quad (31)$$

где h_i – толщина монослоя, соответствующая "высоте" молекулы i-того сорта (очевидно, многокомпонентный монослой неоднороден по толщине).

С учетом (30) и (31) дифференциал химического потенциала (28) принимает вид

$$d\mu_i = a_i^0 d\Pi + k_B T d\ln\Gamma_i - k_B T d\ln h_i. \quad (32)$$

Подставив теперь (32) в (27), приходим к универсальной дифференциальной форме уравнения состояния

$$(1 - \Gamma a^0) d\Pi = k_B T d\Gamma - k_B T c dh, \quad (33)$$

где $\Gamma \equiv \sum_i \Gamma_i$ и $c \equiv \sum_i c_i$ – суммарные адсорбция и концентрация частиц всех сортов монослоя, a^0 и h – усредненные по разным сортам молекул значения парциального объема неподвижной частицы (11) и толщины монослоя (7) соответственно. Последнее слагаемое в (33) учитывает эффект ориентации, проявляющийся только для асимме-

тричных молекул и только в достаточно плотных монослоях. Очевидно, средняя толщина монослоя h сама зависит от Π и Γ, а потому уравнение (8) можно записать как

$$\frac{d\Pi}{d\Gamma} = \frac{k_B T(1 - c dh/d\Gamma)}{1 - \Gamma a^0}. \qquad (34)$$

Для интегрирования (34) необходимо знать поведение средней парциальной молекулярной площади a^0, которое зависит от баланса всех взаимодействий. Ввиду конкуренции сил притяжения и отталкивания даже знак a^0 может быть любым, как уже отмечалось выше. В то же время непосредственный вклад притягательных сил в давление во многих случаях уже рассчитан и известен. В такой ситуации мы поступим следующим образом: проведем интегрирование при исключении всех дальнодействующих сил, мысленно оставив только короткодействующие силы, связанные с собственными размерами молекул, а вклад иных сил прибавим (в виде Π_l, индекс l символизирует дальнодействие) к конечному результату. В ходе такого интегрирования a^0 автоматически превращается в среднюю исключенную площадь a^{ex}, и мы приходим к результату

$$\Pi = \int_0^\Gamma \frac{k_B T(1 - c dh/d\Gamma)}{1 - \Gamma a^{ex}} d\Gamma + \Pi_l. \qquad (35)$$

Выражение (35) справедливо для монослоя любой природы, и конкретное выражение для Π_l зависит от вида межмолекулярных взаимодействий. Например, для молекулярных сил

$$\Pi_l = -\sum_{i,k} \alpha_{ik} \Gamma_i \Gamma_k, \qquad (36)$$

где α_{ik} – константа взаимодействия молекул i-того и k-того сортов.

Используя усредненное значение посадочной площади молекулы a_0 по (3) и фактор исключения f по (16), уравнение (35) можно записать в безразмерной форме

$$\tilde{\Pi} = \int_0^\varphi \frac{1 - c a_0 dh/d\varphi}{1 - f\varphi} d\varphi + \tilde{\Pi}_l, \qquad (37)$$

где $\tilde{\Pi} \equiv \Pi a_0/k_B T$ – безразмерное двумерное давление и $\tilde{\Pi}_l$ – его дальнодействующая часть. Для молекулярных сил она дается выражением (ср. (36))

$$\tilde{\Pi}_l = -\sum_{i,k} \tilde{\alpha}_{ik} \varphi_i \varphi_k \qquad (38)$$

с безразмерной молекулярной константой $\tilde{\alpha}_{ik} \equiv \equiv \alpha_{ik} a_0/k_B T a_{i0} a_{k0}$. Производящее уравнение (35), (37) позволяет получать уравнения состояния для монослоев любой природы и сложности (в качестве частиц могут выступать молекулы, ионы или коллоидные частицы).

Производная $dh/d\varphi$ в правой части (37) отлична от нуля, если частицы асимметричны и испытывают изменение ориентации при уплотнении. В многокомпонентном монослое этот процесс очень сложен, поскольку частицы не всех сортов способны к ориентации, а другие ориентируются в разной степени. Поэтому дальнейший анализ уравнения (37) проведем для случая, когда ориентация частиц монослоя не претерпевает изменений, и указанная производная равна нулю. Тогда уравнение (37) упрощается к виду

$$\tilde{\Pi} = \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{1 - f\varphi} + \tilde{\Pi}_l, \qquad (39)$$

который формально совпадает с тем, что мы имели для однокомпонентного монослоя [1]. Напомним, что интегрирование в (39) производится при закрепленном составе смеси, когда она ведет себя как один компонент. Для газообразного монослоя заданного состава можно написать и вириальное разложение

$$\tilde{\Pi} = \sum_{i \geq 1} b_i \varphi^i, \qquad (40)$$

которое по виду не отличается от вириального разложения для однокомпонентного монослоя, хотя каждый вириальный коэффициент теперь составляется из парциальных вириальных коэффициентов компонентов. Приравнивая правые части (39) и (40) для случая жестких дисков (при $\tilde{\Pi}_l = 0$), придем к тому же выражению для фактора исключения, которое подробно анализировалось в предыдущем сообщении [1]. Из него, в частности, следуют важные соотношения

$$f_0 = 2b_2, \qquad (41)$$

$$(df/d\varphi)_0 \equiv -k_0 = 3b_3 - 4b_2^2, \qquad (42)$$

где k_0 – абсолютная величина отрицательного предельного начального наклона изотермы фактора исключения (индекс "нуль" означает нулевой предел концентрации). Кроме того, делается общий вывод об уменьшении фактора исключения с ростом концентрации. Этот вывод можно распространить и на смешанные монослои заданного состава, тем более что такой же вывод следует и из проведенного выше анализа кластеризации.

Руководствуясь сказанным, проведем разбор уравнения (39) по той же схеме, что и для однокомпонентного случая. В нулевом приближении, когда фактор исключения считается постоянным (естественно, для ограниченных интервалов состояния), из (39) получаем уравнение состояния

$$\tilde{\Pi} = -\frac{\ln(1-f\varphi)}{f} + \tilde{\Pi}_l. \quad (43)$$

Применяя его сначала к газовой области и полагая $f = f_0$, получаем уравнение

$$\tilde{\Pi} = -\frac{\ln(1-f_0\varphi)}{f_0} + \tilde{\Pi}_l, \quad (44)$$

которое является обобщением двумерного аналога [1] уравнения состояния Планка для одноатомного неидеального газа [5]. Фактор исключения f_0 рассчитывается для смеси частиц по формуле (19) (для однокомпонентного монослоя $f_0 = 4$ [1]).

Прилагая уравнение (43) к плотному (конденсированному) состоянию, удобно выразить его в терминах θ и g [см. (6) и (26)]:

$$\tilde{\Pi}' = -\frac{\ln(1-g\theta)}{g} + \tilde{\Pi}_l', \quad (45)$$

где $\tilde{\Pi}' \equiv \Pi a_\infty / k_B T$. В предельно плотном состоянии $g = 1$, и (45) принимает форму

$$\tilde{\Pi}' = -\ln(1-\theta) + \tilde{\Pi}_l'. \quad (46)$$

Уравнение (46) переходит в обобщенное уравнение Ван-Лаара [3] при $\tilde{\Pi}_l' = 0$ и в обобщенное уравнение Фрумкина (1) [4] при учете молекулярных сил

$$\tilde{\Pi}_l' = -\sum_{i,k} \tilde{\alpha}_{ik}' \theta_i \theta_k \quad (47)$$

с безразмерной молекулярной константой $\tilde{\alpha}_{ik}' \equiv \equiv \alpha_{ik} a_\infty / k_B T a_{i\infty} a_{k\infty}$.

Возвращаясь к (39), в качестве первого приближения примем линейную зависимость

$$f = f_0 - k_1\varphi, \quad (48)$$

где k_1 – положительная постоянная. Подстановка (48) в (39) дает

$$\tilde{\Pi} = \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{1 - f_0\varphi + k_1\varphi^2} + \tilde{\Pi}_l. \quad (49)$$

Значение k_1 можно выбирать по-разному, например, используя эту постоянную как подгоночный параметр. Если же поставить требование максимальной простоты уравнения состояния, то напрашивается значение $k_1 = f_0^2/4$, превращающее знаменатель подынтегрального выражения в квадрат разности. Для этого значения k_1 уравнение (49) принимает вид

$$\tilde{\Pi} = \frac{\varphi}{1 - (f_0/2)\varphi} + \tilde{\Pi}_l. \quad (50)$$

В случае молекулярных сил, при подстановке (38) и с учетом (41), уравнение (50) есть не что иное, как обобщенное двумерное уравнение Ван-дер-Ваальса, записанное здесь в безразмерном виде.

Во втором приближении будем стремиться отразить вогнутость кривой $f(\varphi)$, что достигается, например, делением (48) на другую линейную функцию

$$f = \frac{f_0 - k_1\varphi}{1 + k_2\varphi}, \quad (51)$$

где k_2 – вторая положительная постоянная. Очевидно, коэффициенты k_1 и k_2 должны быть выбраны так, чтобы удовлетворить краевым условиям $f = f_0$ и $(df/d\varphi)_0 = -k_0$. Это приводит к соотношению $k_1 = k_0 - f_0 k_2$, и теперь лишь один из коэффициентов (пусть это будет k_2) может быть выбран независимо, но внутри области $k_2 \le 27/7$ (требование возникает из-за того, что f не может быть меньше единицы, тогда как φ не может быть больше единицы). Подстановка (51) в (39) приводит к соотношению

$$\tilde{\Pi} = \int_0^\varphi \frac{(1 + k_2\varphi)d\varphi}{1 + (k_2 - f_0)\varphi + (k_0 - f_0 k_2)\varphi^2} + \tilde{\Pi}_l. \quad (52)$$

Если мы вновь доверимся принципу максимальной простоты (приведшему нас в предыдущем приближении к обобщенному уравнению Ван-дер-Ваальса), то последует выбор $k_2 = 2k_0^{1/2} - f_0$. После выполнения интегрирования в (52) приходим к уравнению состояния

$$\tilde{\Pi} = \frac{2\beta + f_0}{\beta^2}\ln(1+\beta\varphi) - \frac{\beta + f_0}{\beta}\frac{\varphi}{1+\beta\varphi} + \tilde{\Pi}_l, \quad (53)$$

где для удобства записи введена постоянная $\beta \equiv \equiv k_0^{1/2} - f_0$.

Уравнение состояния (53) выглядит как комбинация двумерных уравнений Планка и Ван-дер-Ваальса и, естественно, не уступает им в простоте. В то же время, оно значительно точнее их обоих (дающих, напомним, правильные значения только первого и второго вириальных коэффициентов) и точно воспроизводит первые три вириальных коэффициента. Нужно отметить, что и область действия уравнения (53) значительно шире, чем для двумерных уравнений Планка и Ван-дер-Ваальса. Уравнение (53) имеет тот же вид, что и для монослоя частиц одного сорта [1]. Однако коэффициенты уравнения (53) не являются постоянными числами. Они зависят от пропорций и соотношения размеров частиц разных сортов, а потому их нужно вычислять для каждого конкретного смешанного монослоя. Ниже показывается, как это нужно делать.

Расчет параметров уравнения состояния через второй и третий вириальные коэффициенты

Используя соотношения (41) и (42), можем выразить параметр β уравнения (53) через второй и третий вириальные коэффициенты:

$$\beta = k_0^{1/2} - f_0 = (4b_2^2 - 3b_3)^{1/2} - 2b_2. \qquad (54)$$

Имея в виду соотношения (41) и (54), мы можем теперь указать путь расчета параметров отталкивательной части уравнения состояния (53) через второй и третий коэффициенты вириального разложения для смеси жестких дисков. Метод расчета f_0 был описан выше (см. (19)), исходя из свойств исключенной площади. Из (19) и (41) тогда следует выражение для безразмерного второго вириального коэффициента смеси жестких дисков

$$b_2 = \sum_{i,k} x_i x_k (a_{i0}^{1/2} + a_{k0}^{1/2})^2 / 2 \sum_i x_i a_{i0}. \qquad (55)$$

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

$$B_2 = \sum_{i,k} B_{ik} x_i x_k, \qquad (56)$$

где B_{ik} – парциальные вторые вириальные коэффициенты компонентов смеси.

Аналогичная формула для третьего вириального коэффициента имеет вид

$$B_3 = \sum_{i,j,k} B_{ijk} x_i x_j x_k. \qquad (57)$$

Для жестких дисков парциальные третьи вириальные коэффициенты B_{ijk} даются формулой [6]

$$B_{ijk} = (4/3)\pi^2 \sigma_{ij}\sigma_{ik}\sigma_{jk} I(\sigma_{ij}, \sigma_{ik}, \sigma_{jk}), \qquad (58)$$

где $\sigma_{ij} \equiv r_i + r_j$, а функция $I(a, b, c)$ имеет следующий вид. Если каждая из величин a, b, c не превышает суммы двух других, то

$$I = \frac{Abc}{4\pi a} + \frac{Bac}{4\pi b} + \frac{Cab}{4\pi c} - \frac{\Delta(a^2 + b^2 + c^2)}{4\pi abc}, \qquad (59)$$

где a, b, c можно интерпретировать геометрически как стороны треугольника, Δ – его площадь, а A, B, C – углы, противолежащие соответствующим сторонам. В других случаях функция $I(a, b, c)$ определяется как

$$I = ab/4c, \quad (c \geq a + b) \qquad (60)$$

и т.д. Если все диски одинаковы, формулы (58) и (59) приводят к значению $B_3 = (4/3 - 3^{1/2}\pi)(2a_0)^2 \approx \approx 0.782(2a_0)^2$, которое мы использовали в предыдущем сообщении. Переход от (57) к безразмерной форме третьего вириального коэффициента осуществляется как

$$b_3 = \sum_{i,j,k} B_{ijk} x_i x_j x_k \Big/ \left(\sum_i x_i a_{i0} \right)^2. \qquad (61)$$

Формулы (55), (57)–(61) обеспечивают расчет параметров уравнения состояния (53) для многокомпонентного монослоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32134), программы ведущих научных школ (код проекта НШ-789.2003.03) и программы "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники" (код проекта № 203.06.06.035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8.
2. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. Т. 2. М.: ОНТИ, 1936.
3. *Кротов В.В.* // Коллоид. журн.1985. Т. 47. № 6. С. 1075.
4. *Fainerman V.B., Lucassen-Reynders E.H., Miller R.* // Colloids Surf. 1998. V. A 143. P. 141.
5. *Planck M.* // Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. 1908. № 32. P. 633.
6. *Rowlinson J.S., McQuarrie D.A.* // Mol. Phys. 1987. V. 61. № 2. P. 525.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1551–1555

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.175

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМОРФИЗМА ТЕТРАГИДРАТА ДВОЙНОГО ТАРТРАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ

© 2004 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого

Поступила в редакцию 16.09.2003 г.

Предложена геометрическая интерпретация фазовых равновесий полиморфных модификаций кристаллогидрата $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, обладающего сопряженными линиями фазового равновесия. Применение этой интерпретации позволило доказать существование критической (предельной) точки равновесия его структурных модификаций и выявить тип критического состояния, реализующегося в этой точке. Установлен общий вид взаимосвязи термодинамических характеристик исследованного кристаллогидрата, что позволило произвести расчет температурных зависимостей аномальных составляющих его термического коэффициента расширения и объемной сжимаемости.

Предмет настоящего исследования – кристаллогидрат $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ тартрата калия-натрия (КТКН), необычные свойства которого привлекли внимание химиков еще в конце XIX века (см., например, [1]). В 1939 году было обнаружено [2], что при температуре $T = T_\lambda^+ = 297$ K растворимость КТКН резко изменяется. Этот факт мог бы рассматриваться как весьма заурядный, если бы не исключительное обстоятельство. Общепринято [3], что температурное поведение растворимости является собственной характеристикой системы "растворитель – растворенное вещество" и не обнаруживает прямой взаимосвязи с закономерностями структурной перестройки растворяемого вещества при изменении его температуры. Между тем, при температуре $T = T_\lambda^+$ КТКН испытывает полиморфное превращение: при $T < T_\lambda^+$ этот кристаллогидрат существует в виде низкосимметричной структурной модификации (кристаллографический класс 2), а при $T > T_\lambda^+$ – в виде высокосимметричной структурной модификации (кристаллографический класс 222).

Попытки изучения полиморфизма КТКН, до середины XX века предпринимавшиеся весьма активно, сталкивались с серьезными затруднениями, вызванными исключительно малыми объемным и тепловым эффектами полиморфного превращения КТКН (длительное время отсутствовало единое мнение даже о знаке теплового эффекта; см., например, [4, 5]). Истолкование аномалий свойств КТКН в особенности усложнялось тем, что после упомянутого полиморфного перехода в низкосимметричную структурную фазу при дальнейшем понижении температуры КТКН до значения $T = T_\lambda^- = 255$ K его кристаллическая решетка "возвращается" в высокосимметричное состояние: при $T < T_\lambda^-$ структура КТКН имеет ту же кристаллографическую симметрию 222, что и при $T > T_\lambda^+$.

Серия целенаправленных экспериментальных исследований [6–14], выполненных сразу после обнаружения тесной взаимосвязи между температурным поведением растворимости КТКН и его полиморфизмом, показала, что названная взаимосвязь является исключением из правила и что КТКН, по-видимому, в этом отношении не имеет аналогов. Несмотря на это, в дальнейшем КТКН изучался преимущественно как кристаллический материал, обладающий пьезоэлектрическими свойствами (см., например, [15]), а с внедрением пьезокерамик вообще выпал из поля зрения исследователей.

Настоящая работа ставит целью восполнить некоторые пробелы в теоретическом исследовании физико-химических свойств КТКН. Ниже мы установим ряд закономерностей полиморфизма этого соединения, применяя геометрическую интерпретацию фазовых равновесий (ФР) его структурных модификаций.

Как и в предшествующей работе [16], воспользуемся тем, что изменению состояния вещества, вызываемому изменением соответствующих термодинамических параметров, можно сопоставить эволюцию положения точки в пространстве этих термодинамических переменных. Если, в соответствии с общепринятой схемой опыта, изменение состояния определяется варьированием температуры при заданном давлении p, то при упомянутой формализации мы получим трехмерную поверхность термодинамического потенциала $\varphi(T, p)$. При этом линия ФР (λ-линия) структурных модификаций вещества, очевидно, будет представлять собой кривую пересечения поверхностей $\varphi'(T, p)$ и $\varphi''(T, p)$ термодинамических потенциалов этих мо-

дификаций, характеристики которых мы будем здесь различать одним и двумя штрихами.

Обозначим $D = \begin{vmatrix} \frac{T}{C_V} & \alpha_S^{-1} \\ \alpha_S^{-1} & \beta_S^{-1} \end{vmatrix}$, где $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, $\alpha_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$, $\beta_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$, S – энтропия, V – молярный объем, детерминант термодинамической устойчивости, неотрицательность которого является критерием устойчивости состояния любой системы [17]:

$$D \geq 0. \quad (1)$$

Гауссова кривизна $K^{(\varphi)}$ поверхности термодинамического потенциала (ТДП) удовлетворяет соотношению

$$K^{(\varphi)} \sim D^{-1}, \quad (2)$$

где для упрощения записи опущен несущественный для нашего рассмотрения коэффициент пропорциональности. Из (1), (2) вытекает, что $K^{(\varphi)} > 0$. Следовательно, все точки поверхности ТДП эллиптические (о классификации точек трехмерных поверхностей см. [18]). В свою очередь, эллиптичность точек поверхности ТДП означает, что если поверхности $\varphi'(T, p)$ и $\varphi''(T, p)$ пересекаются, то они, вообще говоря, могут иметь не одну, а две различные кривые пересечения. В таком исключительном случае вместо одной λ-линии должны существовать две сопряженные линии ФР, отделяющие одну из фаз соединения от пары граничащих с ней "совпадающих" фаз – фаз, идентичных по структуре и физико-химическим свойствам, поэтому на опыте пару сопряженных λ-линий не обнаруживают ни вещества, испытывающие фазовые переходы с изменением агрегатного состояния, ни вещества, испытывающие изоструктурные превращения кристаллических фаз. Указанный исключительный случай может иметь место только для полиморфных соединений, причем до настоящего времени в этом классе веществ существование сопряженных λ-линий экспериментально доказано лишь для кристаллогидрата $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ и его дейтерированного аналога $NaKC_4H_2D_2O_6 \cdot 4D_2O$.

Линия фазовой диаграммы вещества – кривая $T_\lambda(p_\lambda)$ далее условно называемая $\bar{\lambda}$-линией – является проекцией λ-линии на (p, T)-плоскость. Так как $\bar{\lambda}$-линии КТКН – непараллельные прямые [19], соответствующие им λ-линии обладают нулевым кручением и лежат в плоскостях, пересекающихся по прямой, перпендикулярной (p, T)-плоскости. Термодинамическая траектория изменения фазового состояния КТКН, имеющая с этим перпендикуляром более одной общей точки, лишена физико-химического смысла. Поэтому сопряженные λ-линии КТКН (а значит, и его $\bar{\lambda}$-линии) смыкаются в точке (p_c, T_c), принадлежащей этому перпендикуляру и являющейся точкой тождества полиморфных фаз КТКН – критической точкой.

Чтобы проанализировать этот вопрос более обстоятельно, рассмотрим поверхности внутренней энергии $U'(S', V')$ и $U''(S'', V'')$, соответствующие граничащим фазам вещества. Гауссова кривизна $K^{(U)}$ этих поверхностей подчиняется соотношению

$$K^{(U)} \sim D, \quad (3)$$

где, как и в (2), для наглядности опущен коэффициент пропорциональности. В критической точке

$$D = 0 \quad (4)$$

(см. [17]), следовательно, в этой точке

$$K^{(U)} = 0. \quad (5)$$

Согласно общепринятому определению [20], в критической точке достигается тождество граничащих фаз, т.е. ФР вырождается в безразличное равновесие. Это означает, что критическая точка является точкой уплощения поверхности внутренней энергии. Поскольку

$$K^{(U)} = k_\parallel^{(U)} k_\perp^{(U)},$$

где $k_\parallel^{(U)}$ и $k_\perp^{(U)}$ – главные кривизны поверхности $U(S, V)$, на основании сказанного заключаем, что аналитически критическое состояние можно определить равенствами

$$k_\parallel^{(U)} = 0, \quad k_\perp^{(U)} = 0. \quad (6)$$

Из (6) следует, что в критической точке обращаются в ноль коэффициенты второй квадратичной формы Гаусса поверхностей $U'(S', V')$ и $U''(S'', V'')$. Прямое вычисление этих коэффициентов показывает, что в точке (p_c, T_c)

$$T/C_V = 0, \quad \alpha_S^{-1} = 0, \quad \beta_S^{-1} = 0. \quad (7)$$

Эти равенства характеризуют критическое состояние, далее условно обозначаемое КС-I. Такой выбор обозначения продиктован тем, что соотношениям (4)–(6) удовлетворяет еще и второй (альтернативный) тип критического состояния (далее условно обозначаемый КС-II), в котором помимо (7) выполняются также равенства [21]

$$C_V = -T_c\alpha_S/\gamma_c = T_c\beta_S/\gamma_c^2, \quad (8)$$

где γ_c – наклон $\bar{\lambda}$-линии в точке (p_c, T_c). Опираясь на результаты [21], можно показать, что коренное различие между КС-I и КС-II состоит в следующем. При КС-II существует двусторонний пре-

дел $(p, T) \longrightarrow (p_c, T_c)$: фазы граничат не только в докритической, но и в закритической области, поэтому $\bar{\lambda}$-линия имеет закритический участок. В то же время, при КС-I предел $(p, T) \longrightarrow (p_c, T_c)$ – односторонний: критическая точка – предельная точка ФР, $\bar{\lambda}$-линия не имеет закритического участка. В [21] доказано, что закритический участок $\bar{\lambda}$-линии – прямая, наклон которой, равный γ_c, является однозначной характеристикой соединения. Между тем, исследуемый здесь кристаллогидрат имеет две различные $\bar{\lambda}$-линии, что означало бы неопределенность величин наклона закритических участков его $\bar{\lambda}$-линий, если бы таковые существовали. Основываясь на этом, заключаем: в точке (p_c, T_c) пересечения $\bar{\lambda}$-линий $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ реализуется КС-I.

Предпосылкой существования полиморфных модификаций соединения является возможность реализации (в зависимости от условий опыта) альтернативных конфигураций его структурных единиц, разупорядоченная конфигурация которых соответствует высокосимметричной модификации, а упорядоченная – низкосимметричной модификации. Характер упорядочения (т.е. уменьшения числа кристаллографически эквивалентных позиций) этих структурных единиц при полиморфном превращении определяют базисные функции, являющиеся инвариантами преобразований, задаваемых вещественными унитарными матрицами управляющего неприводимого представления[1] – неприводимого представления группы симметрии прототипной структурной модификации, соответствующего понижению симметрии при данном способе упорядочения. Поскольку количественным параметром, определяющим кристаллохимическую природу структурного превращения, служит характеристика спонтанно появляющегося (или исчезающего) при этом превращении физико-химического свойства соединения, с учетом сказанного выше наиболее строгим с кристаллохимической точки зрения представляется использование в качестве такого параметра скаляра q – абсолютного значения одного из инвариантов управляющего неприводимого представления.

Как и подавляющее большинство известных полиморфных превращений, полиморфные превращения КТКН являются однопараметрическими: базисные функции их управляющих неприводимых представлений однокомпонентны. Для таких полиморфных превращений верны соотношения [23, 24]

$$\varphi = [\varphi] + \{\varphi\}, \qquad (9)$$

$$\{\varphi\}|_{q>0} < 0, \quad \{\varphi\}|_{q=0} = 0, \qquad (10)$$

где $[\varphi] = \varphi|_{q=0}$ – "регулярная" составляющая ТДП, $\{\varphi\}$ – его "аномальная" составляющая, обусловленная упорядочением структуры соединения при полиморфном превращении. Упорядоченная (низкосимметричная) структурная модификация КТКН существует в области фазовой диаграммы, ограниченной линиями $T_\lambda^-(p)$ и $T_\lambda^+(p)$ его нижних и верхних $\bar{\lambda}$-точек: $\{\varphi\}|_{T \notin [T_\lambda^-, T_\lambda^+]} \equiv 0$. Следовательно, изменение фазового состояния КТКН при варьировании температуры на отрезке $[T_\lambda^-, T_\lambda^+]$ при заданном p определяется наложением двух противоположных тенденций: всякое изменение $T \in [T_\lambda^-, T_\lambda^+]$ отдаляет температуру КТКН от λ-точки, способствуя упорядочению его структуры, однако то же приращение T приближает температуру КТКН к другой его λ-точке, оказывая разупорядочивающее действие. Если, наряду с упомянутой закономерностью, принять во внимание установленную в [23] линейность $\{\varphi\}$ по T и по p, то с учетом (9), (10) можно доказать (схема доказательства дана в [23, 25]), что аналитическое выражение для термодинамического потенциала КТКН имеет вид

$$\varphi = [\varphi] + A_T(T - \bar{T}_\lambda)\tilde{f}_T(q) + \tilde{f}(q), \qquad (11)$$

где $\bar{T}_\lambda = \dfrac{T_\lambda^+(p) + T_\lambda^-(p)}{2}$, A_T – константа вещества. Функции $\tilde{f}_T(q)$ и $\tilde{f}(q)$ удовлетворяют требованиям

$$\tilde{f}_T(q=0) = 0, \quad \tilde{f}(q=0) = 0;$$

$$\left.\frac{d^2\tilde{f}_T(q)}{dq^2}\right|_{q=0} = \left.\frac{d^2\tilde{f}(q)}{dq^2}\right|_{q=0}; \quad \left.\frac{d^2\tilde{f}_T(q)}{dq^2}\right|_{q>0} > 0,$$

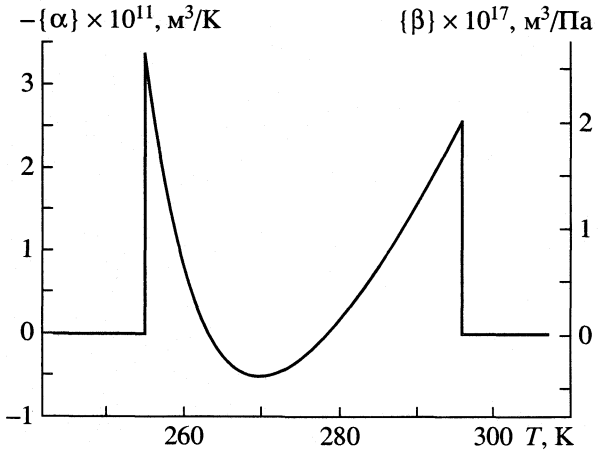
$$\left.\frac{d^2\tilde{f}(q)}{dq^2}\right|_{q>0} > 0,$$

однако здесь их явный вид не имеет значения (возможные пути конкретизации аналитического вида функций параметра q, присутствующих в выражении для термодинамического потенциала полиморфного соединения, рассмотрены в [23, 25]).

Поскольку значение параметра $q = q(p, T)$, характеризующее при заданных p и T конфигурационное состояние кристаллической решетки полиморфного соединения, определяется парой условий [23, 24]

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial q}\right)_{p,T}\Bigg|_{q=q(p,T)} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial q^2}\right)_{p,T}\Bigg|_{q=q(p,T)} > 0,$$

[1] Теория неприводимых представлений точечных групп дана в [22].



Температурные зависимости аномальных составляющих коэффициента объемного теплового расширения (левая шкала) и объемной сжимаемости (правая шкала) кристаллогидрата $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$.

из (11) следует, что для KTKH функциональная зависимость $\{\varphi\}$ от температуры и давления сводится к зависимости от переменной $\Delta_\lambda = T - \bar{T}_\lambda$:

$$\{\varphi\} = f(\Delta_\lambda). \qquad (12)$$

Применяя известные математические приемы [26], можно доказать, что из (12), в свою очередь, следуют равенства

$$\{V\} = \bar{\gamma}\{S\}, \quad \{\beta\} = \bar{\gamma}\{\alpha\}, \qquad (13)$$

$$\{\alpha\} = \bar{\gamma}\frac{\{C_p\}}{T}, \quad \{\beta\} = \bar{\gamma}^2\frac{\{C_p\}}{T}. \qquad (14)$$

Здесь $\bar{\gamma} = (\gamma^+ + \gamma^-)/2$; $\gamma^+ = dT_\lambda^+/dp$ – наклон верхней $\bar{\lambda}$-линии, $\gamma^- = dT_\lambda^-/dp$ – наклон нижней $\bar{\lambda}$-линии; $\alpha = (\partial V/\partial T)_p$ – коэффициент теплового расширения; $\beta = -(\partial V/\partial p)_T$ – сжимаемость; C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении; символ $\{\}$ обозначает аддитивные аномальные составляющие соответствующих величин, обусловленные упорядочением кристаллической структуры KTKH и отличные от нуля только при $T \in [T_\lambda^-, T_\lambda^+]$.

Применение равенства (14) позволило рассчитать температурные зависимости аномальных составляющих коэффициента объемного теплового расширения и объемной сжимаемости KTKH (рисунок). При расчете нами были использованы экспериментальные данные [27] о температурной зависимости аномальной составляющей теплоемкости KTKH. Произвести расчеты на основе соотношений (13), а также рассчитать "полные" температурные зависимости $\alpha(T)$ и $\beta(T)$ не удалось из-за недостатка экспериментальных данных. До настоящего времени помимо температурной зависимости $\{C_p\}$ измерена только регулярная составляющая $[C_p]$ молярной теплоемкости Дж/(моль К) KTKH: по данным [5]

$$[C_p] = 4.57 \times 10^{-3} + 1.099 \times 10^{-5} t,$$

где t – температура в градусах Цельсия.

Имеются данные о существовании сопряженных λ-линий у нестехиометрических кристаллогидратов, получаемых замещением в KTKH части катионов K^+ на NH_4^+: согласно [28, 29], таким свойством обладают кристаллогидраты, содержащие до 2.4 мол. % NH_4^+ (1-я группа), и кристаллогидраты, содержащие свыше 18 мол. % NH_4^+ (2-я группа). Какие-либо сведения, позволяющие подтвердить или опровергнуть это утверждение применительно к кристаллогидратам первой группы, насколько нам известно, до сих пор отсутствуют. В то же время, исследования [30, 31], имевшие целью уточнить и дополнить выводы [28, 29] о кристаллогидратах второй группы, не выявили убедительных доказательств существования у них сопряженных λ-линий. Достоверно установлено лишь то, что эти кристаллогидраты полиморфны, однако их полиморфизм, по-видимому, не имеет явного сходства с полиморфизмом KTKH и лишен каких-либо качественных отличий от полиморфизма других двойных виннокислых солей [32], например, таких, как $LiNH_4C_4H_4O_6 \cdot H_2O$, $LiTlC_4H_4O_6 \cdot H_2O$, $NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$.

Таким образом, итогом проведенного исследования явилось следующее.

1. Предложена геометрическая интерпретация фазовых равновесий, применение которой позволило: а) доказать существование точки (p_c, T_c) пересечения $\bar{\lambda}$-линий KTKH, являющейся критической (предельной) точкой равновесия его структурных модификаций; б) установить тип реализующегося в этой точке критического состояния с учетом доказанной возможности существования двух альтернативных типов критического состояния.

2. Найден общий вид взаимосвязи термодинамических характеристик KTKH [формулы (13), (14)], что позволило произвести расчет температурных зависимостей аномальных составляющих его термического коэффициента расширения и объемной сжимаемости.

Вместе с тем, на данном этапе исследований мы сознательно оставили в стороне тот факт, что в критической точке $K^{(\varphi)} = +\infty$ [см. формулы (2), (4)]. Предварительный анализ [33] показал, что названное обстоятельство обусловливает целый ряд нетривиальных качественных и количественных закономерностей ФР, не имеющих прямого отношения к проблеме полиморфизма KTKH и требующих самостоятельного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Leeuwen J.* // Z. phys. Chemie. 1897. B. 23. № 1. S. 33.
2. *Scherrer P.* // Z. Electrochemie. 1939. B. 45. № 2. S. 171.
3. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
4. *Rusterholz A.A.* // Helvetica Acta. 1935. V. 8. № 1. P. 39.
5. *Hicks J.F., Hooley J.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 12. P. 2994.
6. *Полосин В.А., Шахпаронов М.И.* // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. № 1. С. 53.
7. *Соколов В.А.* // Журн. общ. химии. 1940. Т. 10. № 1. С. 165.
8. *Попов М.М., Симонов Ю.П., Скуратов С.М.* // Там же. 1940. Т. 10. №10. С. 2028.
9. *Бергман А.Г., Власов Н.А.* // Там же. 1942. Т. 34. № 1. С. 64.
10. *Бергман А.Г.* // Там же. 1942. Т. 35. № 1. С. 37.
11. *Власов Н.А., Бергман А.Г.* // Там же. 1943. Т. 39. № 1. С. 148.
12. *Попов М.М., Симонов Ю.П., Скуратов С.М., Суздальцева М.Н.* // Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР. 1943. Т.16. № 1. С. 111.
13. *Полосин В.А., Шахпаронов М.И.* // Журн. общ. химии. 1947. Т. 17. № 2. С. 397.
14. *Полосин В.А., Шахпаронов М.И.* // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. № 1. С. 119.
15. *Желудев И.С.* Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука, 1968. 464 с.
16. *Шабловский Я.О.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 3. С. 417.
17. *Семенченко В.К.* // Там же. 1947. Т. 21. № 12. С. 1461.
18. *Погорелов А.В.* Лекции по дифференциальной геометрии. Харьков: Изд-во ХГУ, 1967. С. 23–137.
19. *Samara G.A.* // J. Physics & Chemistry of Solids. 1965. V. 26. № 1. P. 121.
20. *Столетов А.Г.* Собр. соч. М.: ГИТТЛ, 1939. Т. 1. С. 277–313.
21. *Шабловский Я.О.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С.1198.
22. *Cotton F.A.* Chemical applications of group theory. 2nd edition. N.Y.: John Wiley & Sons, 1990.
23. *Шабловский Я.О.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1217.
24. *Шабловский Я.О.* // Там же. 2003. Т. 77. № 10. С. 1867.
25. *Шабловский Я.О.* // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 10. С. 1275.
26. *Aczel J.* Applications and theory of functional equations. N.Y.: Acad. Press, 1969.
27. *Tatsumi M., Matsuo T.* // J. Physics & Chemistry of Solids. 1978. V. 39. № 4. P. 427.
28. *Makita Y., Takagi Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 1958. V. 13. № 2. P. 272.
29. *Makita Y., Takagi Y.* // Ibid. 1958. V. 13. № 2. P. 367.
30. *Иванов Н.Р., Хусравов Д., Шувалов Л.А., Щагина Н.М.* // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1979. Т. 43. № 8. С. 1691.
31. *Gesi K., Ozawa K.* // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 48. № 6. P. 2003.
32. *Киоссе Г.А.* // Кристаллические структуры неорганических соединений / Под ред. Т.И. Малиновского. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 103.
33. *Шабловский Я.О.* // Докл. XIV международной конференции по химической термодинамике. С.-Петербург, НИИ Химии С.-ПбГУ, 2002. С. 328.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1556–1565

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 541.12;621.762.214;661.862

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ТЕРМОРАСПАД ПРОИЗВОДНЫХ АЛКИЛОВ АЛЮМИНИЯ

© 2004 г. А. К. Баев

Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск

Поступила в редакцию 22.11.2002 г.
После доработки 04.11.2003 г.

Получены температурные зависимости давления пара, определены энтальпии и энтропии испарения тетраметилалюмоксана, диэтилалюминийгидрида, диэтилалюминийэтоксида, тетраэтилалюмоксана, тетраизобутилалюмоксана и полиизобутилмагнийалюмоксана. Обоснована полимеризация в парах тетраэтилалюмоксана и показано, что производные алкилов алюминия в парах представляют равновесную систему с участием олефина и алкилгидрида. Установлен ряд изменений стабильности соединений и предложен механизм их термораспада.

Направленный синтез соединений для получения тонких оксидных пленок металлов требует знания их физико-химических свойств и прежде всего давления пара, термостабильности, процессов термодеструкции. С этих позиций представляет интерес изучение производных алкильных соединений алюминия, которые могут быть использованы в качестве исходных продуктов для этих целей. Как известно алкилы алюминия являются единственными представителями из всех алкилов непереходных элементов, которым свойственна полимеризация в парах [1], термораспад по олефино-гидридному механизму [2, 3]. Специфика поведения этих соединений может существенно измениться при замене одной алкильной группы на кислородсодержащий лиганд, кислородный мостик. Поэтому установление физико-химических параметров, стабильности и схем процессов разложения ряда производных алкилов алюминия открывает возможности для поиска путей синтеза соединений, обеспечивающих решение технологических задач получения оксидных пленок.

Имеющиеся в литературе сведения крайне ограничены. Так, для диэтилалюминийгидрида в [4, 5] приводятся значительно отличающиеся между собой значения энтальпии и энтропии процесса испарения без указания условий эксперимента, чистоты исходных образцов. Сведения по диэтилалюминийэтоксиду ограничиваются температурой разложения 453 K и указанием на отщепление олефина с выделением $HAl(OC_2H_5)(C_2H_5)$ [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термическое поведение диэтилалюминийгидрида, диэтилалюминийэтоксида, тетраэтилалюмоксана и тетраметилалюмоксана изучены статическим методом с мембранным нульманометром в водном, масляном или воздушном термостате с использованием массивного металлического блока для выравнивания температуры по всей длине мембранной камеры. Постоянство температуры и ее определение составило ±0.1 K. Давление пара измерено манометром марки МЧР-3 по компенсационному принципу с точностью 0.1 мм рт. ст. Воспроизводимость измеряемого давления контролировалась многократным прохождением участков зависимости p–T на подъеме и спуске температур. Исходные соединения синтезированы по известной методике [4] и представлены для исследования. После предварительного изучения исходные образцы были очищены многократной вакуумной дистилляцией и по данным элементного анализа составляли не менее 99.9 мол. %. Отбор исходных навесок и заполнение ими мембранных камер дистилляций проводили с использованием цельнопаянной стеклянной системы, стенки которой были предварительно очищены прогреванием системы под вакуумом с использованием цеолитового насоса. Массу образцов определяли по разности масс пустой ампулы со шлифом и массой отпаянного шлифа. Анализ газообразных продуктов термораспада соединений выполнен на хроматографе ЛХМ-72. В качестве газа-носителя использован азот. Хроматографические колонки заполнены диноилфталатом 18% на хроматоне-N (5 м) и раствором $AgNO_3$ в этиленгликоле–20% на хроматоне N–AB (2 м).

Колонка находилась при комнатной температуре. Хроматограммы записывали при различных чувствительностях от 1 : 2 до 1 : 136. Их обработку осуществляли с помощью автоматического электронного интегратора М-02. Калибровку прибора проводили с использованием набора углеводородных газов для хроматографии и спектрометрии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термическое поведение и процесс испарения алкильных производных алюминия

Давление пара тетраметилалюмоксана измерено в двух независимых опытах. Возрастающее давление пара при 373 K (рис. 1) отражает процесс разложения тетраметилалюмоксана. Измеренные давления пара ниже этой температуры (табл. 1) описываются уравнением

$$\lg p = B - A/T \qquad \text{(I)}$$

и отвечают процессу испарения (табл. 2). Высокие погрешности рассчитанных энтальпий и энтропий испарения обусловлены точностью измерения малых давлений пара (табл. 2).

Давление пара диэтилалюминийгидрида измерено в интервале 313–413 K. Сходимость зависимости p–T на подъеме и спуске температур является косвенным подтверждением отсутствия сопутствующих процессов. Установленные значения давления пара при различных температурах (табл. 1) хорошо описываются уравнением полулогарифмической зависимости. Коэффициенты последнего приведены в табл. 2. Необратимый термораспад с увеличением числа газовых молей происходит выше 415 K (рис. 1).

С целью изучения термического поведения диэтилалюминийэтоксида в паровой фазе проведены два независимых эксперимента, для которых получены хорошо согласующиеся данные. Соответствующая зависимость одного из опытов приведена на рис. 2. Обратимый характер процессов сохраняется до 465 K. Участок А общей кривой

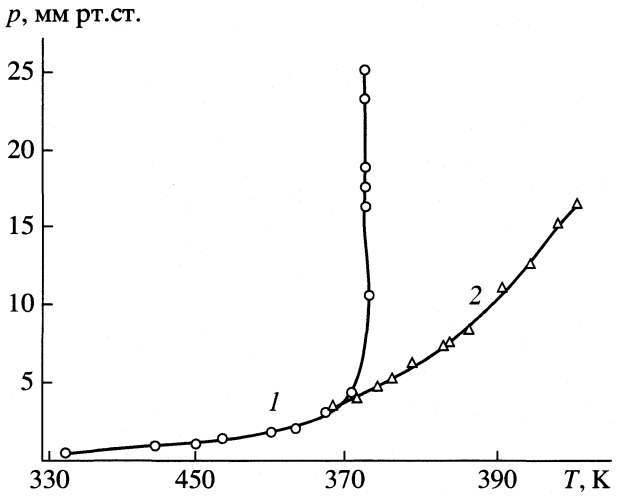


Рис. 1. Зависимости $p = f(T)$ давления пара тетраметилалюмоксана (*1*) и диэтилалюминийгидрида (*2*).

отражает равновесие между жидкой фазой и парообразным состоянием

$$(H_5C_2)_2Al(OC_2H_5)(ж) \longleftrightarrow (H_5C_2)_2Al(OC_2H_5)(пар). \qquad (1)$$

После полного испарения исходного диэтилалюминийэтоксида выше 405 K в системе образуется ненасыщенный пар. Наличие участка Б на общей кривой, на которой давление пара соответствует его изменению согласно закону Гей-Люссака, является обоснованием присутствия в парах мономерных форм молекул диэтилалюминийэтоксида. Молекулярная масса в ненасыщенном

Таблица 1. Давление пара (мм рт. ст.) производных алкилов алюминия

T, K	p	T, K	p	T, K	p	T, K	p	T, K	p	T, K	p
$HAl(C_2H_5)_2$		$OAl_2(CH_3)_4$		$OAl(C_2H_5)_4$		$(H_5C_2)_2Al(OC_2H_5)$		$OAl_2(i\text{-}Bu)_4$		$AlOMg(i\text{-}C_4H_9)_3$	
371.1	3.9	344.4	1.7	350.6	2.2	368.9	2.1	355.0	3.0	300.4	0.8
374.4	4.5	350.0	2.0	354.1	3.2	373.1	2.5	361.2	4.2	318.8	2.1
376.0	5.2	353.5	2.3	358.7	4.9	379.1	3.0	368.0	5.6	324.7	3.1
378.5	6.1	360.0	3.5	366.7	6.8	383.2	3.5	374.2	6.6	340.0	5.5
382.4	7.1	363.5	3.8	374.3	10.8	387.8	4.6	380.0	8.2	345.0	6.5
383.3	7.6			378.3	14.0	393.2	6.0	386.8	10.8	349.0	7.4
386.2	8.2			382.1	17.5	398.9	8.1			355.0	9.5
390.4	11.2			383.9	20.6	403.2	9.7			361.1	12.4
394.1	12.5			386.5	22.5					368.7	14.4
398.3	15.1			388.2	25.9					373.5	18.5
401.2	16.6			391.2	27.8						
				394.5	34.4						
				397.4	39.9						
				399.6	43.7						

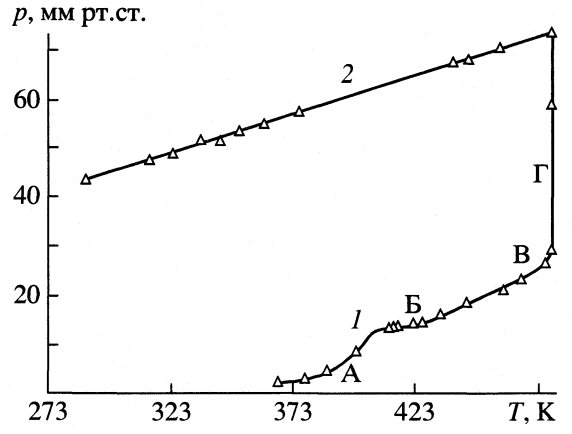


Рис. 2. Зависимости $p = f(T)$ для диэтилалюминийэтоксида (*1*): А – насыщенный пар, Б – изменение давления пара по закону Гей-Люссака, В – процесс диссоциации, Г – процесс термораспада; *2* – давление пара продуктов разложения.

паре равна 129.6 и соответствует рассчитанной из формулы (130 усл. ед.) Таким образом, диэтилалюминийэтоксид в отличие от триэтилалюминия в парах не полимеризуется и, следовательно, замена C_2H_5-лиганда в молекуле триэтилалюминия на OC_2H_5-лиганд существенно изменяет способность к димеризации [6].

Последующий рост давления пара на участке В (рис. 2) выше 423 K обусловлен протеканием обратимого процесса с увеличением числа газовых молей и уменьшением средней молекулярной массы от 129.6 до 77 при 465 K. Примерно двухкратное снижение молекулярной массы и, соответственно, почти двухкратное увеличение давления пара обосновывает протекание процесса по олефино-гидридному механизму

$$(H_5C_2)_2Al(OC_2H_5)(\text{пар}) \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow (H_5C_2)HAl(OC_2H_5)(\text{пар}) + (C_2H_4)(\text{пар}). \quad (2)$$

Выше 465 K (участок Г) становится заметным необратимый процесс термораспада $(H_5C_2)HAl(OC_2H_5)$. Поскольку диэтилалюминийэтоксид почти полностью продиссоциировал по реакции (2), то при 479 K происходит интенсивный термораспад частично сохранившегося диэтилалюминийэтоксида и $(H_5C_2)HAl(OC_2H_5)$ с образованием конечных продуктов – предельных и непредельных углеводородов. При охлаждении (рис. 2, *2*) давление пара уменьшается в соответствии с законом Гей-Люссака до 288 K. Установленное значение давления насыщенного пара в интервале температур от 369 до 405 K (табл. 1) описывается уравнением (I). Коэффициенты уравнения и вычисленные величины энтальпии и энтропии процесса испарения диэтилалюминийэтоксида приведены в табл. 2. Зависимость p–T на подъеме и спуске температур позволяет количественно описать состав паровой фазы в интервале 408–459 K. Давление ненасыщенного пара в этом интервале температур определяется как

$$p_{\text{общ}} = p_{(H_5C_2)_2Al(OC_2H_5)} + p_{(H_5C_2)HAl(OC_2H_5)} + p_{C_2H_4}.$$

После завершения процесса (1) разность между общим давлением пара и рассчитанным по закону Гей-Люссака согласно линии ненасыщенного пара отвечает давлению пара $p_{C_2H_4}$ и $p_{(H_5C_2)HAl(OC_2H_5)}$

$$p_{\text{общ}} - p_{\text{рас}} = p_{C_2H_4} = p_{(H_5C_2)HAl(OC_2H_5)} = \Delta p.$$

Следовательно, парциальное давление диэтилалюминийэтоксида (ДЭАЭО) равно разности

$$p_{(H_5C_2)_2Al(OC_2H_5)} = p_{\text{рас}} - \Delta p =$$
$$= p_{\text{рас}} - p_{C_2H_4} = p_{\text{рас}} - p_{(H_5C_2)HAl(OC_2H_5)}.$$

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (I), энтальпии и энтропии испарения

T, K	A	B	$\Delta H°(T)$, кДж/моль	$\Delta S°(T)$, Дж/(моль K)
Тетраметилалюмоксан				
344–363.5	2462.3 ± 24	7.35 ± 0.67	47.2 ± 1.6	134.0 ± 4.5
Диэтилалюминийгидрид				
371–401.2	3247.8 ± 83	9.33 ± 0.22	62.2 ± 1.6	163.7 ± 4.2
Диэтилалюминийэтоксид				
368.8–403	2924 ± 110	8.22 ± 0.28	56.0 ± 2.1	150.1 ± 5.5
Тетраэтилалюмоксан				
350–382	3604 ± 166	10.68 ± 0.17	69.0 ± 3.2	187.1 ± 8.1
Тетра-*изо*-бутилалюмоксан				
355–387	2311.2 ± 94	7.01 ± 0.25	44.3 ± 1.8	120.6 ± 4.8
Поли-*изо*-бутилмагнийалюмоксан				
300.4–373.5	2043.6 ± 41	6.74 ± 0.12	39.1 ± 0.8	112.0 ± 2.1

Вычисленные парциальные давления, из которых рассчитаны константы процесса диссоциации диэтилалюминийэтаксида ($K_{дис}$) по (2) приведены в табл. 3

$$K_{дис} = \frac{p_{C_2H_4} p_{(H_5C_2)HAl(OC_2H_5)}}{p_{(H_5C_2)_2Al(OC_2H_5)} \times 760}.$$

Зависимость $\lg K_{дис} - T^{-1}$ описывается уравнением

$$\lg K_{дис} = (13.78 \pm 0.70) - (7029.5 \pm 300)/T.$$

Термодинамические параметры процесса диссоциации составляют $\Delta H°(T)_{дис} = 134.6 \pm 5.7$ кДж/моль, $\Delta S°(T)_{дис} = 208.9 \pm 13.4$ Дж/(моль K).

Термическое поведение тетраэтилалюмоксана изучено в двух независимых опытах для образцов, различающихся по объемной концентрации. Соответствующие зависимости приведены на рис. 3. Обратимый характер процессов сохраняется до 455 K и показатели давления пара остаются равнозначными независимо от объемной концентрации, что свидетельствует о том, что процесс испарения идет в интервале температур 369–405 K (рис. 3, участок А). Давления насыщенного пара описываются уравнением (I), коэффициенты которого приведены в табл. 2. Более высокие значения энтальпии и энтропии процесса испарения тетраэтилалюмоксана (табл. 2) в сравнении с соответствующими величинами термодинамических параметров процесса испарения тетраэтилалюминия [7], служат косвенным подтверждением надежности измеренных давлений пара рассматриваемого соединения.

После полного испарения тетраэтилалюмоксана при 404 K в системе происходит обратимый процесс с увеличением числа газовых молей. При 450 K процесс заканчивается и давление пара изменяется в соответствии с законом Гей-Люссака (рис. 3, линия В).

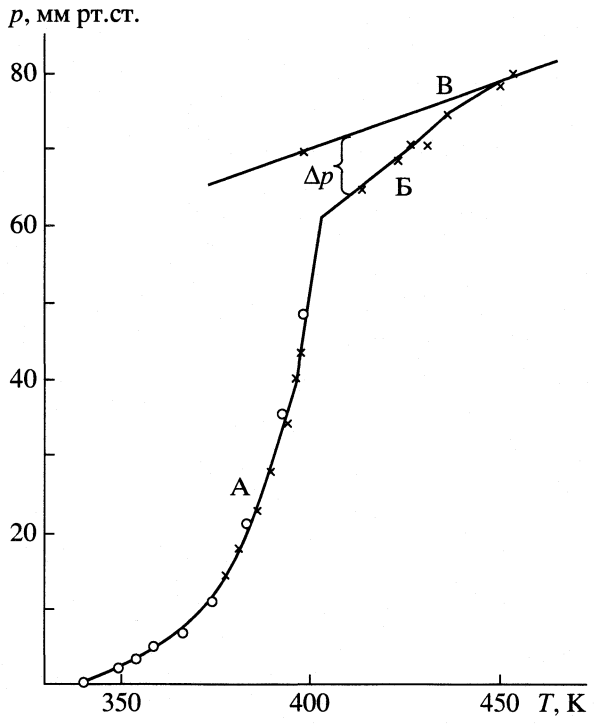


Рис. 3. Зависимость $p = f(T)$ для тетраэтилалюмоксана: А – насыщеный пар, Б – ненасыщенный пар, В – изменение давления пара по закону Гей-Люссака.

Измеренные значения давления насыщенного пара располагаются на прямой полулогарифмической зависимости вплоть до 405 K, что указывает на отсутствие в системе процессов, протекающих с изменением числа газовых молей. Таким образом, процесс испарения сопровождается переходом в пар мономерных и димерных молекул. Как следствие этого в области насыщенного пара развивается процесс диссоциации димера тетраэтилалюмоксана

Таблица 3. Парциальные давления пара (мм. рт. ст.) и константы диссоциации процесса $(H_5C_2)_2Al(OC_2H_5) \longleftrightarrow (H_5C_2)HAl(OC_2H_5) + C_2H_4$

T, K	$p_{общ}$	$p_{(H_5C_2)_2Al(OC_2H_5)}$	$p_{(H_5C_2)HAl(OC_2H_5)}$	$p_{C_2H_4}$	$K_{дис}$
408	12.5	0.5	1.5	1.5	0.00031
411.3	13.1	8.9	2.1	2.1	0.00065
413.9	13.1	8.9	2.1	2.1	0.00065
423.7	13.9	8.5	2.7	2.7	0.00113
427.8	14.9	7.9	3.5	3.5	0.00204
434.6	16.2	6.8	4.7	4.7	0.00427
444.8	18.1	5.0	6.6	6.6	0.01146
453.3	19.5	4.5	7.5	7.5	0.01645
459.3	21.2	3.4	8.9	8.9	0.03065

$$((H_5C_2)_2Al{-}O{-}Al(C_2H_5)_2)_2(\text{пар}) \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow 2((H_5C_2)_2Al{-}O{-}Al(C_2H_5)_2)(\text{пар}). \quad (3)$$

При 450 K этот процесс практически завершается и давление пара (рис. 3. линия В) описывается законом Гей-Люссака. Это позволяет рассчитать парциальные составляющие компонентов. Поскольку димер диссоциирует в парах, то его давление составляет разность между рассчитанным давлением пара по закону Гей-Люссака (рис. 3, линия В) и измеренным общим давлением ($p_{общ}$ – линия Б).

$$p = p_{дим} = p_{рас} - p_{общ}.$$

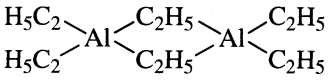
Давление пара мономера равно

$$p_{мон} = p_{общ} - \Delta p = p_{общ} - p_{дим}.$$

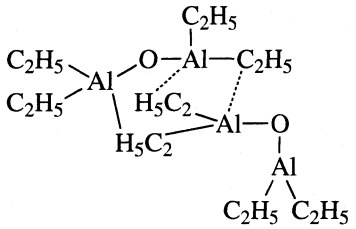
Вычисленные парциальные давления пара компонентов позволили установить константы диссоциации димера тетраэтилалюмоксана (табл. 4), которые описываются уравнением

$$\lg K_{дис} = (11.03 \pm 0.72) - (4636 \pm 303)/T.$$

Энтальпия и энтропия процесса диссоциации димера равны $\Delta H°(T)_{дис}$ = 89.3 ± 5.8 кДж/моль и $\Delta S°(T)_{дис}$ = 150.0 ± 13.8 Дж/(моль K). Данные величины превышают энергию диссоциации димера триэтилалюминия (66.2 ± 1.0 кДж/моль) при малом различии энтропии диссоциации (147.7 ± ± 2.6 Дж/(моль K)). Это оправдано, так как димеризация тетраэтилалюмоксана может реализовываться по трем связям. Если предположить, что полимеризация в триэтилалюминии



и тетраэтилалюмоксане осуществляется по одному и тому же принципу с образованием



мостиковой связи Al–C_2H_5–Al, то энергия диссоциации этой связи в тетраэтилалюмоксане равна 29.8 кДж/моль. Она несколько ниже энергии диссоциации той же связи в триэтилалюминии (33.1 кДж/моль), что объясняется влиянием кислородного мостика в тетраэтилалюмоксане. Представленные на рис. 3 данные использованы для вычисления парциальных давлений компонентов обратимо протекающего в ненасыщенном паре процесса

$$(H_5C_2)_2Al{-}O{-}Al(C_2H_5)_2 \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow (H_5C_2)HAl{-}O{-}AlH(C_2H_5) + 2C_2H_4. \quad (4)$$

В этом случае разность между $p_{рас} - p_{общ}$ равна парциальному давлению пара неразложившегося тетраэтилалюмоксана (ТЭАО)

$$p_{ТЭАО} = \Delta p = p_{рас} - p_{общ},$$

и

$$p_{общ} - \Delta p = 2p_{C_2H_4} + p_{ДЭАЭО}.$$

По вычисленным парциальным давлениям пара рассчитаны константы диссоциации, описывающиеся уравнением

$$\lg K_{дис} = (15.36 \pm 1.55) - (7402 \pm 653)/T,$$

на основании которых установлены энтальпия и энтропия равные $\Delta H°(T)_{дис}$ = 141.7 ± 12.6 кДж/моль, $\Delta S°(T)_{дис}$ = 250.4 ± 29.7 Дж/(моль K). Эти величины мало отличаются от термодинамических параметров диссоциации диэтилалюминийэтоксида. Однако следует отметить, что мы не располагаем конкретными экспериментальными данными, подтверждающими протекание процесса (4) до 455 K.

Воспроизводимость зависимости p–T на подъеме и спуске температур до 470 K для тетраизобутилалюмоксана является подтверждением равновесных процессов (рис. 4). Участок А общей зависимости отражает установление равновесия процесса испарения. После полного перехода исходного тетраизобутилалюмоксана в пар выше 390 K в системе образуется ненасыщенный пар и давление пара (участок Б) изменяется в соответствии с газовым расширением. Последующее увеличение давления пара выше 407 K (участок В) обусловлено протеканием процесса с увеличением числа газовых молей и при 470 K суммарное давление пара увеличивается в три раза по сравнению с исходным давлением тетраизобутилалюмоксана, что дает ос-

Таблица 4. Парциальные давления (мм. рт. ст.) и константы диссоциации димера тетраэтилалюмоксана

T, K	$p_{общ}$	$p_{мол}$	$p_{дим}$	$K_{дис}$
410	62.7	54.1	8.6	0.448
415.2	64.8	57.6	7.2	0.606
420.0	66.7	60.4	6.3	0.762
423.6	68.7	63.7	5.0	1.068
428.3	70.5	66.6	3.9	1.496
432.2	71.3	67.5	3.8	1.578

нование считать, что в парах развивается процесс его диссоциации.

$$(H_9C_4)_2Al–O–Al(C_4H_9)_2 \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow (H_9C_4)HAl–O–AlH(C_4H_9) + 2C_4H_8. \quad (5)$$

Однако ход зависимости p–T при 460–480 K указывает на то, что процесс (5) не завершается и на участке кривой Г становится все более заметным необратимый процесс термораспада. При 500 K процесс разложения протекает до конца с образованием легколетучих продуктов, обеспечивающих суммарное давление пара 196.1 мм рт. ст., что превышает в 7.84 раза исходное давление пара (25 мм рт. ст.) тетраизобутилалюмоксана. Давление пара (процесс испарения, участок А, рис. 4) тетраизобутилалюмоксана описывается уравнением (I), коэффициенты которого, а также энтальпия и энтропия приведены в табл. 2.

Полагая, что в ненасыщенном паре развивается процесс (5), увеличение давления пара при диссоциации тетраизобутилалюмоксана (рис. 4, участок В, процесс (5)) на два газовых моля дает основание определить парциальное давление пара C_4H_8, с учетом закона Гей-Люссака равное разности $p_{общ}$ и $p_{рас}$, где $p_{рас}$ – давление ненасыщенного пара (линия Б)

$$p_{C_4H_8} = p_{общ} - p_{рас}.$$

Поскольку давление пара образующегося $(H_9C_4)HAl–O–AlH(C_4H_9)$ равно половине парциального давления C_4H_8, то

$$p_{H_2Al_2O(C_4H_9)_2} = (1/2)p_{C_4H_8}.$$

Тогда парциальное давление пара тетраизобутилалюмоксана (ТИБА) составит

$$p_{ТИБА} = p_{общ} - p_{C_4H_8} - p_{H_2Al_2O(C_4H_9)_2}$$

или

$$p_{ТИБА} = p_{общ} - (3/2)p_{C_4H_8}.$$

Вычисленные значения парциальных давлений пара использованы для расчета константы процесса диссоциации тетраизобутилалюмоксана. Зависимость $\lg K_{дис}$–T^{-1} описывается уравнением

$$\lg K_{дис} = (44.6 \pm 5.1) - (21165 \pm 2134)/T.$$

Термодинамические параметры диссоциации составляют $\Delta H°(T)$ = 405.3 ± 42.0 кДж/моль, $\Delta S°(T)_{дис}$ = 799 ± 97 Дж/(моль K). Полученные данные не могут считаться реальными, поскольку увеличение числа газовых молей в два раза по реакции (5) могут обеспечить возрастание энтропии примерно на 250 Дж/(моль K). Ненасыщенный пар выше 400 K представляет более сложную систему, в которой осуществляется диссоциация димера тетраизобутилалюмоксана, процесс (5), и

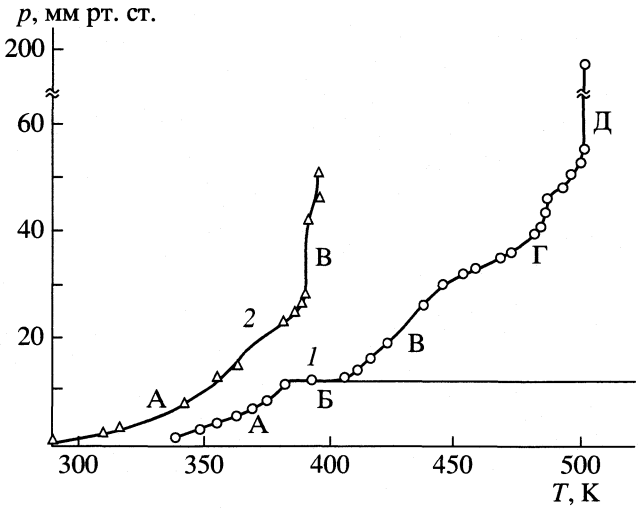


Рис. 4. Зависимости $p = f(T)$ для тетра-*изо*-бутилалюмоксана (*1*) и поли-*изо*-бутилмагнийалюмоксана (*2*): А – насыщенный пар, Б – соответствие давления закону Гей-Люссака, В – процесс диссоциации, Г – процесс термораспада, Д – процесс глубокого термораспада.

выше 470 K происходит необратимый процесс термораспада. Вычисленные парциальные давления пара в интервале 410–435 K и константы диссоциации димера также не соответствуют известным значениям энтальпии и энтропии, что косвенно подтверждает сложный состав пара и протекание процессов диссоциации последних по олефино-гидридному механизму реакции (5).

Воспроизводимая зависимость p–T на подъеме и спуске температур для полиизобутилмагнийалюмоксана (рис. 4, линия Г) установлена при 300–390 K. Однако определить давление пара этого соединения при полном его испарении не удается из-за наложения процесса диссоциации. При 390 K становится заметным необратимый процесс термораспада полиизобутилмагнийалюмоксана. Таким образом, на участке А кривой давления осуществляется процесс испарения и на участке Б – процесс диссоциации (6), протекающий с увеличением числа газовых молей (рис. 4)

$$(H_9C_4)_2Al–O–Mg(C_4H_9)_2 \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow (H_9C_4)HAl–O–Mg(C_4H_9) + C_4H_8. \quad (6)$$

Давление пара процесса испарения (табл. 1) полиизобутилмагнийалюмоксана описывается уравнением (I). Коэффициенты последнего и рассчитанные значения энтальпии и энтропии приведены в табл. 2. Парциальные давления в ненасыщенном паре рассчитать не представляется возможным из-за наложения процесса термораспада на процесс испарения. На основании результатов иссле-

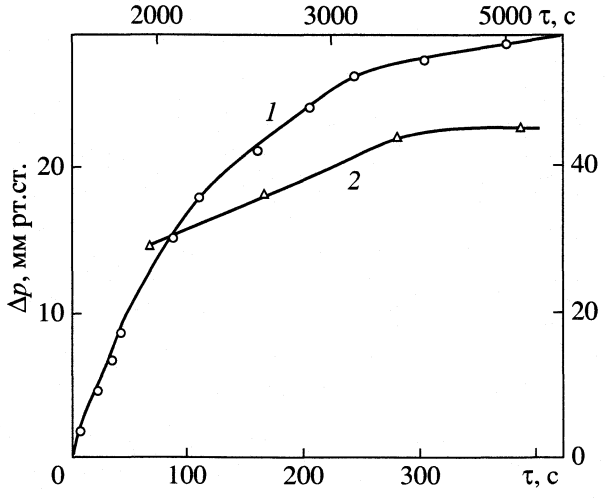


Рис. 5. Зависимости $\Delta p = f(\tau)$ термораспада тетраметилалюмоксана (*1*) и тетраэтилалюмоксана (*2*) при 469.3 K, где Δp – прирост давления пара.

дования мы приходим к следующему ряду стабильности алюмоксанов

$$Al_2O(CH_3)_4 < Al_2O(C_2H_5)_4 > Al_2O(i\text{-}C_4H_9)_4 > AlOMg(i\text{-}C_4H_9)_3.$$

Резкое изменение стабильности соединений проявляется при замене в алюмоксане атома алюминия на магний.

Термораспад диэтилалюминийэтоксида и алюмоксанов

После полного термораспада диэтилалюминийэтоксида (рис. 2) при 479 K образующиеся легколетучие продукты не конденсируются до 288 K. Результаты хроматографического анализа состава газовой фазы в продуктах разложения показывают, что основными компонентами являются: этан – 19.03, этилен – 18.17, бутан и 1-C_4H_8–20.79, *цис*-C_4H_8–26.49, *транс*-C_4H_8–14.69 мол. %. Низкое содержание метана (0.81 мол. %) указывает на протекание побочных процессов. Значительная величина средней молекулярной массы – 124.6 в ненасыщенном паре диэтилалюминийэтоксида является следствием неполного разложения этого соединения, в результате чего в процессе термораспада при 479 K участвуют исходное соединение и образовавшийся $(H_5C_2)HAl(OC_2H_5)$. Большое содержание этилена определяется реакцией (2). Однако при условии полного разложения диэтилалюминийэтоксида содержание этилена составило бы 33 мол. % или даже больше, так как в системе образуются бутан и его производные. Высокое содержание в парах этана и бутана указывает на образование радикалов

$$(H_5C_2)_2Al(OC_2H_5) \longrightarrow {}^{\cdot}(H_5C_2)Al(OC_2H_5) + {}^{\cdot}C_2H_5,$$

$${}^{\cdot}(H_5C_2)_2Al(OC_2H_5) \longrightarrow {}^{\cdot}Al(OC_2H_5) + {}^{\cdot}C_2H_5,$$

$${}^{\cdot}(H_5C_2)Al(OC_2H_5) \longrightarrow (H_5C_2)_2HAl(OC_2H_5),$$

$$(H_5C_2)HAl(OC_2H_5) \longrightarrow {}^{\cdot}HAl(OC_2H_5) + C_2H_5,$$

$$(H_5C_2)_2Al(OC_2H_5) +$$

$$+ {}^{\cdot}C_2H_5 \begin{cases} \longrightarrow (H_5C_2)(C_2H_4)Al(OC_2H_5) + C_2H_6, \\ \longrightarrow {}^{\cdot}H_5C_2Al(OC_2H_5) + C_2H_4, \end{cases}$$

$$(H_5C_2)HAl(OC_2H_5) + {}^{\cdot}C_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow {}^{\cdot}HAl(OC_2H_5)C_2H_4 + C_2H_6,$$

$${}^{\cdot}HAl(OC_2H_5)C_2H_4 \begin{cases} \longrightarrow {}^{\cdot}HAlOC_2H_5 + C_2H_4, \\ \longrightarrow {}^{\cdot}C_2H_5 + {}^{\cdot}C_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10}. \end{cases} \quad (7)$$

Причиной высокого содержания бутадиена может служить распад радикалов $HAlOC_2H_5$

$${}^{\cdot}HAlOC_2H_5 \begin{cases} \longrightarrow {}^{\cdot}H + {}^{\cdot}AlOC_2H_5, \\ \longrightarrow 1/2H + {}^{\cdot}AlOC_2H_5, \end{cases}$$

$${}^{\cdot}AlOC_2H_5 + {}^{\cdot}C_2H_5 \longrightarrow {}^{\cdot}AlOC_2H_4 + C_2H_6$$

и деструкции образующегося олигомера

$$(AlOC_2H_4)_2 \longrightarrow 2AlO + C_4H_8.$$

Твердый оксид может представлять смесь алюминия и оксида Al_2O_3. Образующийся радикал водорода может принимать участие в реакциях

$${}^{\cdot}C_2H_5 + {}^{\cdot}H \longrightarrow C_2H_6, \quad (8)$$

$${}^{\cdot}HAlOC_2H_5 + {}^{\cdot}H \longrightarrow H_2 + {}^{\cdot}AlOC_2H_5,$$

$${}^{\cdot}AlOC_2H_5 + {}^{\cdot}H \longrightarrow (AlOC_2H_4)_n + 1/2H_2.$$

Причиной самоторможения, по-видимому, являются (8) и реакция рекомбинации (7).

Изучение термораспада тетраметилалюмоксана и тетраэтилалюмоксана выполнено при 469.3 K. На рис. 5 приведена зависимость изменения прироста давления пара во времени ($\Delta p = f(\tau)$). Степень разложения рассчитывалась из измеренных давлений пара $\alpha = \Delta p/p_{общ}$, где Δp – прирост давления в процессе разложения и $p_{общ}$ – давление ненасыщенного пара $R_2Al–OAlR_2$. Они не выходят из начала координат, так как к моменту установления постоянства температуры часть вещества успевает разложиться. Экспериментальные данные обработаны по уравнениям различного порядка.

В случае термораспада тетраметилалюмоксана они хорошо описываются кинетическим уравнением первого порядка, а тетраэтилалюмоксана – вторым порядком. Это подтверждается соответствующими анаморфозами, приведенными на рис. 6. Описание исходных данных по термораспаду рассматриваемых соединений различными порядками указывает на существенное различие в схемах процесса. Рассчитанные значения констант скорости термического разложения тетраметилалюмоксана и тетраэтилалюмоксана, равны 3.74×10^{-3} и 4.69×10^{-5} $с^{-1}$ соответственно.

Хроматографический анализ газообразных продуктов термораспада тетраметилалюмоксана показал, что основным углеводородом выступает метан (94.35 мол. %), а более тяжелые углеводороды присутствуют в незначительных количествах: C_2H_6 – 3.16, C_3H_8 – 0.91, i-C_4H_{10} – 0.22 и n-C_4H_{10} – 1.46 мол. %. В газообразных продуктах термораспада тетраэтилалюмоксана храмотографическим анализом обнаружены: метан – 2.9, этан – 26.8, этилен – 23.8, i-C_4H_8 – 14.8 и n-C_4H_8 – 19.7 мол. %.

Отсутствие непредельных углеводородов согласно методу газожидкостной хроматографии в продуктах термораспада тетраметилалюмоксана при 94.45 мол. % метана дает основание полагать, что основные количества предельных углеводородов образуются в результате взаимодействия радикалов

$$(H_3C)_2AlOAl(CH_3)_2 \longrightarrow {}^{\cdot}AlOAlCH_3 + 3\,{}^{\cdot}CH_3,$$

$${}^{\cdot}AlOAl(CH_3) \longrightarrow AlOAl + {}^{\cdot}CH_3,$$

$$AlOAl(CH_3) + {}^{\cdot}CH_3 \longrightarrow {}^{\cdot}AlOAlCH_2 + CH_4,$$

$${}^{\cdot}AlOAlCH_2 + {}^{\cdot}CH_3 \longrightarrow AlOAl + {}^{\cdot}C_2H_5,$$

$${}^{\cdot}CH_3 + {}^{\cdot}CH_3 \longrightarrow C_2H_6, \qquad (9)$$

$${}^{\cdot}CH_3 + {}^{\cdot}C_2H_5 \longrightarrow C_3H_8, \qquad (10)$$

$${}^{\cdot}C_2H_5 + {}^{\cdot}C_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10}. \qquad (11)$$

Маршруты, включающие стадии зарождения и обрыва цепи при термораспаде тетраметилалюмоксана не являются цепными и представляют последовательный ряд свободнорадикальных процессов. Поэтому процесс разложения относится к радикальному. Обрыв цепей происходит в результате взаимного насыщения свободных валентностей при взаимодействии двух свободных радикалов (реакции 9–11).

Согласно рис. 3 в равновесных условиях тетраэтилалюмоксан при 450 K практически полностью переходит в $(H_5C_2)HAl–O–AlH(C_2H_5)$ и этилен. Поэтому основным летучим непредельным углеводородом должен выступать C_2H_4 примерно с 25 мол. %. Однако при 34.8 мол. % бутенов, содержание этилена оказывается существенно заниженным, что следует объяснить наличием в парах тетраэтилалюмоксана. Это становится возможным из-за быстрого нагрева мембранной камеры с исходным веществом до температуры опыта, а поэтому процесс (3) не успевает сместиться в сторону образования $(H_5C_2)HAl–O–AlH(C_2H_5)$.

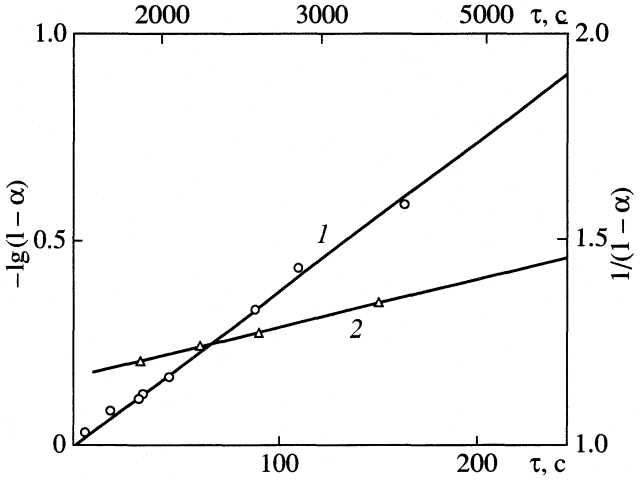


Рис. 6. Зависимости $\lg(1-\alpha) = f(\tau)$ термораспада тетраметилалюмоксана (*1*) и $1/(1-\alpha) = f(\tau)$ термораспада тетраэтилалюмоксана (*2*), $T = 469.3$ K.

Обращает внимание, что основным предельным углеводородом является этан при высоком содержании непредельных углеводородов. Это дает основание полагать, что предельные углеводороды образуются за счет реакции H-перехода и, следовательно, термораспад происходит с образованием радикалов. Примерно равные содержания этана и этилена указывают так же на протекание реакции по олефино-гидридному механизму

$$(H_5C_2)_2Al–O–Al(C_2H_5)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (H_5C_2)_2Al–O–AlH(C_2H_5) + C_2H_4,$$

$$(H_5C_2)_2Al–O–AlH(C_2H_5) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (H_5C_2)HAl–O–AlH(C_2H_5) + C_2H_4.$$

Высокое содержание бутадиенов и примерно равные количества этана и этилена дают основание полагать, что при температуре разложения образовалось примерно 10–15 мол. % C_2H_4. Поэтому можно предположить следующий механизм термораспада тетраэтилалюмоксана и $(H_5C_2)HAl–O–AlH(C_2H_5)$:

$$(H_5C_2)_2Al–O–Al(C_2H_5)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow {}^{\cdot}(H_5C_2)_2Al–O–AlC_2H_5 + {}^{\cdot}C_2H_5,$$

$${}^{\cdot}(H_5C_2)_2Al–O–AlC_2H_5 \longrightarrow (H_5C_2)_2AlOAlHC_2H_4,$$

$$(H_5C_2)_2AlOAlHC_2H_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow {}^{\cdot}(H_5C_2)AlOAlHC_2H_4 + {}^{\cdot}C_2H_5,$$

$$(H_5C_2)_2AlOAlH(C_2H_4) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow {}^{\cdot}(H_5C_2)AlOAlH(C_2H_4) + {}^{\cdot}C_2H_5,$$

$${}^{\cdot}(H_5C_2)Al{-}O{-}AlH(C_2H_5) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (H_5C_2)HAl{-}O{-}AlH(C_2H_4),$$

$${}^{\cdot}(H_5C_2)_2Al{-}O{-}AlH(C_2H_5)_2 +$$

$$+ {}^{\cdot}C_2H_5 \begin{cases} \longrightarrow {}^{\cdot}(H_5C_2)_2Al{-}O{-}AlC_2H_5C_2H_4 + C_2H_6, \\ \longrightarrow (H_5C_2)_2Al{-}O{-}AlHC_2H_4 + C_2H_4, \end{cases}$$

$$(H_5C_2)_2Al{-}O{-}AlH(C_2H_4) + {}^{\cdot}C_2H_5 \begin{cases} \longrightarrow \\ \end{cases}$$

$$\begin{cases} \longrightarrow {}^{\cdot}(H_5C_2)(C_2H_4)Al{-}O{-}AlH(C_2H_4) + C_2H_6, \\ \longrightarrow (H_4C_2)HAl{-}O{-}AlH(C_2H_4) + C_2H_4, \end{cases}$$

$$(H_5C_2)HAl{-}O{-}AlH(C_2H_5) + {}^{\cdot}C_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (H_5C_2)HAl{-}O{-}AlH(C_2H_4) + C_2H_6,$$

$$(H_5C_2)HAl{-}O{-}AlH(C_2H_4) + {}^{\cdot}C_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (H_4C_2)HAl{-}O{-}AlH(C_2H_4) + C_2H_6,$$

$$(H_4C_2)HAl{-}O{-}AlH(C_2H_4) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 1/2H_2 + {}^{\cdot}Al_2O(C_2H_4)_2,$$

$${}^{\cdot}Al_2O(C_2H_4)_2 \longrightarrow Al_2O + 2C_4H_8,$$

$$(H_4C_2)HAl{-}O{-}AlH(C_2H_4) \longrightarrow 2{}^{\cdot}H + Al_2O(C_2H_4)_2.$$

Низкий выход метана указывает, что образующийся $Al_2O(C_2H_4)_2$ претерпевает более сложный процесс деструкции, а поэтому покрывающий поверхность мембранной камеры Al_2O, представляет смесь алюминия, оксида Al_2O_3 и вероятно содержит также углерод. Поскольку зарождение цепи является элементарным процессом, то оно протекает по кинетическому закону реакций простых типов. Маршруты, обеспечивающие стадии зарождения и обрыва цепи при термораспаде $(H_4C_2)HAl{-}O{-}AlH(C_2H_4)$ и $(H_5C_2)_2Al{-}O{-}AlH(C_2H_5)_2$ не являются цепными и представляют последовательный свободнорадикальный процесс, поэтому имеет место описание процесса уравнением первого порядка. Обрыв цепи происходит в результате взаимного насыщения свободных валентностей при взаимодействии радикалов

$${}^{\cdot}C_2H_5 + {}^{\cdot}H \longrightarrow C_2H_6.$$

Результаты изучения термического разложения алкилалюмоксанов с нормальным и изоструктурным строением указывают на различную способность тетраэтилалюмоксана и тетраизобутилалюмоксана к олефино-гидридному процессу и их стабильность подчиняется ряду: тетраметилалюмоксан (365 K) < тетраэтилалюмоксан (410 K) < < тетраизобутилалюмоксан (410 K). Термическая стабильность $(H_5C_2)HAl{-}O{-}AlH(C_2H_5) > (H_9C_4)HAl{-}O{-}AlH(C_4H_9)$ растет к бутилсодержащему соединению. Процесс разложения этих соединений осуществляется по радикальному механизму. Результаты выполненных исследований по термораспаду диэтилалюминийэтоксида и тетраэтилалюмоксана при сходстве по олефино-гидридному механизму отражают влияние фрагментов $Al{-}OC_2H_5$ и $Al{-}O{-}Al$ на конечные продукты разложения и снижение температур разложения происходит от $(H_5C_2)HAl(OC_2H_5)$ к $(H_5C_2)HAl{-}O{-}AlH(C_2H_5)$.

Отличительной особенностью термораспада триметилалюминия и тетраметилалюмоксана выступает протекание процесса по свободнорадикальному механизму. Фрагмент $Al{-}O{-}Al$ оказывает влияние на снижение температуры процесса разложения. Олефино-гидридный механизм разложения разрешен энергетически. Этот вывод следует из энергий диссоциации связей M–H и M–R. В случае алюминия энергия диссоциации D_{Al-H} (284.5 ± 5.0) [8] в двухатомной молекуле и энергия диссоциации D_{Al-CH_3} (283.3 ± 3) в триметилалюминии проявляют тенденцию к снижению, хотя и находятся в пределах погрешности. Однако энергия диссоциации связи D_{Al-H} на 12 кДж/моль больше $D_{Al-C_2H_5}$ (272.6) [9] и на 20.5 кДж/моль больше $D_{Al-C_3H_8}$ (264 ± 8) [10]. Таким образом, обратимая реакция между олефином и алкилалюминийгидридом

$$Al(CH_2CH(CH)_3)C_2H_5 \longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow CH_2{=}CCH_3C_2H_5 + (C_2H_5)(CH_3)CHCH_2)_2AlH$$

разрешена термодинамически [11]. Из этого следует, что переход водорода в лиганде от предельного углеводорода с образованием двойной связи в олефине требует невысоких затрат энергий. У триоктилалюмния этот переход

$$Al(C_8H_{16})_3 \longleftrightarrow Al(C_8H_{16})_2 + C_8H_{16} \qquad (12)$$

составляет $\Delta H°(T)$ = 149.04 ± 1.65 кДж/моль и $\Delta S°(T)$ = 215.20 ± 11.87 Дж/(моль K) [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баев А.К.* Химия газогетерогенных систем элементоорганических соединений. Минск: Наука и техника, 1987. 176 с.
2. *Корнеев Н.Н., Говоров Н.Н., Безух Е.В. и др.* Катализ в синтезе и превращениях алюминийалкилов.

обз. информ. Химия и промышленность. Элементоорганические соединения и их применение. М.: НИИТЕХИМ, 1985. 48 с.

3. *Баев А.К., Шишко М.А.* // Журн. орган. химии. 1999. Т. 35. В. 8. С. 1157.
4. *Шаулов Ю.Х., Шмырева О.Г., Тубянская В.С.* // Журн. физ. химии. 1965. № 1. С. 105.
5. *Cox T.D., Pilcher G.* Termochemistry of organic and organometallic compounds. L. N.Y. Academ. Press. 1970. 643 p.
6. *Шаулов Ю.Х., Шмырева Г.О.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 8. С. 196.
7. *Баев А.К., Виталев С.Е.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1989. № 2. С. 58.
8. *Краснов К.С., Филипенко Н.В., Бобкова В.Н. и др.* Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979. 444 с.
9. *Pielcher G.* Thermochemistry and its Application to Chemical and Biochemical systems. Dordicht–Boston–Lancaster. 1982. P. 353–366.
10. *Skinner H.A., Connor J.A.* Molecular structure and energetics. N.Y.: V.G.H. Publications, 1987. V. 2. P. 233–267.
11. *Посон П.* Химия металлоорганических соединений. М.: Мир, 1970. 238 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1566–1570

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕПЕРНЫХ ТОЧЕК НА ДИАГРАММАХ АНДЕРСОНА–ШУЛЬЦА–ФЛОРИ В ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2004 г. М. Н. Якубович

Национальная академия наук Украины, Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Киев

E-mail:yakub@inphyschem-nas.kiev.ua

Поступила в редакцию 14.03.2003 г.

Показано, что взаимодействие двухуглеродных фрагментов, получающихся в результате обрыва цепи С–С-связей, с образованием четырехуглеродного интермедиата, участвующего в ее росте, практически не влияет на величину массовых долей углеводородов C_3. Установлено, что значения массовых долей C_3-углеводородов, рассчитанные по уравнению Андерсона–Шульца–Флори, могут служить реперными точками при исследовании механизма синтеза Фишера–Тропша. Расхождение между экспериментальными и реперными точками свидетельствует о протекании альтернативных вторичных процессов или ином механизме вторичных реакций даже при адекватном описании экспериментальных данных соответствующей кинетической моделью. Предположено, что различие между положением реперных точек и массовых долей C_3-углеводородов, образующихся при высоких давлениях на кобальтовых катализаторах, обусловлено первой причиной.

Согласно постулату Херингтона [1], рост цепи С–С-связей в синтезе Фишера–Тропша (ФТ) протекает в результате присоединения одноуглеродного фрагмента до тех пор, пока не произойдет обрыв цепи. Такие представления хорошо согласуются с результатами более поздних исследований, показавших, что увеличение длины цепи может происходить в результате присоединения одноуглеродных кислородсодержащих соединений, образующихся из метанола [2] и метиленовых групп, получающихся при термическом разложении диазометана [3] или гидрогенолизе ацетилена [4].

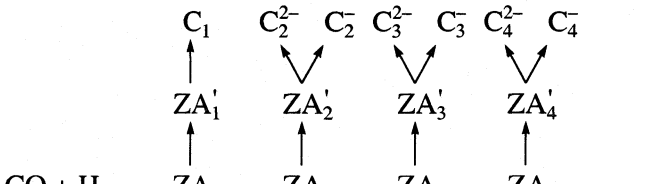
Молекулярно-массовые распределения (ММР) углеводородов, образующихся по такой кинетической схеме (при условии независимости отношения константы скорости стадии обрыва к константе скорости стадии роста цепи от ее длины), могут быть описаны с помощью следующих уравнений [5, 6]:

$$m_n = (1-\alpha)\alpha^{n-1}, \quad (1)$$

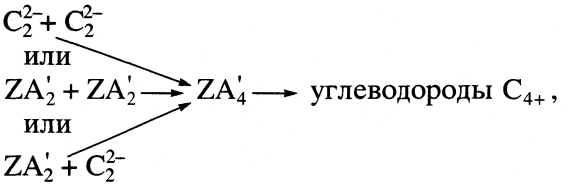
$$W_n = n(1-\alpha)^2\alpha^{n-1}, \quad (2)$$

где m_n – мольная, а W_n – массовая доля углеводорода с числом атомов углерода равным n, α – вероятность продолжения цепи. Поэтому классические диаграммы Андерсона–Шульца–Флори (АШФ), построенные в полулогарифмических координатах $\ln m_n - n$ и $\ln(W_n/n) - n$ исходя из такой схемы, представляют собой прямые линии.

Одной из широко распространенных причин усложнения ММР, по сравнению с классическими диаграммами, являются вторичные реакции олефинов [7], прежде всего, этилена. При низких давлениях олефины могут реадсорбироваться на поверхности катализатора с последующим включением в рост цепи С–С-связей [8–10]. Такой механизм включения олефинов в рост цепи требует присутствия на поверхности достаточного числа свободных центров катализатора. Повышение давления приводит к увеличению степени покрытия поверхности реагентами, продуктами и интермедиатами и уменьшению числа таких центров. В этих условиях уменьшается вероятность реадсорбции и увеличивается вероятность протекания вторичных реакций с участием интермедиатов, если такие реакции не требуют присутствия на поверхности свободных центров катализатора. В [11] была предложена математическая модель, описывающая ММР углеводородов, образующихся при высоких давлениях на кобальтовом катализаторе. Данная модель разработана на основе кинетической схемы, в соответствии с которой рост цепи С–С-связей протекает в результате присоединения одноуглеродного фрагмента, обрыв цепи приводит к образованию интермедиатов, из которых в дальнейшем получаются олефины и парафины, альтернативные маршруты образования углеводородов возникают после взаимодействия двухуглеродных фрагментов с образованием четырехуглеродного интермедиата, участвующего в росте цепи. Такой механизм может быть представлен в виде следующих схем:



(I)



(II)

где Z–активные центры на поверхности катализатора, ZA_n–интермедиаты (предположительно, металлалкильные комплексы), участвующие в росте цепи, протекающего в результате присоединения одноуглеродных фрагментов, ZA'_n – интермедиаты непосредственно не участвующие в росте цепи (предположительно, гидридоалкеновые комплексы). Все три реакции в схеме (II) приводят к одному и тому же распределению углеводородов. Однако первая реакция маловероятна по двум причинам. Во-первых, она требует предварительной адсорбции, по крайней мере, одной из взаимодействующих молекул этилена на свободных центрах, что затруднено при высоких давлениях (например, повышение давления сильно тормозит реакцию гидрирования олефинов по двойной связи [12]), во- вторых, в результате адсорбции этилена образуются не только C_{4+}-, но и C_3-углеводороды [8–10]. Включение же этиленовых структур в рост цепи по двум нижним реакциям может протекать в отсутствие на поверхности свободных центров, к тому же вероятность протекания таких реакций возрастает при увеличении покрытия поверхности интермедиатами.

Следует отметить, что несмотря на то, что при давлении 5 МПа углеводороды с числом атомов углерода больше трех, образующиеся на кобальтовых катализаторах, являются в основном предельными соединениями, содержание пропилена в углеводородах C_3 может достигать 40 и даже 50% [13]. При этом содержание непредельных соединений непрерывно возрастает в ряду C_6–C_5–C_4–C_3-углеводородов, но резко снижается при переходе от C_3 к C_2. Подобное изменение концентрации олефинов в продуктах вполне согласуется с представлениями об участии двухуглеродных олефиновых соединений во вторичных реакциях.

Зависимость мольных долей от n в этом случае описывается следующей системой уравнений5[1]:

$$m_1 = \frac{1}{1-\alpha^3\gamma}(1-\alpha), \quad (3а)$$

$$m_2 = \frac{1}{1-\alpha^3\gamma}[(1-\alpha)\alpha - 2\gamma\alpha^3], \quad (3б)$$

$$m_3 = \frac{1}{1-\alpha^3\gamma}(1-\alpha)\alpha^2, \quad (3в)$$

$$m_n = \frac{1}{1-\alpha^3\gamma}(1-\alpha)\alpha^{n-1}(1+\gamma) \quad (\text{для } n \geq 4), \quad (3г)$$

где γ – отношение эффективной скорости реакции (II) к эффективной скорости образования четырехуглеродного интермедиата по схеме Херингтона.

Для перехода к математической модели, описывающей зависимость массовых долей углеводородов, образующихся в синтезе ФТ по схемам (I) и (II), удобно воспользоваться следующим соотношением:

$$W_n = m_n n \Big/ \sum_1^\infty m_n n. \quad (4)$$

Знаменатель (4) можно представить в виде суммы трех слагаемых

$$\sum_1^\infty m_n n = S_1 + S_2 + S_3, \quad (5)$$

где

[1] Эти уравнения могут быть получены путем упрощения более сложной модели, предложенной ранее [11], при условиях $x = 1$, $\omega = 1$ (первый коэффициент характеризует вклад различных механизмов в процесс, второй – различие в вероятности роста цепи для интермедиата с $n = 1$ и интермедиатов при $n \geq 2$).

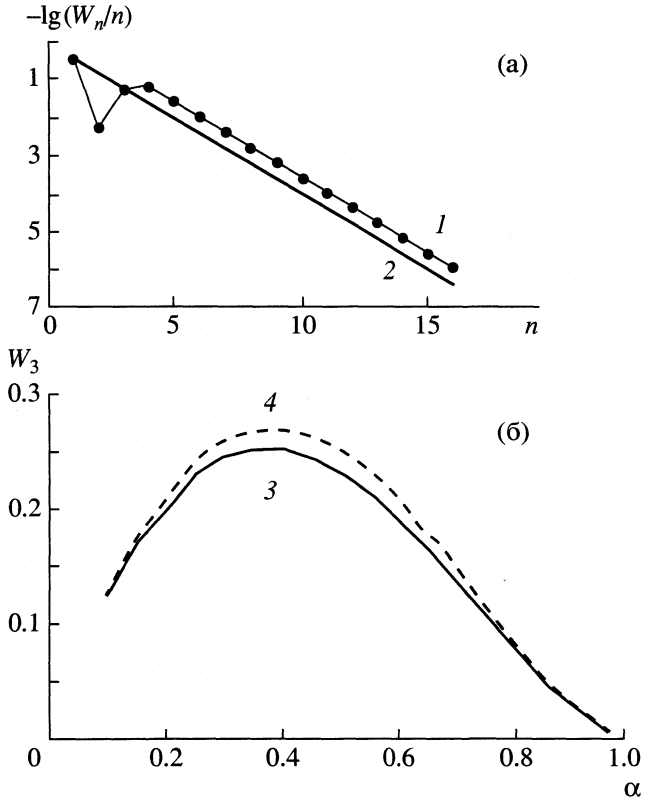


Рис. 1. Теоретические зависимости: а – молекулярно массового распределения углеводородов, рассчитанного по уравнениям (10) при α = 0.4 и γ = 1.8 (*1*), распределение АШФ, α = 0.4 (*2*); б – W_3 (во фракции C_{2+}) от α: *3* – расчет по (13), *4* – по АШФ.

$$S_1 = \frac{1-\alpha}{1-\alpha^3\gamma}\sum_1^\infty n\alpha^{n-1} = \frac{1}{(1-\alpha)(1-\alpha^3\gamma)}, \quad (6)$$

$$S_2 = -\frac{4\alpha^3\gamma}{1-\alpha^3\gamma} = -\frac{4\alpha^3\gamma(1-\alpha)}{(1-\alpha)(1-\alpha^3\gamma)}, \quad (7)$$

$$S_3 = \frac{\gamma(1-\alpha)}{1-\alpha^3\gamma}\sum_4^\infty n\alpha^{n-1} = \frac{\alpha^4\gamma + 4\alpha^3\gamma(1-\alpha)}{(1-\alpha)(1-\alpha^3\gamma)}. \quad (8)$$

После суммирования получаем

$$\sum_1^\infty m_n n = \frac{1+\alpha^4\gamma}{(1-\alpha)(1-\alpha^3\gamma)}. \quad (9)$$

Исходя из уравнений (3) и (9) несложно получить искомую модель

$$W_1 = \frac{1}{1+\alpha^4\gamma}(1-\alpha)^2, \quad (10а)$$

$$W_2 = \frac{2}{1+\alpha^4\gamma}[(1-\alpha)^2\alpha - 2(1-\alpha)\gamma\alpha^3], \quad (10б)$$

$$W_3 = \frac{3}{1+\alpha^4\gamma}(1-\alpha)^2\alpha^2, \quad (10в)$$

$$W_n = \frac{n}{1+\alpha^4\gamma}(1-\alpha)^2\alpha^{n-1}(1+\gamma). \quad (10г)$$

На рис. 1а приведены теоретические зависимости массовых долей углеводородов , получающихся при усложнении процесса в результате реакций, протекающих по схеме (II), от углеродного числа в полулогарифмических координатах. Для сравнения на рис. 1 приведено классическое распределение АШФ. Из рис. 1 видно, что вторичные реакции (II) приводят к снижению массовой доли C_2-углеводородов и увеличению массовых долей продуктов синтеза с числом атомов углерода 4 и выше. Аналогичная картина наблюдается и для мольных долей этих продуктов. В то же время массовые доли C_1- и C_3-углеводородов, рассчитанные по (2), с одной стороны, и по (10а) и (10в) – с другой, почти совпадают. Такое совпадение не является случайным и не обусловлено специальным подбором значений α и γ. Нетрудно заметить, что при заданнном значении α максимально возможное значение $\gamma = \gamma_{max}$ определяется сформулой

$$\gamma_{max} = (1-\alpha)/2\alpha^2. \quad (11)$$

Поэтому массовые доли углеводородов C_1 и C_3, рассчитанные по (10а) и (10в), не могут отличаться от значений, рассчитанных по уравнению (2), более, чем в

$A = 1/[1 + 0.5\alpha^2(1-\alpha)]$ раз. Поскольку при любых значениях α величина $0.5\alpha^2(1-\alpha) \ll 1$, то $A \approx 1$.

Таким образом, если механизм Херингтона осложняется только за счет вторичных реакций, протекающих по схеме (II), то массовые доли углеводородов при $n = 1$ и $n = 3$ практически не отличаются от значений, которые могут быть получены при расчете по (2), т.е. определив α по ММР углеводородов C_{4+} можно с достаточной точностью предсказать значения W_1 и W_3.

Во многих случаях мольные и массовые доли метана на диаграммах АШФ принимают завышенные или заниженные значения. Это может быть связано либо с различием в механизмах обрыва цепи при образовании метана и высших углеводородов [11, 14], либо с тем, что эти продукты образуются на различных центрах катализатора [15, 16]. Тогда приходится ограничиваться анализом ММР углеводородов C_{2+}. В этом случае массовая доля углеводородов определится уравнением

$$W_3 = \frac{3(1-\alpha)^2\alpha^2}{1-(1-\alpha)^2+\alpha^4\gamma}. \quad (12)$$

Исходя из выражений (11) и (12), можно получить зависимость миниимального значения W_3 от α

$$W_{3\min} = \frac{3(1-\alpha)^2\alpha^2}{1-(1-\alpha)^2+0.5\alpha^2(1-\alpha)}. \qquad (13)$$

Аналогично можно получить выражение для максимального значения m_3:

$$m_{3\max} = \frac{(1-\alpha)\alpha^2}{1+-(1-\alpha)-0.5\alpha(1-\alpha)}. \qquad (14)$$

Из рис. 1б видно, что различие в значениях массовых долей углеводородов C_3 во фракции C_{2+} при росте цепи по схеме Херингтона и при усложнении процесса за счет реакций (II) даже в предельных случаях не превышает погрешности эксперимента, тогда как разность между мольными долями может быть значительной.

Таким образом, если единственным усложнением схемы Херингтона являются реакции, протекающие по схеме (II), то массовые доли углеводородов C_3 должны практически совпадать со значениями, полученными исходя из уравнения АШФ при значениях α, рассчитанных по углеводородам C_{4+}. Поэтому значения массовых долей углеводородов C_3 на классических диаграммах АШФ могут служить в качестве реперных точек при дискриминации такого механизма.

Часто ММР углеводородов на кобальтовых катализаторах дополнительно усложняется за счет того, что рост цепи C–C-связей протекает одновременно по двум механизмам [9–11, 17] с различными значениями α ($\alpha_1 < \alpha_2$). Распределения такого типа наблюдаются на кобальтовых катализаторах, нанесенных на силикагель, модифицированный катионами различных металлов, при давлениях 2.5–10 МПа и температурах 510–545 K [11, 17–18]. Вторичные реакции олефинов ведут к образованию только α_1-углеводородов [9–11]. Однако в математической модели [11], выведенной из кинетической схемы, в соответствии с которой α_1-углеводороды образуются по схемам (II)–(III), а α_2-углеводороды – по схеме Херингтона, число коэффициентов увеличивается. В связи с этим возрастает вероятность описания такими моделями ММР углеводородов, образующихся в результате других возможных реакций (гидрогенолиза [7], включения в рост цепи в результате реадсорбции этилена и других олефинов [8–10], иных вторичных реакций [13]). В таких случаях для применения метода реперных точек прежде всего необходимо получить ММР α_1-углеводородов.

Распределения углеводородов, получающихся на $Co/SiO_2 \cdot Zr(IV)$- и на $Co/SiO_2 \cdot Zn(II)$-катализаторах при давлении 5 МПа [18] (рис. 2а–в), описываются математической моделью, предложенной в [11]. Применим метод реперных точек для дискриминации предполагаемой схемы механизма

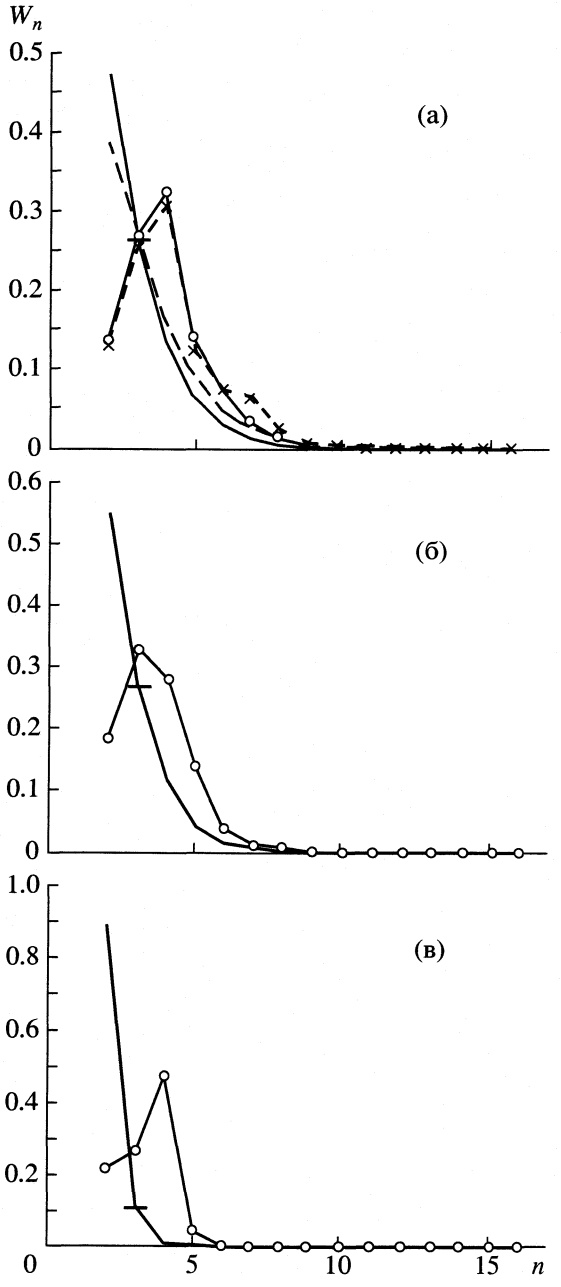


Рис. 2. Зависимости массовых долей α_1-углеводородов от n, рассчитанные по данным [17]. Линии – распределения АШФ при значениях α_1, рассчитанных по углеводородам с $n \geq 4$: а – $Co/SiO_2 \cdot Zr(IV)$-катализатор, пунктир – 510 K, сплошные линии – 530K; б – $Co/SiO_2 \cdot Zr(IV)$-катализатор, 545K; в – $Co/SiO_2 \cdot Zn(II)$-катализатор, T = 530 K.

вторичных реакций. Для этого исходя из уравнения Хаффа–Саттерфилда [19]

$$c_n = [x_{4+}(1-\alpha_1)\alpha_1^{n-4} + (1-x_{4+})(1-\alpha_2)\alpha_2^{n-4}]\left(\sum_{n=4}^{\infty} c_n\right), \qquad (15)$$

где c_n – мольные концентрации углеводородов, содержащих n атомов углерода, x_{4+} – доля α_1-продуктов во фракции C_{4+}, по данным, приведенным в [18], рассчитаем значения α_1 и α_2, а также концентрации α_1- и α_2-углеводородов (c_n' и c_n''), содержащих четыре и более атомов углерода. В результате получим две линейные зависимости: $\ln c_n' - n$ и $\ln c_n'' - n$. Концентрации α_2-углеводородов C_2 и C_3 легко получить путем линейной экстраполяции, а α_1-углеводородов C_2 и C_3 – как разность между экспериментальными значениями и полученными в результате такой экстраполяции. Наконец, исходя из значений мольных концентраций рассчитаем массовые доли α_1-углеводородов, зависимости которых от n приведены на рис. 2а–2в.

Из рис. 2а видно, что массовые доли α_1-углеводородов C_3, образующихся на $Co/SiO_2 \cdot Zr(IV)$-катализаторе при 510 и 530 K, практически совпадают с реперными точками. Это согласуется с представлениями о том, что единственными вторичными реакциями являются реакции, протекающие по схеме (II). Однако на рис. 2б и, особенно, на рис. 2в, массовые доли α_1-углеводородов C_3 располагаются выше реперных точек. Это свидетельствует о том, что либо механизм вторичных реакций отличен от схемы (II), либо наряду с реакциями (II) в значительной степени протекают альтернативные вторичные процессы. Более подробный количественный анализ ММР углеводородов, образующихся на $Co/SiO_2 \cdot Zr(IV)$-катализаторе при 545 K и $Co/SiO_2 \cdot Zn(II)$-катализаторе при 530 K, проведенный в [18], показал, что наряду с реакциями (II), по всей видимости, протекает гидрогенолиз этиленовых структур до метильных групп, которые в дальнейшем превращаются в метан и высшие углеводороды [7]. В первом случае соотношение между числом двухуглеродных фрагментов, подвергшихся гидрогенолизу и превратившихся в углеводороды $C_{4+} \approx 1$, тогда как во втором ≈ 2.

Таким образом, несовпадение массовых долей углеводородов C_3, образующихся на кобальтовых катализаторах при высоких давлениях, с реперными точками, скорее всего, свидетельствует о том, что, наряду с реакциями (II), протекают альтернативные вторичные реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herington E.F.G.* // Chem. Ind. 1946. P. 183.
2. *Anderson R.B.* // Catalysis/Ed. by P.H. Emmet N.Y.: Reinhold Publ. Corp.,1956. V. IV. P. 373–442.
3. *Brady R.C., Pettit R. J.* // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103, № 5. P. 1287.
4. *Пятницкий Ю.И., Орлик С.Н., Нестерова О.П., Гирушитин Г.Г.* // Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 4. С. 482.
5. *Satterfield C.N., Huff G.A.* // J. Catal. 1982. V. 73. P. 187.
6. *Madon R.J.* // Ibid. 1979. V. 57. P. 183.
7. *Schulz H.* // Applied Catal. A: 1999. V. 186. P. 3.
8. *Schulz H., Claeys M.* // Ibid. 1999. V. 186. P. 91.
9. *Patzlaff J., Liu Y., Graffman C., Gaube J.* // Ibid. 1999. V. 186. P. 109.
10. *Patzlaff J., Liu Y., Graffman C., Gaube J* // Catalysis Today. 2002. V. 71. P. 383.
11. *Якубович М.Н.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 1. С. 74.
12. *Iglesia E.* // Applied Catal. A: 1997. V. 161. P. 59.
13. *Якубович М.Н.,Чернобаев И.И., Павленко Н.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1999. 35. № 1. С. 44.
14. *Глебов Л.С., Клигер Г.А.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 192.
15. *Лапидус А.Л., Крылова А.Ю.* // Там же. 1998. Т. 67. С. 1032.
16. *Schulz H., Nie Z., Ousmanov F.* // Catalysis Today. 2002. V. 71. P. 351.
17. *Якубович М.Н.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2182.
18. *Якубович М.Н.* // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1407.
19. *Huff G.A., Sutterfield C.N.* // J. Catal.1984. V. 85. N 2. P. 370.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1571–1575

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 542.971.3+541.128.3

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРО- И АЗОБЕНЗОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2004 г. М. П. Немцева, О. В. Лефедова, М. А. Зуенко, Л. А. Антина

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: physichem@icti.ivanovo.su

Поступила в редакцию 08.07.2003 г.

Установлено, что зависимость удельной скорости гидрогенизации от количества скелетного никеля определяется природой реакционноспособной группы и составом жидкой фазы. Показано что наиболее резко удельная скорость реакции при уменьшении содержания катализатора снижается для нитропроизводных в водно-спиртовом растворителе с добавками гидроксида натрия. Сделан вывод, что одной из причин снижения удельной скорости гидрогенизации замещенных нитробензолов при малых количествах скелетного никеля является окисление активной поверхности металла исходным нитросоединением и в большей степени промежуточным продуктом реакции – нитрозопроизводным; в присутствии кислоты удельная скорость гидрогенизации замещенных как нитро-, так и азобензолов не зависит от количества катализатора в системе.

Жидкофазная гидрогенизация замещенных нитробензолов на скелетном никеле лежит в основе получения целого ряда продуктов тонкого органического синтеза. Известно, что гидрогенизация нитрогруппы протекает по многомаршрутным стехиометрическим механизмам с образованием большого числа промежуточных продуктов [1, 2]. Необходимость детального исследования кинетических закономерностей превращения замещенных нитро-, нитрозо-, азосоединений, а также 2'-гидроксинитроазобензолов в условиях каталитической жидкофазной гидрогенизации определена прикладным значением реакций получения аминов различного строения и производных бензотриазолов [2, 3].

Скорость реакций гидрогенизации органических соединений зависит от многих факторов, в частности от природы и состава растворителя, что обусловлено сольватацией поверхности скелетного никеля и молекул гидрируемых соединений [4–7], изменением растворимости реагентов, в том числе и водорода, [7, 8], а также каталитическим действием компонентов растворителя на гомогенные стадии процесса [1, 2, 9–11]. Перечисленные факторы приводят к изменению энергии связи реагентов с катализатором, скорости их воспроизводства и величин адсорбции на поверхности контакта, вследствие чего изменяется соотношение концентраций водорода и гидрируемого соединения и соответственно скорость реакции [1, 2, 5–8, 12, 13].

При разработке технологического процесса жидкофазной гидрогенизации немаловажное значение имеет подбор оптимального количества гетерогенного катализатора. Содержание скелетного никеля в системе влияет как на скорость, так и на селективность гидрогенизации замещенных азо- и нитробензолов [4, 14, 15]. К сожалению, данный вопрос в литературе подробно не обсуждается.

Согласно закону действующих масс, скорость гетерогенной каталитической реакции прямо пропорциональна площади контакта в системе, т.е. удельная скорость не должна зависеть от концентрации катализатора. В работах [4, 14] показано, что при увеличении содержания катализатора до определенного предела прямо пропорциональная зависимость сохраняется. Однако для ряда соединений наблюдается снижение удельной скорости восстановления при низких концентрациях катализатора в реакционной системе [4, 15].

Цель настоящей работы – изучение зависимости скорости гидрогенизации соединений, содержащих нитро- и азогруппы, в водно-спиртовых растворителях от количества скелетного никелевого катализатора и выяснение возможных причин уменьшения удельной скорости гидрогенизации при низких концентрациях катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрогенизацию 2-нитроанилина (I), 2-метокси-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (II), 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (III), 2-нитро-2'-гидрокси-5'-изооктилазобензола (IV), 4-нитрозофенола (V) и 4-динитробензойной кислоты (VI) проводили статическим методом при атмосферном давлении в термостатируемом реакторе с интен-

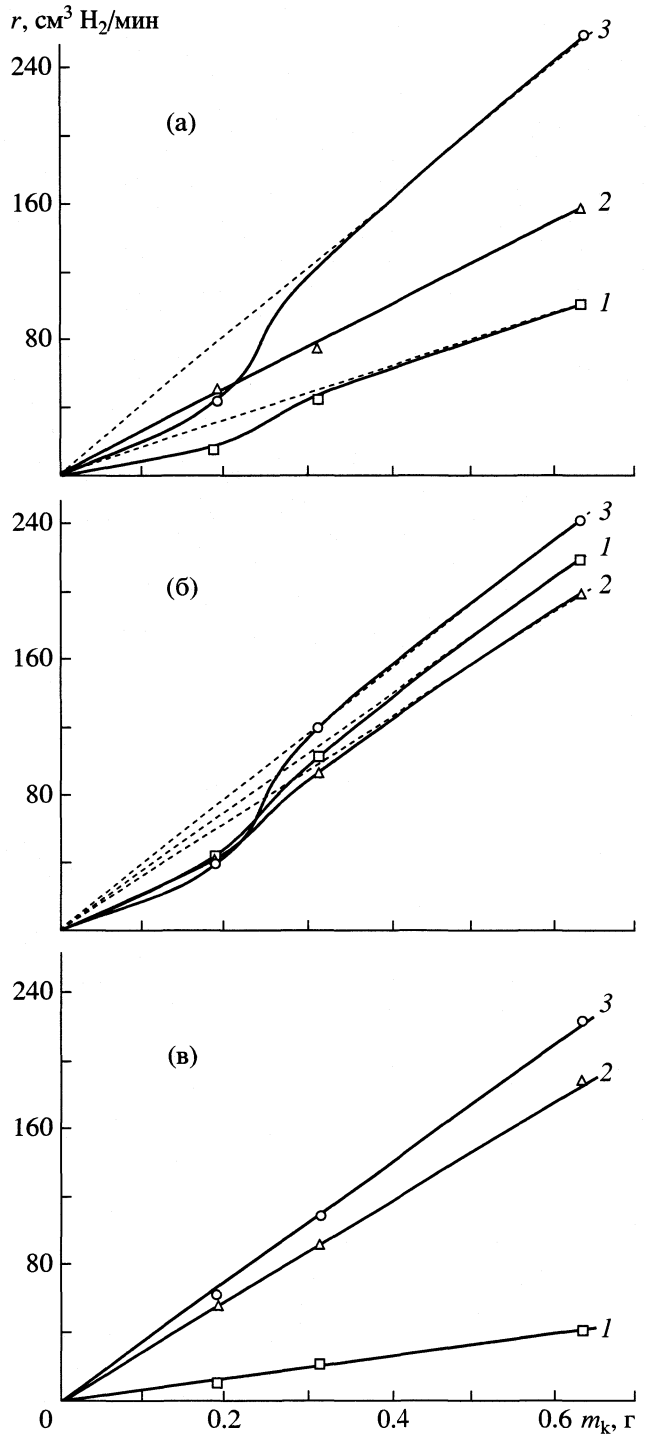


Рис. 1. Зависимости скорости гидрогенизации I (*1*), II (*2*) и III (*3*) от количества скелетного никеля при 333 K в растворителях: а – 2-пропанол–вода; б – 2-пропанол–вода с добавкой гидроксида натрия; в – 2-пропанол–вода с добавкой уксусной кислоты.

сивным перемешиванием жидкой фазы (100 см^3). В качестве жидкой фазы использовали 2-пропанол, бинарный растворитель 2-пропанол (0.66 мол. доли)–вода, как нейтральный, так и с добавками 0.17 М уксусной кислоты или 0.0125 М гидроксида натрия, а также 0.01 М водный раствор гидроксида натрия. Скелетный никель получали обработкой никель–алюминиевого сплава 6 М раствором гидроксида натрия. Активную поверхность металла определяли по хемосорбции кислорода по методике, изложенной в работе [16]. Количество катализатора в реакторе ($m_к$) варьировали от 0.2 до 0.65 г. Волюмометрическим методом определяли объем поглощенного в ходе гидрогенизации водорода и рассчитывали наблюдаемую (r, см^3 H_2/мин) и удельную ($r_{уд}$, см^3 H_2/(мин г Ni)) скорости реакции.

На рис. 1 приведены зависимости наблюдаемых скоростей гидрогенизации I, II и III от количества катализатора в различных растворителях. Установлено, что характер этих зависимостей определяется как природой гидрируемого вещества, так и природой жидкой фазы. При гидрировании II прямолинейная зависимость $r = f(m_к)$ сохранялась в нейтральном и кислом водно-спиртовых растворах во всем исследованном интервале концентраций скелетного никеля, а в присутствии гидроксида натрия – лишь при $m_к \geq 0.3$ г. В последнем случае при малых количествах катализатора падение удельной скорости реакции не превышало 20%. Следует отметить, что при изменении состава растворителя удельная скорость гидрогенизации II изменялась незначительно.

Удельная скорость гидрогенизации I и III оставалась постоянной при уменьшении содержания скелетного никеля только в кислой среде, о чем свидетельствуют прямолинейные зависимости $r = f(m_к)$, представленные на рис.1в. В нейтральной среде и в растворителе с добавками основания при низких концентрациях скелетного никеля в системе зафиксировано значительное падение скорости гидрогенизации I и III (рис. 1а, б). Так, в присутствии гидроксида натрия при $m_к = 0.2$ г снижение удельной скорости поглощения водорода для нитросоединений достигало 50%, однако, причины этого не были установлены [15]. Аналогичный характер зависимостей скорости реакции от количества скелетного никеля наблюдался и для IV. В присутствии кислоты в растворителе при уменьшении содержания катализатора с 0.65 г до 0.2 г удельная скорость гидрогенизации IV не изменялась, а в присутствии гидроксида натрия – снижалась от 300 до 190 см^3 H_2/(мин г).

При гидрогенизации I и III, в отличие от II, при высоких концентрациях скелетного никеля состав жидкой фазы оказывал заметное влияние на скорость процесса. Так, на прямолинейных участках зависимостей $r = f(m_к)$ скорость восстановления I в присутствии основания возрастала, а в присутствии уксусной кислоты – уменьшалась в ~2 раза по сравнению со скоростью гидрогенизации в нейтральном растворителе.

С целью выяснения причин значительного уменьшения удельной скорости гидрогенизации при малых количествах катализатора было проведено последовательное восстановление нескольких порций нитросоединения на одном и том же образце скелетного никеля.

Результаты, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что удельная скорость гидрогенизации III уменьшалась от порции к порции. При этом в нейтральных средах при гидрогенизации четвертой порции III падение скорости не превышало 8%, а в присутствии основания – возрастало до 35%. Непропорциональное снижение наблюдаемой скорости гидрогенизации при уменьшении концентрации скелетного никеля и при последовательном восстановлении нескольких порций нитросоединения может быть связано с дезактивацией катализатора вследствие окисления его поверхности, усиливающегося при введении в состав растворителя гидроксида натрия.

Наличие дезактивации было доказано нами посредством прямого определения активной поверхности никеля в ходе гидрогенизации V и VI. На рис. 2 представлены зависимости наблюдаемых скоростей и величины активной поверхности скелетного никелевого катализатора (s_{Me}) от времени реакции при гидрогенизации V и VI в 0.01 М водном растворе гидроксида натрия. Экспериментально установлены наименьшие скорости гидрогенизации при средней степени превращения гидрируемых соединений, что соответствовало максимальной степени окисления катализатора и минимальной величине s_{Me}. При дальнейшем проведении реакции окисленная поверхность катализатора восстанавливалась, и скорость поглощения водорода возрастала.

В результате проведенных исследований было установлено, что степень окисления катализатора линейно возрастала с ростом начальной концентрации как нитро-, так и нитрозосоединений. Следует отметить, что активная поверхность катализатора в конце реакции отличалась от первоначальной, причем большее снижение величины s_{Me} наблюдалось при гидрогенизации V, хотя его концентрация была в 2.5 раза меньше, чем концентрация VI (рис. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным рис. 2, скорость гидрогенизации V и VI в щелочной среде снижалась в начале реакции, а затем по мере восстановления поверхности скелетного никеля увеличивалась и достигала максимального значения. Полученные при этом зависимости $s_{Me} = f(\tau)$ свидетельствуют об интенсивном взаимодействии исходных соединений с адсорбированным водородом [4, 7, 9, 16]. В работах [5, 7, 14, 16] показано, что для каталитического восстановления различных ароматических нитро- и нитрозосоединений характерны резкое снижение скорости поглощения водорода в начале реакции и наличие минимума и максимума на кинетических кривых. Такой характер изменения скорости процесса авторы связывают со стадийным восстановлением нитрогруппы и параллельным протеканием процессов окисления–восстановления активной поверхности катализатора.

Таблица 1. Значения удельных скоростей реакции ($r_{уд}$, $см^3$/(мин г)) при последовательной гидрогенизации (порции 1–4) нескольких порций III ($m_к$ = 0.625 г, m_{III} = = 0.125 × 4 г, T = 333 K)

Растворитель	1	2	3	4
2-Пропанол	155	150	150	145
2-Пропанол–вода	190	185	185	175
2-Пропанол–вода + NaOH	200	200	170	135

Как известно, нитросоединения активируются в поверхностном слое катализатора за счет дативного переноса электронов от активных центров на связь азот–кислород, что может сопровождаться деоксидированием нитрогруппы. В этом случае гидрогенизация будет протекать через многократные циклы окисления–восстановления поверхности металла [6, 8, 17]. Интенсивное взаимодействие нитро- и нитрозосоединений с ад-

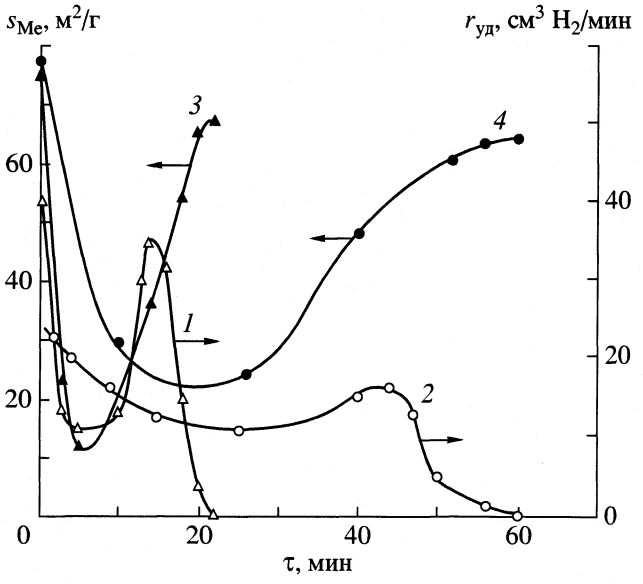


Рис. 2. Изменение скорости поглощения водорода (*1*, *2*) и поверхности металла (*3*, *4*) в ходе гидрогенизации VI (*1*, *3*) и V (*2*, *4*) на скелетном никеле в 0.01М водном растворе гидроксида натрия при 303 K и исходной концентрации c_{VI} = 0.05 М и c_V = 0.02 М.

Таблица 2. Значение анодных смещений потенциала катализатора при гидрогенизации нитробензола и его производных на платиновой черни в растворителе этанол–вода ($\Delta\varphi$) и с добавлением KOH ($\Delta\varphi'$) [1, 2]

Соединение	$\Delta\varphi$, мВ	$\Delta\varphi'$, мВ
Нитробензол	200	300
Азобензол	100	100
Нитрозобензол	400	500

Примечание. Для нитробензола в смеси этанол–вода–HCl значение $\Delta\varphi$ = 140 мВ.

сорбированным водородом способствует возникновению дефицита последнего на поверхности контакта и образованию поверхностных и фазовых оксидов никеля, что может привести к уменьшению величины s_{Me} и снижению наблюдаемой скорости реакции [6, 17].

По мнению авторов [1, 2, 4], интенсивность взаимодействия гидрируемого соединения и водорода в поверхностном слое катализатора отражает величина анодного смещения потенциала катализатора $\Delta\varphi$. Результаты потенциометрических исследований [1, 2, 4] позволили сделать вывод о том, что окисление поверхности металла происходит уже при $\Delta\varphi$ = 150 мВ. Согласно данным [1, 2, 6–8], частично представленным в табл. 2, степень окисления поверхности скелетного никеля зависит не только от природы гидрируемого соединения, но и от состава жидкой фазы.

Значения $\Delta\varphi$ свидетельствуют о том, что самой высокой адсорбционной и окислительной способностью обладают нитрогруппа и, в еще большей степени, продукт ее неполного восстановления (нитрозогруппа) в щелочной среде. Таким образом, гидрогенизация нитро- и нитрозосоединений в нейтральной и особенно в щелочной среде должна сопровождаться окислением активной поверхности никеля и дезактивацией скелетного катализатора, что полностью согласуется с полученными нами экспериментальными данными.

Результаты табл. 1 служат подтверждением того, что в присутствии в растворителе гидроксида натрия происходит сильное взаимодействие поверхности катализатора с нитросоединением, которое приводит к более заметному снижению скорости реакции при гидрогенизации последующих порций III в щелочной водно-спиртовой среде.

Добавки гидроксида натрия в растворитель снижают работу выхода электрона с поверхности металла [17], что приводит к росту адсорбции нитропроизводных. При малых количествах скелетного никеля в системе, когда лимитирующей стадией является активация водорода и возрастает его дефицит на поверхности металла [1, 2], рост адсорбции нитросоединений усиливает дезактивацию катализатора и способствует резкому снижению удельной скорости гидрогенизации I, III и IV (рис. 1б).

В отличие от нитрогруппы, соединения с двойной связью углерод-углерод проявляют бифильные свойства и хемосорбируются через образование поверхностных π-комплексов [17, 18]. Вероятно, адсорбция азосоединений за счет неподеленных пар электронов атомов азота будет протекать аналогичным образом. Согласно данным табл. 2 [1, 2] адсорбция соединений с ненасыщенными двойными связями в любых средах не вызывает значительных анодных смещений потенциала катализатора ($\Delta\varphi \le 120$ мВ) и не должна приводить к окислению поверхности катализатора.

Некоторое снижение $r_{уд}$ в реакции гидрирования II в водно-спиртовой среде с добавками гидроксида натрия при $m_k \le 0.2$ г может быть вызвано высаливающим действием гидроксида натрия, приводящим к усилению дефицита водорода в поверхностном слое [19].

Таким образом, именно с окислением поверхности катализатора следует связывать непропорциональное уменьшение наблюдаемых скоростей гидрогенизации I, III и IV в нейтральном и щелочном растворителе 2-пропанол–вода при низких концентрациях скелетного никеля.

Анодные смещения потенциала катализатора при жидкофазной гидрогенизации как азо-, так и нитробензола в присутствии кислоты не превышало 140 мВ (табл. 2). Согласно данным рис. 1в, для всех соединений, использованных в работе, в кислых средах удельная скорость не зависела от содержания скелетного никеля в системе, что связано с отсутствием необратимого окисления активной поверхности катализатора. Это может быть обусловлено двумя причинами: уменьшением адсорбции нитросоединений [10] и высокой скоростью восполнения адсорбированного водорода [12].

Следует отметить, что характер влияния состава жидкой фазы на скорость поглощения водорода при содержании скелетного никелевого катализатора в реакторе более 0.3 г, т.е. при постоянстве удельной скорости, определялся реакционной группой, входящей в состав исходных соединений. Добавки гидроксида натрия в растворитель приводили к росту адсорбции нитропроизводных [17] и увеличению доли прочносвязанных форм водорода, наиболее активных при восстановлении нитрогруппы [1, 2, 13], что способствовало увеличению удельной скорости гидрогенизации I в присутствии основания. Возрастание в присутствии кислоты доли менее активной при гидрогенизации нитрогруппы слабосвязанной молекулярной формы адсорбированного водорода [1, 2, 17] привело к тому, что скорость восстановления I снизи-

лась практически в 5 раз при переходе от щелочной к кислой среде. При гидрировании II, напротив, величина $r_{уд}$ практически не зависела от состава жидкой фазы.

Согласно данным, приведенным на рис. 1, при варьировании состава жидкой фазы удельные скорости гидрогенизации замещенных нитроазобензолов по сравнению с I изменялись значительно в меньшей степени. Это связано с тем, что молекулы III и IV могут взаимодействовать с адсорбированным на поверхности катализатора водородом одновременно как по нитро-, так и по азогруппе, скорости гидрогенизации каждой из которых различным образом зависят от состава растворителя. Сопоставление зависимостей скорости поглощения водорода от количества катализатора при гидрогенизации I, II, III и IV в различных растворителях позволило предположить, что превращение нитроазопроизводных на поверхности скелетного никеля в нейтральных и щелочных водно-спиртовых средах происходит главным образом по нитрогруппе. При гидрогенизации нитроазосоединений в присутствии кислоты присоединение водорода, напротив, протекает преимущественно по азогруппе.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что зависимость скорости гидрогенизации нитро- и азогруппы в составе ароматических соединений от количества скелетного никеля определяется составом растворителя. Наиболее заметное снижение удельной скорости гидрогенизации при уменьшении количества катализатора происходит при введении в состав растворителя гидроксида натрия. Причем значительное падение скорости реакции наблюдается для соединений, содержащих нитрогруппу, что в первую очередь связано с уменьшением активной поверхности металла вследствие ее окисления. В растворителе 2-пропанол–вода с добавками уксусной кислоты скорость гидрогенизации замещенных как нитро-, так и азосоединений не зависит от количества скелетного никеля в системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шмонина В.П., Сокольский Д.В.* // Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР: Кинетика и катализ. Алма-Ата, 1961. Т. 7. С. 38.
2. *Шмонина В.П.* // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. № 6. С. 2020.
3. Заявка 1494826 (Великобритания). Process for the production of 2-aryl–2H-benzotriazoles./Ciba-Geigy, AG. Опубл. 14.12.77. // Изобретения в СССР и за рубежом 1978. № 9.
4. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979. 436 с.
5. *Улитин М.В., Гостикин В.П., Филиппенко Л.К., Комаров С.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 2. С. 71.
6. *Закумбаева Г.Д.* Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1978. 302 с.
7. *Гостикин В.П.* // Вопросы кинетики и катализа. Межвуз. сб./Под ред. Ю.Г. Широкова. Иваново: ИХТИ, 1985. С. 3.
8. *Гостикин В.П., Улитин М.В., Филиппенко Л.К., Белоногов К.Н.* // Вопросы кинетики и катализа. Межвуз. сб./Под ред. В.А. Шорманова. Иваново: ИХТИ, 1978. С. 6.
9. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. Г. Фойера. М.: Мир, 1972. Т. 1. С. 179.
10. *Сокольский Д.Б., Николаев Ю.Т., Гостикин В.П. и др.* // Вопросы кинетики и катализа. Межвуз. сб./Под ред. Широкова В.А. Иваново: ИХТИ, 1976. № 3. С. 21.
11. *Лефедова О.В., Прохорова С.Н.* // Там же. 1985. С. 61.
12. *Улитин М.В.* // Там же. 1985. С. 106.
13. *Улитин М.В., Гостикин В.П.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2266.
14. *Николаев Ю.Т., Клипиницер В.А.* // Хим. пром-сть. 1974. № 12. С. 907.
15. *Немцева М.П., Лефедова О.В., Гостикин В.П., Зуенко М.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 1023.
16. *Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В. и др.* // Вопросы кинетики и катализа. Межвуз. сб. / Под ред. В.А. Шорманова. Иваново: ИХТИ, 1979. С. 55.
17. *Kuch A.T., Wroblowa H., Bokris O.J'M.* // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 63. № 6. P. 1458.
18. *Бонд Д.К., Уэлс П.Б.* // Катализ. Физикохимия гетерогенного катализа. М.: Мир, 1987. С. 351.
19. *Шмонина В.П.* // Тр. II Всес. конф.: "Каталитические реакции в жидкой фазе". Алма-Ата: Наука, 1967. С. 134.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1576–1583

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.612.4

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СЛАБО ИСКРИВЛЕННОЙ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ РАСТВОР–ГАЗ

© 2004 г. Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург
E-mail: bai@itp.uran.ru

Поступила в редакцию 03.06.2003 г.

Проанализирована размерная зависимость поверхностного натяжения на сферической межфазной границе жидкость–газ в многокомпонентной системе, которую для случая слабо искривленной поверхности можно представить в виде ряда по степеням кривизны межфазной границы. В рамках термодинамического и статистического подходов определены младшие коэффициенты данного разложения – первая и вторая поправки к поверхностному натяжению. В парно-аддитивном приближении взаимодействий между частицами получено соотношение, связывающее первую поправку с потенциалами взаимодействий и двухчастичными функциями распределения в плоском межфазном слое. Рассмотрена возможность применения первой поправки к конкретным ограничениям, наложенным на систему: изобарно-изотермические условия; постоянство температуры и состава одной из фаз.

Впервые строгое термодинамическое рассмотрение вопроса о размерной зависимости поверхностного натяжения (σ) пузырьков пара и капелек жидкости в однокомпонентном флюиде было дано Толменом [1]. В рамках феноменологической теории капиллярности Гиббса [2] им найдено асимптотическое поведение σ на слабо искривленной сферической поверхности

$$\sigma(R_s) = \sigma_0\left(1 - \frac{2\delta_0}{R_s}\right), \quad \delta_0 = \lim_{R\to\infty}(R_e - R_s), \qquad (1)$$

где σ_0 – значение σ на плоской межфазной границе, R – радиус разделяющей поверхности, нижние индексы s и e относятся соответственно к поверхности натяжения и эквимолекулярной разделяющей поверхности. Критерием слабого искривления при этом является возможность пренебрежения членами более высокого порядка по кривизне $c = 1/R_*$. Выражение (1) показывает, что первая поправка к поверхностному натяжению на кривизну межфазной границы в однокомпонентном флюиде определяется плоским пределом параметра $\delta = R_e - R_s$. Строгое теоретическое определение данного параметра выходит за рамки феноменологических построений и возможно лишь с использованием статистической теории. Недавно, рассчитав приращение статсуммы двухфазной системы с искривленной межфазной границей, обусловленное двумя независимыми деформациями, авторы [3] получили выражение, связывающее параметр δ_0 (параметр Толмена) с потенциалом межчастичного взамодействия и парной функцией распределения частиц в плоском межфазном слое. Данный результат позволил оценить величину первой поправки к поверхностному натяжению в однокомпонентном леннард-джонсовском флюиде в молекулярно-динамическом эксперименте [4, 5].

В настоящей работе мы обобщаем результат, полученный в [3], на многокомпонентные системы.

Термодинамический анализ размерной зависимости поверхностного натяжения раствора

Рассмотрим двухфазную равновесную систему со сферической межфазной границей, состоящую из κ компонент. Причем, нас будут интересовать только системы, все компоненты которых могут присутствовать в обеих фазах. Приращение энергии Гельмгольца F, обусловленное изменением состояния такой системы, дается соотношением [2]

$$dF = dF^{\alpha} + dF^{\beta} + dF^{s}, \qquad (2)$$

где $dF^{\alpha,\beta}$ – объемные вклады внутренней (α) и внешней (β) фаз, dF^s – поверхностный вклад

$$dF^s = -S^s dT + \sum_{i=1}^{\kappa}\mu_i dN_i^s + \sigma(R)dA + C(R)A\,dR, \qquad (3)$$

$$C(R) = \left[\frac{\partial\sigma}{\partial R}\right].$$

Здесь T – температура, μ – химический потенциал, S^s и N_i^s – избыточные энтропия и число частиц i-го сорта, R и A – радиус и площадь разделяющей поверхности. Квадратные скобки обозначают производную, связанную с математическим смещением разделяющей поверхности при условии, что состояние системы остается неизменным.

Согласно общему правилу фаз Гиббса число степеней свободы рассматриваемой системы равно $\kappa + 1$. Поверхностное натяжение при этом является функцией $\kappa + 1$ независимых переменных. Выбирая в качестве первых двух переменных кривизну межфазной границы $c = 1/R$ и температуру T, можем записать

$$\sigma = \sigma(c, T, q_1, \ldots, q_{\kappa-1}). \quad (4)$$

Для однозначного определения размерной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(c)$ необходимо в $(\kappa + 1)$-мерном пространстве независимых переменных раствора выделить одномерное подмножество, т.е. наложить на систему κ уравнений связи. Ограничиваясь изотермическим случаем для κ-компонентной системы, можем представить требуемые уравнения связи в виде

$$\begin{gathered} T = \text{const}, \\ f_i(T; q_1, \ldots, q_{\kappa-1}) = 0, \quad i = 1, \ldots, \kappa - 1. \end{gathered} \quad (5)$$

Дифференцируя вдоль линии, определяемой условиями (5), соотношение Лапласа

$$p^\alpha - p^\beta = 2\sigma_s c_s \quad (6)$$

($c_s = 1/R_s$) и комбинируя результат с уравнениями Гиббса–Дюгема для каждой из сосуществующих фаз

$$dp^\alpha = \sum_{i=1}^{\kappa} \rho_i^\alpha d\mu_i^\alpha, \quad dp^\beta = \sum_{i=1}^{\kappa} \rho_i^\beta d\mu_i^\beta, \quad (7)$$

приходим к соотношению

$$\sum_{i=1}^{\kappa} (\rho_i^\alpha - \rho_i^\beta)(d\mu_i)_l = 2\sigma_s (dc_s)_l + 2c_s (d\sigma_s)_l, \quad (8)$$

где учтено условие химического равновесия $d\mu_i^\alpha = d\mu_i^\beta = d\mu_i$. Здесь и далее индекс l обозначает дифференцирование вдоль линии, определяемой наложенными на систему ограничениями (5). Теперь, используя (8) и уравнение адсорбции Гиббса

$$d\sigma_s = -\sum_{i=1}^{\kappa} \Gamma_{i(s)} d\mu_i \quad (9)$$

($\Gamma_{i(s)}$ – абсолютная адсорбция i-го компонента) нетрудно получить дифференциальное уравнение, которое определяет размерную зависимость поверхностного натяжения в κ-компонентном растворе [6]

$$\begin{gathered} \frac{c_s}{\sigma_s}\left(\frac{d\sigma_s}{dc_s}\right)_l = \frac{-2\Psi c_s}{1 + 2\Psi c_s}, \\ \Psi = \sum_{i=1}^{\kappa} \Gamma_{i(s)} (d\mu_i)_l \Big/ \sum_{i=1}^{\kappa} (\rho_i^\alpha - \rho_i^\beta)(d\mu_i)_l. \end{gathered} \quad (10)$$

Для произвольной разделяющей поверхности вдоль определенной выше линии (5) уравнение адсорбции Гиббса принимает вид

$$(d\sigma)_l = -\sum_{i=1}^{\kappa} \Gamma_i (d\mu_i)_l + \left[\frac{d\sigma}{dc}\right] dc. \quad (11)$$

Определим, по аналогии с работой Кенига [7], вспомогательную разделяющую поверхность $c_k = 1/R_k$ (в дальнейшем будем называть ее поверхностью Кенига) условием:

$$\sum_{i=1}^{\kappa} \Gamma_{i(k)} (d\mu_i)_l = 0. \quad (12)$$

На этой поверхности, как нетрудно видеть,

$$\left(\frac{d\sigma_k}{dc_k}\right)_l = \left[\frac{d\sigma}{dc}\right]_{c = c_k}. \quad (13)$$

Совпадение на некоторой разделяющей поверхности реальной и мысленной производных (13) позволяет, как показали Оно и Кондо [8], получить простое соотношение между этими производными и соответствующей производной на поверхности натяжения (10)

$$\left(\frac{d\ln\sigma_s}{d\ln c_s}\right)_l = \left(\frac{d\ln\sigma_k}{d\ln c_k}\right)_l = \left[\frac{d\ln\sigma}{d\ln c}\right]_{c = c_k}. \quad (14)$$

Заметим, что в [8] анализируется случай постоянства температуры и состава внешней фазы. Однако, как нетрудно убедиться, полученный результат (14) не зависит от выбора конкретных ограничений (5), наложенных на систему.

Выражения (10) и (14) показывают, что единственным параметром, определяющим размерную зависимость поверхностного натяжения в растворе, является величина Ψ. Абсолютные адсорбции $\Gamma_{i(s)}$, входящие в (10), можно выразить через адсорбции $\Gamma_{i(k)}$ (относительно поверхности Кенига) (см. также ур. (51) в [7])

$$\begin{gathered} \Gamma_{i(s)} = \Gamma_{i(k)}(1 + \delta_k c_s)^2 + \\ + \delta_k\left(1 + \delta_k c_s + \frac{1}{3}\delta_k^2 c_s^2\right)(\rho_i^\alpha - \rho_i^\beta), \quad \delta_k = R_k - R_s. \end{gathered} \quad (15)$$

Тогда с учетом определения поверхности Кенига (12) параметр Ψ можем представить в виде

$$\Psi = \delta_k\left(1 + \delta_k c_s + \frac{1}{3}\delta_k^2 c_s^2\right). \quad (16)$$

При этом соотношения (10), (14) принимают вид

$$\left(\frac{d\ln\sigma_s}{d\ln c_s}\right)_l = \left(\frac{d\ln\sigma_k}{d\ln c_k}\right)_l = \left[\frac{d\ln\sigma}{d\ln c}\right]_{c=c_k} = \\ = \frac{-2\delta_k c_s[1+\delta_k c_s+(1/3)\delta_k^2 c_s^2]}{1+2\delta_k c_s[1+\delta_k c_s+(1/3)\delta_k^2 c_s^2]}. \quad (17)$$

Последнее выражение, известное как уравнение Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа, впервые было представлено в [8], где рассматривалась система при постоянстве температуры и состава внешней фазы. Приведенные выше рассуждения показывают, что соотношение (17) выполняется при любых ограничениях, накладываемых на систему, но каждому конкретному выбору условий (5) соответствует своя строго определенная поверхность Кенига (12).

Для слабо искривленной поверхности раскладывая параметр δ_k в ряд по кривизне вдоль линии (5)

$$\delta_k = \delta_{k,0} + \delta_{k,1}c_s + \ldots = \delta_{k,0} + \delta_{k,1}c_k + \ldots, \quad (18)$$

можем проинтегрировать уравнение (17). С точностью до членов $\sim 1/R^2$ в терминах поверхности натяжения имеем

$$\sigma_s(c_s) = \sigma_0 - 2\sigma_0\delta_{k,0}c_s + \sigma_0(3\delta_{k,0}^2 - \delta_{k,1})c_s^2, \quad (19)$$

а в терминах поверхности Кенига –

$$\sigma_k(c_k) = \sigma_0 - 2\sigma_0\delta_{k,0}c_k + \sigma_0(2\delta_{k,0}^2 - \delta_{k,1})c_k^2, \quad (20)$$

$$C(R_k) = \left[\frac{\partial\sigma}{\partial R}\right]_{R=R_k} = \left(\frac{\partial\sigma_k}{\partial R_k}\right)_l = \\ = 2\sigma_0\delta_{k,0}c_k^2 - 2\sigma_0(2\delta_{k,0}^2 - \delta_{k,1})c_k^3. \quad (21)$$

Таким образом, первая и вторая поправки к поверхностному натяжению на кривизну, также как и первые неисчезающие члены в разложении производной $[\partial\sigma/\partial R]$ на поверхности Кенига, определяются значениями коэффициентов $\delta_{k,0}$, $\delta_{k,1}$. Определение параметра δ_k, а значит и поправок к поверхностному натяжению, выходит за рамки чисто феноменологического рассмотрения. Для их расчета в рамках статистического подхода мы обобщим метод, развитый в работе [3], на многокомпонентные системы.

Статистическое рассмотрение

В рамках статистической термодинамики энергия Гельмгольца системы определяется статсуммой Z

$$F = -kT\ln Z,$$

$$Z = \prod_{i=1}^{\kappa}\frac{\lambda_i^{-3N_i}}{N_i!}\int d\{\mathbf{r}_1\}\ldots\int d\{\mathbf{r}_\kappa\}\times \quad (22)$$

$$\times\exp[-\Phi(\{\mathbf{r}_1\},\ldots,\{\mathbf{r}_\kappa\})/kT],$$

где в случае парно-аддитивных потенциалов

$$\Phi(\{\mathbf{r}_1\},\ldots,\{\mathbf{r}_\kappa\}) = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\sum_{s=1}^{N_i}\sum_{t=1}^{N_j}\phi_{ij}(|\mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_j^{(t)}|). \quad (23)$$

При сдвиге всех молекул системы: $\mathbf{r} \longrightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \delta r$, приращение энергии Гельмгольца можно представить в виде

$$\delta F = -kT\sum_{i=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}\left(\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\delta\mathbf{r}\right)n_i(\mathbf{r}) + \\ + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}_1\int d\mathbf{r}_2(\delta\mathbf{r}_2 - \delta\mathbf{r}_1)\frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}}\phi_{ij}'(r_{12})n_{ij}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2), \quad (24)$$

где $n_i(\mathbf{r})$ и $n_{ij}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ – одно- и двухчастичные функции распределения раствора.

Рассмотрим две независимые деформации двухфазной системы, заключенной в сферический конус, предложенные в работе [3]. В качестве разделяющей поверхности будем использовать поверхность Кенига (12). Первая деформация определяется как

$$\mathbf{r} = (r,\theta,\varphi) \longrightarrow \mathbf{r}' = \left(r + \varepsilon r, \theta - 3\varepsilon\frac{1-\cos\theta}{\sin\theta}, \varphi\right), \\ \delta R_k = \varepsilon R_k, \quad \delta A_k = -\varepsilon A_k, \quad (25)$$

вторая деформация –

$$\mathbf{r} = (r,\theta,\varphi) \longrightarrow \mathbf{r}' = \left(r + \varepsilon\frac{R_k^2}{r^2}, \theta, \varphi\right), \\ \delta R_k = \varepsilon R_k, \quad \delta A_k = 2\varepsilon A_k. \quad (26)$$

При указанных деформациях остаются неизменными температура T, число частиц N_i любого сорта и объем для каждой из фаз, разделенных поверхностью R_k. Следовательно, объемные вклады в приращении энергии Гельмгольца (2), также как и первый член в правой части выражения (24), равны нулю. Второй член в (24) при этом определяет приращение поверхностной энергии Гельмгольца (3)

$$\delta F = \sum_{i=1}^{\kappa}\mu_i\delta N_{i(k)}^s + \sigma(R_k)\delta A_k + C(R_k)A_k\delta R_k. \quad (27)$$

Для однокомпонентной системы использование эквимолекулярной поверхности ($N^s = 0$) автоматически приводит к исчезновению в выражении (27) члена, содержащего химический потенциал. В нашем случае избыточные количества частиц N_i^s не

равны нулю. Однако, поскольку деформации (25), (26) не меняют количества частиц каждой из фаз, равно как и полное количество частиц в системе, то остаются неизменными и избыточные величины N_i^s, т.е. $\delta N_i^s = 0$. Следовательно, как и в случае однокомпонентной системы, мы можем записать для первой деформации

$$\delta F_1 = -\varepsilon A_k[\sigma(R_k) - C(R_k)R_k], \qquad (28)$$

и для второй деформации –

$$\delta F_2 = 2\varepsilon A_k\left[\sigma(R_k) + \frac{1}{2}C(R_k)R_k\right]. \qquad (29)$$

Расчет приращения энергии Гельмгольца по формуле (24) для каждой из деформаций производится аналогично [3], и мы получаем очевидное обобщение формул (3.10) указанной работы на к-компонентный раствор

$$\frac{\delta F_2 - \delta F_1}{3\varepsilon A_k} = \sigma(R_k) =$$

$$= \frac{1}{4}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int dz_1\int d\mathbf{r}_{12}\phi'_{ij}(r)rn_{ij}(z_1, z_2, r)\times \qquad (30)$$

$$\times\left[(1-3s^2)\left(1+\frac{z_1z_2}{R_k^2}\right)+\frac{r^2s^2}{3R_k^2}(3-5s^2)\right],$$

$$\frac{2\delta F_1 + \delta F_2}{3\varepsilon A_k R_k} = C(R_k) =$$

$$= \frac{1}{4R_k}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int dz_1\int d\mathbf{r}_{12}\phi'_{ij}(r)rn_{ij}(z_1, z_2, r)\times \qquad (31)$$

$$\times\left[-(1-3s^2)\frac{z_1+z_2}{R_k}+\frac{r^2s^2}{3R_k^2}(3-5s^2)\right].$$

Здесь $n_{ij}(z_1, z_2, r)$ – парные функции распределения искривленного межфазного слоя (z_1, z_2 – расстояния по нормали до разделяющей поверхности R_k). Для получения окончательного результата используем разложение функций n_{ij} по кривизне разделяющей поверхности

$$n_{ij}(z_1, z_2, r) = n_{ij}^{(f)}(z_1, z_2, r) + \frac{1}{R_k}n_{ij,1}(z_1, z_2, r) + \frac{1}{R_k^2}n_{ij,2}(z_1, z_2, r), \qquad (32)$$

где $n_{ij}^{(f)}(z_1, z_2, r)$ – функции распределения на плоской межфазной границе. Сопоставляя, с учетом (32), выражения для поверхностного натяжения (20) и (30), получаем

$$\sigma_0 = \frac{1}{4}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int dz_1\int d\mathbf{r}_{12}\phi'_{ij}(r)\times \times rn_{ij}^{(f)}(z_1, z_2, r)(1-3s^2), \qquad (33)$$

$$\delta_{k,0} = \frac{-1}{8\sigma_0}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int dz_1\int d\mathbf{r}_{12}\phi'_{ij}(r)\times \times rn_{ij,1}(z_1, z_2, r)(1-3s^2), \qquad (34)$$

$$2\delta_{k,0}^2 - \delta_{k,1} = \frac{1}{4\sigma_0}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int dz_1\int d\mathbf{r}_{12}\phi'_{ij}(r)r\times$$

$$\times\left[(1-3s^2)(n_{ij,2}(z_1, z_2, r) + z_1z_2n_{ij}^{(f)}(z_1, z_2, r)) + \right. \qquad (35)$$

$$\left. + \frac{1}{3}r^2s^2(3-5s^2)n_{ij}^{(f)}(z_1, z_2, r)\right].$$

Выражение (33) определяет поверхностное натяжение на плоской границе и полностью согласуется с (25.13) работы [8]. Выражения (34) и (35) неудобны для практического применения, так как требуют знания скорости изменения функций распределения при искривлении межфазной границы ($n_{ij,1}$, $n_{ij,2}$). Более полезна оказывается формула (31) для $C(R_k)$, поскольку разложение этой величины по кривизне (21) содержит те же самые коэффициенты $\delta_{k,0}$ и $\delta_{k,1}$, которые определяют размерную зависимость поверхностного натяжения (19), (20). Сопоставляя (21) и (31) с учетом (32), получаем

$$\delta_{k,0} = \frac{-1}{8\sigma_0}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int dz_1\int d\mathbf{r}_{12}\phi'_{ij}(r)\times \times rn_{ij}^{(f)}(z_1, z_2, r)(1-3s^2)(z_1+z_2), \qquad (36)$$

$$2\delta_{k,0}^2 - \delta_{k,1} = \frac{1}{8\sigma_0}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int dz_1\int d\mathbf{r}_{12}\phi'_{ij}(r)r\times$$

$$\times\left[(1-3s^2)(z_1+z_2)n_{ij,1}(z_1, z_2, r) - \right. \qquad (37)$$

$$\left. - \frac{1}{3}r^2s^2(3-5s^2)n_{ij}^{(f)}(z_1, z_2, r)\right].$$

В (36) коэффициент $\delta_{k,0}$ оказывается выражен через межчастичные потенциалы взаимодействия и парные функции распределения плоского межфазного слоя. Это делает возможным расчет первой поправки на кривизну к поверхностному

натяжению по данным о свойствах только лишь плоской межфазной границы.

Отметим, что в выражениях (36), (37) начало отсчета оси z совмещено с плоским пределом поверхности Кенига: $z_k = \lim_{R\to\infty} R_k$, который согласно общему определению (12) является решением уравнения

$$\sum_{i=1}^{\kappa}(\rho_i^{\alpha} - \rho_i^{\beta})(z_{i,e} - z_k)(d\mu_i)_l = 0. \qquad (38)$$

Для произвольного положения начала отсчета выражение $(z_1 + z_2)$ в полученных формулах должно быть заменено на $(z_1 + z_2 - 2z_k) = 2(z_1 - z_k) + z_{12}$. При этом соотношение (36) может быть преобразовано к виду

$$\delta_k = \delta_1 + \delta_2, \qquad (39)$$

где

$$\delta_1 = \frac{-1}{\sigma}\int(z_1 - z_k)dz_1 f_1(z_1), \quad \delta_2 = \frac{-1}{\sigma}\int dz_1 f_2(z_1), \qquad (40)$$

$$f_1(z_1) = \frac{1}{4}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}_{12}\phi'_{ij}(r)r(1-3s^2)n_{ij}^{(f)}(z_1, z_2, r), \qquad (41)$$

$$f_2(z_1) = \frac{1}{8}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}_{12}\phi'_{ij}(r)r(1-3s^2)z_{12}n_{ij}^{(f)}(z_1, z_2, r), \qquad (42)$$

что является обобщением соответствующих выражений работы [4], использованных для расчета первой поправки на кривизну к поверхностному натяжению в однокомпонентной системе.

Связь первой поправки с тензором давлений в плоском межфазном слое

Полученное в предыдущем разделе выражение (36) для плоского предела расстояния между поверхностью Кенига и поверхностью натяжения $\delta_{k,0} = \lim_{R\to\infty}(R_k - R_s)$ можно рассматривать, как термодинамическое определение плоского предела поверхности натяжения. Действительно, поскольку соответствующий предел поверхности Кенига определяется условием (38), то, рассчитав по (36) величину $\delta_{k,0}$, мы получаем

$$z_s = z_k - \delta_{k,0}. \qquad (43)$$

В то же время, известно [8–12] механическое определение поверхностного натяжения σ_0 и поверхности натяжения z_{sm} плоского межфазного слоя, основанное на использовании нормальной (p_N) и тангенциальной (p_T) компонент тензора давления

$$\sigma_0 = \int_{z_l}^{z_g}(p_N - p_T)dz, \quad \sigma_0 z_s = \int_{z_l}^{z_g}(p_N - p_T)zdz. \qquad (44)$$

Нормальная компонента тензора давления на плоской границе дается выражением [8]

$$p_N(z_1) = kT\sum_{i=1}^{\kappa}n_i(z_1) - \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}_{12}\frac{z_{12}^2}{r_{12}}\phi'_{ij}(r_{12})\int_0^1 d\eta\, n_{ij}(z_1 - \eta z_{12}, \mathbf{r}_{12}). \qquad (45)$$

Тангенциальная компонента определяется неоднозначно. Наибольшее распространение получили ее определения по Ирвину–Кирквуду [12]

$$p_T^{\mathrm{IK}}(z_1) = kT\sum_{i=1}^{\kappa}n_i(z_i) - \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}_{12}\frac{x_{12}^2}{r_{12}}\phi'_{ij}(r_{12})\int_0^1 d\eta\, n_{ij}(z_1 - \eta z_{12}, \mathbf{r}_{12}), \qquad (46)$$

и по Кирквуду–Баффу [11]

$$p_T^{\mathrm{KB}}(z_1) = kT\sum_{i=1}^{\kappa}n_i(z_i) - \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}_{12}\frac{x_{12}^2}{r_{12}}\phi'_{ij}(r_{12})n_{ij}(z_1, \mathbf{r}_{12}). \qquad (47)$$

Неоднозначность определения тангенциальной компоненты тензора давления не влияет на величину поверхностного натяжения, однако, приводит к соответствующей неоднозначности величины z_{sm}. Обозначая координату поверхности натяжения, соответствующую тензору Ирвина–Кирквуда (46), как z_{sm}^{IK}, а тензору Кирквуда–Баффа (47), как z_{sm}^{KB}, видим, что разница между ними определяется выражением

$$\Delta z_{sm} = z_{sm}^{\mathrm{KB}} - z_{sm}^{\mathrm{IK}} = \frac{1}{2\sigma_0}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}_{12}\frac{x_{12}^2}{r_{12}}\phi'_{ij}(r_{12})\int_{z_l}^{z_g}z_1 dz_1 \times \left[n_{ij}^{(f)}(z_1, \mathbf{r}_{12}) - \int_0^1 n_{ij}^{(f)}(z_1 - \eta z_{12}, \mathbf{r}_{12})d\eta\right]. \qquad (48)$$

Меняя местами интегрирование по η и z во втором члене в квадратных скобках и производя замену $z_1 \longrightarrow \tilde{z}_1 = z_1 - \eta z_{12}$, нетрудно получить

$$\Delta z_{sm} = \frac{-1}{2\sigma_0}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}_{12}\frac{x_{12}^2}{r_{12}}\phi'_{ij}(r_{12}) \times \left[\frac{z_{12}}{2}\int_{z_l}^{z_g}dz_1 n_{ij}^{(f)}(z_1, \mathbf{r}_{12}) + \frac{z_{12}^2}{6}(n_{ij}^{\mathrm{liq}}(r_{12}) - n_{ij}^{\mathrm{gas}}(r_{12}))\right]. \qquad (49)$$

Другой способ вывода (49) – разложение функции $n_{ij}^{(f)}(z_1 - \eta z_{12})$ в ряд в окрестности точки $\eta = 0$ (см. [10]). Обозначая вклады в Δz_{sm} от первого и второго членов в квадратных скобках выражения (49) как $\Delta z_{sm(1)}$ и $\Delta z_{sm(2)}$, для $\Delta z_{sm(2)}$ имеем

$$\Delta z_{sm(2)} = \frac{-\pi}{45\sigma_0}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int_0^{\infty} dr r^5 \phi'_{ij}(r)[n_{ij}^{\text{lig}}(r) - n_{ij}^{\text{gas}}(r)], \quad (50)$$

а выражение для $\Delta z_{sm(1)}$ удобно представить в виде

$$\Delta z_{sm(1)} = \frac{-1}{8\sigma_0}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}_{12}\frac{x_{12}^2}{r_{12}}\phi'_{ij}(r_{12})z_{12}\int_{z_l}^{z_g} dz_1 \times$$
$$\times [n_{ij}^{(f)}(z_1, z_1 + z_{12}, r_{12}) + n_{ji}^{(f)}(z_1, z_1 + z_{12}, r_{12})]. \quad (51)$$

Теперь с учетом равенства

$$n_{ij}^{(f)}(z_1, z_1 + z_{12}, r) + n_{ji}^{(f)}(z_1, z_1 + z_{12}, r) =$$
$$= n_{ij}^{(f)}(z_1 + z_{12}, z_1, r) + n_{ji}^{(f)}(z_1 + z_{12}, z_1, r), \quad (52)$$

к расчету $\Delta z_{sm(1)}$ применим метод, предложенный Хендерсоном [10]. В итоге получаем

$$\Delta z_{sm} = \frac{\pi}{90\sigma_0}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int_0^{\infty} dr r^5 \phi'_{ij}(r)[n_{ij}^{\text{lig}}(r) - n_{ij}^{\text{gas}}(r)]. \quad (53)$$

Помимо того, что значения поверхности натяжения z_{sm}, определяемые тензорами (46) и (47), не согласуются друг с другом, ни одно из них не согласуется с термодинамически определяемым по формуле (43) значением z_s. Так, для тензора Ирвина–Кирквуда из формул (44)–(46) можем записать

$$z_{sm}^{\text{IK}} = \frac{1}{8\sigma_0}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}_{12}\frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}}\phi'_{ij}(r_{12}) \times$$
$$\times \int_{z_l}^{z_g} z_1 dz_1 \int_0^1 d\eta [n_{ij}(z_1 - \eta z_{12}, \mathbf{r}_{12}) + n_{ji}(z_1 - \eta z_{12}, \mathbf{r}_{12})]. \quad (54)$$

Меняя местами интегрирование по z_1 и η и производя замену $z_1 \longrightarrow \tilde{z}_1 = z_1 - \eta z_{12}$, приходим к

$$z_{sm}^{\text{IK}} = \frac{1}{8\sigma_0}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}_{12}\frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}}\phi'_{ij}(r_{12}) \times$$
$$\times \int_{z_l}^{z_g}(z_1 + z_2)dz_1 n_{ij}(z_1, z_1 + z_{12}, r_{12}) +$$
$$+ \frac{1}{24\sigma_0}\sum_{i,j=1}^{\kappa}\int d\mathbf{r}_{12}\frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}}\phi'_{ij}(r_{12})z_{12}^2 \times$$
$$\times [n_{ij}^{\text{lig}}(r_{12}) - n_{ij}^{\text{gas}}(r_{12})]. \quad (55)$$

Первый член справа, с учетом выражений (33), (36), сводится к комбинации $z_k - \delta_{k,0}$, т.е. совпадает с термодинамически определяемым значением z_s. Второй интеграл, после перехода к цилиндрическим координатам, оказывается равен $-4\Delta z_{sm}$ (53). Таким образом соотношение (55) сводится к

$$z_{sm}^{\text{IK}} = z_s - 4\Delta z_{sm}. \quad (56)$$

Вводя обозначения $\delta_k^{\text{IK}} = z_k - z_{sm}^{\text{IK}}$ и $\delta_k^{\text{KB}} = z_k - z_{sm}^{\text{KB}}$ можем записать

$$\delta_{k,0} = \delta_k^{\text{IK}} - 4\Delta z_{sm} = \delta_k^{\text{KB}} - 3\Delta z_{sm}. \quad (57)$$

Полученное соотношение позволяет рассчитывать первую поправку к поверхностному натяжению, используя механическое определение поверхности натяжения и тензоры Ирвина–Кирквуда, Кирквуда–Баффа.

Обсуждение результатов

В случае однокомпонентной системы условие (12), определяющее поверхность Кенига, сводится к виду $\Gamma = 0$ и определяет эквимолекулярную разделяющую поверхность, т.е. $R_k = R_e$ и $z_k = z_e$. Выражения (33)–(37) при этом становятся идентичны соответствующим формулам работы [3].

В многокомпонентной системе поверхность Кенига, в общем случае, не совпадает ни с одной из эквимолекулярных поверхностей. Более того, если поверхность натяжения, как показывает соотношение (56), всегда располагается в окрестности межфазного слоя, то поверхность Кенига может оказаться вне этой области. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим ситуацию, когда ограничения (5), наложенные на систему, представляют собой постоянство температуры и состава одной из фаз:

$$T = \text{const}, \quad x_i^{\beta} = x_{i,0}^{\beta}, \quad i = 1, \ldots, \kappa - 1, \quad (58)$$

где x_i – молярная концентрация i-го компонента, нижним индексом "0" отмечены значения, характеризующие равновесное сосуществование фаз при плоской межфазной границе. Условия (58) реализуются, например, когда равновесный раствор переводится в метастабильное состояние посредством быстрого сброса давления [13, 14]. Положение поверхности Кенига z_k при этом согласно (38) определяется выражением

$$z_k = \sum_{i=1}^{\kappa} z_{i,e}\Delta\rho_i v_i^{\beta} / \sum_{i=1}^{\kappa}\Delta\rho_i v_i^{\beta}, \quad (59)$$

где $\Delta\rho_i = \rho_i^\alpha - \rho_i^\beta$, а v_i^β – парциальный объем i-го компонента в фазе β

$$v_i^\beta = \left(\frac{\partial V^\beta}{\partial N_i^\beta}\right)_{T,\,p,\,N_j^\beta} = \left(\frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial p^\beta}\right)_{T,\,x_j^\beta}. \qquad (60)$$

Применительно к бинарному раствору (59) сводится к

$$z_k = \frac{z_{1,e}\Delta\rho_1 v_1^\beta + z_{2,e}\Delta\rho_2 v_2^\beta}{\Delta\rho_1 v_1^\beta + \Delta\rho_2 v_2^\beta}, \qquad (61)$$

откуда видно, что если величины $\Delta\rho_1$ и $\Delta\rho_2$ одного знака (растворы типа Ar + Kr), то поверхность z_k располагается в интервале $(z_{1,e}, z_{2,e})$, если же величины $\Delta\rho_1$ и $\Delta\rho_2$ разных знаков (газонасыщенные растворы типа He + O_2), то поверхность Кенига лежит вне этого интервала. В частности, когда знаменатель в выражении (61) обращается в нуль, значение z_k становится бесконечно большим, т.е. мы имеем аномальную размерную зависимость поверхностного натяжения. С другой стороны, записывая уравнения Гиббса – Дюгема для каждой из сосуществующих в равновесии (при плоской межфазной границе) фаз, и вычитая одно из другого, имеем

$$\Delta\rho_1 d\mu_1 + \Delta\rho_2 d\mu_2 = 0. \qquad (62)$$

Теперь, рассматривая химические потенциалы как функции температуры, давления и состава x_2^β фазы β, распишем дифференциалы $d\mu_i$ вдоль линии фазового равновесия (бинодаль) при постоянстве температуры. В результате для давления насыщения p_s получаем

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial x_2}\right)_T^\beta = -\left[\Delta\rho_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{T,\,p}^\beta + \Delta\rho_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,p}^\beta\right] \Big/ (\Delta\rho_1 v_1^\beta + \Delta\rho_2 v_2^\beta). \qquad (63)$$

Таким образом первая поправка к поверхностному натяжению обращается в бесконечность в тех точках фазовой диаграммы, где кривая $p_s(x_2^\beta)$ принимает вертикальное положение. Линия захода в метастабильную область (58) при этом касается бинодали, что и приводит к аномальной размерной зависимости $\sigma(R)$.

В случае бинарного раствора [15] другой способ перевода системы в метастабильное состояние соотвествует изобарно-изотермическим условиям

$$T = \text{const}, \quad p^\beta = p_s. \qquad (64)$$

Соотношения (12), (38) принимают вид

$$\Gamma_{1(k)}\left(\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta}\right)_{T,\,p^\beta} + \Gamma_{2(k)}\left(\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta}\right)_{T,\,p^\beta} = 0. \qquad (65)$$

В этом случае для определения поверхности Кенига R_k необходимо располагать (даже при известных профилях плотности, например, из данных молекулярно-динамического моделирования) уравнением состояния флюида $\mu_i(T, x_2, p)$. Однако, если фаза β является слабым раствором ($x_2^\beta \ll 1$), зависимость химических потенциалов от концентрации известна [16]

$$\mu_1 = -k_B T x_2 + \tilde{\mu}_1(T, p), \qquad \mu_2 = k_B T \ln x_2 + \tilde{\mu}_2(T, p), \qquad (66)$$

и положение поверхности Кенига определяется выражением

$$z_k = \frac{z_{1,e}\Delta\rho_1 x_2^\beta - z_{2,e}\Delta\rho_2}{\Delta\rho_1 x_2^\beta - \Delta\rho_2}. \qquad (67)$$

Сопоставление (63) и (65) показывает, что в изобарно-изотермических условиях расходимость первой поправки к поверхностному натяжению соответствует точкам фазовой диаграммы, в которых $(\partial p_s/\partial x_2^\beta)_T = 0$, т.е. точкам азеотропного состава.

Таким образом, в ходе выполненного исследования получены соотношения ((36), (53), (57)), связывающие первую поправку с потенциалами взаимодействий и двухчастичными функциями распределения в плоском межфазном слое. Данный результат может быть использован для расчета первой поправки к поверхностному натяжению многокомпонентных растворов в рамках молекулярно-динамического моделирования двухфазных систем с плоской межфазной границей жидкость–газ. В заключение отметим, что полученные соотношения (33)–(37) помимо первой, определяют и вторую поправку к поверхностному натяжению. Однако, для ее расчета, например методами молекулярной динамики, информации о свойствах только плоской межфазной границы недостаточно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 02-02-16106) и УрО РАН (грант 4 от 2003 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tolman R.C.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 333.
2. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
3. *Blokhuis E.M., Bedeaux D.* // Physica A. 1992. V. 184. P. 42.
4. *Haye M.J., Bruin C.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 1. P. 556.

5. *Giessen A.E., Blokhuis E.M.* // Ibid. 2002. V. 116. № 1. P. 302.
6. *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 1965.
7. *Koenig F.O.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 4. P. 449.
8. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. 292 с.
9. *Blokhuis E.M., Bedeaux D.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 5. P. 3576.
10. *Walton J.P.R.B., Tildesley D.J., Rowlinson J.S., Henderson J.R.* // Mol. Phys. 1983. V. 48. № 6. P. 1357.
11. *Kirkwood J.G., Buff F.P.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 338.
12. *Irving J.H., Kirkwood J.G.* // Ibid. 1950. V. 18. P. 817.
13. *Baidakov V.G., Kaverin A.M., Boltachev G.Sh.* // Ibid. 1997. V. 106. № 13. P. 5648.
14. *Baidakov V.G., Kaverin A.M., Boltachev G.Sh.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 1. P. 167.
15. *Rubin M.B., Noyes R.M.* // Ibid. 1987. V. 91. № 15. P. 4193.
16. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть I. М.: Наука, 1976. 584 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1584–1587

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:541.49

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ИОД–ИОДИД–АМИЛОЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2004 г. А. В. Агафонов, А. В. Владимиров, Т. В. Волкова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: ava@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 18.06.2003 г.

Потенциометрическим методом исследована термодинамика комплексообразования иод-иодидных частиц с амилозой в водных растворах электролитов (LiCl, KCl, CsCl, KNO_3, $CaCl_2$) при 298.15 K. Получены константы равновесия, характеризующие этот процесс ($\lg K^{1/n}$). По температурной зависимости (T = 283.15–313.15 K) в растворах KCl и $CaCl_2$ рассчитаны изменения энтальпии и энтропии процесса. Показано, что различное влияние электролитов на зависимость величины $\lg K^{1/n}$ от ионной силы связано с конкуренцией ионов I_3^- и I_2Cl^- за вхождение в полость спирали амилозы, влиянием электролитов на межфазное распределение этих ионов и сольватационное состояние низкомолекулярных реагентов, амилозы и комплексов в растворах.

Изучение влияния солей на реакции с участием биомолекул в растворах представляет большой интерес, поскольку все биологические жидкости – смешанные растворы высокомолекулярных соединений и электролитов. Несомненно, что при протекании химических реакций между реагентами с низким молекулярным весом и биополимерами влияние электролита будет определяться его взаимодействиями как с низкомолекулярными реагентами, так и с полимерными молекулами.

В предыдущей работе [1], посвященной исследованию комплексообразования в системе иод–иодид–амилоза, нами отмечено, что константа равновесия

$$Am + nI_2 + nI^- = Com, \qquad (1)$$

где Am – амилоза и Com – комплекс, представляющий спираль амилозы, заполненную цепочками $(I_3^-)_n$, существенно зависит от концентрации электролитов в растворе. Ранее к такому же выводу пришли авторы [2] на основании интерпретации спектров поглощения системы электролит–иод–иодид–амилоза в водном растворе. Отмечено, что некоторые соли сильно влияют на спектры поглощения растворов, содержащих небольшое количество иодид-ионов. Авторы связали данный факт с процессом высаливания комплекса иод–амилоза, приводящим к изменению концентрации раствора. При этом, чем выше валентность катиона добавленного электролита, тем ниже его концентрация, приводящая к наибольшему эффекту. Вместе с тем, количественные характеристики влияния электролитов на образование иодного комплекса амилозы в настоящее время отсутствуют.

Цель работы – исследование влияния концентрации фоновой соли на константы комплексообразования иод-иодидных частиц с амилозой.

В качестве фоновых электролитов выбраны LiCl, KCl, CsCl, $CaCl_2$, KNO_3, что позволяет проследить влияние как катиона, так и аниона соли на константу устойчивости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реагенты: иод металлический (дважды возогнанный); иодид калия, хлорид калия, хлорид лития, хлорид цезия, хлорид кальция, нитрат калия ("ос. ч."); растворимый крахмал (амилоза) ТУ-26388-025-00334735-96 с параметрами: средняя молекулярная масса M = 26500 ± 100 и средняя степень полимеризации P = 164, определенными нами вискозиметрически по методу [3].

Измерения выполнены при 298.15 K в герметичной термостатируемой с точностью ±0.01 K ячейке посредством иономера И-130 в растворах фоновых электролитов с концентрациями M (молярная шкала) и при T = 288.15, 298.15, 308.15, 313.15 K в растворах KCl, $CaCl_2$ с ионной силой I = = 1.5. Значения ЭДС (E) обратимой цепи с переносом: Ag/AgCl/KCl// раствор $Cl^-(NO_3^-)$ M, I^- m_1 (Cl^- m_1), I_2 m_2/Pt, измеряли с точностью ±0.0001 В.

Титрантом являлся раствор $I_2 + I^-$ с концентрациями: $m_1(I^-) = 7.31 \times 10^{-3}$ моль/дм^3 и $m_2(I_2) = 1.46 \times 10^{-3}$ моль/дм^3. Концентрация амилозы составляла 1.44×10^{-2} моль/дм^3 (в расчете на мономер). Соотношения концентраций реагентов обусловливались необходимостью получения наиболее информативной кривой титрования [1].

Калибровку электродной системы проводили титрованием аликвоты раствора иодида с концентрацией $m_1(I^-) = 7.31 \times 10^{-3}$ моль/дм^3 объемом (V = = 14.91 см^3) иод-иодидным раствором в присутствии соответствующего электролита. Таким же образом титровали исследуемый раствор амилозы с шагом титрования от 0.5 до 2 см^3. Максимальный объем добавленного титранта достигал 26 см^3. Время установления равновесия – 2–3 мин, что соответствует данным [3]. Воспроизводимость значений $\lg K^{1/n}$ составила ±0.08.

Аналогично определены константы ($\lg K^{1/n}$) устойчивости комплекса I_2Cl^- с амилозой (298.15 K), где титрантом являлся раствор ($I_2 + Cl^-$), при этом концентрации реагентов в эксперименте были такими же, как и в случае определения $\lg K^{1/n}$ комплексообразования I_3^- с Am.

Методика расчета, подробно представленная в [1], была модифицирована; при расчете равновесной концентрации $[I_3^-]$ в растворе электролита учитывалось влияние солей на константу устойчивости триодидных комплексов. Величину $[I_3^-]$ – равновесную концентрацию триодид-иона в средней точке титрования – рассчитывали, используя программу PHMETR [4, 5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворы амилозы, содержащие относительно высокие концентрации электролитов (до 2 моль/дм^3), были достаточно стабильными во времени. Выдержка амилозы в растворах электролитов в течение суток не приводила к выпадению осадков. В то же время, в процессе титрования этих систем растворами иод–иодид, в ряде случаев со временем происходило образование осадков комплексов иод–амилоза. При этом растворы амилозы, оттитрованные йодом на 50%, были стабильными во времени, и осаждения комплексов не происходило, что позволило определить константы равновесия процесса (1). Если иод присутствовал в избытке, то происходило высаливание комплексов. Проведенный эксперимент показал, что выпадение осадков начинается уже при концентрации фоновых электролитов ≥0.05 моль/дм^3. По-видимому, этот концентрационный порог может быть больше или меньше в зависимости от типа электролита.

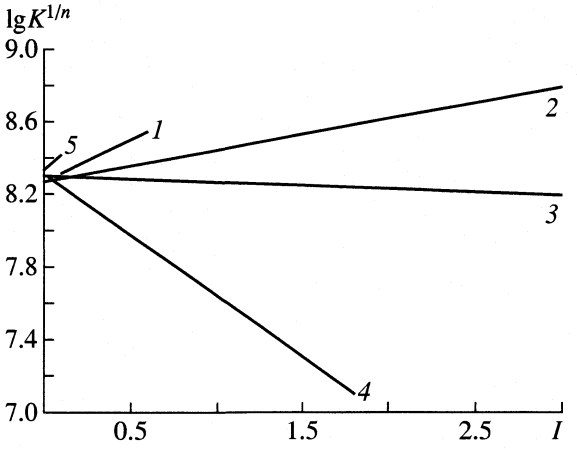


Рис. 1. Зависимости констант комплексообразования ($\lg K^{1/n}$) иод–иодид–амилоза от ионной силы фоновых электролитов; *1* – KCl, *2* – LiCl, *3* – CsCl, *4* – $CaCl_2$, *5* – KNO_3 (молярная шкала).

Если рассматривать факторы влияния электролитов на процесс (1), то их можно разделить на внешние (A) и внутренние (B) [6]. К группе A относятся факторы, связанные с изменением состояния реакционной среды под влиянием электролитов (изменение концентрации свободной воды, изменение эффективного значения диэлектрической проницаемости раствора и др.). К группе B необходимо отнести эффекты, определяемые изменением состояния реагентов реакции в результате взаимодействия с введенными в систему ионами электролитов (образование ассоциатов, комплексов, изменение конформационного состояния, частичная дегидратация вследствие уменьшения концентрации растворителя и др.). Суммарный эффект определяется направленностью и величиной факторов A и B. Выделение соответствующих составляющих является сложной задачей, и поэтому на данном этапе возможна только качественная оценка действия соответствующих факторов.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости констант равновесия (1) в водных растворах электролитов. Как видно из рис. 1, концентрация фоновой соли существенно влияет на величину $\lg K^{1/n}$, причем электролиты могут способствовать как упрочнению комплекса (KCl, LiCl, KNO_3), так и уменьшать его устойчивость в растворе (CsCl, $CaCl_2$). Зависимости $\lg K^{1/n}$ от ионной силы линейны, что характерно для изозарядных процессов, каковым является реакция (1). Это позволило аппроксимировать результаты линейными уравнениями. В таблице представлены

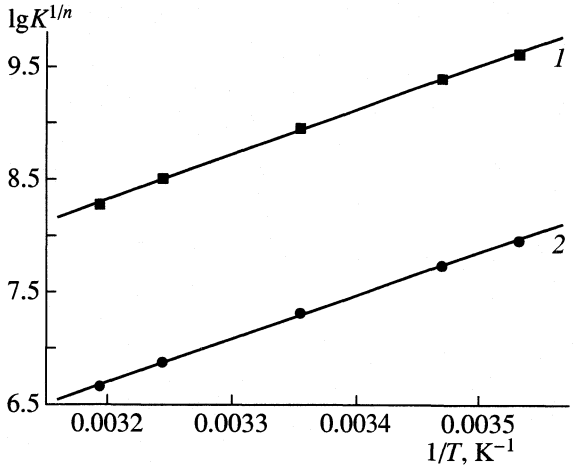


Рис. 2. Температурные зависимости констант комплексообразования ($\lg K^{1/n}$) в растворах KCl и $CaCl_2$ при ионной силе I = 1.5: *1* – KCl, *2* – $CaCl_2$ (молярная шкала).

результаты обработки зависимости $\lg K^{1/n} = \lg K_0^{1/n} + bI$, где $\lg K_0^{1/n}$ – значение константы равновесия (1) при нулевой ионной силе (I), b – тангенс угла наклона, характеризующий солевой эффект, с помощью метода наименьших квадратов.

В качестве физической модели, определяющей образование комплекса в системе иод–иодид–амилоза–раствор электролита, можно предложить процесс межфазного распределения ионов и молекул иода между водой и несмешивающейся с ней жидкостью. При этом можно допустить подобие канальной полости спирали амилозы, включающей неполярные фрагменты гликозидных звеньев, заполненной молекулами воды, отличающейся от структуры воды в объеме раствора, фазе, содержащей другой растворитель. В этом случае действие фактора А можно сравнить с влиянием электролитов на процессы межфазного распределения. При этом, чем выше высаливающая способность электролитов по отношению к частицам иода, тем эффективнее процесс их поглощения амилозой. Известно, что по влиянию электролитов на процессы растворимости и межфазного распределения неполярных молекул [7], соли щелочных металлов образуют ряд $KNO_3 \geq KCl > LiCl > CsCl$, в целом повторяющий ряд определенных нами коэффициентов b в таблице.

Коэффициенты экстраполяционных уравнений $\lg K^{1/n} = \lg K_0^{1/n} + bI$

Электролит	$\lg K_0^{1/n}$	b
KCl	8.26 ± 0.02	0.465
LiCl	8.27 ± 0.05	0.171
CsCl	8.30 ± 0.04	–0.039
$CaCl_2$	8.31 ± 0.04	–0.670
KNO_3	8.32 ± 0.02	0.850

В то же время процесс растворения иода в растворах хлоридов металлов осложнен процессом комплексообразования (действие фактора В)

$$I_2 + Cl^- = I_2Cl^-, \qquad (2)$$

с константой равновесия (2) $\lg K_0 = 0.28$ [8].

Наличие указанного процесса существенно усложняет интерпретацию наблюдаемых зависимостей, поскольку константа всаливания йода соответствующими электролитами, рассчитанная нами по данным [9], в изученном нами диапазоне ионных сил составляет: b = –0.0239 (KNO_3), b = = 0.095 (KCl), b = 0.069 (LiCl), b = 0.161 ($CaCl_2$).

По-видимому, в растворах хлоридов равновесие (1) следует записать как

$$Am + nI_2 + nI^- + Cl^- = Com,$$

где в состав комплекса Com, наряду с I_3^-, могут входить так же и ионы I_2Cl^-.

Ионы I_2Cl^- оказывают конкуренцию I_3^- за вхождение в полость амилозы. При этом прочность комплекса I_2Cl^- с амилозой, как мы определили, существенно ниже ($\lg K^{1/n}$ = 3.19), чем у трииодида ($\lg K^{1/n}$ = 8.28 [1]). В этом случае играет свою роль концентрационный фактор: при соответствующих равных условиях в растворе $CaCl_2$, образуется большее количество комплексов I_2Cl^-, чем, соответственно, в растворах CsCl, LiCl, KCl. В растворах нитрата калия конкурирующих частиц не образуется, поэтому увеличение $\lg K^{1/n}$ с ростом содержания KNO_3 наиболее значительное.

О влиянии электролитов на конформационное и сольватационное состояние амилозы и комплексов в растворе можно судить по изменению энтальпии и энтропии (1) в чистой воде и в растворе электролита. Нами получены температурные зависимости констант $\lg K^{1/n}$ в растворах KCl и $CaCl_2$ при ионной силе I = 1.5 (молярная шкала), которые представлены на рис. 2. Как видно из графика, с ростом температуры устойчивость комплекса иод–иодид–амилоза в растворе электролитов, так же как и в чистой воде уменьшается. При этом изменение энтальпии реакции иод–иодид–амилоза в растворах хлоридов, вычисленное по уравнению Вант-Гоффа, составляет $-\Delta H$ = 76 ± 5

(KCl), 74 ± 5 кДж/моль ($CaCl_2$); изменение энтропии ΔS = 2950 ± 200 (KCl), 2840 ± 250 Дж/(моль K) ($CaCl_2$), т.е. величины практически не различаются между собой в пределах погрешности расчета; соответствующие значения в чистой воде составляют $-\Delta H$ = 75 ± 4 кДж/моль, ΔS = 4420 ± ± 980 Дж/(моль K) [1].

Существенное уменьшение изменения энтропии реакции в растворах электролитов может быть обусловлено уменьшением гидратационных характеристик реагентов вследствие связывания молекул воды в гидратные оболочки электролитов и уменьшением доли свободной воды в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Владимиров А.В., Волкова Т.В., Агафонов А.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 690.
2. *Kuge T., Ono S.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1960. V. 33. № 9. P. 1269.
3. *Рихтер М., Аугустат З., Ширбаум Ф.* Избранные методы исследования крахмала. М.: Пищевая промышленность, 1975. 200 с.
4. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
5. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
6. *Krishnan C.V., Friedman H.L.* // J. Sol. Chem. 1974. V. 3. № 9. P.7 27.
7. *Long F.A., McDevit W.F.* // Chem. Rev. 1952. V. 51. P. 119.
8. Биологически активные вещества в растворах. Структура. Термодинамика. Реакционная способность / Под ред. В.К. Абросимова, А.В. Агафонова и др. М.: Наука, 2001. 402 с.
9. *Агафонов А.В.* // Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002. С. 119.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1588–1591

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОМЕРОВ АЛАНИНА И ПРОДУКТОВ ИХ ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2004 г. О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина, О. В. Платонычева

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: zelenin212@hotbox.ru

Поступила в редакцию 16.07.2003 г.

Прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты растворения кристаллических изомеров аланина в воде и растворах гидроксида калия при 298.15 K. Рассчитаны стандартные энтальпии образования изомеров аланина и продуктов их диссоциации в водном растворе.

Области применения алифатических аминокислот весьма разнообразны: α-аланин ($HA^{\pm}$) используется в производстве гербицидов, лекарственных веществ, при создании биологически активных искусственных мембран, в синтезе полиамидов с высокой температурой стеклования; β-аланин ($HB^{\pm}$) относится к природным аминокислотам, входит в состав белков, в свободном виде содержится в крови человека, является катализатором в реакциях биохимического синтеза. Однако данные по стандартным термодинамическим характеристикам образования изомеров аланина крайне не многочисленны.

Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования α-аланина, β-аланина и продуктов их диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения аминокислот в воде и водных растворах KOH при 298.15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препараты α- и β-аланина марки "хроматографически гомогенный" фирмы "Reanal" (Венгрия) без дополнительной очистки. Перед использованием препараты высушивались при 105–110°C до постоянной массы. Бескарбонатный раствор KOH приготавливали из реактива марки "х. ч." по обычной методике [1].

Измерение теплот растворения кристаллических изомеров аланина в воде и в водных растворах KOH проводили на калориметре ампульного типа с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [2]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 40.02 и 50.05 мл. Навески аминокислот взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2. Погрешность определена как стандартное отклонение от средней величины из трех-четырех параллельных опытов. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы "RRSU" [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения изомеров аланина в воде можно представить схемой

$$HL^{\pm}(к) + nH_2O = HL^{\pm}(р\text{-}р, H_2O) \qquad (1)$$

Стандартные энтальпии образования изомеров аланина при различных разведениях рассчитывали по уравнению

$$\Delta_f H°(HL^{\pm}, р\text{-}р, nH_2O, 298.15\ K) = \Delta_f H°(HL^{\pm}, к, 298.15\ K) + \Delta_{sol} H(HL^{\pm}, к, 298.15\ K), \qquad (2)$$

где $\Delta_f H°(HL^{\pm}, к, 298.15\ K)$ – стандартная энтальпия образования кристаллического изомера аланина, $\Delta_{sol} H(HL^{\pm}, к, 298.15\ K)$ – теплоты растворения кристаллических изомеров аланина при различных разведениях. Величины стандартных энтальпий образования кристаллических α- и β-аланина взяты из [4, 5] и составили следующие значения $\Delta_f H°(HA^{\pm}, к, 298.15\ K) = -579.0 \pm 0.7$ кДж/моль и $\Delta_f H°(HB^{\pm}, к, 298.15\ K) = -310.0 \pm 1.5$ кДж/моль. Данные по теплотам растворения кристаллических аминокислот в воде приведены в табл. 1.

Результаты расчета энтальпий образования цвиттер-ионов аминокислот при различных разведениях приведены в табл. 3. Стандартные энтальпии образования α- и β-аланина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависят от величины разведения (табл. 3).

Таблица 1. Тепловые эффекты растворения α- и β-аланина в воде при 298.15 K (кДж/моль)

q	$m \times 10^2$	h	$\Delta_{sol}H$	$-\Delta_fH°$	q	$m \times 10^2$	h	$\Delta_{sol}H$	$-\Delta_fH°$
α-аланин					β-аланин				
0.01250*	0.351	16000	9.23	569.77	0.00985*	0.276	20100	7.24	302.76
0.02060**	0.462	12020	9.11	569.89	0.01970**	0.442	12570	8.10	301.90
0.02255**	0.508	11000	8.84	570.16	0.01955**	0.447	12410	7.81	302.19
0.02600*	0.729	7610	9.18	569.82	0.01805*	0.506	11000	7.21	302.79
0.02785*	0.781	7100	9.20	569.80	0.02370*	0.665	8400	7.29	302.71
0.04160**	0.933	5950	9.32	569.68	0.04125**	0.925	6000	7.84	302.16
0.04265**	0.956	5800	9.23	569.77	0.04185**	0.939	5920	7.97	302.03
0.03840*	1.077	5200	9.14	569.86	0.03350*	0.940	5900	7.18	302.82
0.04385*	1.230	4500	9.12	569.88	0.03995*	1.120	5000	7.22	302.78
0.05005*	1.379	4000	9.15	569.85	0.05950**	1.334	4160	8.26	301.74
0.06120*	1.396	4000	9.13	569.87	0.06140**	1.377	4030	8.48	301.52
0.06150**	1.404	3980	9.30	569.70	0.05305*	1.488	3700	7.19	302.81
0.06225**	1.717	3200	9.51	569.49	0.06385*	1.791	3100	7.23	302.77
0.08210**	1.841	3020	9.21	569.79	0.08190**	1.837	3020	8.12	301.88
0.08395**	1.883	2950	9.52	569.48	0.08220**	1.843	3010	8.23	301.77
0.07955*	2.231	2500	9.20	569.80	0.07525*	2.111	2600	7.28	302.72
0.10180**	2.343	2430	9.11	569.89	0.08100*	2.272	2500	7.17	302.83
0.10450**	2.285	2370	9.00	570.00	0.09935**	2.224	2490	7.99	302.01
0.08510*	2.387	2300	9.09	569.91	0.09980**	2.228	2480	8.16	301.84
0.09835*	2.758	2000	9.11	569.89	0.08990*	2.521	2200	7.27	302.73

Обозначения: q – масса навески аминокислоты, г; m – моляльность, моль $HL^{\pm}$/кг H_2O; h – разведение, моль $HL^{\pm}$/моль H_2O; $\Delta_{sol}H$ – теплота растворения кристаллической аминокислоты, кДж/моль; $\Delta_fH° \equiv \Delta_fH°(HL^{\pm}, \text{р-р}, n H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15\ K)$. Объем калориметрической жидкости равен 40.02 (*) и 50.05 мл (**).

Стандартные энтальпии образования α- и β-аланина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечных разведениях рассчитывали по уравнению

$$\Delta_fH°(HL^{\pm}, \text{р-р}, n H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15\ K) = \Delta_fH°(HL^{\pm}, \text{р-р}, n H_2O, 298.15\ K) - \alpha(H_2L^+)\Delta_{as}H°(HL^{\pm}) + \alpha(L^-)\Delta_{as}H°(L^-), \quad (3)$$

где $\alpha(H_2L^+)$ и $\alpha(L^-)$ – доли частиц H_2L^+ и L^- соответственно, $\Delta_{as}H°(L^-)$ и $\Delta_{as}H°(HL^{\pm})$ – тепловые эффекты ступенчатого протонирования частицы L^-. Значения $\Delta_{as}H°(L^-, 298.15\ K)$, $\Delta_{as}H°(HL^-, 298.15\ K)$ определены ранее в работе [6]. Расчет равновесного состава показал, что суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (3) составлял не более 0.05 кДж/моль для обеих аминокислот и практически не изменялся в серии опытов.

Стандартные энтальпии образования α- и β-аланина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (3), на нулевое значение моляльности m (рис. 1). Оптимальное положение прямых на графике найдено с использованием метода наименьших квадратов (МНК).

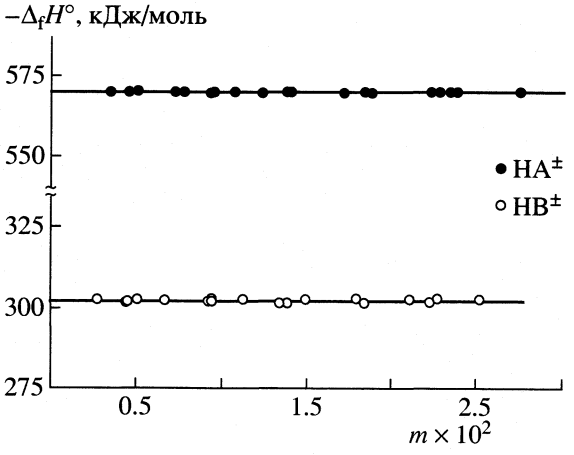


Рис. 1. Графическое определение величины $-\Delta_fH°(HL^{\pm}, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15\ K)$ в водном растворе.

Таблица 2. Тепловые эффекты растворения (кДж/моль) α- и β-аланина в растворе KOH различной концентрации (c, моль/л) при 298.15 K

q, г	$-\Delta_f H°$	q, г	$-\Delta_f H°$
α-аланин c = 0.01986		β-аланин c = 0.02548	
0.03620	1.494	0.04540	2.356
0.03625	1.479	0.04555	2.351
0.03640	1.489	0.04565	2.349
c = 0.02989		c = 0.03905	
0.05300	1.485	0.06950	2.359
0.05315	1.486	0.06965	2.361
0.05345	1.489	0.06970	2.347
c = 0.03982		c = 0.04712	
0.07085	1.485	0.08355	2.369
0.07100	1.497	0.08400	2.348
0.07100	1.493	0.08415	2.355
c = 0.04988		c = 0.05318	
0.08900	1.492	0.09455	2.368
0.08935	1.489	0.09480	2.361
0.08950	1.498	0.09495	2.354
c = 0.05909		c = 0.06105	
0.10700	1.504	0.10885	2.368
0.10720	1.493	0.01950	2.359
0.10735	1.487	0.10975	2.361

В результате экстраполяции по МНК найдены значения:

$$\Delta_f H°(HA^{\pm}, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15\ K) = -569.8 \pm 1.5\ \text{кДж/моль};$$

$$\Delta_f H°(HB^{\pm}, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15\ K) = -302.4 \pm 1.5\ \text{кДж/моль}.$$

Стандартные энтальпии образования анионных частиц α- и β-аланина в стандартном состоянии в водном растворе определяли, используя также данные по теплотам растворения аминокислот (рис. 2) в растворах щелочи (при соотношении эквивалентов, не менее чем 1 : 2). Процесс растворения α- и β-аланина в растворе KOH можно представить схемой

$$HL^{\pm}(к) + OH^{-}(\text{р-р}, nH_2O) = L^{-}(\text{р-р}, nH_2O) + H_2O(ж). \quad (4)$$

Расчет по универсальной компьютерной программе "RRSU" с известными общими концентрациями реагентов показал, что полнота протекания реакции (4) составляла не менее 99.9%.

Поскольку в реакции (4) величина $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения аминокислот при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [7]

$$\Delta_r H_{(4)} = \Delta_r H^0_{(4)} + bI, \quad (5)$$

где $\Delta_r H_{(4)}$, $\Delta_r H^0_{(4)}$ – тепловые эффекты процесса (4) при конечном и нулевом значениях ионной силы, b – эмпирический коэффициент. Результаты графической экстраполяции представлены в табл. 2.

Используя величины, рекомендованные справочником [8], и значения $\Delta_r H^0_{(4)} = -1.48 \pm \pm 0.15$ кДж/моль для α-аланина и $\Delta_r H^0_{(4)} = -2.35 \pm \pm 0.15$ кДж/моль для β-аланина, рассчитывали стандартную энтальпию образования депротонированного аниона изучаемых аминокислот

$$\Delta_f H°(L^{-}, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ K) = \Delta_f H°(HL^{\pm}, к, 298.15\ K) + \Delta_f H°(OH^{-}, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ K) + \Delta_r H^0_{(4)} - \Delta_f H°(H_2O, ж, 298.15\ K). \quad (6)$$

После подстановки численных значений были рассчитаны следующие величины (кДж/моль):

$$\Delta_f H°(A^{-}, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ K) = -579.0 - 230.04 - 1.48 + 285.83 = -524.7 \pm 1.5;$$

$$\Delta_f H°(B^{-}, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ K) = -310.0 - 230.04 - 2.35 + 285.83 = -256.6 \pm 1.5.$$

Стандартную энтальпию образования частицы $HL^{\pm}$ рассчитывали по уравнению

$$\Delta_f H°(HL^{\pm}, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15\ K) = \Delta_f H°(L^{-}, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ K) - \Delta_{dis} H°(HL^{\pm}, 298.15\ K). \quad (7)$$

Значения стандартных энтальпий образования недиссоциированных молекул α- и β-аланина (для второй методики: $\Delta_f H°(HA^{\pm}$, р-р, H_2O, гип. недисс., 298.15 K) = –570.2 ± 1.5; $\Delta_f H°(HB^{\pm}$, р-р, H_2O, гип. недисс., 298.15 K) = –302.8 ± 1.5 кДж/моль),

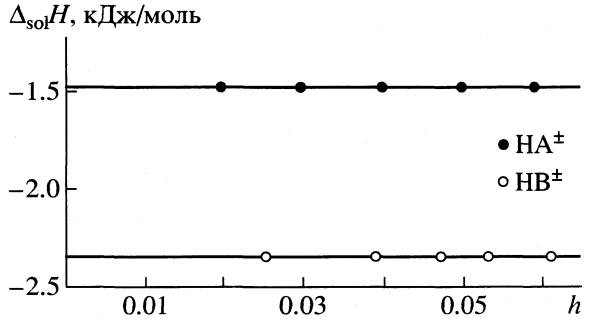


Рис. 2. Определение стандартного теплового эффекта растворения кристаллических изомеров аланина в водном растворе KOH при бесконечном разведении.

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования (кДж/моль) α-, β-аланина и продуктов их диссоциации в водном растворе (nH_2O)

Частица	n	$-\Delta_f H°(298.15K) \pm 1.5$
$HA^{\pm}$	16000	569.8
	7600	569.8
	5100	569.5
	2500	569.7
	2000	569.5
	1 (гип. недисс.)	570.0
H_2A^+	1 (гип. недисс.)	573.4
A^-	1	524.7
$HB^{\pm}$	20000	302.7
	11000	302.8
	5000	302.8
	3100	302.8
	2200	302.7
	1 (гип. недисс.)	302.6
H_2B^+	1 (гип. недисс.)	307.8
B^-	1	256.6

Примечание. Для кристаллического состояния $HA^{\pm}$ и $HB^{\pm}$ величина $\Delta_f H°$ (298.15 K) = –579.0 ± 0.7 и –310.0 ± 1.5 соответственно.

полученные по двум методикам, в пределах погрешности хорошо согласуются между собой. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений (кДж/моль):

$$\Delta_f H°(HA^{\pm}, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15\ \text{K}) = -570.0 \pm 1.5;$$

$$\Delta_f H°(HB^{\pm}, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15\ \text{K}) = -302.6 \pm 1.5.$$

Стандартные энтальпии образования частицы H_2L^+ рассчитывали по уравнению

$$\Delta_f H°(H_2L^+, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15\ \text{K}) = \Delta_f H°(HL^{\pm}, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15\ \text{K}) - \Delta_{dis} H°(H_2L^+, 298.15\ \text{K}). \quad (8)$$

Для изомеров аланина получены следующие значения (кДж/моль):

$$\Delta_f H°(H_2A^+, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15\ \text{K}) = -570.0 - 3.39 = -573.4 \pm 1.5;$$

$$\Delta_f H°(H_2B^+, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недисс.}, 298.15\ \text{K}) = -302.6 - 5.18 = -307.8 \pm 1.5.$$

Рассчитанные значения стандартных энтальпий образования α-аланина и β-аланина и их продуктов диссоциации в водном растворе являются ключевыми величинами в термохимии изомеров аланина, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в растворах α-аланина и β-аланина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
2. *Черников В.В.* Дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
3. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985 С. 219.
4. *Cox J., Pilcher G.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N. Y.: Academic Press, 1970. V. 1. P. 310.
5. *Contineanu I., Varchidan D.* // Rev. Roum. Chim. 1984. V. 29. № 1. P. 43.
6. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 1. С. 213.
7. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
8. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965. Т. 1–6.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1592–1595

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

© 2004 г. Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vip@ISC-RAS.RU

Поступила в редакцию 20.08.2003 г.

С помощью метода вольтовых разностей потенциалов при 298.15 K определены реальный первичный эффект среды ионов натрия и калия и реальная энергия Гиббса переноса данных ионов из воды в смешанный растворитель вода–диметилсульфоксид (ДМСО). Получена величина скачка поверхностного потенциала на границе раздела растворитель/газовая фаза для ДМСО – $\Delta\chi^{ДМСО}$, равная –0.238 В. С учетом этой величины рассчитаны химические термодинамические характеристики ионов натрия и калия. Проведено сопоставление полученных термодинамических характеристик пересольватации катионов с аналогичными ранее полученными значениями для анионов в исследуемом смешанном растворителе, а также сравнение полученных нами суммарных термодинамических характеристик переноса стехиометрической смеси ионов с аналогичными значениями, полученными другими авторами.

В данной работе представлены результаты по термодинамическим характеристикам сольватации ионов при их переносе из воды в смешанный растворитель. Ранее нами было проведено электрохимическое исследование состояния ионов натрия, хлора, брома и иода в растворах хлорида, бромида и иодида натрия в смесях воды с органическими растворителями различных классов [1–3]. В [4–6] представлены результаты по термодинамическим характеристикам переноса ионов хлора, брома и иода из воды в смешанный растворитель вода–диметилсульфоксид. Настоящая работа является продолжением этих исследований для ионов натрия и калия. Выбор диметилсульфоксида в качестве объекта исследования обусловлен тем, что данный растворитель, а также водные растворы на его основе широко используются в качестве реакционной среды. Это связано с его необычными биологическими [7, 8] и криопротекторными свойствами [8].

Для изучения поведения отдельных ионов нами был использован метод вольтовых разностей потенциалов. Важной особенностью данного метода является возможность определения реальных термодинамических функций индивидуальных ионов непосредственно из экспериментальных данных (первичный эффект среды ионов $\lg\gamma_{0i}^{p}$ и реальные энергии Гиббса переноса ионов из воды в смешанный растворитель $\Delta_{tr}G_{0i}^{p}$). Впервые строгое разграничение между реальной и химической энергией сольватации провели Ланге и Мищенко [9].

Другой не менее важной особенностью метода вольтовых разностей потенциалов является возможность расчета поверхностного потенциала на границе раздела фаз раствор/газ – $\Delta\chi$. Эта величина представляет собой разность электрических потенциалов между точками, расположенными по разные стороны двойного электрического слоя, составляющего поверхность фазы [10]. Учет межфазных потенциалов лежит в основе концепции реальных термодинамических свойств индивидуальных ионов, предложенной в работе [11]. Зная величину поверхностного потенциала, можно перейти от реальных термодинамических характеристик индивидуальных ионов к химическим – $\lg\gamma_{0i}^{хим}$ и $\Delta_{tr}G_{0i}^{хим}$.

Для исследования растворов электролитов с целью получения термодинамических характеристик отдельных ионов в данной работе применен метод вертикальной струи, предложенный Кенриком [12]. В дальнейшем эта методика неоднократно совершенствовалась и модифицировалась [13]. Современная схема экспериментальной установки методом вольтовых разностей потенциалов и методика проведения эксперимента приведены в работе [14].

Измерение вольтовой разности потенциалов происходит между двумя движущимися поверхностями жидкостей. В основе измерений значений компенсирующих напряжений вольта-цепей данным методом заложена способность струи проводящей жидкости, вытекающей из изолированного сосуда, принимать потенциал той точки пространства, вблизи которой струя самопроизвольно разбивается на капли. Основное достоинство метода вертикальной струи как усовершенствованной версии метода Кенрика заключается в том, что

поверхности сравниваемых растворов непрерывно обновляются (в отличие от методов радиоактивного зонда [15] и конденсаторного [16]). В связи с этим они не успевают адсорбировать поверхностно-активные примеси [17], что положительным образом сказывается на надежности и воспроизводимости результатов эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе методом вертикальной струи (методом Кенрика) измерены значения компенсирующих напряжений вольта-цепей (ΔV, В) в растворах хлоридов натрия и калия в смесях воды с ДМСО

СЭ (Na^+)|NaCl (m), $S(x)$|газовая фаза|0.05m NaCl|СЭ (Na^+), (а)

СЭ (K^+)|KCl (m), $S(x)$|газовая фаза|0.05m KCl|СЭ (K^+), (б)

где СЭ – натриевый и калиевый стеклянные электроды, m – моляльность электролита в интервале 2.5×10^{-3}–5×10^{-2} моль/кг растворителя, S – смешанный растворитель вода–ДМСО, x – мольная доля ДМСО в смеси в интервале 0.0–0.9 мол. доли. За растворы сравнения взяты водные растворы NaCl и KCl с концентрацией 0.05m.

В качестве электродов, обратимых к катионам, использовались стеклянные электроды с натриевой функцией марки ЭСЛ-51-07 и с калиевой функцией марки ЭСЛ-91-07, которые предварительно вымачивались в 0.1 М растворе хлорида натрия и хлорида калия соответственно. Перед работой в смешанных растворителях электроды выдерживались в течение суток в рабочих растворах [18].

В качестве исследуемых электролитов использовались натрий хлористый и калий хлористый "ос.ч.", которые подвергались дополнительной осушке в вакуумном сушильном шкафу при 393 K. Исходный ДМСО квалификации "х.ч." содержит примеси диметилсульфида и сульфона, поэтому для очистки его держали в течение 12 ч над свежей активированной окисью алюминия. Затем перегоняли под уменьшенным давлением (~2–3 мм рт. ст.) над гранулами NaOH и отбирали среднюю фракцию [19].

Принципиальная схема экспериментальной установки, с помощью которой измерялись компенсирующие напряжения вольта-цепей (а) и (б), а также подробная методика проведения эксперимента приведены в работе [14]. Сила тока, возникающая в цепи измерительного прибора, очень мала и по расчетам Рэндлса составляет 10^{-11}–10^{-12} А [20]. Для измерения таких малых токов в наших исследованиях использовался электрометр ИТН-7, выполненный на базе динамического конденсатора, что гарантировало высокое входное сопротивление прибора (10^{17} Ом). Измерение значений ΔV проводилось в воздушном термостате с тщательным заземлением.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Полученные в ходе проведения эксперимента компенсирующие напряжения соответствующих вольта-цепей были математически обработаны и рассчитан реальный первичный эффект ионов хлора и натрия $\lg\gamma_{0i}^{p}$ и в смесях вода–ДМСО.

Разность компенсирующих напряжений цепей (а) и (б) в воде и неводном растворителе может быть связана с активностью исследуемых ионов натрия и калия в неводном растворителе и воде соотношением

$$\Delta V(H_2O) - \Delta V(S) = \\ = E_0^{H_2O} - E_0^{S} + \theta \lg \frac{a_i^p(H_2O)}{a_i^p(S)} \pm \Delta\chi, \quad (1)$$

где $E_0^{H_2O}$ и E_0^{S} – стандартные потенциалы электродов в воде и неводном растворителе, $\Delta\chi$ – разность поверхностных потенциалов на границе раздела раствор/газовая фаза.

Обозначим

$$E_0^{H_2O} - E_0^{S} \pm \Delta\chi(H_2O \longrightarrow S) = \Delta_i, \quad (2)$$

тогда

$$\Delta V(H_2O) - \Delta V(S) = \Delta_i + \theta \lg \frac{a_i^p(H_2O)}{a_i^p(S)}. \quad (3)$$

Величины Δ_i определены графически как расстояние между прямыми $\Delta V = f(-\lg m)$ при $\lg m = 0$. В этом случае делалось допущение, что выражение $\lg \frac{a_i^p(H_2O)}{a_i^p(S)} = 0$, и тогда

$$\Delta V(H_2O) - \Delta V(S) = \Delta_i. \quad (4)$$

Значения Δ_i использованы для расчета реальных первичных эффектов среды исследуемых индивидуальных ионов

$$\lg\gamma_{0i}^{p} = \Delta_i/\theta, \quad (5)$$

где $\theta = 2.303RT/zF$.

Метод расчета химических первичных эффектов среды индивидуальных ионов $\lg\gamma_{0i}^{хим}$ основан на использовании значений реальных первичных

Таблица 1. Экспериментальные значения реального $\lg\gamma_{0i}^{p}$ и химического $\lg\gamma_{0i}^{\text{хим}}$ эффекта среды ионов натрия и калия при 298.15 K

x, мол. доли ДМСО	$-\lg\gamma_{0Na^+}^{p}$	$\lg\gamma_{0Na^+}^{\text{хим}}$	$-\lg\gamma_{0K^+}^{p}$	$\lg\gamma_{0K^+}^{\text{хим}}$
0.1	5.49	0.44	5.41	0.53
0.2	4.93	1.00	4.87	1.13
0.3	4.72	1.20	4.47	1.46
0.4	4.61	1.32	4.31	1.62
0.5	4.56	1.37	4.19	1.74
0.6	4.52	1.41	3.94	1.99
0.7	4.50	1.43	3.89	2.04
0.8	4.15	1.78	3.59	2.34
0.9	3.93	2.00	3.18	2.75

эффектов среды индивидуальных ионов и величины изменения поверхностного потенциала на границе раздела растворитель/газовая фаза – $\Delta\chi$. Известно, что реальный первичный эффект среды связан с химическим соотношением

$$\lg\gamma_{0i}^{p} = \lg\gamma_{0i}^{\text{хим}} \pm \frac{\Delta\chi}{\theta}. \qquad (6)$$

При определении химических характеристик отдельных ионов в растворе $\lg\gamma_{0i}^{\text{хим}}$ основным моментом является степень точности определения величины изменения поверхностного потенциала на границе раздела растворитель/газовая фаза ($\Delta\chi$). Подробно расчет этой величины приведен в нашей ранней работе [21]. В данном случае предполагается постоянство $\Delta\chi$, начиная с концентрации ДМСО ~0.1 мол. доли. Подтверждением этому является исследование характера зависимости поверхностного натяжения от состава смешанного растворителя [22]. Рассчитанное значение величины $\Delta\chi^{\text{ДМСО}}$ оказалась равным –0.238 В при величине погрешности 0.002 В.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены вычисленные непосредственно из экспериментальных данных по ΔV реальные $\lg\gamma_{0i}^{p}$ и химические $\lg\gamma_{0i}^{\text{хим}}$ первичные эффекты среды ионов натрия и калия. Как следует из приведенных в табл. 1 значений, величины $\lg\gamma_{0i}^{p}$ для катионов натрия отрицательны по всему составу смешанного растворителя, тогда как для анионов эти значения положительны [4–6]. Различие в знаках величины $\lg\gamma_{0i}^{p}$ для катионов и анионов объясняется тем, что при добавлении к воде диметилсульфоксида происходит значительное изменение структуры поверхностного слоя на границе раствор/газовая фаза. Поверхностно-активные молекулы ДМСО, адсорбируясь на поверхности воды, сообщают газовой фазе более отрицательный потенциал. Благодаря этому образовавшийся двойной слой адсорбированных молекул неводного растворителя препятствует выходу анионов из раствора в газовую фазу через границу раздела фаз и, наоборот, способствует выходу катионов.

Химические и реальные первичные эффекты среды существенно различаются по своему физическому смыслу. Первые измеряются работой переноса одного моля компонента i из стандартного состояния в растворителе сравнения в стандартное состояние в сравниваемом растворителе. Вторые, кроме указанной работы переноса, включают работу по преодолению межфазной границы, характеризующейся определенным значением поверхностного потенциала. Поэтому определение $\lg\gamma_{0i}^{\text{хим}}$ позволяет получить наиболее объективную картину влияния изменения свойств растворителя на сольватацию индивидуальных ионов.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, значения $\lg\gamma_{0Na^+}^{\text{хим}}$ $\lg\gamma_{0K^+}^{\text{хим}}$ положительны и увеличиваются с ростом концентрации ДМСО. Это свидетельствует о том, что исследуемые ионы лучше сольватированы водой, чем водно-органическим растворителем, что отчасти связано с уменьшением диэлектрической проницаемости водно-органической смеси по сравнению с водой [23].

Изменение реальных $\Delta_{\text{tr}}G_{0i}^{p}$ и химических $\Delta_{\text{tr}}G_{0i}^{\text{хим}}$ энергий Гиббса переноса ионов натрия и калия из воды в смешанный растворитель рассчитывали по следующим уравнениям (данные приведены в табл. 2)

$$\Delta_{\text{tr}}G_{0i}^{p} = 2.303RT\lg\gamma_{0i}^{p}, \qquad (7)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G_{0i}^{\text{хим}} = 2.303RT\lg\gamma_{0i}^{\text{хим}}. \qquad (8)$$

Значения $\Delta_{\text{tr}}G_{0i}^{\text{хим}}$ дают более объективную картину влияния растворителя на сольватацию ионов. Анализ этих значений показал, что эти величины положительны и растут при увеличении содержания ДМСО в исследуемой смеси, что подтверждает факт ослабления сольватации ионов натрия и калия по сравнению с водой. Диметилсульфоксид относится к классу растворителей, молекулы которых способны координироваться (вступать в донорно-акцепторную связь) к ионам металлов [24]. По этой причине при замене в сольватной оболочке молекул воды на молекулы ДМСО положительный вклад в $\Delta_{\text{tr}}G_{0i}^{\text{хим}}$ эффекта дегидратации компенсируется отрицательным вкладом эффекта сольватации катиона молекулами апротонного электронодонорного растворителя. Это объяснение механизма и энергетики пересольватации яв-

Таблица 2. Вычисленные из экспериментальных данных реальные $\Delta_{tr}G^{p}_{0i}$ (i, $H_2O \longrightarrow$ S), кДж/моль и химические $\Delta_{tr}G^{хим}_{0i}$ (i, $H_2O \longrightarrow$ S), кДж/моль энергии Гиббса переноса ионов натрия и калия из воды в смешанный растворитель при 298.15 K

x, мол. доли ДМСО	$-\Delta_{tr}G^{p}_{0Na^+}$	$\Delta_{tr}G^{хим}_{0Na^+}$	$-\Delta_{tr}G^{p}_{0K^+}$	$\Delta_{tr}G^{хим}_{0K^+}$
0.1	31.3	2.5	30.9	3.0
0.2	28.1	5.7	27.7	6.4
0.3	26.9	6.8	25.5	8.3
0.4	26.3	7.5	24.5	9.2
0.5	26.0	7.8	23.9	9.9
0.6	25.7	8.0	22.4	11.3
0.7	25.6	8.1	22.2	11.6
0.8	23.6	10.2	20.5	13.3
0.9	22.4	11.4	18.1	15.7

Таблица 3. Суммарные термодинамические характеристики переноса стехиометрической смеси ионов ($\Delta_{tr}G^{\circ}_{NaCl}$, $\Delta_{tr}G^{\circ}_{KCl}$, кДж/моль) из воды в смешанный растворитель в сравнении с литературными данными при 298.15 K

x, мол. доли ДМСО	$\Delta_{tr}G^{\circ}_{NaCl}$	$\Delta_{tr}G^{\circ}_{NaCl}$ [27]	$\Delta_{tr}G^{\circ}_{KCl}$	$\Delta_{tr}G^{\circ}_{KCl}$ [27]
0.1	3.5	3.8	3.9	4.2
0.2	8.4	8.1	9.0	8.9
0.3	10.7	11.0	12.4	12.6
0.4	13.4	13.6	15.1	15.4
0.5	15.2	15.3	17.3	17.8
0.6	16.6	16.4	20.2	19.4

ляется, по нашему мнению, наиболее правильным и отвечающим современным представлениям общности природы сольватации и комплексообразования [25].

Объективной оценкой правильности полученных нами данных является сравнение суммарных термодинамических характеристик переноса стехиометрической смеси ионов ($\Delta_{tr}G^{\circ}_{NaCl}$, $\Delta_{tr}G^{\circ}_{KCl}$) из воды в смешанный растворитель с литературными данными. В настоящей работе проведено такое сравнение с результатами [26] (табл. 3), которое показало удовлетворительную сходимость, что подтверждает корректность полученных нами данных. Значения для ионов хлора, необходимые для данных расчетов, взяты из нашей ранней работы [4].

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что метод вольтовых разностей потенциалов является достаточно эффективным для исследования состояния индивидуальных ионов в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Парфенюк В.И., Парамонов Ю.А., Чанкина Т.И.* // Докл. АН СССР. 1988. № 3. С. 637.
2. *Парфенюк В.И., Чанкина Т.И.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1330.
3. *Парфенюк В.И., Чанкина Т.И.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 1473.
4. *Парфенюк В.И., Чанкина Т.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1707.
5. *Парфенюк В.И., Чанкина Т.И.* // Электрохимия. 2003. Т. 38. С. 368.
6. *Парфенюк В.И., Чанкина Т.И.* // Там же. 2003. Т. 38. С. 445.
7. Biological Action of Dimethyl Sulfoxide / Ed. by C.D. Leake. N.Y.: Annals of N.Y. Academ. Sci., 1967.
8. Вопросы экспериментальной дерматологии. Минздрав РСФСР. Пермь: Пермский. гос. мед. ин-ститут, 1975. Вып. 6.
9. *Lange E., Miscenko K.P.* // // Z. phys. Chem. 1930. B. A149. № 1/2. S. 1.
10. *Бейтс Р.* Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 158 с.
11. *Парфенюк В.И.* Дис. ... док. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2002.
12. *Kenrik F.B.* // Z. phys. Chem. 1896. Bd. 19. S. 625.
13. *Рабинович В.А.* Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.
14. *Парфенюк В.И.* // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. С. 651.
15. *Фрумкин А.Н.* // Тр. физ.-хим. института им. Л.Я. Карпова, 1925. Т. 75. Вып. 4. С. 75.
16. *Zisman W.A.* // Rev. Sci. Instrum. 1932. V. 3. P. 367.
17. *Рабинович В.А.* // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 1331.
18. *Шульц М.М.* // Учен. зап. ЛГУ. Сер. хим. наук. 1953. С. 80.
19. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
20. *Randles J.E.B.* // Disc. Faraday Soc. 1957. V. 10. P. 194.
21. *Парфенюк В.И., Чанкина Т.И.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 884.
22. *Семенченко В.К., Исраилов В.У.* // Там же. 1974. Т. 48. С. 3082.
23. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 179 с.
24. *Кукушкин Ю.Н.* // Соровский образ. журн. 1997. № 9. С. 54.
25. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. и др.* Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука, 1989. 256 с.
26. *Полторацкий Г.М.* Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1984. 302 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1596–1604

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

СТУПЕНЧАТЫЕ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ЭЛЕМЕНТОВ III Б ГРУППЫ И ЛАНТАНИДОВ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ИХ ТРИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ

© 2004 г. Ю. П. Галактионов*, М. А. Чистяков*, В. Г. Севастьянов*, Н. Т. Кузнецов, С. У. Крейнгольд*, А. Ю. Цивадзе***

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

***Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва*

E-mail: magnus_f@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2003 г.

Методом потенциометрического титрования раствором KOH смесей M^{3+} – Hacac (M^{3+} = Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}, Tm^{3+}, Hacac – ацетилацетон), взятых в соотношении 1/25 (для Sc^{3+} – 1/12) и ионной силе раствора $\mu = 0.1$ (21°C), с последующей математической обработкой по методу Бьеррума, установлено образование в водном растворе комплексных частиц с максимальной координацией лигандов от 4 до 6 (в зависимости от центрального атома). Определены их ступенчатые константы устойчивости (K_n) и значения произведения растворимости триацетилацетонатов.

В последнее время возрос интерес к ацетилацетонатам металлов, в том числе и III Б группы, поскольку они являются составляющими для получения оксидных керамических материалов и различных пленочных покрытий.

Триацетилацетонаты редкоземельных элементов (РЗЭ) получают осаждением из водных растворов постепенной нейтрализацией раствором аммиака смеси хлорида (или нитрата) РЗЭ и ацетилацетона, причем количество последнего может превышать стехиометрическое в несколько раз [1]. При этом последовательное присоединение ацетилацетонат-аниона к атому РЗЭ приводит к образованию в растворе катионных ($M(acac)^{2+}$, $M(acac)_2^+$), нейтральных ($M(acac)_3$) и (при достаточно большом избытке ацетилацетона, определенных концентрациях РЗЭ и ионов H_3O^+) анионных комплексов ($M(acac)_n^{(n-3)-}$). Установление существования в растворе различных комплексных частиц, их количественное соотношение в зависимости от pH, а также термодинамические характеристики (ступенчатые константы устойчивости и произведение растворимости $M(acac)_3$) представляет несомненный интерес, так как позволяют вести управляемый синтез.

В работах [2, 3] для всего ряда РЗЭ было проведено потенциометрическое определение констант устойчивости для ионной силы $\mu = 0.1$(30°C). При этом было установлено три типа комплексных частиц и определены их ступенчатые константы устойчивости. Количественных данных по растворимости триацетилацетонатов, а также по ступенчатым константам устойчивости анионных комплексов в литературе нет.

Нами была поставлена задача по установлению возможности образования (при определенных количественных соотношениях M^{3+} и Hacac в некотором интервале pH) анионных комплексных частиц, определению их ступенчатых констант образования. Так как в процессе нейтрализации смеси при определенном значении pH наблюдается образование твердой фазы триацетилацетоната, также была поставлена задача по определению их произведения растворимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворы. Исходные растворы солей РЗЭ готовили из нитратов кристаллогидратов квалификации "х.ч." (раствор нитрата тулия готовили из кристаллогидрата карбоната тулия квалификации "ч" растворением его в разбавленном растворе азотной кислоты). Раствор гидроксида калия приготовили из твердого KOH немецкой фирмы "GERMED", квалификации "наичистейший для анализа". Ацетилацетон квалификации "ч", массовая доля основного вещества >99.0%, плотность (при 20°C) 0.971–0.976 г/см^3, ГОСТ 10259-78. Трилон Б – стандарт, титр, ТУ 6-09-

2540-87; соляная кислота – стандарт, титр ТУ 6-09-2540-87. Нитрат калия квалификации "х.ч.".

Стандартизацию исходных растворов нитратов РЗЭ проводили двумя методами: 1) гравиметрическим, осаждением их в виде оксалатов и последующим прокаливанием до формы M_2O_3 [4]; 2) трилонометрическим методом (для скандия – прямое титрование с индикатором ксиленовым оранжевым, для остальных РЗЭ – обратное титрование с эриохромом черным в качестве индикатора) [5].

Стандартный водный раствор ацетилацетона готовили разбавлением аликвоты чистого ацетилацетона в мерной колбе с добавлением (~7 об. %) ацетона. Стандартные растворы трилона Б и HCl готовили из фиксаналов. Стандартизацию раствора KOH проводили по стандартному раствору HCl методом объемного титрования [6]. Значения молярных концентраций исходных растворов нитратов РЗЭ: Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+} и Tm^{3+} равны 0.073, 0.029, 0.103, 0.043, 0.056, 0.320 и 0.078 соответственно; KOH – 0.280 и Hacac – 0.250. Раствор нитрата калия (c^0 = 2 моль/л) не стандартизовали.

Приготовление смесей и титрование. Смесь для потенциометрического титрования готовили в стакане V = 100 мл: производили отбор аликвот исходных растворов соли РЗЭ и ацетилацетона, добавляли 2.5 мл раствора нитрата калия с последующим доведением объема смеси водой до 50 мл. Титрование смеси проводили стандартным раствором KOH. Отношение концентраций РЗЭ и ацетилацетона в исходной смеси составило 1/12 для скандия и 1/25 для остальных катионов M^{3+}. Значение pH измеряли на pH-метре типа 673 в комплекте со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Калибровку pH-метра проводили по стандартным буферным растворам (кислый виннокислый калий pH 3.56 и бифталат калия pH 4.01).

Температура смеси и растворов составляла 21°C (термостатирование не проводили). Смесь перемешивали в процессе титрования с помощью магнитной мешалки. Образование насыщенного раствора триацетилацетоната фиксировали визуально по появлению мути. В этот момент отмечали объем раствора KOH, пошедшего на титрование, и водородный показатель (pH). Дальнейшего титрования не проводили. Объемы аликвот растворов исходных веществ для приготовления смеси и KOH измеряли с помощью микропипеток и микробюретки. Точность измерения составляла 0.03 мл.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчет ступенчатых констант устойчивости. Для определения числа лигандов (n), связанных с центральным атомом, и ступенчатых констант устойчивости (K_n) использовали метод Бьеррума [7], в соответствии с которым требуется построение графической зависимости $\bar{n} = f(pA)$, где $\bar{n}$ – среднее число лигандов, приходящихся на один комплексообразователь, $pA = -\lg[acac^-]$, $[acac^-]$, – равновесная концентрация свободного лиганда. Значения $\bar{n}$ определяли по экспериментальным данным с помощью следующего выражения:

$$\bar{n} = \frac{c_{acac^-} - [acac^-]}{c_M} = \frac{K_1[acac^-] + 2K_1K_2[acac^-]^2 + nK_1K_2\ldots K_n[acac^-]^n}{1 + K_1[acac^-] + K_1K_2[acac^-]^2 + K_1K_2\ldots K_n[acac^-]^n}. \quad (1)$$

Количество гидроксида калия, пошедшее на нейтрализацию протонов, выделяющихся в процессе комплексообразования по уравнению реакции

$$M^{3+} + n\text{Hacac} + n\text{OH}^- = M(acac)_n^{(3-n)-} + n\text{H}_2\text{O}$$

позволяет определить концентрацию ацетилацетонат-ионов, связанных с комплексообразователем

$$c_{acac^-}^{связ} = \frac{c_{KOH}^0 V_{KOH}}{V_{см}} - [acac^-], \quad (2)$$

где $V_{см} = 50 + V_{KOH}$ – объем смеси в любой момент титрования, V_{KOH} – объем раствора KOH в любой момент титрования, $[acac^-]$ – концентрация свободных ацетилацетонат-ионов. Общая концентрация ацетилацетона в любой момент титрования может быть представлена как сумма:

$$\frac{c_{Hacac}^0 V_{Hacac}}{V_{см}} = \frac{c_{KOH}^0 V_{KOH}}{V_{см}} + [Hacac], \quad (3)$$

где V_{Hacac} – объем аликвоты исходного раствора ацетилацетона. С учетом того, что

$$[Hacac] = [acac^-][H_3O^+]/K_{Hacac}. \quad (4)$$

Таблица 1. Система Sc^{3+} – Насас (исходный состав раствора: $c_{Sc^{3+}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{Насас} = 1.2 \times 10^{-2}$ моль/л)

$V_{КОН}$, мл	pH	$[H_3O^+]$, моль/л	$[acac^-]$, моль/л	pA	$\bar{n}$
0.09	3.15	7.07×10^{-4}	2.04×10^{-8}	7.69	0.50
0.18	3.46	3.46×10^{-4}	3.98×10^{-8}	7.40	1.01
0.27	3.82	1.51×10^{-4}	8.68×10^{-8}	7.06	1.51
0.36	4.28	5.24×10^{-5}	2.38×10^{-7}	6.62	2.02
0.45	4.66	2.18×10^{-5}	5.41×10^{-7}	6.27	2.52
0.54	5.04	9.12×10^{-6}	1.23×10^{-6}	5.91	3.03
0.63	5.40	3.98×10^{-6}	2.65×10^{-6}	5.58	3.53
0.72	5.87	1.34×10^{-6}	7.34×10^{-6}	5.13	4.03
0.765	6.13	7.41×10^{-7}	1.29×10^{-5}	4.89	4.28

Здесь $K_{Насас}$ – константа кислотности ацетилацетона ($K_{Насас} = 1.26 \times 10^{-9}$) [8], равновесная концентрация ацетилацетонат-иона будет равна

$$[acac^-] = (c^0_{Насас}V_{Насас} - c^0_{КОН}V_{КОН})K_{Насас}/V_{см}[H_3O^+]. \quad (5)$$

Концентрация катиона металла в смеси рассчитывается по уравнению:

$$c_M = c^0_M V_M/V_{см}. \quad (6)$$

Из уравнений (1), (2) и (5) находим выражение для среднего числа лигандов:

$$\bar{n} = \frac{([H_3O^+] + K_{Насас})c^0_{КОН}V_{КОН} - K_{Насас}c^0_{Насас}V_{Насас}}{[H_3O^+]c^0_M V_M}. \quad (7)$$

Уравнения (5) и (7) являются основными, по которым с использованием экспериментальных данных можно рассчитать в любой момент титрования равновесную концентрацию ацетилацетонат-иона ($[acac^-]$) и среднее число лигандов ($\bar{n}$). Результаты потенциометрического титрования и рассчитанные значения $\lfloor acac^- \rfloor$, pA и $\bar{n}$ для систем M^{3+}–Насас (M = Sc, Y, La и Gd) представлены в табл. 1–4.

По рассчитанным значениям pA и $\bar{n}$ построены кривые ($\bar{n} = f(pA)$) (рис. 1) и методом последовательного приближения определены (в первом приближении) ступенчатые константы устойчивости [7]:

$$K_n = 1/\lfloor acac^- \rfloor, \quad (8)$$

где $\bar{n} = n - 0.5$ или $\lg K_n = pA$. Полученные таким образом логарифмы ступенчатых констант устойчивости для исследованных систем представлены в табл. 5.

Расчет произведения растворимости триацетилацетонатов РЗЭ. По значениям pH в насыщенном растворе триацетилацетоната РЗЭ были рассчитаны равновесные концентрации $[M^{3+}]$, $[acac^-]$ и $[M(acac)_3]$. Исходя из того, что

$$c_M = [M^{3+}] + [M(acac)^{2+}] + \ldots + [M(acac)_n^{3-n}] = c^0_M V_M/V_{см}, \quad (9)$$

$$K_n = [M(acac)_n^{3-n}]/[M(acac)_{n-1}^{3-(n-1)}][acac^-], \quad (10)$$

получаем

$$[M^{3+}] = \frac{c^0_M V_M}{(1 + K_1[acac^-] + K_1K_2[acac^-]^2 + K_1K_2\ldots K_n[acac^-]^n)V_{см}}, \quad (11)$$

$$[M(acac)_3] = \frac{c^0_M V_M K_1K_2K_3[acac^-]^3}{(1 + K_1[acac^-] + K_1K_2[acac^-]^2 + \ldots + K_1K_2\ldots K_n[acac^-]^n)V_{см}}. \quad (12)$$

Таблица 2. Система Y^{3+} – Насас (исходный состав раствора: $c_{Y^{3+}} = 5.8 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{Насас} = 0.15$ моль/л)

$V_{КОН}$, мл	pH	$[H_3O^+]$, моль/л	[асас$^-$], моль/л	pA	$\bar{n}$
0.20	3.56	2.75×10^{-4}	6.19×10^{-7}	6.16	0.21
0.40	3.80	1.58×10^{-4}	1.17×10^{-6}	5.93	0.41
0.60	3.99	1.02×10^{-4}	1.78×10^{-6}	5.75	0.48
0.80	4.02	9.55×10^{-5}	1.89×10^{-6}	5.72	0.78
1.00	4.16	6.92×10^{-5}	2.58×10^{-6}	6.59	0.97
1.20	4.29	5.13×10^{-5}	3.44×10^{-6}	5.46	1.16
1.40	4.41	3.89×10^{-5}	4.48×10^{-6}	5.35	1.35
1.60	4.55	2.82×10^{-5}	6.11×10^{-6}	5.21	1.54
1.80	4.66	2.19×10^{-5}	7.78×10^{-6}	5.11	1.74
2.00	4.78	1.66×10^{-5}	1.01×10^{-5}	4.99	1.93
2.20	4.89	1.29×10^{-5}	1.29×10^{-5}	4.89	2.12
2.40	5.00	1.00×10^{-5}	1.64×10^{-5}	4.78	2.31
2.60	5.10	7.94×10^{-6}	2.04×10^{-5}	4.69	2.51
2.80	5.21	6.17×10^{-6}	2.60×10^{-5}	4.59	2.70
3.00	5.33	4.68×10^{-6}	3.39×10^{-5}	4.47	2.89
3.20	5.45	3.55×10^{-6}	4.41×10^{-5}	4.36	3.08
3.40	5.55	2.82×10^{-6}	5.48×10^{-5}	4.26	3.27
3.60	5.65	2.24×10^{-6}	6.82×10^{-5}	4.17	3.46
3.80	5.76	1.74×10^{-6}	8.67×10^{-5}	4.06	3.65
4.00	5.87	1.35×10^{-6}	1.10×10^{-4}	3.96	3.84
4.20	5.97	1.07×10^{-6}	1.37×10^{-4}	3.86	4.03
4.40	6.10	7.94×10^{-7}	1.83×10^{-4}	3.74	4.21
4.60	6.19	6.46×10^{-7}	2.22×10^{-4}	3.65	4.40
4.80	6.30	5.01×10^{-7}	2.82×10^{-4}	3.55	4.58
5.00	6.45	3.55×10^{-7}	3.94×10^{-4}	3.40	4.75
5.20	6.55	2.82×10^{-7}	4.90×10^{-4}	3.31	4.93
5.40	6.59	2.57×10^{-7}	5.30×10^{-4}	3.28	5.11
5.60	6.75	1.78×10^{-7}	7.56×10^{-4}	3.12	5.26
5.80	6.82	1.51×10^{-7}	8.77×10^{-4}	3.06	5.43

Равновесная концентрация $\lfloor acac^- \rfloor$ рассчитывается по уравнению (5). В соответствии с определением, произведение растворимости для $M(acac)_3$ можно рассчитать по следующему уравнению:

$$ПР = [M^{3+}][acac^-]^3. \quad (13)$$

Результаты расчета равновесных концентраций частиц и ПР представлены в табл. 6

По уравнениям (9) и (10) были рассчитаны мольные доли всех комплексных частиц (X, %) в зависимости от pH и построены кривые их распределения. На рис. 2 представлены кривые для систем M^{3+} – Hacac (M = Sc, Y, La, Tm). Распределение комплексных частиц для Sm и Nd аналогично полученному для Y, но максимумы на кривых распределения сдвинуты в область больших pH

Таблица 3. Система La^{3+} – Hacac (исходный состав раствора: $c_{La^{3+}} = 6 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{Hacac} = 0.15$ моль/л)

V_{KOH}, мл	pH	$[H_3O^+]$, моль/л	$[acac^-]$, моль/л	pA	$\bar{n}$
0.20	4.04	9.12×10^{-5}	2.05×10^{-6}	5.69	0.19
0.40	4.24	5.75×10^{-5}	3.21×10^{-6}	5.49	0.37
0.60	4.44	3.63×10^{-5}	5.03×10^{-6}	5.30	0.56
0.80	4.64	2.29×10^{-5}	7.88×10^{-6}	5.10	0.75
1.00	4.84	1.45×10^{-5}	1.23×10^{-5}	4.91	0.93
1.20	5.02	9.55×10^{-6}	1.85×10^{-5}	4.73	1.12
1.40	5.19	6.46×10^{-6}	2.70×10^{-5}	4.57	1.30
1.60	5.35	4.47×10^{-6}	3.86×10^{-5}	4.41	1.49
1.80	5.53	2.95×10^{-6}	5.77×10^{-5}	4.24	1.67
2.00	5.71	1.95×10^{-6}	8.62×10^{-5}	4.06	1.85
2.20	5.89	1.29×10^{-6}	1.29×10^{-4}	3.89	2.03
2.40	6.07	8.51×10^{-7}	1.93×10^{-4}	3.71	2.21
2.60	6.24	5.75×10^{-7}	2.82×10^{-4}	3.55	2.38
2.80	6.40	3.98×10^{-7}	4.03×10^{-4}	3.40	2.54
3.00	6.55	2.82×10^{-7}	5.62×10^{-4}	3.25	2.70
3.20	6.71	1.95×10^{-7}	8.02×10^{-4}	3.10	2.85
3.40	6.84	1.45×10^{-7}	1.07×10^{-3}	2.97	2.99
3.60	6.97	1.07×10^{-7}	1.42×10^{-3}	2.85	3.11
3.80	7.12	7.59×10^{-8}	1.99×10^{-3}	2.70	3.19
4.00	7.22	6.03×10^{-8}	2.47×10^{-3}	2.61	3.29
4.20	7.28	5.25×10^{-8}	2.80×10^{-3}	2.55	3.42

Таблица 4. Система Gd^{3+} – Насас (исходный состав раствора: $c_{Gd^{3+}} = 6 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{Hacac} = 0.15$ моль/л)

V_{KOH}, мл	pH	$[H_3O^+]$, моль/л	$[acac^-]$, моль/л	pA	$\bar{n}$
0.20	3.70	2.00×10^{-4}	9.36×10^{-7}	6.03	0.19
0.40	3.96	1.10×10^{-4}	1.68×10^{-6}	5.77	0.37
0.60	4.10	7.94×10^{-5}	2.30×10^{-6}	5.64	0.56
0.80	4.29	5.13×10^{-5}	3.52×10^{-6}	5.45	0.74
1.00	4.46	3.47×10^{-5}	5.14×10^{-6}	5.29	0.93
1.20	4.64	2.29×10^{-5}	7.70×10^{-6}	5.11	1.12
1.40	4.79	1.62×10^{-5}	1.07×10^{-5}	4.97	1.30
1.60	4.95	1.12×10^{-5}	1.53×10^{-5}	4.81	1.49
1.80	5.10	7.94×10^{-6}	2.14×10^{-5}	4.67	1.67
2.00	5.27	5.37×10^{-6}	3.13×10^{-5}	4.50	1.86
2.20	5.44	3.63×10^{-6}	4.58×10^{-5}	4.34	2.04
2.40	5.60	2.51×10^{-6}	6.54×10^{-5}	4.18	2.22
2.60	5.78	1.66×10^{-6}	9.77×10^{-5}	4.01	2.40
2.80	5.96	1.10×10^{-6}	1.46×10^{-4}	3.84	2.58
3.00	6.14	7.24×10^{-7}	2.19×10^{-4}	3.66	2.75
3.20	6.34	4.57×10^{-7}	3.42×10^{-4}	3.47	2.92
3.40	6.52	3.02×10^{-7}	5.12×10^{-4}	3.29	3.07
3.60	6.70	2.00×10^{-7}	7.65×10^{-4}	3.12	3.21
3.80	6.87	1.35×10^{-7}	1.12×10^{-3}	2.95	3.34
4.00	7.01	9.77×10^{-8}	1.52×10^{-3}	2.82	3.45
4.20	7.16	6.92×10^{-8}	2.13×10^{-3}	2.67	3.53
4.40	7.29	5.13×10^{-8}	2.83×10^{-3}	2.55	3.58
4.70	7.48	3.31×10^{-8}	4.30×10^{-3}	2.37	3.59
4.90	7.54	2.88×10^{-8}	4.88×10^{-3}	2.31	3.67

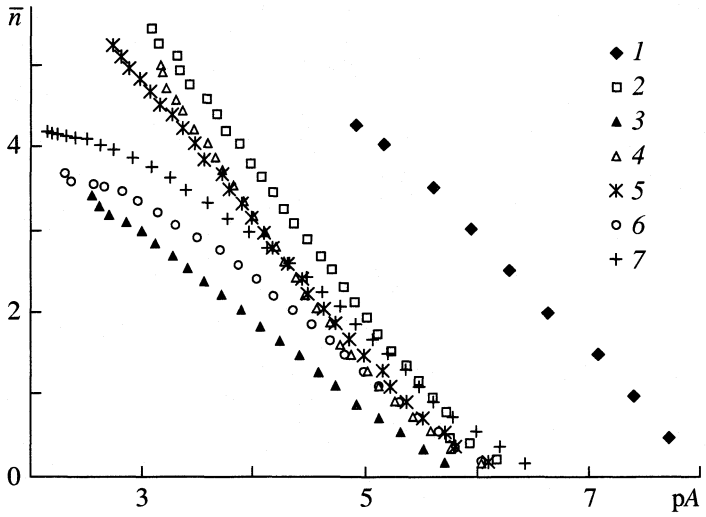


Рис. 1. Кривые Бьеррума для исследуемых систем M^{3+} – Hacac; M = Sc(*1*), Y(*2*), La(*3*), Nd(*4*), Sm(*5*), Gd(*6*), Tm(*7*).

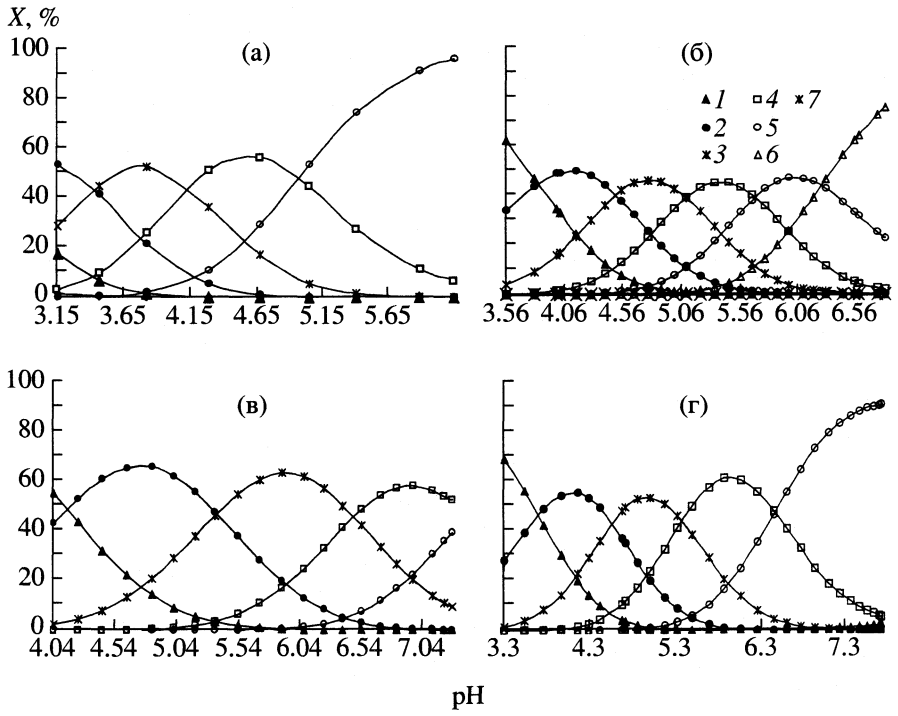


Рис. 2. Кривые распределения комплексных частиц в растворе в зависимости от pH среды, рассчитанные по экспериментальным данным для систем M^{3+} – Hacac; M = Sc(а), Y(б), La(в) и Tm(г); *1* – M^{3+}, *2* – $M(acac)^{2+}$, *3* – $M(acac)_2^+$, *4* – $M(acac)_3$, *5* – $M(acac)_4^-$, *6* – $M(acac)_5^{2-}$, *7* – $M(acac)_6^{3-}$.

вследствие меньшей устойчивости соответствующих комплексных частиц. Распределение для Gd аналогично полученному для La, но максимумы смещены в область меньших pH по тем же причинам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставляя полученные нами значения первых ступенчатых констант устойчивости ($\lg K_n$) с

Таблица 5. Экспериментальные значения логарифмов ступенчатых констант устойчивости ($\lg K_n$) комплексов РЗЭ с ацетилацетоном при $\mu = 0.1$ (KNO_3)

n	21°C	30°C	21°C	30°C
	Sc^{3+}		Tm^{3+}	
1	7.70	(8.00)	6.04	6.09
2	7.07	(7.20)	5.20	4.76
3	6.30	–	4.42	3.48
4	5.60	–	3.37	–
5*	4.78	–	0.55	–
	Y^{3+}		Sm^{3+}	
1	5.90	5.87(6.40)	5.69	5.59 (5.90)
2	5.26	4.98(4.70)	4.97	4.50 (4.50)
3	4.69	3.23(2.80)	4.37	2.90 (3.20)
4	4.14	–	3.78	–
5	3.59	–	3.18	–
6*	2.96	–	2.40	–
	La^{3+}		Gd^{3+}	
1	5.58	4.96(5.10)	5.66	5.90
2	4.40	3.31(3.80)	4.82	4.48
3	3.31	2.50(3.00)	3.92	3.41
4*	2.43	–	2.70	–
	Nd^{3+}			
1	5.63	5.30(5.60)		
2	4.88	4.10(4.30)		
3	4.33	3.20(3.20)		
4	3.83	–		
5	3.33	–		

Примечание. При 21°C – наши данные, при 30°C – результаты [1–3], в скобках значения при $\mu = 0$, звездочкой отмечены величины (кроме Gd) полученные экстраполяцией кривой Бьеррума на высокие концентрации свободного лиганда.

приведенными в [1–3], можно отметить, что они не сильно отличаются (табл. 5). Уменьшение значений последующих ступенчатых констант по нашим данным происходит (от ступени к ступени) более плавно с относительно небольшой разностью особенно в случаях, когда число присоединившихся лигандов велико (5–6). Согласно данным работ [1–3], где были установлены комплексы с максимальным числом лигандов, равным 3, различия между значениями ступенчатых констант устойчивости более существенны. Можно предположить, что это связано с проявлением разной дентатности ацетилацетонат-иона при его координации в разных концентрационных условиях.

В случае, когда в системе имеется небольшой избыток лиганда, образуются комплексные частицы с числом координированных ацетилацетонат-ионов не более трех, при этом каждый из них является бидентатным лигандом. При большом избытке лиганда, когда возможно образование анионных комплексов (что имело место в нашем случае), ацетилацетонат-ион ведет себя, по видимому, как монодентатный лиганд.

Что касается последовательности изменения величин ступенчатых констант устойчивости ацетилацетонатных комплексов в ряду Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+} и лантаноиды (III), то прослеживается общая закономерность, присущая комплексам элементов этого ряда с другими лигандами. Наблюдается определенная корреляция между величинами констант устойчивости и произведения растворимости

Таблица 6. Равновесные концентрации H_3O^+, M^{3+}, $M(acac)_3$ и $acac^-$ в насыщенном растворе триацетилацетонатов РЗЭ и их произведение растворимости $M(acac)_3$ (ПР) при 21°C и $\mu = 0.1$ (KNO_3)

M^{3+}	$[H_3O^+]$	$[M^{3+}]$	$[M(acac)_3]$	$[acac^-]$	ПР
Sc^{3+}	7.41×10^{-7}	6.29×10^{-11}	9.66×10^{-5}	1.29×10^{-5}	1.35×10^{-25}
Y^{3+}	1.51×10^{-7}	1.24×10^{-11}	5.94×10^{-5}	8.72×10^{-4}	8.39×10^{-21}
La^{3+}	5.24×10^{-8}	8.90×10^{-9}	3.07×10^{-3}	2.80×10^{-3}	1.97×10^{-16}
Nd^{3+}	1.79×10^{-7}	4.73×10^{-9}	3.78×10^{-4}	7.28×10^{-4}	1.83×10^{-18}
Sm^{3+}	6.76×10^{-8}	1.08×10^{-11}	8.40×10^{-5}	1.94×10^{-3}	7.85×10^{-20}
Gd^{3+}	2.88×10^{-8}	5.43×10^{-11}	1.58×10^{-3}	4.88×10^{-3}	6.31×10^{-18}
Tm^{3+}	1.86×10^{-8}	1.45×10^{-13}	2.97×10^{-4}	7.08×10^{-3}	6.67×10^{-20}

триацетилацетонатов этого ряда: с уменьшением устойчивости комплексов растет произведение растворимости и соответственно растворимость триацетилацетонатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stites J.G., McCarty C.N., Quill L.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 9. P. 3142.
2. *Izatt R., Fernelius W.* // Ibid. 1953. V. 59. P. 170.
3. *Grenthe I., Fernelius W.C.* // Ibid. 1960. V. 82. P. 6258.
4. *Крешков А.П., Ярославцев А.А.* // Курс аналитической химии. Количественный анализ. Т. 2. М.: Госхимиздат, 1954.
5. *Пршибил Р.* // Комплексоны в химическом анализе. М.: Из-во иностр. лит., 1960.
6. *Лурье Ю.Ю.* // Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1965.
7. *Бьеррум Я.* // Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
8. *Martell A.E., Smith B.M.* // Critical Stability Constants. V. 3. 1974.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1605–1609

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422:541.183

ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АНТРАХИНОНА НА ПОВЕРХНОСТИ Al_2O_3 И ZrO_2 ПО ДАННЫМ ЭПР 3 мм-ДИАПАЗОНА

© 2004 г. А. В. Фионов, Ю. Н. Пушкарь, Е. В. Лунина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: fionov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 17.06.2003 г.

Методом ЭПР в диапазонах 3 см и 3 мм изучены парамагнитные комплексы антрахинона с координационно-ненасыщенными катионами алюминия и циркония на дегидроксилированной поверхности γ-Al_2O_3 и моноклинного ZrO_2. Показано, что образующийся на поверхности Al_2O_3 комплекс антрахинона, имеющий 11 компонент сверхтонкой структуры от двух эквивалентных ядер ^{27}Al, характеризуется изотропным значением g-фактора, равным 2.0036 ± 0.0001, в то время как на поверхности ZrO_2 спектр ЭПР обладает заметной аксиальной анизотропией g-тензора, главные компоненты которого имеют значения $g_\perp = 2.0027 \pm 0.0001$ и $g_\parallel = 2.0048 \pm 0.0001$. Такое существенное отличие может быть объяснено тем, что на Al_2O_3 образуется симметричный комплекс антрасемихинона с двумя координационно-ненасыщенными катионами Al^{3+}, а на ZrO_2 – асимметричный комплекс антрасемихинона с одним координационно-ненасыщенным катионом Zr^{4+}. Обсуждена роль электронодонорных центров поверхности в образовании парамагнитных комплексов антрахинона.

Как известно, при адсорбции антрахинона на дегидроксилированной поверхности оксида алюминия образуются парамагнитные комплексы, в спектрах ЭПР которых проявляется либо 6 эквивалентных компонент сверхтонкой структуры (СТС), либо 11 компонент с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 5 : 4 : 3 : 2 : 1. Согласно [1, 2], эти спектры соответствуют комплексам одной молекулы антрахинона с одним либо двумя координационно-ненасыщенными (КН) катионами алюминия соответственно. В случае чистого γ-Al_2O_3 образуется преимущественно комплекс с двумя КН Al^{3+} [2]. По предельной концентрации парамагнитного комплекса (с учетом числа катионов алюминия, участвующих во взаимодействии) можно количественно определить концентрацию катионов, являющихся льюисовскими кислотными центрами. Данный метод успешно применялся для определения апротонной кислотности катализаторов на основе оксида алюминия [3, 4]. Было обнаружено [5, 6], что на поверхности диоксида циркония антрахинон также образует парамагнитный комплекс, который по своим свойствам (значение g-фактора, высокие локальные концентрации, неустойчивость при адсорбции воды) похож на комплекс антрахинона на поверхности Al_2O_3. С учетом этого было предположено, что на поверхности ZrO_2 антрахинон образует комплекс с координационно-ненасыщенными катионами поверхности, в качестве которых выступают ионы Zr^{4+}.

Однако остался открытым вопрос о количестве КН ионов Zr^{4+}, взаимодействующих с одной молекулой антрахинона, поскольку спектр ЭПР представлял собой одиночную линию без выраженной СТС. В отличие от алюминия, единственным природным изотопом которого является ^{27}Al, содержание магнитного изотопа ^{91}Zr в природной смеси изотопов циркония невелико (11.23%) [7]. Поэтому отсутствие видимой СТС от ^{91}Zr в спектре ЭПР не позволяет сделать окончательный вывод о структуре этого комплекса. В связи с этим представляло интерес провести дополнительное исследование с целью сравнения магнитно-резонансных параметров комплексов антрахинона на γ-Al_2O_3 и ZrO_2. В качестве нового метода исследования был выбран ЭПР в 3 мм диапазоне, имеющий неоспоримые преимущества перед обычным ЭПР при анализе компонент g-тензора [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе был использован γ-Al_2O_3 марки А-1. Моноклинный ZrO_2 получен осаждением гидроксида циркония аммиаком из водного раствора оксинитрата циркония при pH 9 с последующей сушкой и прокаливанием при 973 K в течение 4 ч. Фазовый состав исследованных оксидов контролировался методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α-излучения.

Перед адсорбцией антрахинона образцы активировались 2 ч на воздухе при 723 K и затем 2 ч в вакууме 10^{-5} Торр при этой же температуре. Адсорбция антрахинона проводилась по методике [9].

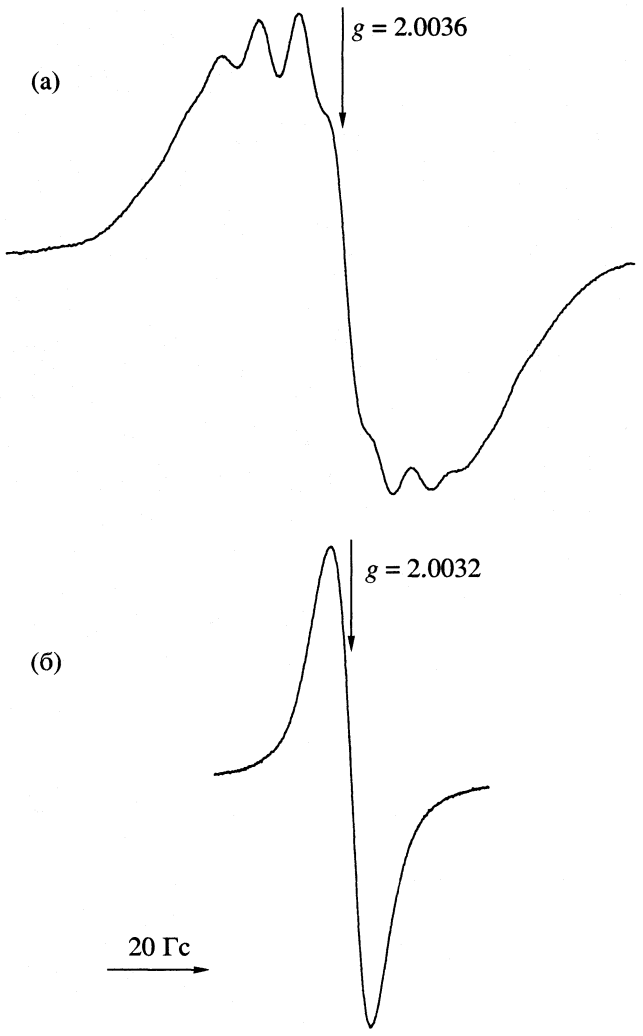


Рис. 1. Спектры ЭПР парамагнитных комплексов антрахинона при частоте 9.5 ГГц (3 см диапазон) на дегидроксилированной поверхности: Al_2O_3 (а), ZrO_2 (б).

Конечная температура адсорбции антрахинона составляла 473 K для γ-Al_2O_3 и 423 K для ZrO_2.

Спектры ЭПР 3 см диапазона записывались на спектрометре BRUKER ER200D-SRC при 120 K. Значения g-фактора определялись с помощью частотомера и измерителя магнитного поля в средней части спектра в точке его пересечения с нулевой линией. Спектры ЭПР 3 мм диапазона записывались на специально сконструированном спектрометре по методике, описанной в [8]. Анализ параметров спектров ЭПР 3 мм диапазона проводился с использованием внутреннего стандарта Mn^{2+}/MgO по методике [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры ЭПР антрахинона, адсорбированного на поверхности Al_2O_3 и ZrO_2, приведены на рис. 1. Значения g-факторов спектров оказались равными 2.0036 ± 0.0001 для комплекса на Al_2O_3 и $2.0032 \pm \pm 0.0001$ для комплекса на ZrO_2. В случае Al_2O_3 в спектре (рис. 1а) проявлялись 11 компонент СТС от двух эквивалентных ядер ^{27}Al ($a_{Al} = 7.4 \pm 0.2$ Гс), что соответствовало комплексу антрахинона с двумя КН катионами Al^{3+}. В центральной части спектра амплитуда пятой и седьмой компонент СТС была увеличена, что свидетельствовало о небольшом вкладе другого спектра в виде одиночной линии. В спектре ЭПР комплекса на ZrO_2 (рис. 1б) присутствовала асимметрия (низкополевая часть спектра несколько шире, чем высокополевая), которую можно было интерпретировать как проявление анизотропии g-тензора. Более подробную информацию из спектров ЭПР 3 см диапазона извлечь не удалось.

В 3 мм диапазоне 11-ти компонентный спектр ЭПР комплекса антрахинона с двумя КН катионами Al^{3+} на поверхности Al_2O_3 (рис. 2а) оказался похож на спектр ЭПР 3 см диапазона (рис. 1а). Хотя СТС 11-тикомпонентного спектра в 3 мм диапазоне оказалась менее выражена (вероятно, из-за неоптимальных условий записи спектра либо по другой причине), тем не менее можно сделать вывод, что анизотропия g-тензора комплекса антрахинона с двумя КН катионами Al^{3+} невелика, и g–фактор спектра ЭПР может быть описан как почти изотропный, поскольку значения g-фактора середины спектра в обоих диапазонах, а также общая ширина спектров были одинаковы. Следует отметить, что одиночная линия претерпела сдвиг в низкополевую часть спектра, т.е. значение g-фактора этой линии больше, чем 2.0036. Можно предположить, что спектр ЭПР в виде одиночной линии соответствует антрасемихинону, g-фактор которого, согласно данным [10], составляет 2.00448. Концентрация антрасемихинона невелика по сравнению с концентрацией комплекса с двумя КН катионами Al^{3+}.

Спектр ЭПР комплекса антрахинона на поверхности ZrO_2 при переходе от 3 см к 3 мм диапазону изменился в значительно большей степени (рис. 2б). Полученный спектр демонстрировал почти аксиальную анизотропию g-тензора с параметрами $g_\perp = 2.0027 \pm 0.0001$ и $g_\parallel = 2.0048 \pm 0.0001$. Полученный результат ($g_\perp < g_\parallel$) существенно отличался от литературных данных для анион-радикалов семихинонов [11], у которых $g_{xx} \sim g_{yy} > g_{zz}$.

Вопрос о структуре комплексов антрахинона на поверхности исследованных оксидов является дискуссионным. Ранее [1, 2] полагали, что антрахинон (AQ) при взаимодействии с поверхностью Al_2O_3 образует катион-радикал ($AQ^{\cdot+}$), который взаимодействует с координационно-ненасыщенными ионами алюминия – одним или двумя. Аналогичное предположение было высказано и для комплекса антрахинона на поверхности ZrO_2 [5, 6]. Недавно [12] на основании анализа литературных

данных была показана противоречивость предположения о катион-радикале антрахинона, образующемся на поверхности Al_2O_3.

С одной стороны, антрахинон является достаточно трудноокисляемой молекулой ($E°(AQ^{\cdot+}/AQ) \approx \approx 2.25$ В). Так называемый "катион-радикал" антрахинона, стабилизирующийся в сильнокислой среде, фактически является дипротонированной формой антрасемихинона [13].

С другой стороны, представляется маловероятным взаимодействие положительно заряженного катион-радикала $AQ^{\cdot+}$ с льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ), одним или двумя, с дальнейшим смещением электронной плотности от молекулы антрахинона к катионам металла, входящего в состав ЛКЦ. Более вероятно взаимодействие $AQ^{\cdot+}$ с электронодонорными центрами, но это противоречит экспериментальным данным, согласно которым ЛКЦ (в частности, КН катионы Al^{3+}) входят в состав комплекса.

Альтернативным объяснением является образование антрасемихинона в результате одноэлектронного переноса с ближайшего электронодонорного центра (координационно-ненасыщенного аниона кислорода) с последующим взаимодействием образовавшегося анион-радикала с КН катионами Al^{3+} – одним или двумя (рис. 3). При этом в спектре ЭПР наблюдается неспаренный электрон, находящийся на адсорбированной молекуле. Неспаренный электрон, остающийся на поверхности оксида, методом ЭПР не обнаруживается, что может быть связано с орбитальным вырождением электронного состояния (аналогично молекуле NO [14]), с очень маленьким временем спин-решеточной релаксации, либо с другими причинами.

Логично предположить, что взаимодействие антрахинона с поверхностью ZrO_2 протекает аналогичным образом, т.е. через образование антрасемихинона с последующим его взаимодействием с КН катионами Zr^{4+}.

Косвенным подтверждением того, что на поверхности Al_2O_3 и ZrO_2 образуются именно комплексы антрасемихинона с КН катионами, являются меньшие значения g-фактора спектра ЭПР этих комплексов по сравнению со свободным антрасемихиноном. Аналогичное уменьшение g-фактора наблюдается при протонировании семихинонов [10].

Учитывая заметную аксиальную анизотропию g-фактора спектра ЭПР комплекса антрахинона на поверхности ZrO_2, можно с большой долей уверенности предположить, что такая асимметрия связана с асимметричным строением комплекса, в котором молекула антрахинона взаимодействует лишь с одним катионом циркония. Поскольку комплекс антрахинона на ZrO_2 менее устойчив при

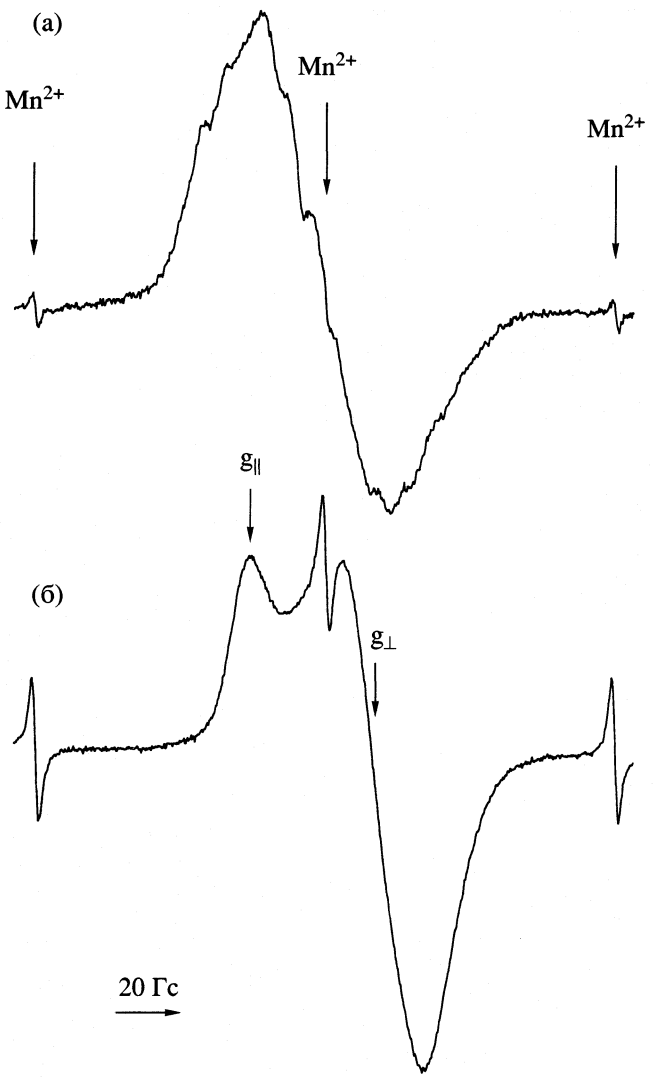


Рис. 2. Спектры ЭПР парамагнитных комплексов антрахинона при частоте 95 ГГц (3 мм диапазон) на дегидроксилированной поверхности: Al_2O_3 (а), ZrO_2 (б).

повышенной температуре, чем комплекс с одним либо двумя КН Al^{3+}, можно предположить для него структуру, в которой расстояние между кислородом антрахинона и катионом циркония больше, чем в случае комплекса с катионами алюминия (рис. 4). Более точно на вопрос о величине расстояния между антрахиноном и катионом Zr^{4+} могут ответить эксперименты на поверхности ZrO_2, обогащенного изотопом ^{91}Zr, если они будут проведены (с целью выяснить наличие либо отсутствие СТС от циркония).

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать вывод, что парамагнитные комплексы антрахинона на поверхности Al_2O_3 и ZrO_2 имеют общие черты и могут быть описаны как комплексы антрасемихинона с координационно-ненасыщенными катионами поверхности (Al^{3+} и

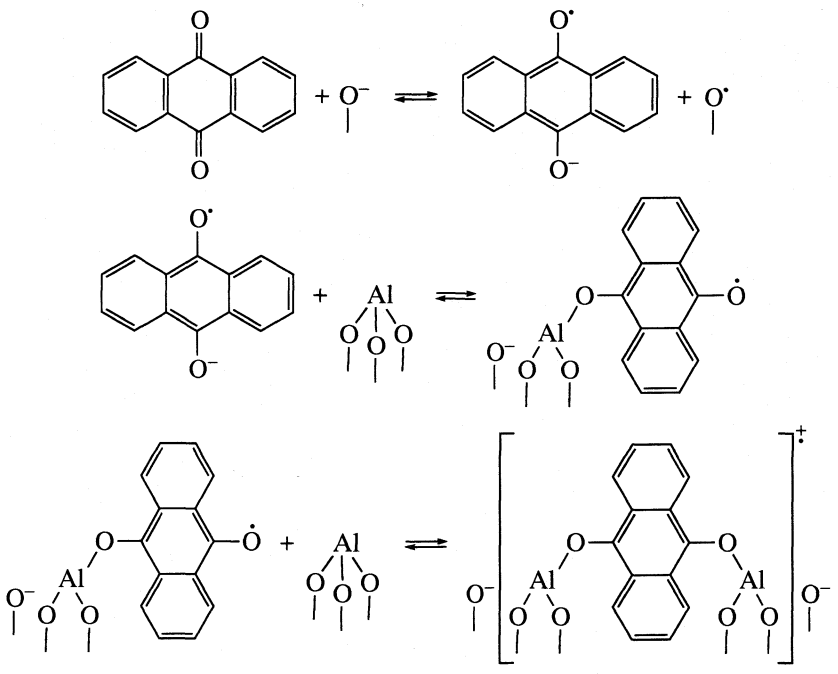


Рис. 3. Схема образования парамагнитных комплексов антрахинона с координационно-ненасыщенными катионами алюминия на поверхности Al_2O_3.

Zr^{4+} соответственно). Различие между этими комплексами заключается в том, что если на поверхности Al_2O_3 антрахинон образует комплекс с двумя КН катионами Al^{3+}, то на поверхности ZrO_2 в образовании комплекса участвует лишь один КН катион Zr^{4+}. Полученный результат дает основание для количественного определения КН катионов Zr^{4+} по концентрации парамагнитного комплекса антрахинона с учетом стехиометрии 1 : 1.

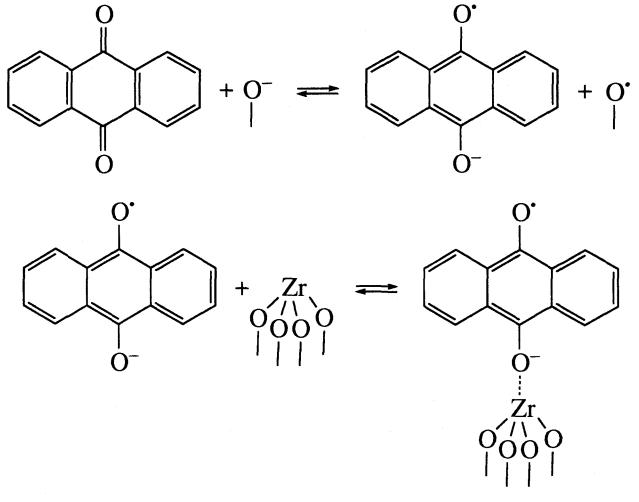


Рис. 4. Схема образования парамагнитного комплекса антрахинона с координационно-ненасыщенными катионами циркония на поверхности ZrO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32188) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации, проект НШ № 1275.2003.3.

Авторы выражают благодарность профессору Института экспериментальной физики Свободного университета Берлина (Institute of Experimental Physics, Free University of Berlin) К. Мебиусу (K. Möbius), а также его сотрудникам А. Шнеггу (A. Schnegg) и М. Фухсу (M. Fuhs) за помощь в получении спектров ЭПР 3 мм диапазона; профессору Андерсу Лунду (Anders Lund) за предоставленную возможность записи спектров ЭПР 3 см диапазона и за полезные советы при обсуждении экспериментального материала; Г.П. Муравьевой за проведение рентгенофазового анализа и А.О. Туракуловой за приготовление образца ZrO_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лунина Е.В., Курганова М.Н., Голубев В.Б.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 8. С. 2006.
2. *Lunina E.V., Zacharova M.N., Markaryan G.L., Fionov A.V.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1996. V. 115. P. 195.
3. *Лунина Е.В., Бычкова Т.В., Селивановский А.К. и др.* Способ определения апротонной кислотности алю-

моплатинового катализатора: А. с. SU № 1012115А. заявл. 12.11.81. опубл. 15.04.83. № 14.

4. *Анциферов В.Н., Филимонова И.В., Фионов А.В.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 5. С. 788.
5. *Фионов А.В., Туракулова А.О., Лунина Е.В.* // X Междунар. конф. "Магнитный резонанс в химии и биологии". Суздаль. 1–7 июня 1998. Тезисы докл. С. 144.
6. *Pushkar Y.N., Parenago O.O., Fionov A.V., Lunina E.V.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999. V. 158. P. 179.
7. Справочник химика/Под ред. Б.П. Никольского. Т. 1 // Л.-М.: ГНТИ химической литературы, 1963.
8. *Burghaus O., Rohrer M., Götzinger T. et al.* // Measurement Science and Technology. 1992. V. 3. P. 765.
9. *Фионов А.В., Харланов А.Н., Лунина Е.В.*// Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 514.
10. *Pedersen J.A.* (Editor). CRC Handbook of EPR Spectra from Quinones and Quinols. // CRC Press, Inc. 1985. 382 p.
11. *Knüpling M., Törring J.T., Un S.* // Chem. Phys. 1997. V.19. P. 291.
12. *Fionov A.V.* // Surf. Sci. 2002. V. 507–510C. P. 74.
13. *Eberson L., Hartshorn M.P.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1996. № 2. P. 151.
14. *Эткинс П., Саймонс М.* Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: Мир, 1970. 310 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1610–1615

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.623:546.45'131

РАСЧЕТ ИЗБЫТОЧНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ ХЛОРИДОВ БЕРИЛЛИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2004 г. О. И. Ребрин, Р. Ю. Щербаков, А. А. Сафонов

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

E-mail: roi@dpt.ustu.ru

Поступила в редакцию 04.08.2003 г.

Представлен анализ избыточной электропроводности в системах, содержащих хлориды бериллия и щелочных металлов. Для расчета использованы различные уравнения, связывающие состав и электропроводность идеальной модельной системы. Высказаны предположения о составе комплексных соединений, образующихся в солевых расплавах.

Основным методом физико-химического анализа процессов, происходящих в системе, является построение диаграмм "состав–свойство". Взаимодействие исходных компонентов при образовании системы наиболее ярко отражается на диаграммах избыточных свойств. Для расчета избыточного свойства, прежде всего, необходимо задаться законом, определяющим связь выбранного свойства с концентрацией компонентов идеальной модельной системы. Известно несколько зависимостей для расчета электропроводности идеальной системы [1–6]. Основное отличие между ними состоит в порядке используемого уравнения, следующем из выбранной модели переноса электричества в расплавленных солевых смесях. Линейные или аддитивные уравнения предполагают независимый перенос заряда отдельными частицами, которые моделируются как невзаимодействующие сферы – носители заряда. Электрокинетические свойства каждого сорта сфер – носителей соответствуют свойствам исходных компонентов и при образовании смеси остаются неизменными

$$\mu_{см} = \sum_{i=1}^{n} \mu_i x_i, \qquad (1)$$

где μ_i и x_i – молярная электропроводность и молярная доля i-го компонента; $\mu_{см}$ – молярная электропроводность смеси.

Уравнение второго порядка выведено Марковым [4] с использованием той же модели сфер – носителей заряда. Однако заложенный в модель механизм электропроводности заключается в осуществлении обмена местами двух сфер – носителей заряда. Для элементарного акта электропроводности в этом варианте необходима встреча двух таких сфер, моделирующих ионы одного или разных сортов. Вероятность таких встреч определяется их молярнодолевой концентрацией. Так, для бинарной смеси

$$\mu_{см} = \mu_1 x_1^2 + \mu_2 x_2^2 + 2\mu_1 x_1 x_2 \qquad (2)$$

при $\mu_1 < \mu_2$.

Другой вариант уравнения второго порядка содержится в работах Феллнера [1–3]

$$\mu_{см} = \frac{(x_A V_A^0 + x_B V_B^0)^2 \mu_A \mu_B}{\mu_A x_B (V_B^0)^2 + \mu_B x_A (V_A^0)^2}, \qquad (3)$$

где V^0 – молярный объем компонентов.

Учесть величину молярного объема компонента и сохранить гипотезу об обменном механизме переноса заряда позволит, по нашему мнению, следующая зависимость электропроводности от состава идеальной двухкомпонентной системы

$$\mu_{см} = \left(\frac{V_1 x_1}{V_1 x_1 + V_2 x_2}\right)^2 \mu_1 + \left(\frac{V_2 x_2}{V_1 x_1 + V_2 x_2}\right)^2 \mu_2 + 2\mu_1 \frac{V_1 V_2 x_1 x_2}{(V_1 x_1 + V_2 x_2)^2}. \qquad (4)$$

Нами выполнен сравнительный анализ следования свойств ряда бинарных расплавленных солевых систем приведенным формулам (1)–(4). Анализировали системы с минимально возможным взаимодействием компонентов, выбранные по поляризационному параметру Ламсдена [7, 8].

Лучшее описание молярной электропроводности таких систем дают уравнения второго порядка, в основу вывода которых заложен обменный механизм электропроводности [9].

Переходя к анализу избыточной электропроводности расплавленных солевых смесей с асим-

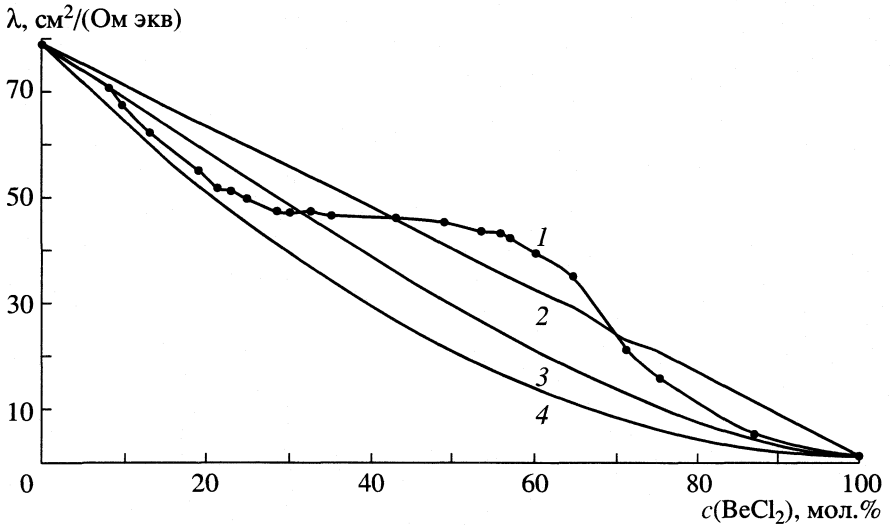


Рис. 1. Сравнение экспериментальной и расчетных изотерм эквивалентной электропроводности λ расплавов системы $KCl–BeCl_2$ при 900 K: *1* – экспериментальные данные, *2* – расчет по уравнению аддитивной эквивалентной электропроводности (1), *3* – по (5) с использованием объемно-молярных долей, *4* – по уравнению Маркова (2).

метричными по заряду катионами, следует остановиться на вопросе корректности использования упомянутых модельных представлений. Применение моделей, приводящих к аддитивным зависимостям, не вызывает затруднений. Для моделей, предполагающих обменный механизм передачи заряда, логичным представляется переход от молярной к эквивалентной электропроводности. Расчет экспериментальной величины эквивалентной электропроводности смеси выполняют по формуле

$$\lambda_{см} = \left(M_1\frac{n_1x_1}{n_1x_1+n_2x_2} + M_2\frac{n_2x_2}{n_1x_1+n_2x_2}\right)\frac{\chi_{см}}{\rho_{см}}, \quad (5)$$

где M_1 и M_2 – эквивалентные веса компонентов, x_1 и x_2 – их молярнодолевые концентрации, n_1 и n_2 – валентности катионов компонентов, $\rho_{см}$ и $\chi_{см}$ – плотность и удельная электропроводность расплава.

Авторы [5] применили формулу Маркова для расчета избыточной электропроводности в бинарных системах хлоридов урана (IV) и щелочных металлов. Сохраняя предложенный Марковым формализм, авторы использовали для анализа эквивалентную электропроводность. Такая замена позволяет сохранить симметрию по заряду в постулированном моделью элементарном акте электропроводности. Отметим, что в расчете использованы эквивалентные доли компонентов, но диаграмма "состав–свойство" строится относительно молярнодолевой концентрации. В этом случае корректность использования сочетания эквивалентной электропроводности и молярнодолевого выражения концентрации следует из физической модели, заложенной в вывод уравнения Маркова, поскольку носителем заряда является конкретная частица и вероятность встречи частиц по-прежнему пропорциональна их молярнодолевой концентрации.

Аналогичные рассуждения справедливы и для предложенного нами уравнения.

При анализе избыточной электропроводности бериллийсодержащих электролитов добавляется специфическая проблема практически неэлектропроводного компонента, которым является хлорид бериллия. Эта особенность рассматриваемых систем, в частности, препятствует использованию для сравнения последовательной модели Феллнера, поскольку электропроводность второго компонента входит как множитель в числитель расчетной формулы (3). Фактически значимым во всех представленных уравнениях остается одно слагаемое, относящееся к первому компоненту, в нашем случае, – хлориду щелочного металла. В этом отношении представленная нами зависимость (4) имеет некоторые преимущества, поскольку учитывает долю молярного объема, относящуюся к непроводящему компоненту. В модельном плане это соответствует случаю, когда часть жестких сфер, представляющая непроводящий компонент, не является носителем заряда.

Рассмотрим различные варианты расчета избыточной электропроводности на примере системы $KCl–BeCl_2$ [10, 11] (рис. 1, 2).

Избыточная эквивалентная электропроводность, рассчитанная относительно формулы Маркова, имеет единственный максимум (211%) для расплавов, содержащих ~65 мол. % $BeCl_2$. Было высказано предположение о том, что повышение электропроводности в этой концентрацион-

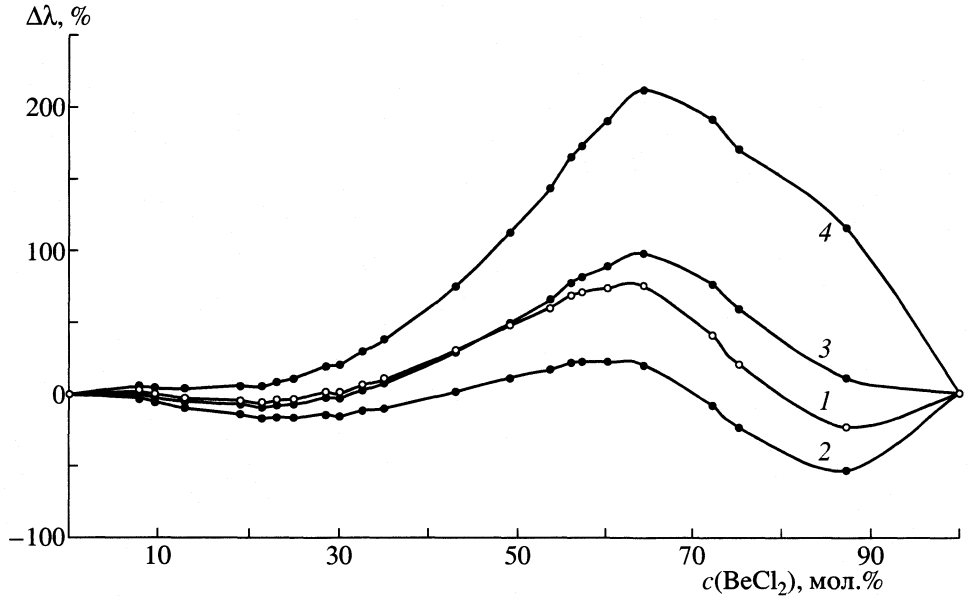


Рис. 2. Относительные избыточные значения электропроводности Δλ в системе KCl–$BeCl_2$ при 900 K: *1* – расчет по уравнению аддитивной молярной электропроводности (1), *2* – по уравнению аддитивной эквивалентной электропроводности, *3* – по (4) с использованием объемно-молярных долей, *4* – по уравнению Маркова (2).

ной области связано с появлением в расплаве комплексных соединений KBe_2Cl_5 и включением в перенос заряда ионов хлора. Структура $MeBe_2Cl_5$ согласно [12] может быть представлена в виде: $[BeCl_4^{2-} + Me^+ + BeCl^+]$. Появление во второй координационной сфере катиона $BeCl^+$ не только способствует увеличению молярного объема расплава, но делает возможным реализацию так называемого "эстафетного" механизма электропроводности с участием ионов хлора. С этим явлением может быть связано наблюдаемое в системах с хлоридами калия, рубидия и цезия некоторое увеличение электропроводности расплавов при росте содержания хлорида бериллия – компонента, практически не проводящего электричество.

Влияние на электропроводность расплава других, возможно образующихся комплексных соединений, на таким образом рассчитанных изотермах избыточного свойства, не отражается (рис. 2, *4*).

Относительные отклонения от рассчитанных по аддитивному закону молярной и эквивалентной электропроводностей, так же максимальны для расплавов с 64–66 мол. % хлорида бериллия (75 и 21% соответственно). В концентрационном интервале 25–27 мол % $BeCl_2$ изотермы (рис. 2, *1* и *2*) имеют отрицательные минимумы (–4 и –16%), которые могут быть отнесены к проявлению влияния образующихся в расплаве комплексных соединений K_2BeCl_4. Подвижность связанных таким образом ионов калия уменьшается по сравнению с их состоянием в чистом хлориде калия. Положение минимума, как и для избыточных молярных объемов, смещено от стехиометрического состава комплекса, возможно, из-за его частичной диссоциации по схеме

$$K_2BeCl_4 \Leftrightarrow KBeCl_3 + KCl.$$

Однако последовательное использование этих зависимостей для анализа взаимодействия компонентов расплава требует и трактовки появления отрицательных отклонений в области составов, содержащих более 85 мол. % $BeCl_2$, что сделать затруднительно.

Это затруднение может быть снято при использовании в качестве закона для расчета эквивалентной электропроводности идеальной системы уравнения (4). Изотерма относительных отклонений экспериментальных данных от этой зависимости имеет *S*-образный характер с отрицательным минимумом и положительным максимумом (рис. 2, *3*), причины возникновения которых уже обсуждены.

С ростом температуры расплава относительные отклонения эквивалентной электропроводности от рассчитанной по формуле (4) в области минимума уменьшаются по абсолютной величине, а в области максимума возрастают (рис. 3).

По-видимому, таким образом сказывается уменьшение прочности комплексных соединений, вызванное ростом температуры. Электропроводность, связанная с перемещением ионов щелочного металла и предусмотренная моделью, увеличиваясь, стремится к расчетной величине. Другая ее

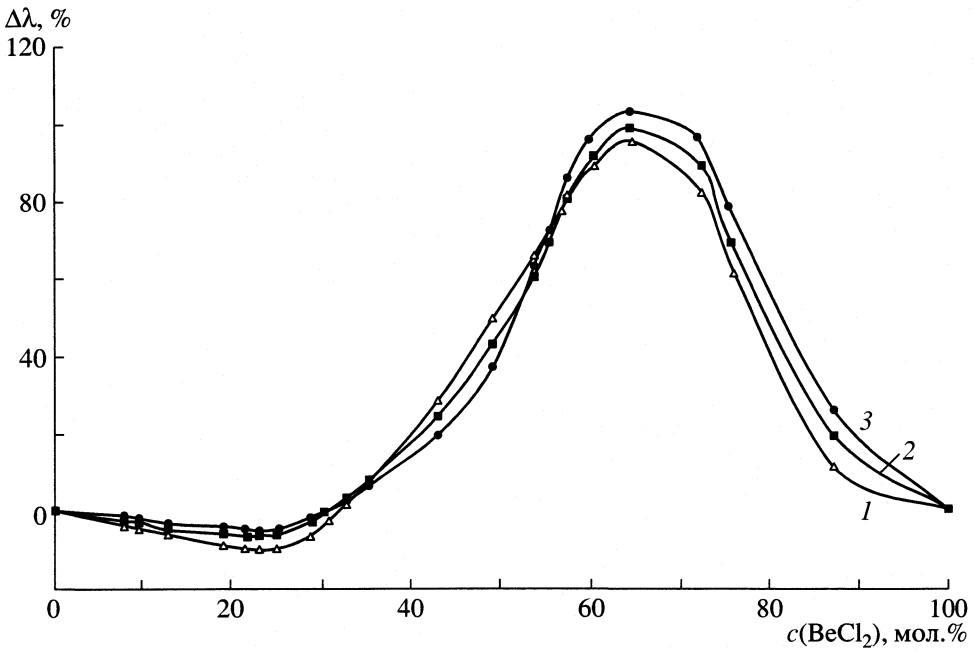


Рис. 3. Изотермы избыточной эквивалентной электропроводности Δλ в системе $KCl–BeCl_2$: *1* – 900 K, *2* – 1000 K, *3* – 1100 K.

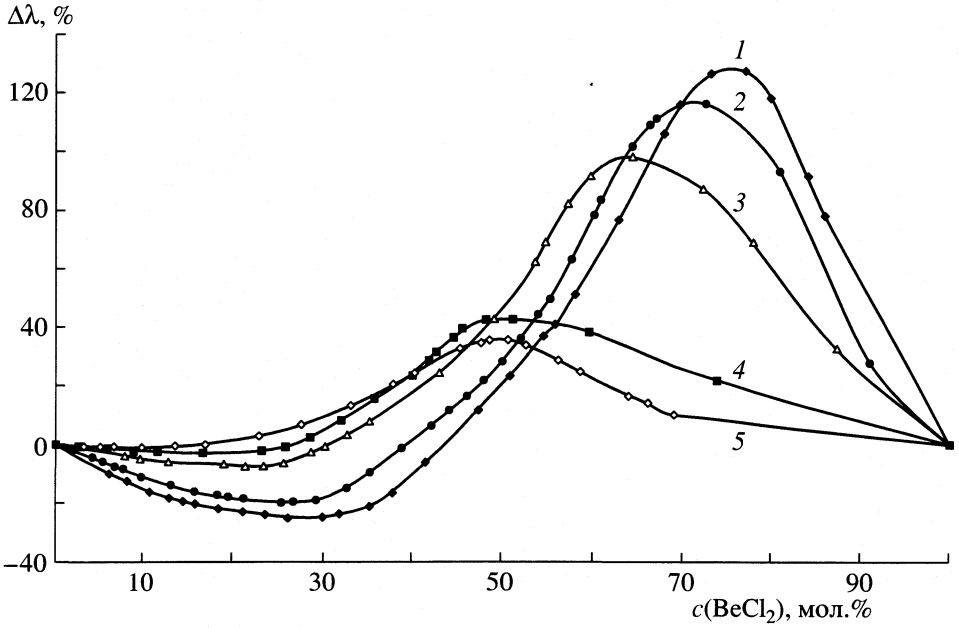


Рис. 4. Избыточная эквивалентная электропроводность в системах $MeCl–BeCl_2$ при 1000 K; Me: *1* – Cs [13], *2* – Rb [14], *3* – K [10, 11], *4* – Na [15], *5* – Li [16].

составляющая, определяемая подвижностью ионов хлора и не предусмотренная моделью, так же возрастает, вызывая растущие отклонения от рассчитанных значений.

Определенные закономерности можно отметить и сравнивая изотермы избыточной эквивалентной электропроводности, построенные для систем с различными хлоридами щелочных металлов (рис. 4).

Рост радиуса катиона щелочного металла приводит к упрочнению образующихся в расплаве тетрахлорбериллатов и соответствующему увеличению отрицательных отклонений экспериментальных данных от идеальной кривой. Тот же

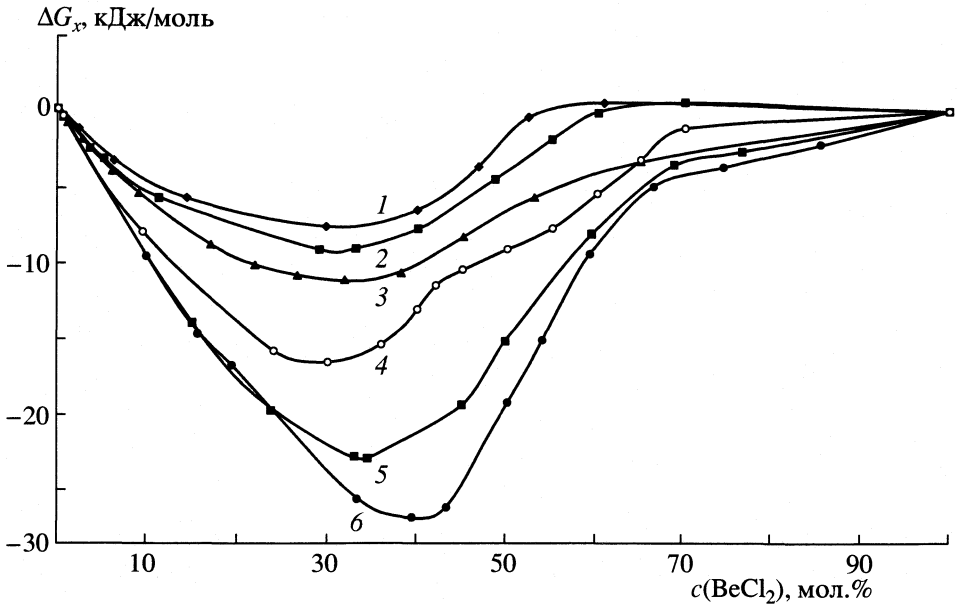


Рис. 5. Концентрационная зависимость слагаемого интегральной энергии Гиббса ΔG_x для хлорида бериллия в системе $MeCl–BeCl_2$ при 723 K [17–24]; Me: *1* – Li, *2* – Na, *3* – $(Li – K)_{эвт}$, *4* – K, *5* – Rb, *6* – Cs.

факт обуславливает и некоторое смещение минимальной точки в сторону стехиометрического состава соединения. Увеличение прочности комплексных соединений в подобных расплавах связывают с уменьшением контрполяризующего действия внешнесферного катиона. Это мнение подтверждено многочисленными исследованиями физико-химических свойств расплавов, выполненных в Уральском отделении АН РФ [6, 12]. Термодинамические свойства подобных систем, например, парциальное слагаемое энергии Гиббса (рис. 5), также отражают отмеченную тенденцию упрочнения комплексных соединений с ростом катиона щелочного металла.

Для систем хлорида бериллия с хлоридами лития и натрия особым является приблизительно эквимолярный состав, где наблюдается максимальное положительное значение избыточной электропроводности. Такая стехиометрия отвечает образованию соединений вида $MeBeCl_3$, существование которых может быть обусловлено составом эвтектических смесей данных систем [25]. Возможно, и в случае сосуществования в расплаве комплексных соединений Me_2BeCl_4 и $MeBeCl_3$ повышается роль ионов хлора в передаче заряда.

Положительное отклонение электропроводности расплавов от расчетных значений в области высокого содержания хлорида бериллия увеличивается так же с увеличением радиуса катиона щелочного металла. Отчетливый сдвиг максимума для смесей с хлоридами цезия, рубидия и калия (рис. 4, *1*, *2* и *3*) может быть связан с увеличением электропроводности хлорида бериллия, вызванным разрушением полимерных структур, характерных для этой соли. Следует отметить, что приведенные причины такого вида зависимостей носят предположительный характер. А сам вид зависимостей, как было показано, определяется выбранным законом идеального смешения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fellner P.* // Chem. Zvesti. 1983. V. 37. № 5. P. 609.
2. *Fellner P.* // Ibid. 1984. V. 38. № 2. P. 159.
3. *Fellner P.* // Chem. Papers. 1987. V. 41. № 1. P. 13.
4. *Марков Б.Ф., Шумина Л.А.* // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. № 3. С. 411.
5. *Bogacz A., Ziolek B.* // Rocz. chem. ann. soc. chim. Pol. 1970. V. 44. P. 665.
6. *Хохлов В.А.* Явления переноса и ионный состав расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей: Дис. … докт. хим. наук. Свердловск, 1984. 490 с.
7. *Zuca S., Olteanu M.* // Rev. Roum. Chim. 1970. V. 15. P. 357.
8. *Zuca S., Olteanu M.* // Ibid. 1985. V. 30 P. 909.
9. *Ребрин О.И., Щербаков Р.Ю.* // Тез. докл. XII Российской конференции по физ. химии и электрохимии распл. и твердых электролитов. Нальчик, 2001. Т. 1. С. 52.
10. *Мордовин А.Е., Томашов В.А., Ничков И.Ф., Халиков Р.С.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. Вып. 10. С. 2612.
11. *Мордовин А.Е., Ничков И.Ф., Томашов В.А.* // Там же. 1974. Т. 48. № 6. С. 1469.
12. *Смирнов М.В.* Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 248 с.
13. *Мордовин А.Е., Ничков И.Ф., Ребрин О.И.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. Вып. 6. С. 1519.

14. *Ребрин О.И., Мордовин А.Е., Сергеев А.В., Ничков И.Ф.* // Там же. 1983. Т. 28. Вып. 4. С. 998.
15. *Ребрин О.И., Ничков И.Ф., Мордовин А.Е.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 725.
16. *Мордовин А.Е., Ничков И.Ф., Ребрин О.И.* // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. Вып. 10. С. 2663.
17. *Марков Б.Ф., Чукреев Н.Я., Сапаров А.* // Укр. хим. журнал. 1974. Т. 40. № 11. С. 1149.
18. *Yang L., Hudson R. G.* // Trans. Metal. Soc. of AIME. 1959. V. 215. P. 589.
19. *Kuroda T., Oyamada R.* // J. Electrochem. Soc. Japan. 1967. V. 35. № 3. P. 125.
20. *Kuroda T., Matsumoto O.* // Ibid. 1965. V. 33. № 1. P. 29.
21. *Титов Г.Н., Лебедев В.А., Пятков В.И. и др.* // Электрохимия. 1974. Т. 10. Вып. 3. С. 439.
22. *Подафа Б.П., Дубовой П.Г., Малашок А.Н.* // Укр. хим. журнал. 1977. № 12. С. 1332.
23. *Зарубицкий О.Г., Подафа Б.П., Дубовой П.Г.* // Там же. 1982. Т. 48. № 5. С. 460.
24. *Чукреев Н.Я.* // Там же. 1976. № 5. С. 535.
25. *Залкин В.М.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1320.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1616–1620

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.122:536.123:546.654'73'56'21

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА

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

Уральский государственный университет, Екатеринбург

E-mail: alexander.petrov@usu.ru

Поступила в редакцию 19.08.2003 г.

Проведен анализ экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии (δ) медьсодержащего кобальтита лантана $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ в интервалах парциального давления (атм) кислорода $10^{-3} \le p_{O_2} \le 1$ и температуры $973 \le T \le 1223$. Предложены две модели дефектной структуры $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$, учитывающие следующие условия электронейтральности: $p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Cu'_{Co}]$ (модель I – квазисвободных дырок) и $[Co^{\bullet}_{Co}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Cu'_{Co}]$ (модель II – локализованных дырок). В исследованном интервале температур сглаживанием теоретических кривых к экспериментальным данным методом нелинейной регрессии установлена адекватность предложенных моделей дефектной структуры и определены константы равновесия процессов образования точечных дефектов. Определены изотермические и изобарические зависимости концентрации дефектов, включая дырки $h(Co^{\bullet}_{Co})$ и акцепторы электронов Cu'_{Co}.

Уникальное сочетание электрических, магнитных и каталитических свойств перовскитоподобных оксидов ABO_3 (где A – лантаноид, B – Mn или Co) открывает широкие перспективы использования их в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, кислородных мембран, магниторезисторов, эмиссионных катодов CO_2-лазеров, катализаторов дожигания выхлопных и отходящих газов. Наиболее интенсивно исследовали в последнее время частично замещенные по подрешетке A кобальтиты $La_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$, где M – щелочноземельный металл. В частности, для $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ показано, что в отличие от недопированного $LaCoO_{3-\delta}$ [1] внедрение стронция, как акцепторной примеси, приводит к резкому возрастанию кислородной нестехиометрии (δ), скачку ионной (кислородной) и электронной проводимости [2–8].

Кобальтиты лантана с частичной заменой кобальта по подрешетке B на другие 3*d*-металлы значительно менее изучены. Тем не менее известно, что, например, изоморфное замещение кобальта на медь приводит к существенному изменению магнитных характеристик [9], повышению кислородной нестехиометрии [10] и значительно улучшает электрокаталитическую активность катодов высокотемпературных топливных элементов [11]. Однако до сих пор остаются неясными многие важные вопросы влияния внешних факторов на природу и концентрацию дефектов атомной и электронной структуры $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$. Отсутствуют теоретические модели, описывающие процессы образования и взаимодействия точечных дефектов.

В предыдущих работах [10, 12] выполнен феноменологический анализ равновесного обмена по кислороду между твердым медьсодержащим кобальтитом $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ и 0.3) и газообразной фазой. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена изучению процессов образования равновесных дефектов путем создания моделей, описывающих взаимосвязь природы и концентрации атомных и электронных дефектов в $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ с термодинамическими параметрами состояния: p_{O_2}, T и состав (x, δ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве исходных данных были взяты экспериментальные результаты изобарических зависимостей кислородной нестехиометрии медьсодержащего кобальтита лантана $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ [12], которые были пересчитаны в изотермы, представленные в виде точек на рис. 1. Как было показано [12], частичная замена кобальта на медь приводит к существенному возрастанию дефицита кислорода в оксиде $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$. Этот факт свидетельствует о том, что внедряемая в подрешетку кобальта медь облегчает вакансионное разупорядочение в кислородной подрешетке, так

как становится акцептором электронов Cu^{2+}, что соответствует Cu'_{Co} в традиционной системе обозначений Крегера–Винка, которая будет использована дальше для записи точечных дефектов. Как компенсация избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида должно появиться необходимое количество положительных зарядов – кислородных вакансий $V_O^{\cdot\cdot}$ и/или электронных дырок. Процессы образования равновесных электронных точечных дефектов можно представить в рамках моделей квазисвободных ($h^{\cdot}$) и локализованных на атомах кобальта ($Co^{\cdot}_{Co}$) дырок [6, 8]. Если принять, что электрон полностью локализован на более электроотрицательном атоме меди, то общее условие электронейтральности кристалла в рамках предлагаемых моделей можно выразить двумя соотношениями:

модель I – квазисвободных дырок:

$$p + 2[V_O^{\cdot\cdot}] = [Cu'_{Co}], \quad (1)$$

модель II – локализованных дырок:

$$[Co^{\cdot}_{Co}] + 2[V_O^{\cdot\cdot}] = [Cu'_{Co}], \quad (1a)$$

где $[Cu'_{Co}]$ – концентрация локализованных электронов, p – концентрация квазисвободных дырок и $[Co^{\cdot}_{Co}]$ – концентрация дырок, локализованных на атомах кобальта, $[V_O^{\cdot\cdot}]$ – концентрация вакансий кислорода.

Реакции образования делокализованных и локализованных дырок, а также соответствующие выражения закона действия масс могут быть записаны следующим образом:

$$Cu^{\times}_{Cu} = Cu'_{Co} + h^{\cdot}, \quad K_2 = \frac{[Cu'_{Co}]p}{[Cu^{\times}_{Cu}]}, \quad (2)$$

$$Cu^{\times}_{Co} + Co^{\times}_{Co} = Cu'_{Co} + Co^{\cdot}_{Co},$$

$$K_{2a} = \frac{[Cu'_{Co}][Co^{\cdot}_{Co}]}{[Cu^{\times}_{Co}][Cu^{\times}_{Co}]}. \quad (2a)$$

Изменение внешнего давления кислорода над кристаллом приведет к появлению/исчезновению двукратно ионизированных вакансий кислорода, что, в свою очередь, вызовет возникновение дополнительного количества электронов, локализованных на меди Cu'_{Co}, или аннигиляцию эквивалентного количества дырок (p или $Co^{\cdot}_{Co}$)

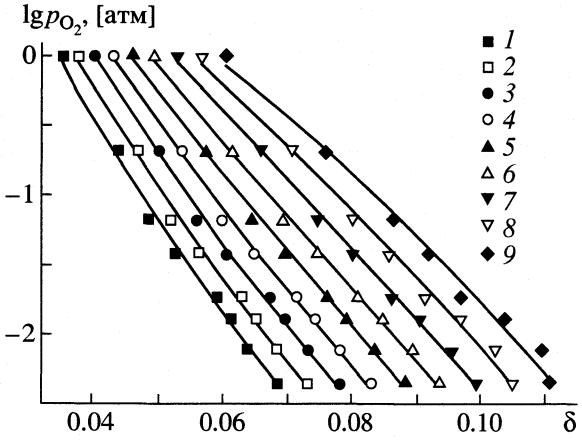


Рис. 1. Экспериментальные данные (точки) и теоретические зависимости (сплошные линии), полученные по (9) и (13) для $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ при различных температурах: 1023 (*1*), 1048 (*2*), 1073 (*3*), 1098 (*4*), 1123 (*5*), 1148 (*6*), 1173 (*7*), 1198 (*8*), 1223 (*9*).

$$O^{\times}_O + 2Cu^{\times}_{Co} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\cdot\cdot} + 2Cu'_{Co},$$

$$K_3 = \frac{[V_O^{\cdot\cdot}][Cu'_{Co}]^2 p_{O_2}^{0.5}}{[O^{\times}_O][Cu^{\times}_{Co}]^2}, \quad (3)$$

$$O^{\times}_O + 2h^{\cdot} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\cdot\cdot}, \quad K_4 = \frac{[V_O^{\cdot\cdot}]p_{O_2}^{0.5}}{[O^{\times}_O]p^2}, \quad (4)$$

$$O^{\times}_O + 2Co^{\cdot}_{Co} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\cdot\cdot} + 2Co^{\times}_{Co},$$

$$K_{4a} = \frac{[V_O^{\cdot\cdot}][Co^{\times}_{Co}]^2 p_{O_2}^{0.5}}{[O^{\times}_O][Co^{\cdot}_{Co}]^2}. \quad (4a)$$

Нетрудно показать, что константы равновесия реакций связаны друг с другом простыми соотношениями

$$K_4 = K_3K_2^{-2} \quad \text{или} \quad K_{4a} = K_3K_{2a}^{-2}. \quad (5)$$

В рамках рассматриваемых моделей равновесные концентрации точечных дефектов могут быть определены путем решения систем нелинейных уравнений[1]. Рассмотрим эти решения в предполо-

[1] Все алгебраические преобразования выполняли с помощью математического пакета программ Maple 8.

жении, что концентрация вакансий кислорода определяется экспериментально измеряемой величиной кислородной нестехиометрии $[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta$.

Модель квазисвободных дырок. В состоянии равновесия с учетом условия электронейтральности (1) и баланса массы (2) и (3) имеем следующую систему нелинейных уравнений

$$\begin{cases} K_2 = \dfrac{[Cu'_{Co}]p}{(0.3-[Cu'_{Co}])} = K_2^\circ \exp\left(\dfrac{-\Delta H_2}{RT}\right), \\ K_3 = \dfrac{\delta[Cu'_{Co}]^2 p_{O_2}^{0.5}}{(0.3-[Cu'_{Co}])} = K_3^\circ \exp\left(\dfrac{-\Delta H_3}{RT}\right), \\ p + 2\delta = [Cu'_{Co}], \\ [Cu'_{Co}] + [Cu^{\times}_{Co}] = 0.3. \end{cases} \quad (6)$$

Решениями этой системы являются функциональные зависимости концентрации дырок

$$p = \frac{-2\delta - K_2 + D^{1/2}}{2} = f_h(K_2, \delta), \quad (7)$$

акцепторов электронов

$$Cu'_{Co} = \frac{0.3K_2}{K_2 + p} = f_e(K_2, \delta) \quad (8)$$

и равновесного давления кислорода над оксидом

$$\lg p_{O_2}, [\text{атм}] = 4\lg\left(-\frac{0.5(K_2 + 2\delta - D^{1/2})[K_3(3-\delta)]^{1/2}}{K_2\delta^{1/2}}\right), \quad (9)$$

где $D = 4\delta^2 - 4\delta K_2 + K_2^2 + 1.2K_2$.

Модель локализованных дырок. В рамках этой модели концентрации доминирующих дефектов связаны системой, состоящей из нелинейных уравнений (2а), (3), уравнения электронейтральности (1а), уравнений баланса массы по кобальтовой $[Co^{\times}_{Co}] + [Co^{\times}_{Co}] = 0.7$ и медной $[Cu^{\times}_{Co}] + [Cu'_{Co}] = 0.3$ подрешеткам

$$\begin{cases} K_{2a} = \dfrac{[Cu'_{Co}][Co^{\bullet}_{Co}]}{(0.3-[Cu'_{Co}])(0.7-[Co^{\bullet}_{Co}])} = \\ = K_{2a}^\circ \exp\left(\dfrac{-\Delta H_{2a}}{RT}\right), \\ K_3 = \dfrac{\delta[Cu'_{Co}]^2 p_{O_2}^{0.5}}{(3-\delta)0.3 + 1(-[Cu'_{Co}])^2} = \\ = K_3^\circ \exp\left(\dfrac{-\Delta H_3}{RT}\right), \\ [Co^{\bullet}_{Co}] + 2\delta = [Cu'_{Co}], \\ [Cu'_{Co}] + [Cu^{\times}_{Co}] = 0.3, \\ [Co^{\bullet}_{Co}] + [Co^{\times}_{Co}] = 0.7. \end{cases} \quad (10)$$

Решениями этой системы уравнений являются

$$[Co^{\bullet}_{Co}] = \frac{(0.5-\delta)K_{2a} + \delta - 0.1C^{1/2}}{K_{2a} - 1} = f'_h(K_{2a}, \delta), \quad (11)$$

$$[Cu'_{Co}] = \frac{0.5(K_{2a} - 2\delta(1-K_{2a}) - 0.2C^{1/2})}{K_{2a} - 1} = f'_h(K_{2a}, \delta), \quad (12)$$

$$\lg p_{O_2}, [\text{атм}] = 4\lg\left\{\frac{(10\delta - 2K_{2a}(1+5\delta) - 3 + C^{1/2})[K_3(3-\delta)]^{1/2}}{(5K_{2a}(1+2\delta) - 10\delta)\sqrt{\delta}}\right\}, \quad (13)$$

где $C = K_{2a}^2(4 + 100\delta^2 + 40\delta) - K_{2a}(200\delta^2 + 40\delta - 21) + 100\delta^2$.

Входящие в (9) и (13) константы равновесия процессов образования дефектов $K_2(K_{2a})$, K_3, K_4 и K_{4a} при различных температурах вычислены из экспериментальных изотермических зависимостей $\lg(p_{O_2})_{T=\text{const}} = f(\delta)$ методом нелинейной регрессии[2]. Полученные результаты сведены в таблице, а также представлены на рис. 1 в виде сплошных линий. Как следует из данных таблицы, корреляционные параметры (r) практически не различимы для двух предложенных моделей. Поэтому изотермические кривые на рис. 1, рассчитанные по (9) и (13), практически сливаются и визуально не различимы. Это свидетельствует о том, что обе предложенные теоретические модели дефектообразования одинаково адекватно описы-

[2] Корреляционный анализ экспериментальных данных выполняли с помощью пакета программ Microcal Origin-7.

Значения констант равновесия процессов образования дефектов для $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$

T, K	$K_{2(2a)}$	$\pm\Delta K_{2(2a)}$	K_3	$\pm\Delta K_3 \times 10^4$	r	$K_{4(4a)}$
			Модель I			
1023	0.0010	0.00101	0.00109	0.7	0.9937	1090
1048	0.0013	0.001	0.00154	0.4	0.99458	911.2
1073	0.0018	0.00132	0.00208	1.20	0.996	641.9
1098	0.00414	0.00170	0.00302	1.80	0.9966	176.2
1123	0.00795	0.00233	0.00453	2.90	0.9968	71.67
1148	0.01448	0.00359	0.0071	5.40	0.9966	33.86
1173	0.0357	0.0067	0.01198	±12.7	0.9955	9.399
1198	0.05265	0.01614	0.02307	41.4	0.9930	8.322
1223	0.08641	0.03861	0.04143	134.5	0.98714	5.548
			Модель II			
1023	0.001	±0.0012	0.00109	0.3	0.9937	1090
1048	0.00169	0.00066	0.00154	0	0.9946	539.2
1073	0.00259	0.00191	0.00208	1.20	0.996	310.1
1098	0.00603	0.00251	0.00302	1.80	0.9966	83.05
1123	0.01176	0.00352	0.00454	3.0	0.99685	32.75
1148	0.02178	0.0056	0.00717	5.60	0.9967	14.96
1173	0.04138	0.01109	0.01226	13.9	0.9957	6.996
1198	0.0877	0.03069	0.0246	51.7	0.9932	2.999
1223	0.15956	±0.09172	0.04809	±212.9	0.98757	1.627

Обозначения: ΔK_i – стандартное отклонение, r – коэффициент корреляции.

вают экспериментальные данные. Следовательно, из анализа экспериментальных данных только по кислородной нестехиометрии $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ нельзя отдать предпочтение какой-то одной из предложенных моделей дефектов. Если захват электрона атомами меди (3) в результате выделения кислорода из оксида в газовую фазу можно считать доказанным, то вопрос о том, локализованы или делокализованы дырки, остается открытым. Возможно, что с привлечением экспериментальных данных по электрическим свойствам оксида удастся определить природу электронных дырок в замещенном кобальтите $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$.

На рис. 2 представлены температурные зависимости вычисленных констант равновесия процессов образования дефектов. Значения энтальпий образования дефектов в $LaCo_{0.07}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$, вычисленные из зависимостей $\lg K_i(1/T)$ (рис. 2), приведены ниже:

$$\Delta H_2(\pm\Delta) = 250 \pm 13 \text{ кДж/моль}, \quad \text{(I)}$$

$$\Delta H_{2a}(\pm\Delta) = 269 \pm 9 \text{ кДж/моль}, \quad \text{(II)}$$

$$\Delta H_i(\pm\Delta), \text{ кДж/моль} = 1498(\pm106) - 7.31(\pm0.59) \times 10^5/T, \quad \text{(III)}$$

$$\Delta H_i(\pm\Delta) = -313 \pm 22 \text{ кДж/моль}, \quad \text{(IV)}$$

$$\Delta H_i(\pm\Delta) = -353 \pm 10 \text{ кДж/моль}. \quad \text{(V)}$$

Полученные результаты позволяют рассчитать по уравнениям (7)–(9) (модель I) или (11)–(13) (модель II) изотермические зависимости концентраций точечных дефектов от кислородной нестехиометрии.

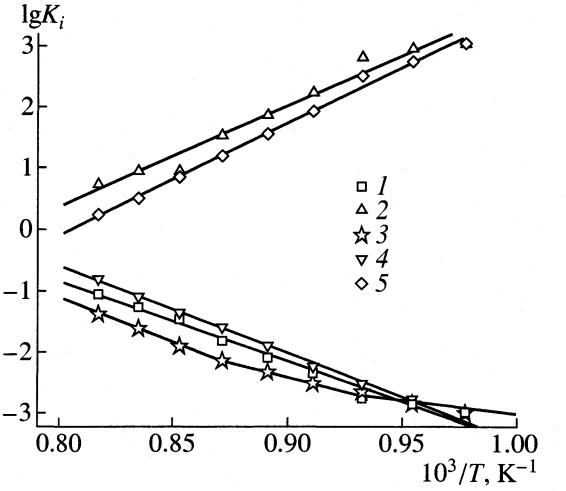


Рис. 2. Температурные зависимости констант равновесия процессов образования дефектов в $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$, вычисленных по уравнениям (2) – *1*, (3) – *2*, (4) – *3*, (2a) – *4*, (4a) – *5*.

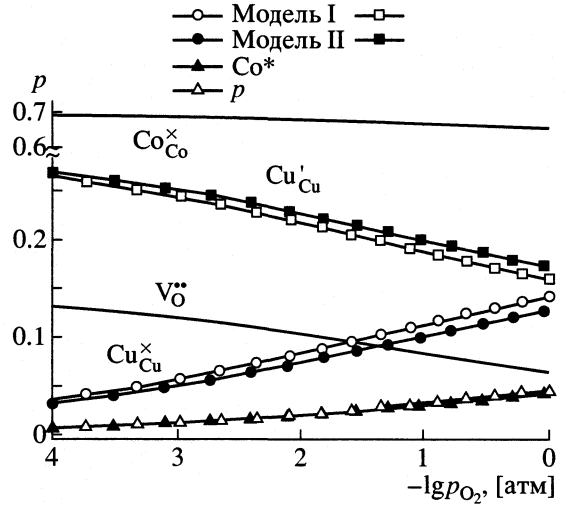


Рис. 3. Рассчитанные зависимости концентрации дефектов в $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода при 1198 K.

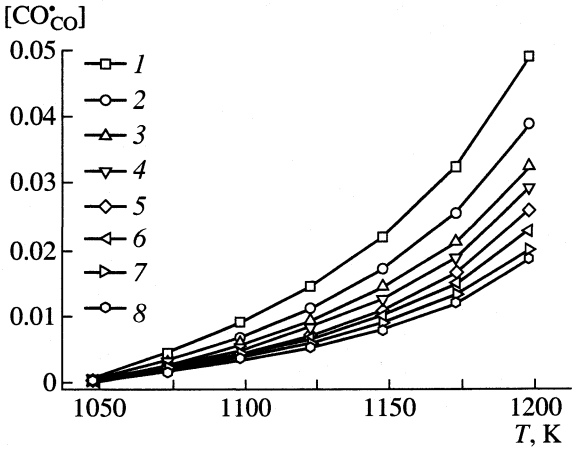


Рис. 4. Зависимости концентрации локализованных дырок ($Co^{\bullet}_{Co}$) в $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ от температуры при различных давлениях кислорода: – $\lg p_{O_2}$ = 0 (*1*), 0.68 (*2*), 1.178 (*3*), 1.418 (*4*), 1.729 (*5*), 1.886 (*6*), 2.109 (*7*), 2.353 (*8*).

хиометрии или от парциального давления кислорода. На рис. 3 в качестве примера представлены такие зависимости для 1198 K. Тенденции в изменении концентрации как электронов, так и дырок – общие для обеих моделей. В изобарических условиях концентрации точечных дефектов будут изменяться с температурой. На рис. 4 в качестве иллюстрации приведены температурные изобарические зависимости для $[Co^{\bullet}_{Co}] = f(T)\,p_{O_2}$.

Таким образом, на основе данных по кислородной нестехиометрии выполнен анализ дефектной структуры кобальтита лантана $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$, для которой предложены и количественно проанализированы две модели. Обе модели основываются на том, что атомы меди являются акцепторами электронов (Cu'_{Co}), освобождаемых при образовании кислородных вакансий ($V^{\bullet\bullet}_{O}$). Первая модель учитывает одновременное образование в структуре оксида квазисвободных дырок ($h^{\bullet}$). Вторая модель отличается от первой тем, что дырки в ней рассматриваются как локализованные на атомах кобальта ($Co^{\bullet}_{Co}$). В исследованном интервале температур (1023–1223 K) методом нелинейной регрессии экспериментальных зависимостей по предложенным теоретическим уравнениям вычислены константы равновесия всех рассмотренных реакций образования точечных дефектов. Анализ показал, что только на основе равновесных данных по кислородной нестехиометрии трудно провести разделение моделей квазисвободных и локализованных дырок и найти температурные интервалы реализации каждой из них.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-96423), Министерства Образования РФ по фундаментальным исследованиям в области естественных наук (код проекта № E02-5.0-221) и Фонда CRDF (США) (код проекта № REC-005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seppanen M., Kyto M., Taskenen P.* // Scand. J. Metallurgy. 1983. V. 9. P. 3.
2. *Mizusaki J., Mima Y., Yamamuchi S., Fueki K.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 80. P. 102.
3. *Petrov A.N., Cherepanov V.A., Kononchuk O.F., Gavrilova L.Ya.* // Ibid. 1990. V. 87. P. 69.
4. *Mizusaki J.* // Solid State Ionics. 1992. V. 52. P. 79.
5. *Petrov A.N., Kononchuk O.F., Andreev A.V. et al.* // Solid State Ionics. 1995. V. 80. P. 189.
6. *Lankhorst M.Y.R., Bouwmeester H.J.M., Verweij H.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 133. P. 555.
7. *Patrakeev M.V., Leonidov I.A., Mitberg E.B. et al.* // Ionics. 1999. V. 5. P. 444.
8. *Kozhevnikov V. L., Leoidov I. A., Mitberg E. B. et al.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 172. P. 296.
9. *Porta P., Rossi S.De., Faticanti M. et al.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 146. P. 291.
10. *Zuev A.Yu., Petrov A.N., Pankov D.V.* // Solid Oxide Fuel Cells / Ed. by Singhal S.C., Dokia M. Pennington, N. J.: The Electrochem. Soc. Inc., 1999. V. 99–19. P. 424.
11. *Yasumoto K., Inagaki Y., Shiono M., Dokiya M.* // Solid State Ionics. 2002. V. 148. P. 545.
12. *Петров А.Н., Зуев А.Ю., Панков Д.В., Буянова Е.С.* // Журн. физ. химии. 2004. (В печати).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1621–1628

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7:541.45

СЕМЕЙСТВА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ, ПРИВОДЯЩИХ К ТОЖДЕСТВЕННЫМ СТРУКТУРАМ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ В МЕТОДЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2004 г. Д. К. Белащенко

Московский институт стали и сплавов (Технологический университет)

Поступила в редакцию 01.09.2003 г.

На основании анализа уравнения Борна–Грина–Боголюбова теории жидкостей показано, что существует семейство межчастичных потенциалов, способных генерировать методом молекулярной динамики одну и ту же заданную структуру некристаллической (жидкой или аморфной) системы при температуре $T > 0$. (Потенциалы этого семейства являются линейными комбинациями какого-либо потенциала, генерирующего данную структуру при температуре T, и потенциала, генерирующего эту же структуру при абсолютном нуле.) Эта теорема проверена на двух примерах – однокомпонентной системы с 3998 частицами в основном кубе с периодическими граничными условиями, с чисто отталкивательным потенциалом $u(r) \sim r^{-4}$, и двухкомпонентной системы такого же размера с межчастичными парными потенциалами Леннард–Джонса. Установлено, что при совпадении парных корреляционных функций совпадают или достаточно близки и трехчастичные (тернарные) корреляционные функции системы. Показано, что аналогичное семейство потенциалов можно построить, имея потенциалы, которые генерируют тождественные структуры при двух различных положительных температурах. Этот результат проверен на примерах жидкого галлия и теллурида Cu_2Te.

Важнейшая характеристика структуры однокомпонентного некристаллического тела – его парная корреляционная функция (ПКФ). Для многокомпонентной системы такими характеристиками являются парциальные парные корреляционные функции (ППКФ), описывающие взаимное расположение частиц для различных пар атомов. В двухкомпонентной системе рассматривают три независимые ППКФ для пар 11, 12 и 22. Одна из главных задач теории некристаллических систем – поиск связи между структурными функциями (ППКФ или парциальными структурными факторами) и потенциалами межчастичнго взаимодействия.

Существует ли взаимно-однозначное соответствие между межчастичными потенциалами и структурой? До настоящего времени этот вопрос мало исследован. Однако есть основания считать, что в пределах точности компьютерного эксперимента эта однозначность может нарушаться. Например, в работе [1] методом непрерывной статической релаксации обнаружено, что при абсолютном нуле межчастичный парный потенциал Гаусса $u(r) = a\exp[-b(r/r_0)^2]$ может генерировать при одной и той же плотности две структуры аморфной системы, сильно отличающиеся высотой первого пика ПКФ, с очень близкими значениями энергии. С другой стороны, наблюдался и обратный случай, когда два существенно различных парных потенциала генерировали практически неразличимые структуры. Такой результат был получен при компьютерном моделировании жидкого лития [2]. Являются ли эти случаи единичными, или можно найти способ генерировать, например, целые семейства межчастичных потенциалов, приводящих при компьютерном моделировании к одной и той же структуре? Рассмотрение этого вопроса – задача данной статьи.

СЕМЕЙСТВО ПОТЕНЦИАЛОВ, ГЕНЕРИРУЮЩИХ ОДНУ И ТУ ЖЕ СТРУКТУРУ

Основой рассмотрения может являться уравнение теории жидкостей Борна–Грина–Боголюбова (БГБ). Для однокомпонентной системы оно имеет вид:

$$kT\nabla_1 \ln R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\nabla_1 u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - \int \nabla_1 u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) \frac{R_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_3. \quad (1)$$

Здесь $R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_0^2 g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$ – двухчастичная корреляционная функция (n_0 – число частиц в единице объема), $g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) = g(r)$ – парная корреляционная функция, описывающая вероятность нахождения двух частиц в заданных точках пространства $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$; $R_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ – трехчастичная (тернарная) корреляци-

Таблица 1. Свойства моделей однокомпонентных систем с исходным потенциалом (4), $N = 3998$, $L = 40$ Å

Модель	T, K	λ	R_g	P, ГПа	U, эВ
M0	0	–	–	5.501	1648.1
M1	300	–	0.051	16.85	1255.5
M2	300	1	0.046	23.01	2902.0
M3	300	10	0.030	72.11	17722
M4	300	50	0.048	291.4	83530
M5	300	100	0.063	565.6	165830
M6	300	500	0.084	2762	824090

Обозначения: P – давление, U – потенциальная энергия модели.

онная функция, описывающая вероятность встречи трех частиц в трех заданных точках пространства; $u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ – парный потенциал взаимодействия двух частиц, находящихся в точках r_i и r_j. Потенциал межчастичного взаимодействия может и не быть парным, но существо проблемы проще выявить на простейшем случае парного взаимодействия.

Уравнение БГБ выведено для простых жидкостей и является точным, пока в него не внесены приближения относительно вида трехчастичной корреляционной функции (например, суперпозиционное приближение Кирквуда). Однако, как показано в работе [3], оно остается справедливым и при низких температурах вплоть до абсолютного нуля. В этом случае оно имеет смысл уравнения механического равновесия системы под действием внутренних сил (см. также [4]) и принимает вид:

$$0 = -\nabla_1 u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - \int \nabla_1 u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) \frac{R_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_3. \quad (2)$$

Предположим, что существуют два межчастичных потенциала $u_1(r)$ и $u_2(r)$, первый из которых генерирует данную структуру при некоторой температуре $T > 0$, а второй генерирует при абсолютном нуле ту же структуру с такой же плотностью и с теми же функциями $g(r)$ и $R_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$. Тогда первый удовлетворяет уравнению БГБ (1) при $T > 0$, а второй – уравнению (2) с нулевой левой частью. Очевидно, что суммарный потенциал

$$u(r) = u_1(r) + \lambda u_2(r), \quad (3)$$

будет также удовлетворять уравнению (1) при любом коэффициенте λ. Для устойчивости системы требуется лишь, чтобы величина λ была положительной.

Таким образом, должно существовать семейство гибридных парных потенциалов (3), которое может генерировать одну и ту же структуру некристаллической (жидкой или аморфной) системы при температуре T.

Полное совпадение трехчастичных функций двух систем обеспечивает, конечно, совпадение их ПКФ. Однако обратное утверждение могло бы быть в каких-то случаях неверным. Например, имеются сомнения в отношении систем с различным типом химической связи. Поскольку из дифракционных экспериментов можно определить именно ПКФ, то при компьютерном построении моделей приходится использовать эти ПКФ, определенные к тому же с некоторой неточностью. Все же можно надеяться, что для простых жидкостей практически полное совпадение ПКФ при одинаковой плотности числа частиц (но при разных температурах) обеспечивает хорошее согласие трехчастичных корреляционных функций. Тогда приведенная выше теорема относительно гибридных потенциалов верна. Изложенные соображения поддаются экспериментальной проверке в компьютерном эксперименте.

ПРОВЕРКА ТЕОРЕМЫ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ С ЧИСТО ОТТАЛКИВАТЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Первую проверку провели методом компьютерного моделирования на примере однокомпонентной системы с потенциалом вида

$$u(r) = \varepsilon(r_0/r)^4. \quad (4)$$

Система состояла из 3998 частиц в основном кубе с длиной ребра $L = 40$ Å с периодическими граничными условиями. Приняли значения $r_0 = 2.27$ Å и $\varepsilon = 0.1$ эВ. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 9.0 Å. Вначале была построена методом непрерывной статической релаксации [5] модель аморфной системы при температуре абсолютного нуля. Окончательный шаг релаксации равнялся 0.005 Å. Некоторые свойства этой модели (назовем ее моделью M0) приведены в табл. 1. ПКФ этой модели показана на рис. 1.

Поскольку модель M0 построена при $T = 0$, то ее межчастичный потенциал (4) является потенциалом $u_2(r)$ в выражении (3). Для получения потенциала $u_1(r)$ требуется построить модель с той же ПКФ ("целевой"), но при заданной температуре $T > 0$. Это можно сделать, например, с помощью итерационного алгоритма Шоммерса [6, 7].

Искомую модель (назовем ее M1) строили методом молекулярной динамики с помощью алго-

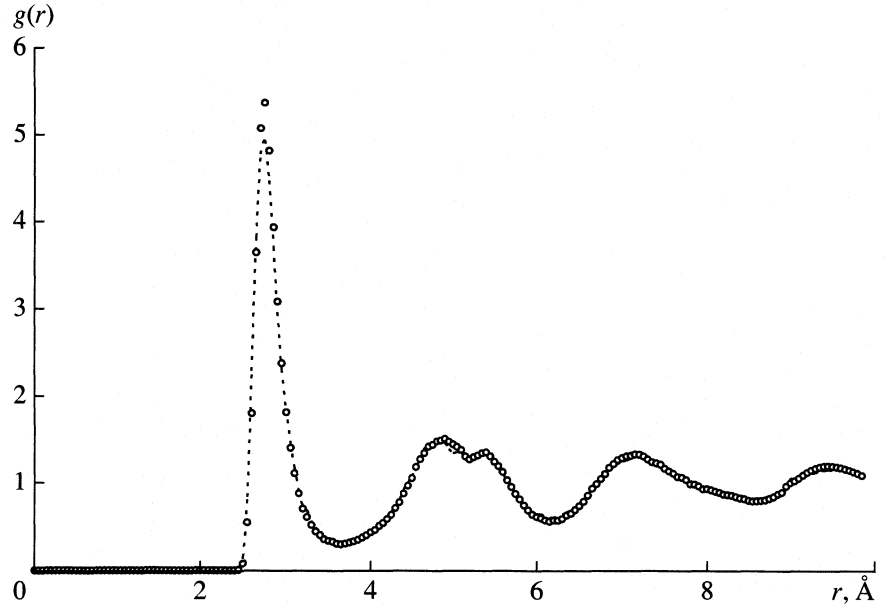


Рис. 1. Парные корреляционные функции однокомпонентной системы. Штриховая линия – модель М0 с межчастичным потенциалом (4) при $T = 0$, метод непрерывной статической релаксации; точки – модель М6 с гибридным потенциалом (3) при 300 K и $\lambda = 500$, метод молекулярной динамики.

ритма Шоммерса при температуре 300 K. Модель имела такие же размеры, как и модель М0. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 9.0 Å. Шаг по времени равнялся $0.03t_0$, где t_0 – внутренняя единица времени. За степенью согласия между двумя ПКФ моделей М0 и М1 следили, вычисляя стандартное отклонение ("невязку") между ними по формуле:

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_0(r_j) - g(r_j)]^2 \right\}^{1/2}. \qquad (5)$$

Здесь $g_0(r_j)$ – гистограмма целевой ПКФ (т.е. ПКФ модели М0), $g(r_j)$ – гистограмма ПКФ модели М1, n_1 и n_2 – границы суммирования табличных данных, а j – номер элемента гистограммы. В качестве n_1 выбирали номер первого ненулевого элемента ПКФ, а n_2 определяли радиусом обрыва взаимодействия. Шаг гистограммы составлял 0.05 Å. Если величина R_g составляет несколько сотых, то графики функций $g_0(r)$ и $g(r)$ визуально практически неразличимы. Поэтому итерационный процесс можно вести до тех пор, пока не будут достигнуты значения невязок ~0.01.

Модель М1 была построена методом молекулярной динамики по целевой ПКФ модели М0 методом Шоммерса за 21 итерацию. Некоторые ее свойства приведены в табл. 1. В связи с достаточно малой невязкой (0.051) по отношению к ПКФ модели М0, ее ПКФ визуально неотличима от ПКФ модели М0 на рис. 1, за исключением очень небольшой разности высот первых пиков ПКФ. Поскольку температура этой модели выше, чем модели М0, то ее межчастичный потенциал отличается от исходного потенциала (4) (см. рис. 2) (следует помнить, что при $T = 0$ структура аморфной фазы не меняется при умножении потенциала (4) на любое положительное число!). В отличие от чисто отталкивательного потенциала (4) восстановленный потенциал имеет осциллирующую форму. В связи с этим по сравнению с моделью М0 изменяются также давление и энергия модели. Очевидно, при одной и той же структуре и аддитивных потенциалах энергия и давление также должны быть аддитивны.

Далее была построена методом молекулярной динамики серия моделей с гибридными потенциалами вида (3) при значениях параметра λ от 1 до 500. Результаты приведены в табл. 1. Во всех случаях, кроме последнего, невязки (по отношению к ПКФ модели М0) почти не менялись, т.е. структура моделей с гибридными потенциалами (3) практически совпадает со структурой моделей М0 и М1. На рис. 1 показана ПКФ модели М6 в сравнении с ПКФ модели М0. Даже при очень большом значении параметра $\lambda = 500$ согласие между этими ПКФ вполне хорошее. Модель М6 описывает аморфное тело, и за 500 шагов по времени средний квадрат смещения частиц составляет ~0.128 Å^2.

Отметим, что структурные свойства модели (М7), построенной для сравнения при 300 K методом молекулярной динамики не с гибридным потенциалом, а непосредственно с потенциалом (4),

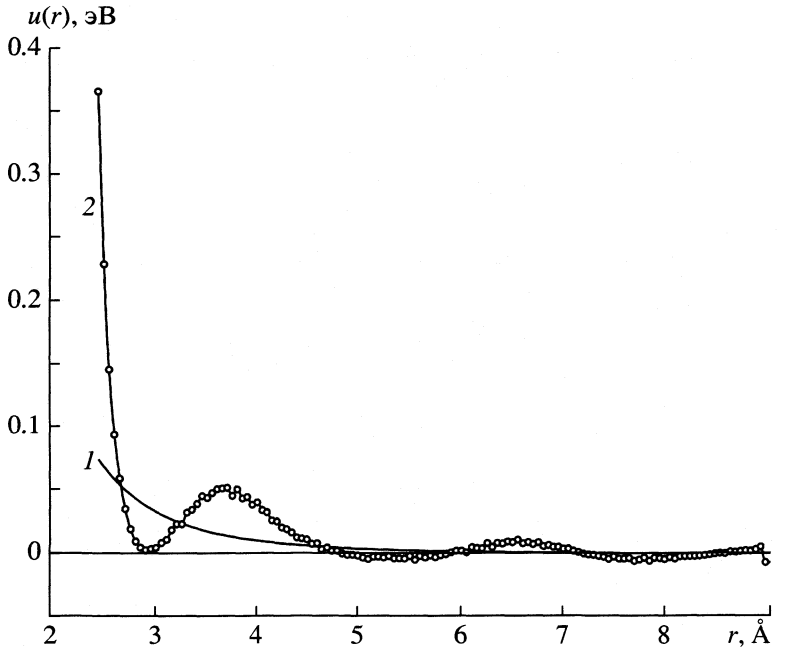


Рис. 2. Межчастичные потенциалы однокомпонентной системы: *1* – потенциал (4), *2* – потенциал, восстановленный алгоритмом Шоммерса на модели М1 при 300 K.

сильно отличаются от свойств моделей М0–М6, приведенных в табл. 1. Ее ПКФ имеет высоту первого пика всего 1.65 на расстоянии 2.50 Å, в то время как целевая ПКФ имеет высоту первого пика 4.94 на расстоянии 2.75 Å, а ПКФ модели М6 – высоту 5.37 на том же расстоянии. Невязка между ПКФ моделей М7 и М0 равна 0.68. Модель с потенциалом (4) при 300 K описывает жидкость, и за 500 шагов по времени средний квадрат смещения частиц составляет 4.42 Å^2.

Эти результаты показывают, что приведенная выше теорема о семействе гибридных потенциалов справедлива в пределах ошибки расчета. Это означает также (что очень важно), что соображения насчет совпадения трехчастичных функций при одинаковых ПКФ справедливы даже вблизи абсолютного нуля.

Таблица 2. Свойства моделей двухкомпонентных систем с исходными потенциалами (6), $N = 3998$, $N_1 = N_2$, $L = 35.850$ Å

Модель	T, K	λ	R_g	$-P$, ГПа	$-U$, эВ
М00	0	–	–	5.809	7161.49
М01	500	–	0.117	0.333	7227.77
М02	500	1	0.073	6.113	14410.4
М03	500	10	0.100	67.65	79344.1
М04	500	50	0.124	353.3	368552

ПРОВЕРКА ТЕОРЕМЫ НА ПРИМЕРЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ С ПОТЕНЦИАЛАМИ ЛЕННАРД-ДЖОНСА

Следующий пример – это двухкомпонентная система размером 3998 частиц в основном кубе с длиной ребра $L = 35.850$ Å. Числа атомов компонентов равнялись $N_1 = N_2 = 1999$, их относительные массы 1.000 и 1.583. Для всех пар атомов применили потенциал Леннард-Джонса

$$u_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}\right]. \qquad (6)$$

Здесь ij обозначает пары атомов (11, 12 или 22). Выбрали следующие значения параметров: $\varepsilon_{11} = 0.10$ эВ, $\varepsilon_{12} = 0.30$ эВ, $\varepsilon_{22} = 0.20$ эВ, $\sigma_{11} = \sigma_{12} = \sigma_{22} = 2.25$ Å. Моделирование вели методом непрерывной статической релаксации [5]. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 9.0 Å для всех пар, окончательный шаг смещения частиц 0.005 Å. В результате была построена модель аморфной системы при абсолютном нуле. Назовем ее М00. Некоторые ее свойства приведены в табл. 2. Расчетные ППКФ этой модели показаны на рис. 3.

Далее было проведено методом молекулярной динамики построение модели М01 при 500 K методом Шоммерса по ППКФ, полученным для модели М00. Размеры модели и радиус обрыва взаимодействия были такими же, как и в случае М00. Шаг по времени равнялся $0.03t_0$. Из-за сравнительно высоких первых пиков ППКФ невязка для

этой системы несколько выше, чем для предыдущей однокомпонентной. При средней невязке 0.117 ППКФ модели М01 очень близки к ППКФ исходной модели М00. Восстановленные при этом межчастичные парные потенциалы показаны на рис. 4. Они довольно близки к исходным потенциалам Леннард-Джонса (6), но их глубина минимумов немного больше. Если глубина минимумов исходных потенциалов (6) для пар 11, 12 и 22 равняется 0.100, 0.300 и 0.200 эВ, то глубина минимумов восстановленных потенциалов равна соответственно 0.1054, 0.3316 и 0.2152 эВ. Модель М01 соответствует аморфному телу, и за 500 шагов по времени средние квадраты смещений частиц компонентов составили всего 0.064 и 0.057 Å^2.

Далее были рассчитаны гибридные парные потенциалы для каждой пары атомов по отдельности по формуле (3) с использованием исходных потенциалов (6) и потенциалов, восстановленных алгоритмом Шоммерса, и было проведено моделирование двухкомпонентных систем методом молекулярной динамики при температуре 500 K и значениях параметра λ = 1, 10 и 50. Результаты моделирования приведены в табл. 2. Видно, что даже при λ = 50 невязка ППКФ близка к ее значению для модели М01, построенной алгоритмом Шоммерса. На рис. 3 показаны ППКФ модели М04 в сравнении с ППКФ модели М00. Они согласуются очень хорошо. Модель М4 соответствует аморфному телу, и за 500 шагов по времени средний квадрат смещения частиц составил всего 0.030 Å^2 для каждого компонента.

Аналогично случаю однокомпонентной системы для сравнения была построена при температуре 500 K методом молекулярной динамики двухкомпонентная модель из 3998 частиц с потенциалами (6) (не гибридными!) при той же плотности. Ее структурные свойства существенно отличались от моделей с гибридными потенциалами, и средняя невязка между ее ППКФ и целевыми ППКФ составила довольно большую величину – 0.320. Эта модель также соответствовала аморфному телу, и за 500 шагов по времени средние квадраты смещений частиц компонентов составили 0.124 и 0.122 Å^2.

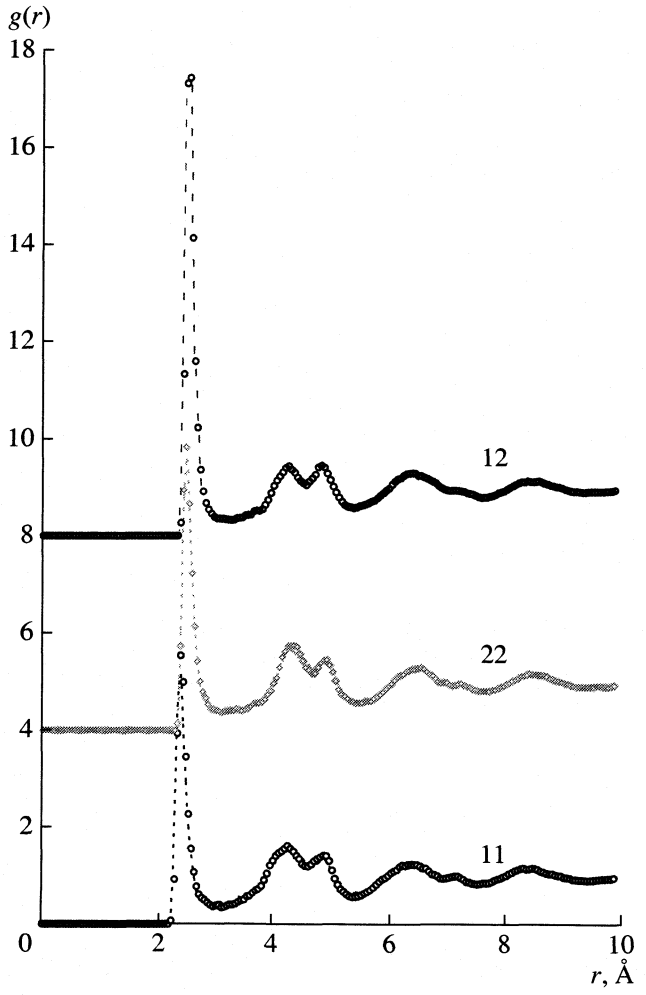


Рис. 3. Парные корреляционные функции двухкомпонентной системы. Штриховые линии – модель М00 с межчастичными потенциалами (6) при T = 0, метод непрерывной статической релаксации; точки – модель М04 с гибридными потенциалами (3) при T = 500 K и λ = 50, метод молекулярной динамики. Графики смещены по оси ординат, рядом с кривыми указаны пары атомов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ДВУХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Уравнение (1), в которое после деления на kT потенциал входит в виде отношения $u(r)/T$, позволяет построить серию потенциалов, генерирующих одну и ту же структуру, используя данные, полученные для двух температур. Предположим, что потенциал $u_1(r)$ генерирует структуру при температуре T_1, а потенциал $u_2(r)$ генерирует ту же структуру при температуре T_2. Тогда потенциал $u_3(r) = (T_1/T_2)u_2(r)$ должен генерировать точно такую же структуру при температуре T_1, так как $u_3(r)/T_1 = u_2(r)/T_2$. Следовательно, любой потенциал вида

$$u_4(r) = (1 - \theta)u_1(r) + \theta(T_1/T_2)u_2(r) \qquad (7)$$

должен генерировать при температуре T_1 ту же самую структуру. Вообще говоря, выражение (7) может давать хороший результат лишь при условии $0 \le \theta \le 1$, когда каждый потенциал $u_1(r)$ и $u_2(r)$ входит с положительным коэффициентом, иначе исходная структура с гибридным потенциалом $u_4(r)$ может оказаться неустойчивой. Семейство потенциалов (7) может быть построено без моделирования при абсолютном нуле, когда сильны гистерезисные явления, а лишь при работе в области достаточно высоких температур, когда хо-

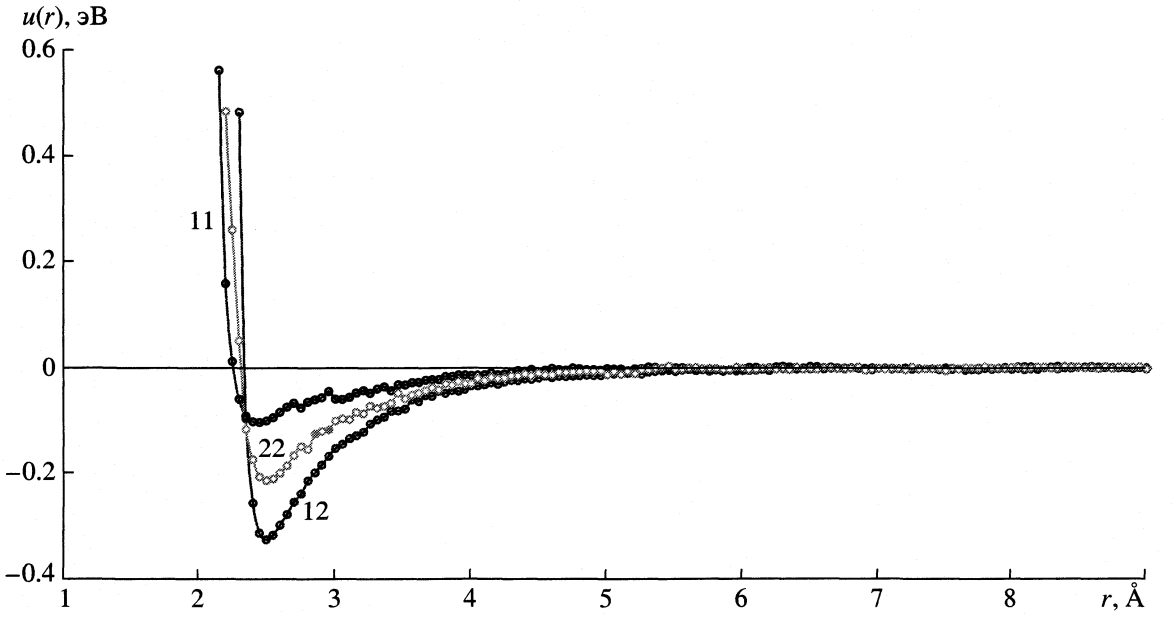


Рис. 4. Межчастичные потенциалы двухкомпонентной системы M01, восстановленные алгоритмом Шоммерса при 500 K. Рядом с кривыми указаны пары атомов.

рошие результаты дает относительно простой алгоритм Шоммерса.

Эта возможность исследована на двух примерах. В первом случае были построены методом Шоммерса модели галлия при температурах T_1 = = 323 K (M10) и T_2 = 161.5 K (M11) по дифракционным данным для температуры 323 K, полученным в [8]. Модели содержали по 2997 частиц в основном кубе с длиной ребра 38.497 Å (плотность 6.082 г/см^3 [8]). Используя восстановленные при этом потенциалы $u_1(r)$ и $u_2(r)$, построили затем модели того же размера при температуре 323 K и значениях θ = 0.5 (модель M12) и 1.0 (M13) в уравнении (7). Результаты моделирования оказались вполне удовлетворительными в отношении структуры (см. табл. 3). На рис. 5 изображены дифракционная ПКФ и ПКФ модели M12. При невязке между ними в 0.0530 кривые сливаются всюду, кроме области вблизи первого максимума. В то же время давление и потенциальная энергия моделей различаются довольно сильно. Несмотря на это, коэффициенты самодиффузии моделей с близкой структурой (M10, M12 и M13) отличаются в пределах обычной ошибки расчета (~10%). Таким образом, несмотря на неоднозначность восстановления межчастичных потенциалов, диффузионные свойства можно удовлетворительно рассчитывать, используя простой алгоритм Шоммерса.

Таблица 3. Свойства моделей галлия, N = 2997, L = = 38.497 Å, радиус обрыва взаимодействия 8.31 Å (D – коэффициент самодиффузии)

Модель	T, K	λ	R_g	P, ГПа	$-U$, эВ	$D\times10^5$, см^2/с
M10	323	0	0.0196	15.80	819.8	2.25
M11	161.5	–	0.0198	13.68	899.0	1.54
M12	323	0.5	0.0530	21.59	1310.2	2.03
M13	323	1	0.0523	27.34	1799.0	2.26

Второй пример моделирования с гибридными потенциалами (7) – построение моделей жидкого теллурида Cu_2Te. ППКФ этого теллурида для пар 11 и 12 получены в работе [9] при температуре 1473 K методом рассеяния нейтронов с изотопным обогащением. Для пар 22 мы взяли данные из работы [10], где тем же методом был исследован монотеллурид CuTe. ППКФ жидкого Cu_2Te показаны на рис. 6. С помощью алгоритма Шоммерса были восстановлены межчастичные потенциалы при T_1 = 1473 K (модель M20), а также при температуре T_2 = 736.5 K (модель M21) по дифракционным ППКФ для температуры 1473 K. Модели содержали по 1968 частиц в основном кубе с длиной ребра 37.412 Å (плотность 6.631 г/см^3 [11]). С использованием восстановленных межчастичных потенциалов были построены модели такого же размера с гибридными потенциалами (7) при значениях θ = 1, 2 и 5. Невязки R_g для первых двух моделей вполне удовлетворительны

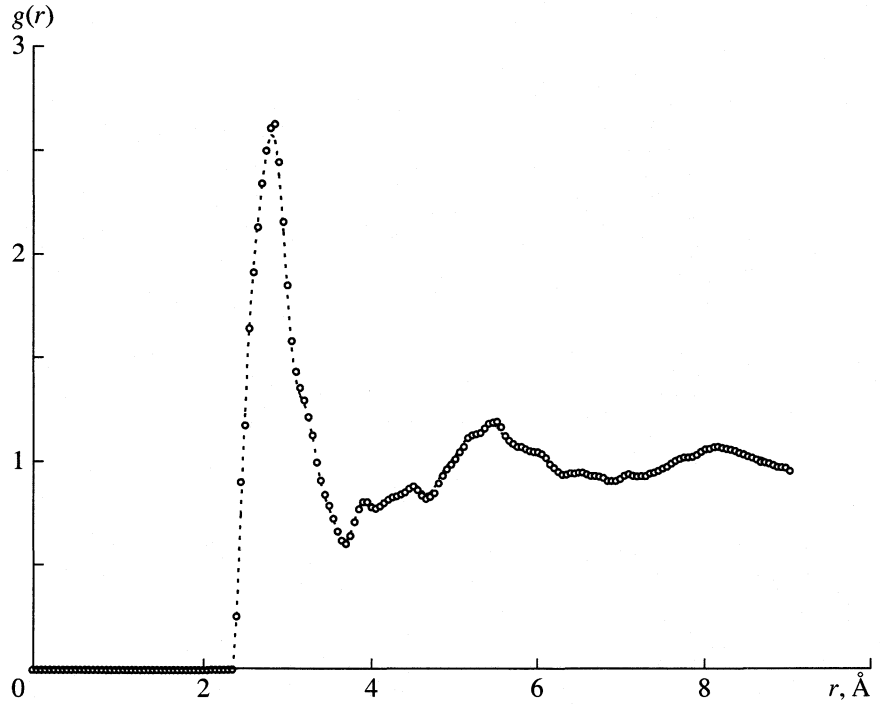


Рис. 5. Парная корреляционная функция жидкого галлия при 323 K. Штриховая линия – дифракционные данные [8], точки – модель M12.

(см. табл. 4). Даже ППКФ модели M23 с заведомо завышенной величиной θ = 2 и со средней невязкой 0.0458 хорошо согласуются с дифракционными (см. рис. 6). Однако коэффициенты самодиффузии компонентов при 1473 K мало изменяются лишь до значения θ = 1, а далее заметно уменьшаются. В случае θ = 5 система оказалась неустойчивой, и структура расплава радикально изменилась.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные показывают, что действительно гибридные потенциалы (3) с различными коэффициентами λ (соответственно потенциалы (7) с различными коэффициентами θ) позволяют построить методом молекулярной динамики серию моделей с практически одинаковыми парными корреляционными функциями. Это означает, что задача восстановления межчастичных потенциалов только по известным дифракционным данным о структуре и плотности имеет множество решений. Для определения подходящего коэффициента λ или θ можно использовать динамические характеристики жидкого или аморфного тела, например, спектры колебаний атомов, известные по данным неупругого рассеяния нейтронов. Расчетные коэффициенты самодиффузии компонентов мало изменяются при вариациях коэффициента θ, если невязки R_g остаются достаточно малыми (менее 0.05). В случае гибридных потенциалов (3) проверить постоянство коэффициентов самодиффузии с изменением коэффициента λ не уда-

Таблица 4. Свойства моделей Cu_2Te, N = 1968, L = 37.412 Å, радиус обрыва взаимодействия 9.91 Å

Модель	T, K	θ	R_g	P, ГПа	$-U$, эВ	$D \times 10^5$, см^2/с	
						Cu	Te
M20	1473	0	0.0406	0.99	527.4	15.3	11.5
M21	736.5	–	0.0289	−0.38	770.0	8.91	7.00
M22	1473	1.0	0.0358	−0.85	1499.4	14.4	10.4
M23	1473	2.0	0.0458	−2.56	2485.2	12.2	9.14

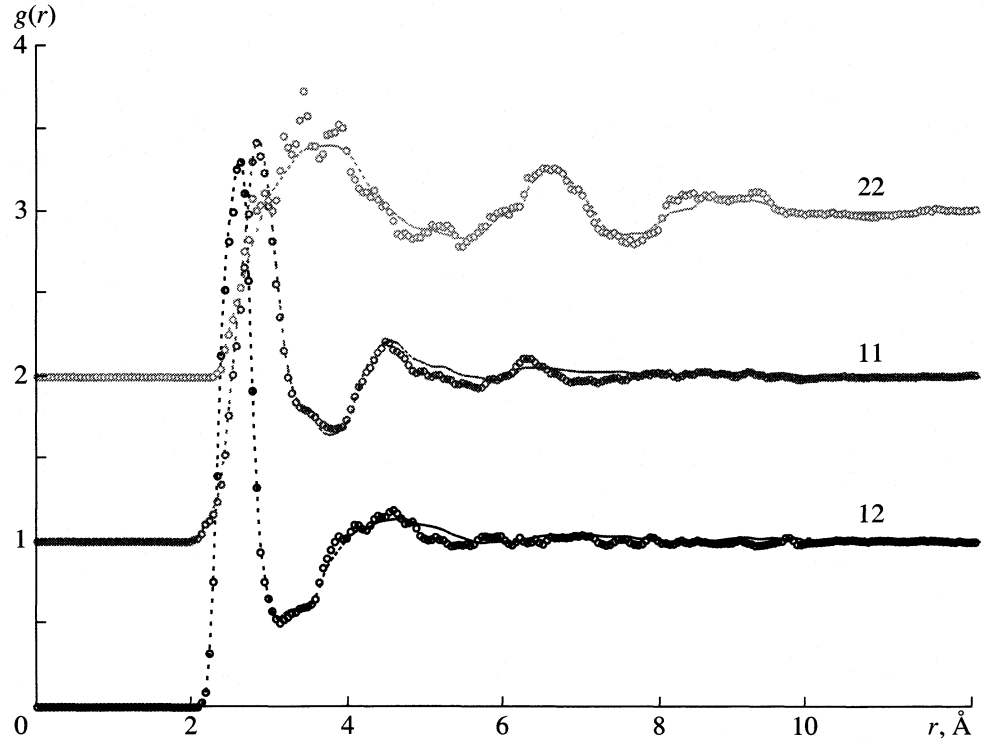


Рис. 6. Парные корреляционные функции жидкого теллурида Cu_2Te при 1473 K. Штриховые линии – дифракционные данные [9, 10]; точки – модель M23 с гибридными потенциалами (7) при $\theta = 2$, метод молекулярной динамики. Графики смещены по оси ординат, рядом с кривыми указаны пары атомов.

лось вследствие того, что исследованные системы вели себя как аморфные, и подвижность атомов оказалась слишком малой.

Второй момент относится к виду трехчастичных корреляционных функций. Выполнимость теоремы (3) означает, что, по крайней мере, для простых систем с парным взаимодействием совпадение парных корреляционных функций приводит к близкому соответствию трехчастичных функций. Было бы интересно обнаружить такие объекты, для которых этот результат несправедлив.

Автор выражает благодарность Л.М. Павловой за весьма полезное обсуждение свойств жидких теллуридов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белащенко Д.К., Белащенко К.Д.* // Расплавы. 1989. № 2. С. 32.
2. *Canales M., Gonzalez L.E., Padro J.A.* // Phys. Rev. E.: Stat. Phys., Plasmas, Fluids. 1994. V. 50. № 5. P. 3656.
3. *Белащенко Д.К., Менделев М.И.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 543.
4. *Johnson M.D., Hutchinson P., March N.H.* // Proc. Roy. Soc. (L.) A. 1964. V. 282. P. 283.
5. *Белащенко Д.К.* // ФММ. 1985. Т. 60. № 6. С. 1076.
6. *Schommers W.* // Phys. Lett. 1973. V. 43A. P. 157.
7. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 1. С. 129.
8. *Waseda Y.* The Structure of Non-crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980.
9. *Hawker I., Howe R.A., Enderby J.E.* // Proc. 5th Int. Conf. Amorphous Liquid Semiconductors. L.: Taylor and Francis, 1974. P. 85.
10. *Nguyen V.T., Gay M., Enderby J.E. et al.* // J. Phys. C.: SSP. 1982. V. 15. № 22. P. 4627.
11. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1978. 340 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1629–1632

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК-СПЕКТРА КОМПЛЕКСА Mg–ОКТАЭТИЛХЛОРИН С ПИРИДИНОМ

© 2004 г. К. В. Березин, В. В. Нечаев

Саратовский государственный университет
E-mail: berezin@optics.sgu.ru

Поступила в редакцию 01.09.2003 г.

Методом функционала плотности B3LYP/6-31(d) выполнен расчет структуры и ИК-спектра *транс*-Mg-октаэтилхлорина и его комплекса с двумя молекулами пиридина в качестве аксиальных лигандов симметрии C_2. Обнаружено повышение частоты колебания, связанного с выходом Mg из плоскости хлоринового макроцикла. Обсуждено влияние экстракоординации на структуру и силовое поле Mg-октаэтилхлорина.

Порфирины естественного происхождения содержат развитую систему различных заместителей на периферии тетрапиррольного макроцикла. Методами рентгено-структурного анализа показано, что центральный атом металла в сложных белковых молекулах, содержащих порфирины (реакционные центры фотосинтеза, антенные комплексы, цитохромы, гемоглобин), всегда имеет один или два дополнительных лиганда. Влияние этих факторов на колебательные состояния природных порфиринов изучалось с использованием более простых модельных соединений [1, 2]. Одним из модельных соединений хлорофилла является *транс*-Mg-октаэтилхлорин (MgОЭХ). Для исследования влияния координации на ИК-спектр MgОЭХ в работе [3] был синтезирован его комплекс, содержащий две молекулы пиридина (Py) в качестве аксиальных лигандов, зарегистрированы ИК-спектры поглощения в таблетке KBr и выполнена эмпирическая интерпретация некоторых полос.

Теоретические расчеты структуры, частот нормальных колебаний и интенсивностей в ИК-спектрах порфиринов достигли высокого уровня точности [4–6] благодаря развитию и совершенствованию методов, основанных на теории функционала плотности [7, 8].

В этой работе мы даем полную интерпретацию ИК-спектра MgОЭХ$(Py)_2$ на основании расчета методом гибридного функционала плотности B3LYP/6-31G(d).

Экспериментальные данные о геометрических параметрах структуры MgОЭХ$(Py)_2$ отсутствуют, поэтому представляет интерес их получение с помощью квантово-химического расчета. Известно, что метод гибридного функционала плотности в приближении B3LYP с использованием базисных наборов не ниже 6-31G(d) обеспечивает надежные данные о структуре органических соединений. Точность предсказаний для длин связей составляет ~0.01 Å и ~1 град для углов, что находится в пределах экспериментальных ошибок метода рентгено-структурного анализа для порфиринов. Этильные заместители в MgОЭХ$(Py)_2$ могут принимать различное пространственное расположение. При этом наивысшей группой для конформеров является точечная группа симметрии C_2. Строение одного из восьми возможных конформеров данного класса с *транс*-расположением всех этильных заместителей представлено на рис. 1.

Оптимизация геометрии и расчет ИК-спектра комплекса MgОЭХ$(Py)_2$ в конфигурации, показанной на рис. 1, выполнен с использованием про-

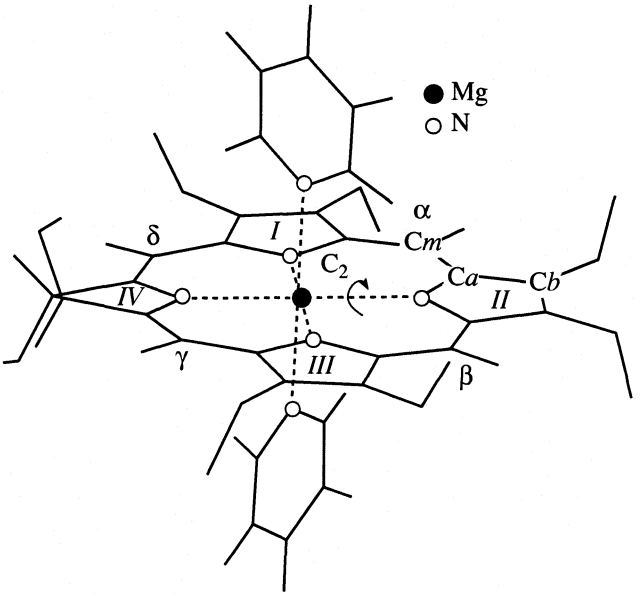


Рис. 1. Пространственное строение комплекса *транс*-Mg-октаэтилхлорина с двумя молекулами пиридина симметрии C_2. В этильных заместителях показаны связи только между атомами углерода.

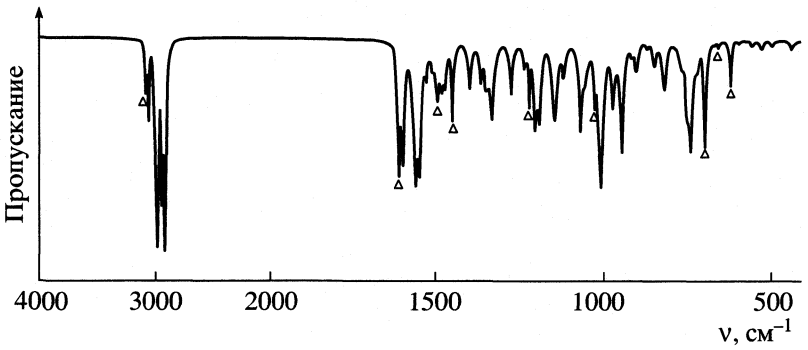


Рис. 2. Теоретический ИК-спектр комплекса MgOЭX(Py)$_2$, треугольниками отмечены полосы пиридина.

граммы Gaussian03 [9]. Для сравнительных целей аналогичный расчет выполнен также для молекулы *транс*-Mg-октаэтилхлорина (MgOЭX).

Нахождение стационарной точки при оптимизации геометрии обоих соединений подтверждается тем, что все вычисленные колебательные частоты оказались действительными. Длина координационной связи Py – MgOЭX составила, согласно расчету, 2.397 Å. Другие координационные связи Mg – N I, Mg – N II, Mg – N III и Mg – N IV равны 2.086, 2.092, 2.086 и 2.134 Å соответственно. В молекуле MgOЭX соответствующие связи несколько короче – 2.061, 2.067, 2.061 и 2.113 Å. Можно также отметить, что присоединение двух Py лигандов приводит к уменьшению всех CN-связей пиррольных колец на ~0.006 Å, увеличению C_aC_b-связей на ~0.004 Å, увеличению C_aC_m-связей метиновых мостиков на 0.005 Å. Длины других связей остаются практически неизменными. Изменение углов MgOЭX(Py)$_2$ по сравнению с MgOЭX не превышают 1 град. Наиболее заметно увеличение углов CNC пиррольных колец и $C_aC_mC_a$. Геометрические параметры этильных заместителей и их пространственное расположение сохраняются.

Теоретический спектр MgOЭX(Py)$_2$ представлен на рис. 2. Сравнение с экспериментальным спектром [3] показало их хорошее согласие.

Вычисленные методом B3LYP/6-31G(d) значения 321 колебательных частот отмасштабированы по методике [10]. Интерпретация наблюдаемых в ИК-спектре колебательных полос представлена в табл. 1. Приведены только те частоты, полосы которых имеют отличную от нуля интенсивность (абсолютная интенсивность >1.0 км/моль) и лежат в области экспериментального спектра. Интересно, что все полосы, относящиеся к колебаниям Py-лигандов, имеют меньшую полуширину по сравнению с полосами MgOЭX [3]. Вероятно, это связано с большой подвижностью этильных заместителей и конформационной неоднородностью образца.

Согласно расчету, все полосы Py в комплексе образованы симметричной и антисимметричной парой колебаний, т.е. дважды квазивырождены. Малое значение расщепления между частотами компонент и сдвигов частот MgOЭX показывает, что координация в данном случае представляет слабое возмущение. Наибольшее расщепление 5.4 см$^{-1}$ между частотами компонент предсказывается для неплоского колебания Py 16b ($\nu_{теор}$ = = 413 см$^{-1}$), которое наиболее сильно смешивается с колебаниями MgOЭX. Частота колебания Mg, связанная с его выходом из плоскости хлоринового макроцикла, возрастает при координации Py с $\nu_{теор}$ = 149 см$^{-1}$ в MgOЭX до 167 см$^{-1}$ в MgOЭX(Py)$_2$. Масштабирование силовых полей, рассчитанных в естественных зависимых координатах [11], проводилось по методу Пулаи [12–13]. Масштабирующие множители и соответствующие им квазиэквивалентные совокупности естественных координат приведены в табл. 2.

Сравнение силовых полей MgOЭX и MgOЭX(Py)$_2$ показало, что наибольшим относительным изменениям подвержены силовые постоянные (СП) валентных углов, образованных координационными связями (уменьшаются на 60%). СП связей MgN сохраняются за исключением связи MgN IV, которая увеличивается на 10%. Среди СП макроцикла существенные изменения наблюдаются у СП метиновых мостиков (уменьшаются на 8–11%). Большой интерес представляют также сами абсолютные значения СП координационных связей, которые коррелируют с их прочностью. Наш расчет дает в единицах 10^6 см$^{-2}$ величины k(Mg–N I) = k(Mg–N III) = = 2.407, k(Mg–N II) = 2.357, k(Mg–N IV) = 2.207, k(Mg–N Py) = 0.691; для сравнения $k(C_m–H)$ = 9.51. Проведена теоретическая оценка значения энтальпии комлексообразования MgOЭX(Py)$_2$ при 298.15 K, которое с учетом базисной суперпозиционной ошибки (*BSSE* = 35.24 кДж/моль) и изменения нулевой энергии колебаний (ΔZPE = 4.55 кДж/моль) получилось равным –47.56 кДж/моль.

Таким образом, проведенный расчет 109 атомного молекулярного комплекса показывает высо-

Таблица 1. Экспериментальные [3] и вычисленные частоты ИК-спектра комплекса *транс*-Mg-октаэтилхлорина с двумя молекулами пиридина

Тип	ν, $см^{-1}$ [3]	ν, $см^{-1}$	*I*, км/моль	Интерпретация
B	3110	3080	14.4	Py, 20a
B	3043	3067	18.0	Py, 2
A	3027	3045	17.6	$q(C_mH)$
B		3049	18.2	$q(C_mH)$
B	2960	2983	100.1	Et q(CH), CH_3
A	2924	2933	98.9	Et q(CH), CH_2
B	2861	2911	88.1	Et q(CH), CH_3
B	1610	1602	63.5	Py, 8a
A	1606	1591	122.0	$Q(C_aC_m)$, PI, PIII, $Q(C_bC_b)$
A	1575	1553	144.3	$Q(C_aC_m)$, γ, δ, PI, PIII, $Q(C_bC_b)$
B	1563	1541	124.4	$Q(C_aC_m)$, α, β
A	1525	1521	19.4	$Q(C_aC_m)$, α, β, PII, $Q(C_bC_b)$, γ(CNC)
B	1504	1503	13.1	$Q(C_aC_m)$, γ, δ, PIV, Q(CN)
B	1493	1487	10.5	Py, 19a
A	1472	1466	14.4	Et, CH_2 ножничное
B, A	1450	1444	17.9, 8.2	Py, 19b
B	1399	1393	16.1	Et, CH_3 зонтичное
B	1380	1361	26.5	PII, Q(CN), γ(CCC), $Q(C_aC_m)$, γ, δ; Et, CH_2 веерное
B	1325	1329	21.0	Et, CH_2 веерное
B	1306	1311	2.4	Et, CH деформационное
B	1272	1272	34.8	Et, CH_2 крутильное
A	1239	1232	15.5	PII, PIV, γ(CNC), $\beta(C_mH)$, α, β, γ, δ
B	1223	1219	23.7	Py, 9a
B, A	1196	1200, 1189	68.0, 60.8	PI, PIII, γ(CNC), $\beta(C_mH)$, α, β, γ, δ; PII, γ(CNC), $Q(C_aC_b)$, $\beta(C_mH)$, α, β
A	1153	1149	15.1	PI, PIII, Q(CN), $\beta(C_mH)$, γ, δ
B	1138	1143	49.2	PI, PIII, Q(CN), γ(CNC), $\beta(C_mH)$, α, β; Et, C-C(PI, PIII)
B	1112	1117	22.0	Et, β(CC), CH_2 качание
B	1061	1064	33.4	Et, CH_3 деформационное; Py 12
B	1043	1024	18.9	Py, 12
B	1015	1004	144.1	PI, PIII, $Q(C_aC_b)$; Et, CH_2, CH_3
B	983	970	37.5	Et, Q(CC); PIII, $Q(C_aC_b)$
B	959	942	87.5	Et, Q(CC); PI, PIII, $Q(C_aC_b)$
B	914	899	18.9	PI, PII, PIII, γ(CCN); Et, Q(CC)
B	895	867(?)	2.5	Et, Q(C-C(PIV))
B	856	845	16.2	$\rho(C_mH)$, α, β
B	832	827	7.6	Et, CH_3 деформационное
B	820	817	30.5	$\rho(C_mH)$, γ, δ
A, B	779	786, 764	1.6, 12.6	γ(CCC), α, β, γ, δ; Et, CH_2 Et, CH_2 маятниковое
B	753	738	78.4	PI, PIII, γ(CNC)
B	741	729	15.4	PII, складывание
A, B	706	693, 694	28.3, 16.8	Py, 4
A	689	682	5.5	Et, C-C(PIV)
A	669	664	1.0	PI, PII, PIII, PIV, γ(CNC), γ(CCN), Q(MgN)
B	659	651	1.3	Py, 6b
B	635	615	17.9	Py, 6a

Обозначения: Et – этильный радикал, Py – пиридиновые лиганды; PI, PII, PIII, PIV – пиррольные кольца хлоринового макроцикла (см. рис. 1); Q, q – валентное колебание связи, γ – деформация внутреннего угла, β – деформация внешнего угла, ρ – выход метиновой связи CH из плоскости макроцикла. Для пиридина использована стандартная нумерация нормальных колебаний по Вильсону.

Таблица 2. Масштабирующие множители (ММ) для квазиэквивалентных совокупностей зависимых естественных координат (ЕК) комплекса $MgOEX(Py)_2$

ММ	ЕК
0.9368	Q(CC, CN) P, Py
0.9322	$Q(C_aC_m)$
0.9546	Q(NMg)
0.9410	Q(CC) Et
0.9128	q(CH)
0.9472	γ(CCC, CCN, CNC) P, Py
0.9817	γ(CNMg, NMgN)
0.9628	$\gamma(C_mC_aC_b, C_mC_aN)$
0.9643	β(CCC)
0.9968	γ(CCC) Et
0.9225	$\beta(C_aC_mH)$
0.9416	β(CCH) Et
0.9316	γ(HCH) Et
0.9588	χ(CCCC, CCCN, CCNC, CNCC)
0.9523	χ(CCCH, NCCH)
0.9393	χ(HCCH)
0.9676	χ(CCNMg, CNMgN)

кие предсказательные возможности метода гибридного функционала плотности в приближении B3LYP для соединений порфиринового ряда. Все дополнительные материалы (структурные параметры, силовые поля, полные наборы колебательных частот) могут быть получены у авторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соловьев К.Н., Гладков Л.Л., Старухин А.С., Шкирман С.Ф.* Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния. Минск: Наука и техника, 1985. 415 с.
2. *Zhou C., Diers J.R., Bocian D.F.* // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. № 46. P. 9635.
3. *Ogoshi H., Watanabe E., Yoshida Z. et al.* // Inorganic Chem. 1975. V. 14. № 6. P. 1344.
4. *Kozlowski P.M., Jarzecki A.A., Pulay P.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 17. P. 7007.
5. *Kozlowski P.M., Jarzecki A.A., Pulay P. et al.* // Ibid. 1996. V. 100. № 33. P. 13985.
6. *Stoll L.K., Zgierski M.Z., Kozlowski P.M.* // Ibid. A. 2003. V. 107. № 20. P. 4165.
7. *Кон В.* // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 336.
8. *Попл Дж.А.* // Там же. 2002. Т. 172. № 3. С. 349.
9. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
10. *Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В.* // Оптика и спектр. 2003. Т. 94. № 3. С. 398.
11. *Березин К.В., Тупицын Е.Н.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70. № 5. С. 622.
12. *Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 24. P. 7037.
13. *Панченко Ю.Н., Абраменков А.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 1062.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1633–1637

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.979.733:541.1

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ РЯДА *d*-МЕТАЛЛОВ С ТЕТРА(3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛФЕНИЛ)ПОРФИНОМ

© 2004 г. Е. В. Баланцева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин

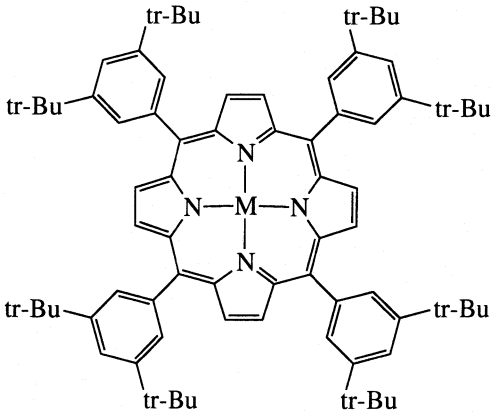
Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
E-mail:eva@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 09.09.2003 г.

Калориметрическим и спектрофотометрическим методами изучены особенности сольватации тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина и его комплексов с Cu(II), Ni(II), Pd(II), Ag(II), Zn(II), Co(II), Hg(II) и Cd(II) в бензоле, хлороформе, пиридине и циклогексане. Установлено, что комплексы Ag(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II) и Co(II), в отличие от остальных изученных металлопорфиринов, являются электрононенасыщенными и образуют аксиальные комплексы с молекулами пиридина. Изучено влияние электронного строения иона металлокомплексообразователя и природы хромофора на электронные спектры поглощения и энтальпийные характеристики универсальной и специфической сольватации хромофорных молекул лиганда и комплексов в органических растворителях.

При изучении процессов, протекающих в природных системах, широко используется модельный подход, позволяющий путем несущественного упрощения структуры объектов и состава изучаемых систем вычленять и анализировать взаимосвязь: "структура – свойство", т.е. влияние молекулярной структуры на особенность или закономерность поведения соединений. Для формирования представлений о механизмах сложных биологических процессов, протекающих с участием порфиринсодержащих структур, используют модельные системы на основе синтетических порфиринов. Такой подход позволяет изучать корреляции между строением порфиринового лиганда, электронной структурой иона металла – комплексообразователя в соответствующих комплексах и физико-химическими свойствами соединений (in vitro).

В данной работе в качестве модельного соединения вместо традиционно используемого ранее тетрафенилпорфина (H_2TPP) выбран его алкилзамещенный аналог – тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфин (H_2P)



MP (M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Ag^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}).

С использованием калориметрического метода впервые получены данные по энтальпийным характеристикам процессов растворения, универсальной и специфической сольватации лиганда H_2P и комплексов MP (где M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Ag^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}) в циклогексане, бензоле, пиридине, хлороформе при 298.15 K.

Состояние соединений в растворах органических растворителей охарактеризовано электронными спектрами поглощения.

Введение третбутильных групп в фенильные кольца молекулы *мезо*-тетрафенилпорфина не

Таблица 1. Электронные спектры поглощения тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-порфина (H_2P) и комплексов MP (M = Cu, Ni, Cd, Zn, Co, Ag, Pd, Hg)

Соединение	λ, нм	lgε	λ, нм	lgε	λ, нм	lgε
	Бензол		Хлороформ		Пиридин	
H_2P	643	4.01	639	4.05	639	3.90
	586	4.06	586	3.97	586	3.77
	545	4.14	547	4.16	547	3.99
	511	4.35	513	4.37	513	4.23
	417	5.35	416	5.46	417	5.31
CoP	523	4.17	523	4.62	529	3.85
	412	5.18	411	5.72	411	5.06
NiP	608	3.62	610	3.59	608	3.70
	522	4.39	524	4.38	524	4.35
	415	5.33	416	5.40	417	5.36
CuP	533	4.42	535	4.30	538	4.26
	415	5.44	415	5.28	419	5.31
ZnP	581	3.90	581	4.01	597	4.27
	545	4.41	545	4.43	559	4.39
	420	5.28	419	5.43	427	5.34
PdP	597	3.87	597	3.97	597	3.77
	520	4.50	520	4.69	519	4.43
	416	5.38	412	5.27	416	5.20
AgP	536	4.30	538	4.51	538	4.37
	423	4.98	422	5.07	425	5.22
CdP	602	3.97	603	4.04	605	4.10
	562	4.06	562	4.11	562	4.19
	433	4.76	432	5.19	431	5.37
HgP	618	4.06			622	4.24
	573	4.09			578	4.13
	431	5.08			437	4.97

оказывает существенного влияния на общий характер закономерностей, определяемых особенностями физико-химических свойств лиганда и его металлопроизводных, но приводит к значительному повышению растворимости порфирина и его металлокомплексов в органических растворителях за счет усиления вклада от универсальной сольватации алкильных заместителей. Поэтому использование в данной работе *трет*-бутилзамещенного порфина позволило с применением калориметрического метода изучить энтальпийные характеристики процессов растворения и сольватации тех комплексов *d*-металлов, которые не удавалось исследовать ранее на примере тетрафенилпорфина по причине недостаточной растворимости соответствующих аналогов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфин был синтезирован по схеме, приведенной в [1], выделен, очищен и идентифицирован согласно [2].

В спектре ЯМР ^{1}H порфирина-лиганда наблюдается следующее отнесение сигналов (δ, мол. доли): 9.03 с (8H, β-H); 8.22 с (8H, *o*-H; 7.90 с (4H, *n*-H); 1.64 с (72H, *tr*-Bu); –2.55 с (2H, NH), ($CDCl_3$, вн. стандарт – ТМС).

Комплексы H_2P с ионами Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Ag^{2+}, Hg^{2+} и Cd^{2+} синтезировали по методикам, представленным в [1]. Кристаллические образцы высушивали при 100°C в вакууме до постоянной массы.

Растворители (бензол, пиридин, хлороформ, циклогексан) марки "ос.ч." дополнительно обезвоживали согласно методикам [3]. Данные по энтальпиям растворения ($\Delta_{рс}H°$) H_2P и MP получены на изотермическом калориметре при 298.15 K. В связи с отсутствием в литературе данных по энтальпиям кристаллической решетки и конформационных перестроек, которые могут возникать при переносе вещества из твердой фазы в раствор, при обсуждении результатов калориметрического исследования использовали значения энтальпий переноса ($\Delta_{пер}H°$) из стандартного (бензол) в исследуемый растворитель, рассчитанные по уравнению

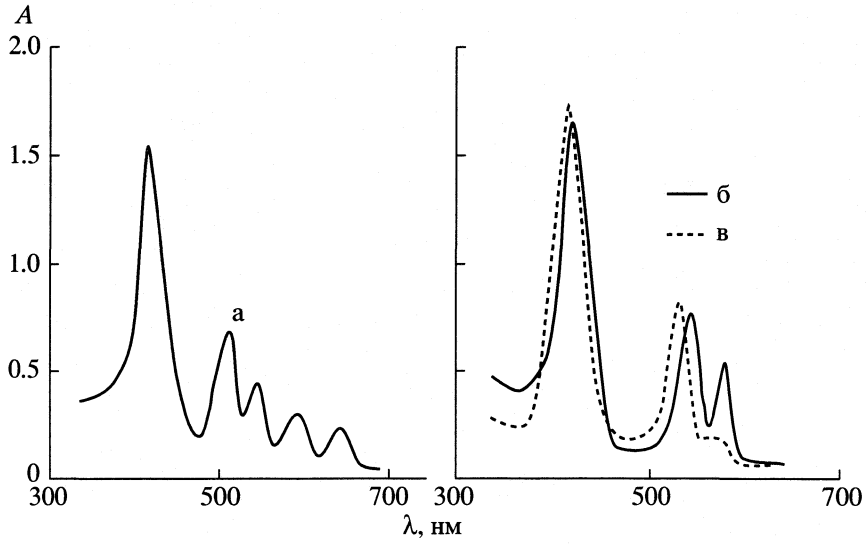
$$\Delta_{пер}H° = \Delta_{рс}H_i^\circ - \Delta_{рс}H_{ст}^\circ, \quad (1)$$

где $\Delta_{рс}H_i^\circ$ и $\Delta_{рс}H_{ст}^\circ$ – изменение энтальпии в процессе растворения соединения в исследуемом и стандартном растворителе соответственно. Анализ координационных свойств MP по отношению к электронодонорным молекулам пиридина проводили с учетом энтальпий аксиальной координации ($\Delta_{а.к.}H°$), рассчитанных по уравнению

$$\Delta_{а.к.}H° = \Delta_{пер}H_K^\circ - \Delta_{пер}H_L^\circ, \quad (2)$$

где $\Delta_{пер}H_K^\circ$, $\Delta_{пер}H_L^\circ$ – энтальпии переноса комплекса и лиганда из стандартного в серийный растворитель.

Электронные спектры поглощения в интервале 350–700 нм записаны на спектрофотометре Specord M 40. Спектры ЯМР ^{1}H – на спектрометре "Bruker AC200".



Электронные спектры поглощения: а – H_2P; б – ZnP; в – AgP.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены данные по электронным спектрам поглощения соединений в органических растворителях различной природы; H_2P имеет "этио"-тип спектра (рисунок а), который характерен для большинства замещенных тетрафенилпорфина [4]. Изученные комплексы двухзарядных ионов переходных металлов (MP) по характеру электронных спектров следует разделить на две группы. Спектры комплексов Zn(II), Hg(II) и Cd(II) имеют, кроме полосы Соре, две интенсивные полосы поглощения (рисунок б). Такие же электронные спектры наблюдаются в случае соответствующих комплексов тетрафенилпорфина и их принято называть спектрами нормального типа. Комплексы, содержащие палладий(II), никель(II), медь(II), кобальт(II) и серебро(II), имеют электронные спектры поглощения гипсо-типа [5] (рисунок в).

Как известно, положение первой полосы поглощения в спектрах однотипных ковалентных комплексов порфиринов коррелирует с устойчивостью металлопорфирина [4], т.е. изменяется симбатно прочности комплекса, при условии, что роль обратных дативных π-связей невелика и можно пренебречь фактором искажения структуры лиганда. Для всех изученных комплексов величина сдвига первой полосы поглощения в электронных спектрах металлопорфиринов в сравнении с исходным лигандом ($\Delta\lambda_1$) имеет положительный знак, что отвечает гипсохромному сдвигу при переходе от лиганда к комплексу. Анализ значений $\Delta\lambda_1$, определенных в бензоле и хлороформе – растворителях, не проявляющих способности к специфической сольватации координированного иона металла и обладающим минимальным сольватохромным эффектом [6], свидетельствует, что по спектральному критерию изученные комплексы образуют следующий ряд устойчивости: PdP ≥ CoP ≈ NiP > > CuP > AgP > ZnP > CdP > HgP.

Аналогичная закономерность наблюдалась ранее для ряда изученных металлопроизводных тетрафенилпорфина [4], т.е. введение *трет*-бутильных заместителей не оказывает влияние на общий характер зависимости анализируемых свойств от структуры хромофора.

Следует, однако, отметить, что полосы поглощения в спектрах H_2P и MP имеют длины волн ниже соответствующих полос в спектрах тетрафенилпорфина и его комплексов, что, очевидно, обусловлено +*I*-электронным эффектом *трет*-бутильных заместителей, вызывающим понижение поляризации π-системы хромофора за счет увеличения электронной плотности в макроцикле.

Энтальпийные характеристики процессов растворения ($\Delta_{рс}H°$), переноса ($\Delta_{пер}H°$) и аксиальной координации ($\Delta_{а.к.}H°$) для изученных соединений представлены в табл. 2 совместно с полученными ранее результатами для тетрафенилпорфина и ряда его металлокомплексов. Сравнительный анализ представленных данных позволяет сделать ряд выводов о влиянии электронной природы иона металла – комплексообразователя и алкильного замещения в фенильных кольцах H_2TPP на особенности сольватации изученных соединений.

Наблюдаемое увеличение экзотермичности процессов растворения H_2P и MP по сравнению с незамещенным H_2TPP и его комплексами в изученных органических растворителях, особенно в бензоле, может быть вызвано двумя основными причинами: ростом вклада от универсальной сольватации восьми третбутильных заместителей и значительным разрыхлением молекулярной кри-

Таблица 2. Энтальпийные характеристики процессов растворения ($\Delta_{рс}H°$), переноса ($\Delta_{пер}H°$) и аксиальной координации ($\Delta_{а.к.}H°$) [кДж/моль] H_2TPP, H_2(4-*tr*-BuP)P, H_2P и их металлокомплексов в органических растворителях при 298.15 K

Соединение	$\Delta_{рс}H°$	$\Delta_{рс}H°$	$\Delta_{пер}H°$	$\Delta_{рс}H°$	$\Delta_{пер}H°$	$\Delta_{а.к.}H°$
	C_6H_6	$CHCl_3$		C_5H_5N		
H_2P	−18.1 ± 1.2	−35.4 ± 1.0	−17.3	−18.1 ± 1.8	0 ± 0.5	–
H_2TPP [7]	20.7 ± 0.2	9.9 ± 0.2	−10.8	19.2 ± 0.4	−1.5	–
H_2T(4-*tr*-BuPh)P [7]	−6.9 ± 0.3	−7.2 ± 0.4	−0.3	−7.8 ± 0.4	−0.9	–
ZnP	−6.3 ± 0.5	−19.1 ± 1.2	−12.8	−26.4 ± 2.3	−20.1	−20.1
ZnTPP [7]	22.9 ± 0.4	10.2 ± 0.6	−12.7	−25.9 ± 0.7	−48.8	−47.3
ZnT(4-*tr*-BuPh)P [7]	−15.2 ± 0.4	−17.1 ± 0.4	−1.9	−52.2 ± 1.6	−37.0	−36.1
CoP	11.2 ± 0.3	−2.6 ± 0.5	−13.8	−46.0 ± 1.0	−57.2	−57.2
CoTPP [7]	11.6 ± 0.1	–	–	−21.5 ± 0.8	−33.1	−31.6
CdP	16.6 ± 0.3	−2.5 ± 0.04	−19.1	−3.6 ± 1.0	−20.2	−20.2
CdTPP [7]	33.3 ± 0.2	–	–	1.8 ± 0.2	−31.5	−30.0
CuP	−25.2 ± 1.7	−25.7 ± 1.4	−0.5	−29.3 ± 1.9	−4.1	−4.1
CuTPP [7]	23.9 ± 0.9	10.9 ± 0.5	−13.0	23.7 ± 0.6	−0.2	1.3
NiP	−26.2 ± 0.3	−44.3 ± 2.6	−18.1	−19.3 ± 1.5	6.9	6.9
NiTPP [7]	15.1 ± 0.7	7.6 ± 0.6	−7.5	–	–	–
AgP	−4 ± 0.5	−21.2 ± 0.4	−17.2	−8.9 ± 0.3	−4.9	−4.9
PdP	−24.2 ± 2.3	−37.1 ± 2.1	−12.9	−21.7 ± 1.6	2.5	2.5
HgP	−9.6 ± 0.5	–	–	−56.0 ± 0.5	−46.4	−46.4

сталлической решетки исследованных соединений. Причем, энтальпии растворения лиганда H_2P в ароматических растворителях (бензоле, пиридине) в пределах погрешности эксперимента имеют одинаковые значения, вследствие чего $\Delta_{пер}H°$ в пиридин близка к нулю. Наблюдаемое при этом небольшое (на 4 нм) гипсохромное смещение первой (длинноволновой) полосы поглощения в пиридине в сравнении с бензолом (табл. 1) может быть обусловлено слабыми сольватационными взаимодействиями электронодонорных молекул пиридина с >NH-группами реакционного центра порфирина, приводящими к ослаблению поляризации π-системы хромофора [7].

Важно отметить, что введение третбутильных заместителей в 3-е и 5-е положения фенильных колец молекулы H_2TPP настолько повышает растворимость порфирина в таком инертном неполярном растворителе, как циклогексан, что это позволило впервые калориметрическим методом определить энтальпийную характеристику растворения лиганда порфирина в данном растворителе.

Процесс растворения H_2P в циклогексане характеризуется большим (в сравнении с другими изученными растворителями) положительным энтальпийным эффектом ($\Delta_{рс}H°$ = 19.7 кДж/моль). Сопоставлением энтальпийных характеристик процессов растворения лиганда H_2P в циклогексане и его ароматических аналогах представляется возможным качественно оценить сольватационный вклад от π–π-взаимодействий порфирин – ароматический растворитель. Как видно из полученных данных, повышение экзотермичности процесса сольватации за счет вклада π-взаимодействий ароматических π-систем макроцикла и периферийных заместителей лиганда порфирина с ароматическими π-системами молекул бензола или пиридина составляет ~37.8 кДж/моль. Сравнительно большое отрицательное значение $\Delta_{пер}H°$ лиганда H_2P в хлороформ, как отмечалось ранее [7], может быть обусловлено специфической сольватацией аза-групп реакционного центра молекулы порфирина за счет образования водородных связей (≥N···$HCCl_3$).

Процессы растворения комплексов Cu(II), Ni(II) и Pd(II) в бензоле экзотермичны и характеризуются близкими значениями $\Delta_{рс}H°$, которые могут быть обусловлены близкими энергиями кристаллической решетки вследствие одинаковой геометрической конфигурации координационного узла комплексов [8]. При переходе к комплексам

Ag(II), Zn(II), Co(II), Hg(II) и Cd(II) возрастают положительные значения энтальпий растворения в бензоле, что предположительно свидетельствует о существенных различиях в энергиях кристаллических решеток данных групп комплексов. Небольшие значения энтальпий переноса и аксиальной координации наблюдаются (табл. 2) для комплексов Ag^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} и Pd^{2+}, что свидетельствует о том, что данные ионы образуют с порфирином H_2P координационно насыщенные комплексы со слабо выраженной способностью к аксиальной координации электронодонорных молекул. Высокая экзотермичность процессов переноса комплексов ZnP, CdP, HgP и CoP в пиридин свидетельствует о координационной ненасыщенности ионов металлов и способности металлокомплексов к дополнительной координации электронодонорных молекул пиридина, которая в соответствие со значениями $\Delta_{а.к.}H°$ увеличивается в ряду комплексов

$$CdP \approx ZnP < HgP < CoP.$$

Сопоставление с полученными ранее значениями $\Delta_{а.к.}H°$ для соответствующих комплексов MTPP (табл. 2) свидетельствует о существенном понижении способности к дополнительной координации молекул пиридина у комплексов ZnP и CdP, что, очевидно, вызвано повышением прочности σ-связей M–P за счет увеличения электронной плотности в макроцикле, вызванного +*I*-эффектом алкильных заместителей. В случае комплекса CoP наблюдается обратная закономерность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б.* Некоторые физико-химические свойства комплексов ряда *d*-металлов с тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфином. М., 2003. 23. с. Деп в ВИНИТИ 09.04.03. № 669-В2003.
2. Порфирины: структура, свойства, синтез / Сост. К.А. Аскаров, Б.Д. Березин, Р.П. Евстигнеева и др. М.: Наука, 1985. С. 282–328.
3. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 447 с.
4. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
5. *Gouterman M.* Optical Spectra and Electronuc Structure of Porphyrins and Related Rings// The Porphyrins/Ed. by D. Dolphin. 1978. P. 463.
6. *Березин Б.Д.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1999. Т. 66. № 4. С. 483.
7. *Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Дуров В.А. и др.* Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. 137 с.
8. *Ken-ichi Sugiura, Kentaro Iwasaki, Kazunori Umishita et al.* // Chem. Lett. 1999. P. 841.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1638–1644

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОЛЬВАТНЫХ ОБОЛОЧЕК ИОНОВ В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

© 2004 г. Л. П. Сафонова, Д. В. Сахаров

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: lps@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 22.09.2003 г.

На основе квантово-механических расчетов энергии взаимодействия анионов Cl^- и Br^- с N,N-диметилформамидом (ДМФА) построен новый модельный потенциал взаимодействия ион – ДМФА. Проведено молекулярно-динамическое моделирование ионов Cl^- и Br^- в жидком ДМФА при 233, 298 и 318 K. На основе анализа полученных радиальных функций распределения и координационных чисел ионов построена картина структуры сольватных оболочек ионов. Проведено сравнение структуры сольватных оболочек анионов и изученных ранее катионов.

Данная работа представляет собой продолжение начатого ранее исследования молекулярно-динамического (МД) методом N,N-диметилформамида (ДМФА) [1, 2], ионов Na^+ и K^+ в ДМФА [3].

Достоверность результатов численного эксперимента практически полностью определяется выбором потенциала межмолекулярного взаимодействия. Для описания структурных свойств жидкого ДМФА широко применяется потенциал OPLS [4] и его модификации [5, 6]. Однако ранее было показано [7], что данная группа потенциалов недостаточно корректно описывает динамические свойства жидкого формамида, и был предложен подход к созданию новых реалистичных потенциалов взаимодействия на основе квантово-механических расчетов [8, 9]. Этот подход уже был применен для описания свойств жидкого ДМФА [1, 2], ионов Na^+ и K^+ в ДМФА [3] и растворов электролитов в смешанном растворителе вода–формамид [8, 9]. В данной работе он использован при исследовании ионов Cl^- и Br^- в ДМФА.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Новые модельные потенциалы взаимодействия Cl^-–ДМФА и Br^-–ДМФА созданы на основе квантово-механических расчетов. Расчеты энергии взаимодействия анион–ДМФА проводились с помощью программы Gaussian-98 методом самосогласованного поля в приближении Хартри-Фока с использованием базиса 6-311$G(d, p)$. Ион помещался на различные расстояния от разных структурных фрагментов молекулы ДМФА с учетом ее симметрии. Полученные таким образом около 4000 точек гиперповерхности взаимодействия иона с ДМФА были затем аппроксимированы аналитическими ион-атомными функциями взаимодействия $V(r_{ij})$ иона i с атомом j, зависящими от ион-атомных расстояний r_{ij}

$$V(r_{ij}) = \exp\frac{-r_{ij}+\sigma_i+\sigma_j}{\rho_i+\rho_j} - \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6}+\frac{B_{ij}}{r_{ij}^4}\right)F_{ij}(r_{ij})C_i + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

где σ, ρ, A, B и C – параметры потенциала, q – заряды частиц, а F_{ij} – демпфирующая функция, которая корректирует поведение функции $V(r_{ij})$ на малых расстояниях r_{ij}

$$F_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} \exp[-(1.28r_{ij}^0/r_{ij}-1)^2], & \text{если } r_{ij} \le 1.28r_{ij}^0, \\ 1 & \text{в остальных случаях,} \end{cases} \quad (2)$$

где $r_{ij}^0 = R_i^{VdW} + R_j^{VdW}$ – сумма ван-дер-ваальсовых радиусов иона i и атома j ДМФА, соответственно. Параметры потенциала, относящиеся к атомам ДМФА (σ_j, ρ_j и q_j), получены нами ранее [1], а подгоночный параметр C_i на первом этапе принимался равным 1. Использованы стандартные величины зарядов анионов (–1) и ван-дер-ваальсовых радиусов $R_{Cl^-} = 0.181$ нм, $R_{Br^-} = 0.195$ нм [10].

Таким образом, в результате аппроксимации определялись только параметры отталкивательной части потенциала, относящиеся к ионам σ_i и ρ_i, и параметры дисперсионных ион-молекулярных взаимодействий A_{ij} и B_{ij} (табл. 1). При этом метильные группы ДМФА, находящиеся в *цис*- и *транс*-положении относительно атома кислорода рассматривались, как объединенные центры взаимодействия Me(c) и Me(t) соответственно. Параметр C_i в дальнейшем уточнялся путем вос-

произведения в ходе МД-моделирования экспериментальных данных по стандартной энтальпии сольватации ионов (–345.8 кДж/моль для Cl^- и –331.9 кДж/моль – для Br^-) [11].

МД-моделирование систем Cl^-–ДМФА и Br^-–ДМФА проводилось в каноническом (*NVT*) ансамбле. Каждая модельная система содержала $N_j = 215$ молекул растворителя и один анион в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Объем ячейки V соответствовал экспериментальным данным по плотности ДМФА [12]. Моделирование проводилось при трех различных температурах: 233.15, 298.15 и 318.15 K; температура T поддерживалась постоянной при помощи внешнего термостата [13] с временной константой 0.4 пс.

Ньютоновские уравнения движения частиц интегрировались с помощью алгоритма "leap-frog" [14] с шагом по времени 2 фс. Внутримолекулярные связи удерживались жесткими с помощью обобщенного алгоритма лагранжевой динамики со связями [15]. Время моделирования составляло 200 пс для установления термодинамического равновесия и 100 пс на равновесном участке для накопления данных.

Межмолекулярные взаимодействия обрезались на расстоянии, равном половине длины ребра ячейки. Для сокращения ошибок, связанных с обрезанием потенциала, использовался метод смещения силы для дисперсионных взаимодействий [16] и метод реакционного поля [17] для кулоновских взаимодействий с использованием экспериментального значения диэлектрической проницаемости среды [12]. Остальные детали моделирования могут быть найдены в [1–3, 7–9].

Квантово-химические расчеты проводились на компьютерных кластерах Alpha DEC Института теоретической и неорганической химии университета Инсбрук (Австрия) и Origin 2000 Института фармакологии университета Северная Каролина (США). МД-моделирование проводилось на рабочих станциях HP 9000/715 и I-786, установленных в Институте химии растворов РАН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вероятность найти частицу сорта j в заданном элементе объема гомогенной изотропной жидкости задается ее численной плотностью ρ_j, которая рассчитывается как отношение числа таких частиц N_j к объему системы V

$$\rho_j = N_j/V. \qquad (3)$$

Парной функцией распределения $n_{ij}^{(2)}(r)$ называют условную вероятность найти частицу сорта j в элементе объема ΔV на расстоянии r от иона i. Она может быть рассчитана как отношение усредненного по *NVT*-ансамблю числа $\Delta N_{ij}(r)$ частиц

Таблица 1. Параметры (в атомных единицах) модельных потенциалов взаимодействия Cl^-(I), Br^-(II) – атом ДМФА; σ = 1.76565 (I), 1.47308 (II); ρ = 0.45112 (I), 0.66316 (II)

Атом j	A_{Cl^-j} (I)	B_{Cl^-j} (I)	A_{Br^-j} (II)	B_{Br^-j} (II)
C	501.160	–27.753	1137.80	–39.926
N	2451.90	–32.145	3221.61	–16.411
O	209.253	26.9804	1055.81	20.2252
H(*f*)	550.828	–12.629	674.105	–8.3874
Me(*c*)	575.898	13.0791	852.596	15.5485
Me(*t*)	575.898	13.0791	852.596	15.5485

Обозначения: H(*f*) – атом водорода формильной группы; Me(*c*) и Me(*t*) – объединенные центры взаимодействия, соответствующие метильной группе в *цис-* и *транс*-положении относительно атома кислорода ДМФА соответственно.

сорта j в шаровом слое на расстоянии r от иона i к объему $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$ этого шарового слоя

$$n_{ij}^{(2)}(r) = \langle \Delta N_{ij}(r) \rangle_{NVT}/4\pi r^2 \Delta r. \qquad (4)$$

По определению парная функция распределения $n_{ij}^{(2)}(r)$ представляет собой локальную плотность частиц сорта j на расстоянии r от иона i. Тогда парная корреляционная функция $g_{ij}(r)$ определяется как отношение $n_{ij}^{(2)}(r)$ к их средней численной плотности ρ_j

$$g_{ij}(r) = n_{ij}^{(2)}(r)/\rho_j = \langle \Delta N_{ij}(r) \rangle_{NVT} V/4\pi N_j r^2 \Delta r. \qquad (5)$$

Построенные согласно (5) парные корреляционные функции $g_{ij}(r)$ атомов сорта j относительно иона i называют также функциями радиального распределения (ФРР) ион – атом. На большом удалении от иона ($r \longrightarrow \infty$) локальная численная плотность атомов j равна их средней численной плотности ρ_j, и значение ФРР = 1, т.е. дальний порядок в жидкости отсутствует. Сильное отталкивание между ионом и атомом не позволяет им приблизиться на малые расстояния, соответственно $g_{ij}(r) = 0$ при малых r. В промежуточной области (обычно от 1 до 5 атомных диаметров) ФРР представляет собой осциллирующую около единицы функцию, максимумы которой соответствуют повышенной, а минимумы – пониженной локальной плотности атомов j на данном расстоянии от иона i. Таким образом, отклонение $g_{ij}(r)$ от единицы описывает ближний порядок в жидкости и позволяет обсуждать ее структуру вблизи иона. Область r от

Таблица 2. Расстояния (нм) анион – атом ДМФА первой сольватной сферы, рассчитанные в ходе МД-моделирования (r_{ij}^{max} (МД)) и полученные на основе эксперимента по рассеянию медленных нейтронов (r_{ij}(РМН)) и EXAFS метода (r_{ij}(EXAFS)) при температуре 298 K

Атом j	r_{ij}^{max} (МД)	r_{ij}(РМН) [18, 19]	r_{ij}^{max} (МД)	r_{ij}(EXAFS) [20]
	Cl^-		Br^-	
O	0.438	0.44	0.701	
C	0.359	0.37	0.385	0.361
N	0.419	0.44	0.506	
H(*f*)	0.260	0.285	0.283	
Me(*c*)	0.4374	0.44	0.419	
Me(*t*)	0.385		0.404	

Таблица 3. Число n_{ij}^{c} атомов ДМФА вблизи ионов Cl^- и Br^-, рассчитанное по результатам МД-моделирования при различных температурах (K)

Атом j	$n_{Cl^-j}^{c}$			$n_{Br^-j}^{c}$		
	233	298	318	233	298	318
O	9.36	6.64	4.82	9.09	18.48	16.99
C	7.63	4.87	4.60	0.87	1.08	2.59
N	7.10	7.42	6.46	4.15	9.91	9.37
H(*f*)	7.37	6.47	5.13	1.01	1.50	3.14
Me(*c*)	7.71	2.71	2.45	2.91	3.07	4.30
Me(*t*)	6.96	6.75	6.50	9.59	9.03	7.68

начала первого пика ФРР ион–молекула ($g_{ij}(r) > 0$) до положения ее первого минимума r_{ij}^{min} соответствует первой сольватной сфере иона. Положение первого максимума ФРР r_{ij}^{max} характеризует равновесное расстояние между ионом и ближайшими к нему атомами растворителя и позволяет в общем случае определить наиболее вероятное расположение молекул в первой сольватной сфере иона. По ширине и высоте первого пика можно судить о величине флуктуаций положений атомов в ближайшем окружении иона. Метод исследования структуры жидких систем посредством ФРР традиционно используется для интерпретации результатов МД-моделирования благодаря тому, что эти функции имеют ясный физический смысл и позволяют сравнивать результаты МД-моделирования с экспериментальными данными по рассеянию рентгеновских лучей или нейтронов.

Рассчитанные согласно соотношению (5) ион-атомные ФРР ион–ДМФА для Cl^- и Br^- при 233, 298 и 318 K приведены на рис. 1 и 2, соответственно. Эти функции позволяют описать ориентацию молекул растворителя в первой сольватной сфере иона и проанализировать температурные изменения структуры растворителя.

В табл. 2 приведены положения первых максимумов ФРР ион–ДМФА для Cl^- и Br^- при температуре 298 K. Если вокруг каждого атома ДМФА построить сферы радиуса r_{ij}^{max}, то точка пересечения сфер будет соответствовать наиболее вероятному положению иона относительно молекулы ДМФА. Для хлорид-иона эта точка располагается в плоскости молекулы ДМФА вблизи карбонильного атома водорода ДМФА (H(*f*)). Рассчитанные расстояние Cl^-–H(*f*), равное 0.260 нм, и координационное число, равное 6.47 (табл. 3), хорошо согласуются с результатами, полученными из эксперимента по дифракции нейтронов: r = = 0.285 нм и n = 6.8 [18, 19].

Результаты МД-моделирования и данные эксперимента по рассеянию медленных нейтронов и EXAFS метода (табл. 2) дают качественно одинаковую картину ориентации молекул ДМФА в первой сольватной сфере Cl^- и Br^-, изображенную на рис. 3.

У изученных ранее ионов Na^+ и K^+, все ФРР характеризующие положение катиона относительно трех базовых атомов ДМФА ($g_{iO}(r)$, $g_{iC}(r)$ и $g_{iN}(r)$), помимо первого высокого и узкого максимума имеют достаточно выраженный второй максимум, отделенный от первого глубоким минимумом. Иначе говоря, флуктуации положений молекул ДМФА не только в первой, но и во второй сольватной сфере очень незначительны и сильно зависят от ион-дипольных взаимодействий, что позволило сделать вывод о высокой координирующей способности обоих катионов и о значительном распространении их влияния на структуру ДМФА вплоть до второй сольватной сферы. Для хлорид-иона на всех ФРР можно отметить слабовыраженную тенденцию к образованию вторых пиков, из чего можно заключить, что хлорид-ион оказывает слабое координирующее влияние на молекулы растворителя за пределами первой сольватной сферы.

ФРР для Br^-–ДМФА в отличие от других ионов характеризуются довольно широкими и невысокими пиками. Наличие нескольких малых по высоте пиков указывает на различную ориентацию молекул растворителя по отношению к иону, т.е.

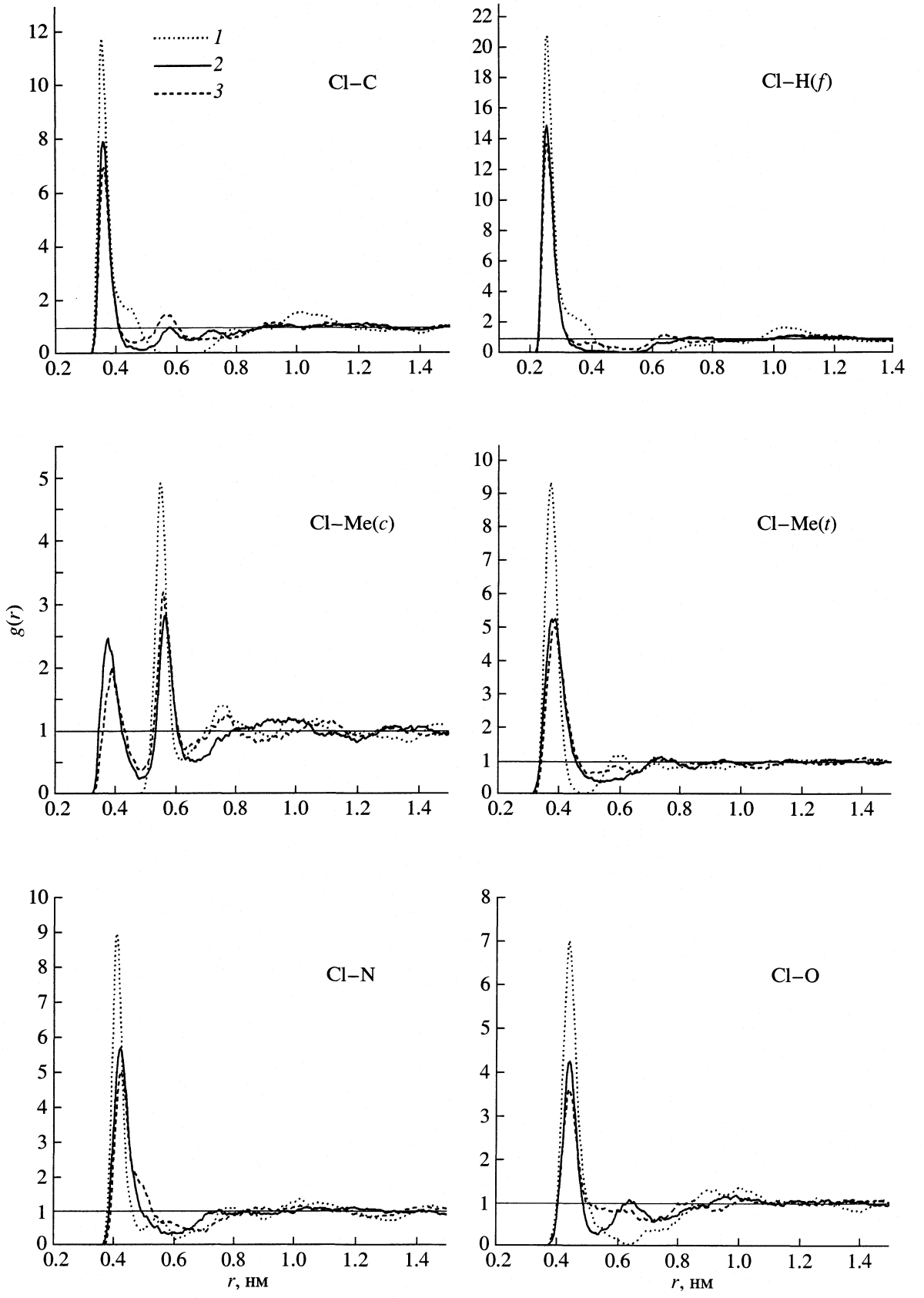


Рис. 1. ФРР ($g_{ij}(r)$) Cl^- – атом по данным МД-моделирования систем Cl^-–ДМФА при 233 (*1*), 298 (*2*), 318 K (*3*).

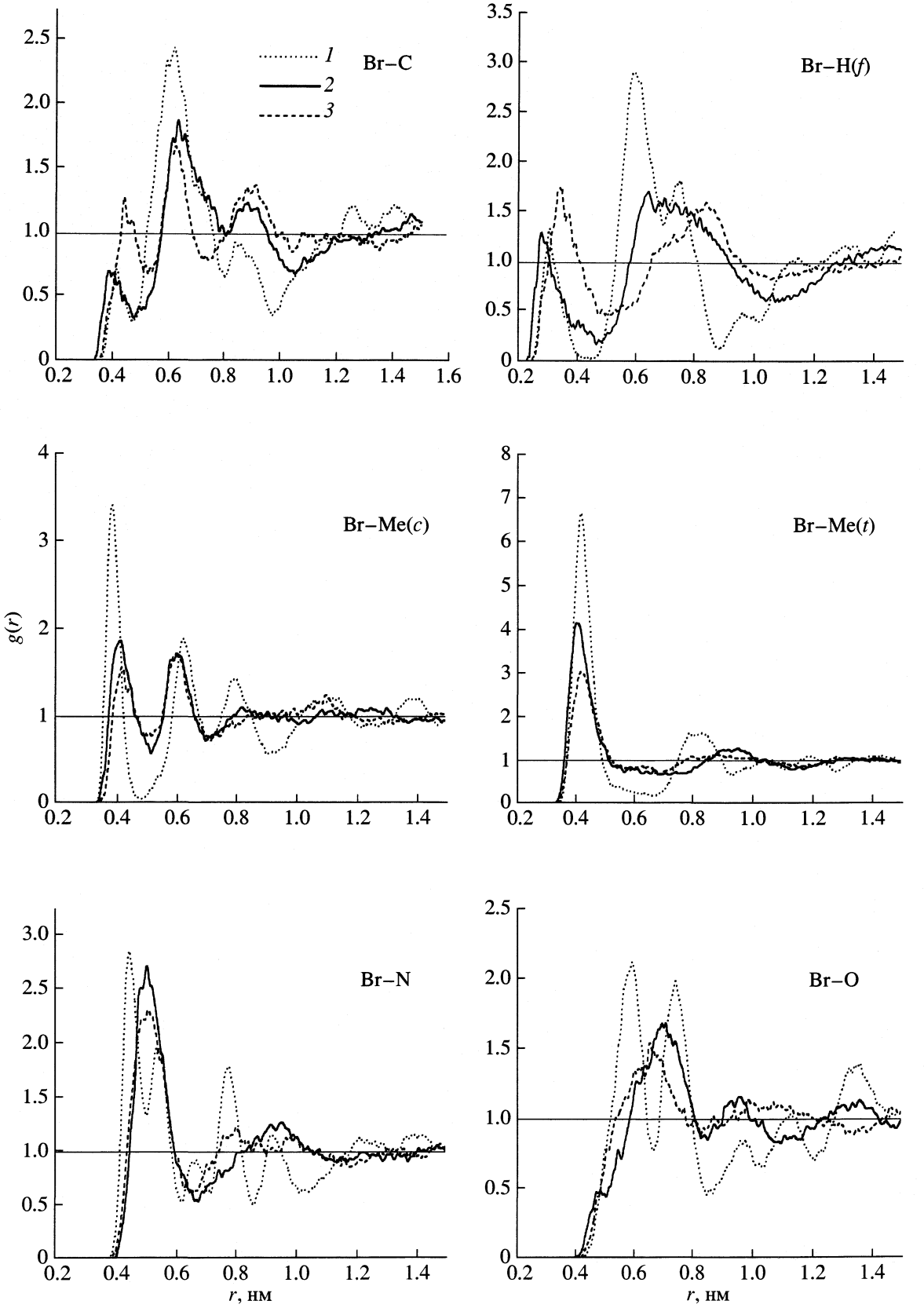


Рис. 2. ФРР ($g_{ij}(r)$) Br^- – атом по данным МД-моделирования систем Br^-–ДМФА при различных температурах. Обозначения см. рис. 1.

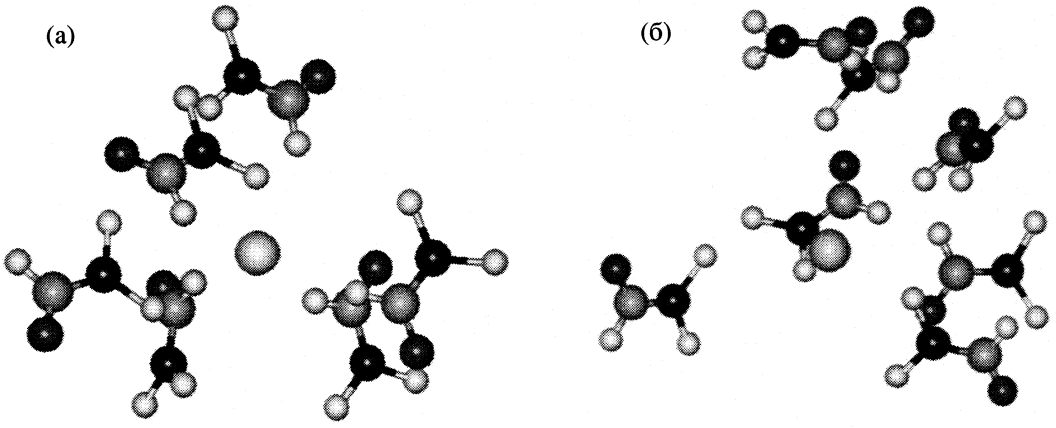


Рис. 3. Преимущественная ориентация молекул ДМФА в первой сольватной сфере катионов Cl^- (а) и Br^- (б) по результатам МД-моделирования.

первая сольватная оболочка имеет относительно неупорядоченную структуру. В то же время наличие более выраженных экстремумов на функциях Br^-–Me(*c*) и Br^-–Me(*t*) по сравнению с другими ФРР позволяет предположить, что анион преимущественно находится около амидных метильных групп.

Проведенное МД-моделирование ионов Cl^- и Br^- в жидком ДМФА при 233, 298 и 318 K позволяет проанализировать влияние температуры на структуру сольватных оболочек ионов. Для изученных ранее катионов увеличение температуры приводит к очень незначительному увеличению флуктуаций ближайшего окружения ионов, и все изменения происходят в их второй сольватной сфере. Однако следует подчеркнуть, что изменения структуры сольватных оболочек обоих катионов являются достаточно слабыми, и катионы оказывают значительное координирующее влияние на окружающий растворитель даже при повышенной температуре. Как видно из ФРР для Cl^-–ДМФА, температура существенно влияет на ориентацию молекул растворителя в первой сольватной оболочке. Повышение температуры приводит к переориентации одной-двух молекул диметилформамида в первой сольватной оболочке: они поворачиваются к аниону метильными группами, расположенными в *цис*-положении к атому кислорода. Как отмечалось выше, у бромид-иона сольватная оболочка относительно неупорядочена, и при каждой изученной температуре наблюдается различная ориентация молекул растворителя по отношению к иону.

В табл. 3 приведены числа n_{ij}^c атомов *j* молекулы ДМФА в координационной сфере иона *i*, которые рассчитываются интегрированием соответствующих ФРР до положения их первого минимума r_{min}

$$n_{ij}^c = \rho_j \int_0^{r_{min}} g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr. \qquad (6)$$

Анализ приведенных величин еще раз подтверждает вывод о "беспорядочном" расположении молекул растворителя в сольватной оболочке бромид-иона и о сильном влиянии температуры на структуру первой сольватной оболочки хлорид-иона.

Таким образом, на основании анализа ФРР ион – ДМФА для Na^+, K^+ [3], Cl^- и Br^- можно говорить об ослаблении координирующей способности ионов на молекулы растворителя в ряду $Na^+ > K^+ > Cl^- > Br^-$. Если в случае Na^+ и K^+ наблюдается сильное координирующее влияние ионов на молекулы растворителя вплоть до третьей сольватной оболочки, то у Cl^- только первая сольватная оболочка имеет выраженную структуру, а для Br^- нельзя говорить о значительной ориентации ДМФА уже в первой сольватной оболочке. Для ионов с сильным координирующим влиянием (Na^+, K^+) наблюдается слабая температурная зависимость структуры сольватных оболочек. В случае хлорид-иона температура оказывает существенное влияние на ориентацию молекул растворителя в первой сольватной оболочке. Поскольку при всех исследованных температурах бромид-ион имеет относительно неупорядоченные сольватные оболочки, говорить о влиянии температуры бессмысленно.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-03-32973а и № 99-03-32064а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Puhovski Y.P., Safonova L.P., Rode B.M.* // J. Mol. Liquids. 2003. V. 103–104. P. 15.

2. *Пуховский Ю.П., Сахаров Д.В., Сафонова Л.П.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 1750.
3. *Пуховский Ю.П., Сахаров Д.В., Сафонова Л.П.* // Журн. структ. химии. 2002. Т. 43. С. 307.
4. *Jorgensen W.L., Swenson C.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 567.
5. *Essex J.W., Jorgensen W.L.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17956.
6. *Gao J., Pavelites J.J., Habibollazadeh D.* // Ibid. 1996. V. 100. P. 2689.
7. *Puhovski Y.P., Rode B.M.* // Chem. Phys. 1995. V. 190. P. 61.
8. *Puhovski Y.P., Rode B.M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 6908.
9. *Puhovski Y.P., Rode B.M.* // Chem. Phys. 1997. V. 222. P. 43.
10. *Marcus Y.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 1475.
11. *Сафонова Л.П., Колкер А.М., Кинчин А.Н.* Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты / В.К. Абросимов, Ал.Г. Крестов, Г.А. Альпер и др. М.: Наука, 1998. С. 63.
12. *Хомяков Е.И., Авдеев В.П., Никуашина Н.И., Попова Е.Н.* // Деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы. 10.05.84. № 417-П84 Деп. С. 21.
13. *Berendsen H.J., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F. et al.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 85. P. 3684.
14. *Hockney R.W.* // Methods Comput. Phys. 1970. V. 9. P. 136.
15. *Ciccotti G., Ferrario M., Ryckaert J.-P.* // Mol. Phys. 1982. V. 47. P. 1253.
16. *Allen M.P., Tildesley D.J.* // Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987.
17. *Barker J.A., Watts R.O.* // Mol. Phys. 1973. V. 26. P. 789.
18. *Yamagami K., Yamaguchi T., Wakita H., Misawa K.* // KEK Progr. Rept. 1993. № 92–2. P. 81.
19. *Yamagami M., Wakita H., Yamaguchi T.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 8174.
20. *Tanida H., Sakane H., Watanabe I.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. V. 15. P. 2321.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1645–1653

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ИССЛЕДОВАНИЯ КОНФОРМЕРОВ ЕНОЛЬНОЙ ФОРМЫ 2,4-ПЕНТАНДИОНА И ИХ ВЗАИМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТОДАМИ ХАРТРИ–ФОКА И ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2004 г. В. Б. Делчев*, Х. Микош**

*Пловдивский университет
E-mail: vdelchev@pu.acad.bg

**Венский технический университет, Институт химической технологии и аналитики, Вена

Поступила в редакцию 29.09.2003 г.

Методами Хартри–Фока и функционала плотности исследованы конформационная стабильность и взаимные превращения восьми плоских конформеров енольной формы 2,4-пентандиона. Для конформеров проведена оптимизация в основных синглетных состояниях с помощью программы Gaussian 98 с целью определения их структур и энергий. Определены также структуры переходных состояний для пар конформеров. Детально исследованы теоретические колебательные спектры наиболее стабильной енольной и дикетоновой форм 2,4-пентандиона. Для ряда взаимных превращений изучено влияние растворителя на силу внутримолекулярных водородных связей и величину энергетических барьеров.

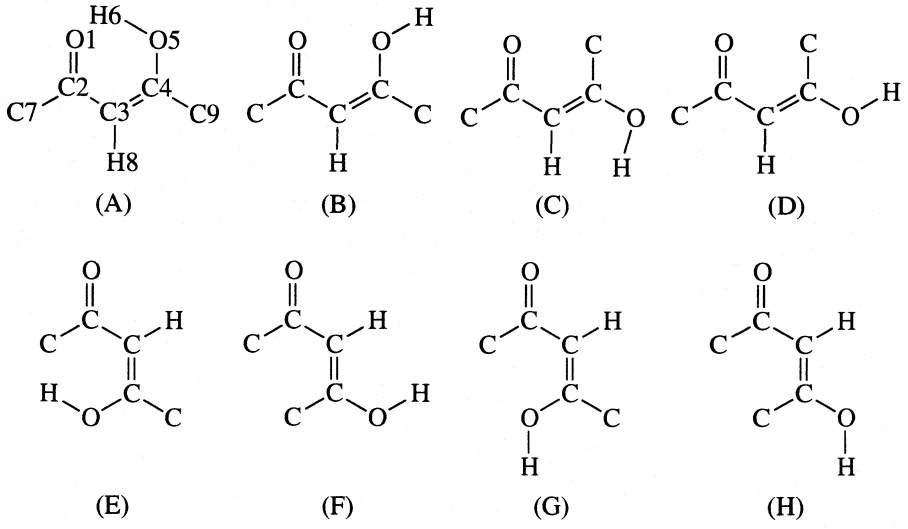
Свойства β-дикетонов определяются их способностью существовать в двух стабильных состояниях – дикетоновой и енольной формах. В газовой фазе сильная водородная связь внутри молекулы обусловливает бóльшую (по сравнению с дикетоновой формой) стабильность енольной формы (так называемого ω-ротамера). Ацетилацетон (2,4-пентандион) – один из наиболее хорошо изученных представителей группы β-дикетонов. В работах [1–3] методом дифракции электронов установлено, что концентрация енольной формы в газовой фазе при 105°C составляет 66 ± 5%. Согласно колебательному спектру при 100°C в газовой фазе 90% 2,4-пентандиона существует в енольной форме [1, 4]. ^{1}H- и ^{13}C-ЯМР исследования показали, что при 25°C в жидком ацетилацетоне содержится приблизительно 80% енольной и 20% дикетоновой формы [5].

Соотношение таутомерных форм зависит от температуры. Установлено, например, что увеличение температуры приводит к уменьшению концентрации енольной формы [5]. Эта форма имеет восемь плоских конформеров (ротамеров). По этой причине представляет интерес выяснить их структуру и относительную стабильность в газовой фазе, а также в полярных апротонных растворителях. Частично удалось решить указанную проблему, но лишь на уровне HF/STO-G** [6].

Некоторые ротамеры были исследованы полуэмпирическими методами, такими, как AM1/MNDO [2, 3, 7], и в меньшей степени – методами *ab initio* [8–11]. Анализ теоретических и экспериментальных колебательных спектров 2,4-пентандиона показал, что приближение локальной спиновой плотности (LSD – Local Spin Density) дает неплохие результаты, близкие к прогнозируемым по результатам эксперимента [12–14].

Авторы [5] установили, что внутримолекулярная водородная связь в енольной форме асимметрична и нелинейна, угол O…H–O = 141°. Высокая стабильность енольной формы отражает кето-енольное равновесие молекул 2,4-пентандиона. Кето-енольные превращения простейших β-дикетонов (1,3-пропандиаля и 2,4-пентандиона) были изучены на нескольких теоретических уровнях [15, 16]. Установлено, что таутомерные превращения в газовой фазе характеризуются высокими энергетическими барьерами.

Цель настоящего теоретического исследования – решение нескольких проблем: 1) с использованием методов функционала плотности (DFT) и самосогласованного поля (SCF) оценить относительную стабильность восьми плоских ротамеров 2,4-пентандиона, представленных ниже:



2) установить переходные состояния при взаимных превращениях пар ротамеров и их энергетические барьеры в изолированном состоянии и в ацетонитриле, 3) с помощью IPC-модели исследовать влияние растворителей (CH_3CN и $CHCl_3$) на силу внутримолекулярной водородной связи в ω-ротамере. Аналогичные исследования были проведены нами для 1,3-пропандиаля [17, 18].

Множество экспериментальных работ посвящено исследованию поведения 2,4-пентандиона в различных растворителях. Енольная форма 2,4-пентандиона в полярных растворителях имеет *транс*-конфигурацию [19–23], а в неполярных – *цис* [20, 23, 24]. Мы выбрали два апротонных растворителя с различной полярностью (хлороформ и ацетонитрил), поскольку молекулы протонного растворителя могут участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей с молекулами 2,4-пентандиона.

МЕТОДЫ

Вычисления проводили с использованием пакета программ Gaussian 98 [25], методов DFT и SCF в вариантах B3LYP, BLYP и HF с базисными наборами D95** и 6-311G**. Все ротамеры сначала оптимизировали на уровне HF/6-311G**. Оптимизированные геометрии использовались для последующей оптимизации на уровне BLYP/6-311G** с окончательной геометрией, соответствующей уровню B3LYP/D95**. С целью исследования природы стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) мы использовали полученные геометрические конфигурации последнего теоретического уровня для расчета гармонических частот с помощью гибридного функционала B3LYP и базисных функций D95**. Все рассмотренные в работе частоты не масштабированы. Для переходных состояний процедура аналогична проведенной при исследовании ротамеров. Комбинацию B3LYP/D95** использовали в данном случае для полной характеристики структуры и колебательного спектра каждого переходного состояния. Структура и энергетические характеристики каждого переходного состояния были определены с использованием процедуры QST3, для чего необходимы три молекулярные геометрии в качестве исходных – две оптимизированных геометрических формы енолов, участвующие во взаимном превращении, и предполагаемая структура ожидаемого переходного состояния.

Расчеты с учетом влияния растворителей проводили с использованием IPC-модели [26], которая допускает расчет в одной точке на ППЭ для оптимизированных структур енольных форм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все плоские конформеры 2,4-пентандиона оптимизировали в их основных синглетных состояниях как нейтральные незаряженные молекулы с числом колебательных степеней свободы $3 \times 15 - 6 = 39$. Ротамеры характеризуются низкой симметрией C_s (одна плоскость симметрии) вследствие стерических эффектов метильных групп и небольшого отклонения атомов углерода от плоскости молекулы (рис. 1). Короткое расстояние H6….O1 в ротамере A обусловливает образование в молекуле псевдоароматического шестичленного кольца.

Найденные значения относительных электронных энергий и энергий исправленных на энергии нулевых колебаний для всех ротамеров, приведены в табл. 1. Несомненно, ротамер A должен быть наиболее стабилен. Это подтверждается значениями энергии (табл. 1) и согласуется с данными [6]. В приближении B3LYP/D95** стабильность остальных ротамеров падает в ряду C < < D < E < G < F < B < H, ротамер H наименее стабилен.

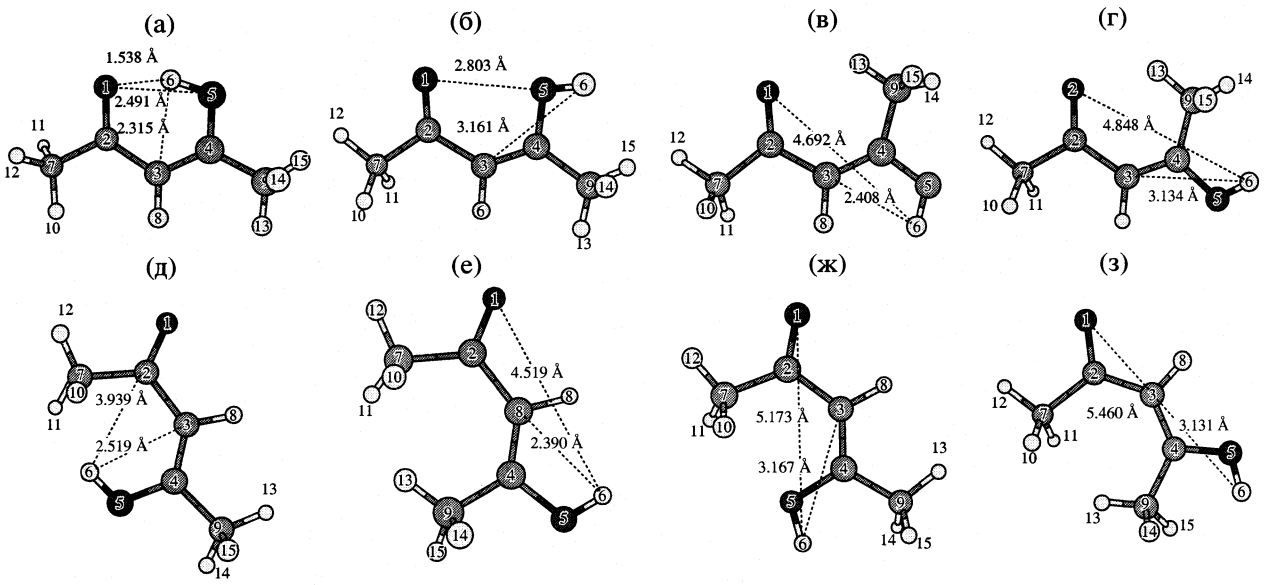


Рис. 1. Оптимизированные геометрии плоских енольных форм 2,4-пентандиона.

На основании значений энергии ротамеров, полученных на трех теоретических уровнях, можно считать, что комбинация HF/6-311G** соответствует максимальным абсолютным значениям энергии ротамеров. Разность значений энергии ротамера A, полученных в приближениях HF и BLYP, составляет 5054 кДж/моль, в то время как в приближениях BLYP и B3LYP – 244 кДж/моль. Несомненно, что комбинация B3LYP/D95** характеризуется низшими абсолютными значениями энергии ротамеров. По этой причине мы выбрали ее для исследования энергетики кето-енольных превращений.

Мы рассчитали колебательные спектры ротамера A и соответствующей ему дикетоформы (рис. 2), используя все методы и базисные наборы. Ниже обсуждаются только частоты, полученные при расчетах с использованием комбинации B3LYP/D95**.

Для ротамера A рассчитанное значение частоты наиболее характеристичного валентного колебания группы C=O составляет 1658 $см^{-1}$, экспериментальное значение – 1677 $см^{-1}$ (это колебание смешано с асимметричным колебанием C=C); ν(O–H) = 2777 $см^{-1}$. В экспериментальном спектре енольной формы A [12, 27] (в газовой фазе) валентные колебания C=O и C=C наблюдаются при 1623 $см^{-1}$. Валентные колебания O–H наблюдаются в виде широкой полосы при 2750 $см^{-1}$. Видно, что рассчитанные частоты не сильно отличаются от экспериментальных. Полосы в теоретическом спектре при частотах ниже 1200 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям: 1191 $см^{-1}$ – δ(CCH), 1060 $см^{-1}$ – δ(COH), 789 $см^{-1}$ – δ(CCH) со смещением H8 из плоскости C2C3C4; 635 $см^{-1}$ – составное деформационное колебание и 511 $см^{-1}$ – δ(CCO). Симметричные и асимметричные валентные колебания C2C3C4 наблюдали при 1287 и 1371 $см^{-1}$. Первая полоса включает также $\delta(CH_3)$, вторая – ν(C–O), ν(C=O) и $\delta(CH_3)$. По экспериментальным частотам

Таблица 1. Относительные электронные энергии (E, кДж/моль, первая строка) и энергии, исправленные на энергии нулевых колебаний ротамеров X ($E_0 = E + ZPVE$)

X	1	2	3
A	0	0	0
	105	312	322
B	165	70	73
	508	381	394
C	142	47	52
	486	359	373
D	149	52	56
	492	362	378
E	155	57	60
	500	369	383
F	162	66	68
	507	378	391
G	156	63	66
	500	348	388
H	177	77	80
	520	388	402

Примечание. Использованы методы: **1** – HF/6-311G** [6], **2** – BLYP/6-311G**, **3** – B3LYP/D95**. Энергии ротамера A (–343.85737 (**1**), –345.782743 (**2**) и –345.875840 Хартри (**3**)) были приняты за нули отсчета.

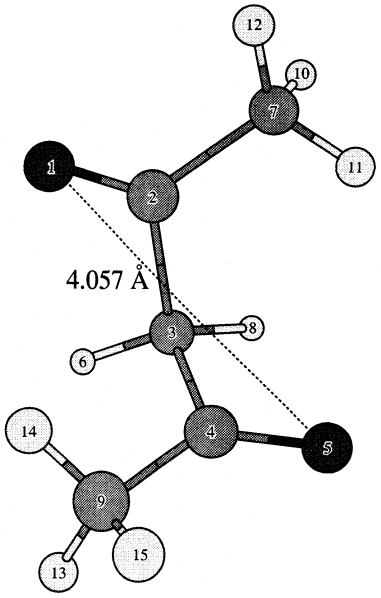


Рис. 2. Оптимизированная структура дикетоформы 2,4-пентандиона.

валентных колебаний $\nu(C–H_8)$ (при 2960 $см^{-1}$); $\nu(O–H)$ (2750 $см^{-1}$); $\nu(C=O)$ (1623 $см^{-1}$); $\nu(C=C)$ + + $\nu(C–C)$ (1250 $см^{-1}$) [12, 27] и теоретическому спектру ротамера А мы нашли корреляцию $\nu_{эксп} = f(\nu_{теор})$:

$$\nu_{эксп} = 0.936\nu_{теор} + 66.5,$$

с высоким коэффициентом корреляции (0.988). Множитель 0.936 в этом соотношении близок к масштабирующему множителю, приведенному в [26].

Рассчитанный ИК-спектр дикетоновой формы ацетилацетона имеет полосы при 1782 (характеристичную $\nu_{as}(C=O)$) и 1809 $см^{-1}$ (характеристичную для $\nu_s(C=O)$). В экспериментальном ИК-спектре указанные полосы наблюдали при 1727 и 1707 $см^{-1}$ [12, 27]. К сожалению, в работах [12, 27] никакие другие валентные колебания в газовой фазе не рассматриваются и, следовательно, невозможно построить корреляцию между экспериментальными и теоретическими частотами, как это было сделано для енольной формы.

Некоторые асимметричные CH_3 и валентные колебания $\nu(HCH)$ (активные главным образом в рамановском спектре) рассчитаны в интервале 3047–3174 $см^{-1}$. Полосы при 1463 и 1388 $см^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям метильной группы $\delta(CH_3)$, которые в экспериментальном спектре наблюдались при 1360 $см^{-1}$ [12, 27]. Они также проявлялись при 900 и 1055 $см^{-1}$ (для первой частоты в смеси с колебаниями $\delta(C–CH_3)$ и $\delta(HCH)$ (при 900 $см^{-1}$) и для второй частоты – в смеси с $\delta(HCH)$ (при 1055 $см^{-1}$)). Полоса при 1251 $см^{-1}$ включает $\nu(C2–C3)$ и $\delta(HCH)$.

Значения колебательных частот ротамеров, рассчитанные с помощью трех используемых комбинаций методов и наборов базисов, довольно противоречивы. Например, HF/6-311G** прогнозирует полосу валентного колебания OH при 3889 $см^{-1}$, в то время как, согласно BLYP/6-311G**, она находится при 2751 $см^{-1}$, а по B3LYP/D95** – при 2777 $см^{-1}$. Несомненно, методы DFT дают лучшее согласие с экспериментальным значением (2750 $см^{-1}$ [12, 27]). Регрессионный анализ частот колебаний OH, CO и CC (двойная связь) в ротамере А, вычисленных с использованием трех комбинаций, дал хорошие линейные зависимости с высокими коэффициентами корреляции в интервале от 0.9993 до 0.9999:

$$\nu(BLYP/6\text{-}311G^{**}) =$$
$$= 1.0385\nu(B3LYP/D95^{**}) - 132.71,$$
$$\nu(HF/6\text{-}311G^{**}) =$$
$$= 1.7747\nu(B3LYP/D95^{**}) - 998.15.$$

Колебания CO и CC (двойная связь) в ротамере А проявляются при 1616 и 1582 $см^{-1}$ (BLYP/6-311G**); 1902 и 1778 $см^{-1}$ (расчет совместно с HF/6-311G**).

Геометрические конфигурации переходных состояний находились для синглетного основного состояния. Относительные энергии переходных состояний и энергетические барьеры отдельных вращений приведены в табл. 2. Энергетический барьер (ΔE) определенного вращения рассчитывали как разность между энергией переходного состояния и энергией соответствующего енольного ротамера, ΔE^0 – разность энергий между нулевыми уровнями тех же молекулярных систем.

Переходные состояния, обусловленные вращением вокруг двойной связи C3=C4, характеризуются высокими абсолютными значениями энергии (табл. 2), полученные же при вращении вокруг одинарных связей – низкими значениями энергии. Низкие абсолютные значения энергии переходных состояний были получены при использовании комбинации B3LYP/D95**. При сравнении результатов, полученных методами HF/6-311G** и BLYP/6-311G**, было вычислено среднее расхождение этих методов – 14 кДж/моль. Все переходные состояния характеризуются неплоской конфигурацией (рис. 3).

Взаимное превращение $A \longleftrightarrow B$. Переход ротамера А в ротамер В происходит при вращении вокруг связи O5–C4. Прямое превращение обусловлено разрушением внутримолекулярной водородной связи в ротамере А и образованием ротамера с более высокой энергией. Другими словами, энергетический барьер обратного превращения ниже, чем прямого (табл. 2), т.е. энергетическая кривая сильно асимметрична, как это указывалось в работе [6]. Переходное состояние данного

Таблица 2. Энергетические характеристики (кДж/моль) переходных состояний и отдельных вращений, вычисленные методами **1–3** (см. табл. 1)

Вращение	Относительные электронные энергии переходных состояний			$\Delta E_{прям.}$			$\Delta E_{обратн.}$			$\Delta E^{\circ}_{прям.}$			$\Delta E^{\circ}_{обратн.}$		
	1	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**
A ⟷ B	7	10	9	72	91	93	12	21	19	66	87	88	9	18	16
A ⟷ C	162	143	151	228	225	235	190	177	183	220	217	227	184	170	175
A ⟷ E	6	4	6	71	29	90	21	24	30	67	25	88	18	21	27
C ⟷ D	0	0	0	28	34	32	21	31	27	24	31	28	18	27	24
E ⟷ F	204	157	174	219	182	198	212	173	190	211	173	189	204	164	181
E ⟷ G	3	4	4	18	29	28	17	24	22	14	25	24	14	21	19
G ⟷ H	249	190	213	264	210	231	243	195	217	255	200	222	234	186	208
F ⟷ H	20	19	16	28	34	32	13	23	20	24	30	28	10	20	17

Примечание. Энергии переходных состояний вращения C ⟷ D (–343.792583 (**1**), –345.751473 (**2**) и –345.843866 Хартри (**3**)) были приняты за нуль отсчета.

взаимного превращения соответствует углу H6O5C4C3, равному 106.74°. Форма вычисленного мнимого колебания описывает движение атома H6 в пространстве (рис. 3). Из стационарной точки, соответствующей переходному состоянию, вращение может продолжаться в двух направлениях: назад к енолу A или вперед к енолу B.

Взаимное превращение A ⟷ C. Взаимное превращение A ⟷ C обусловлено возмущением π-сопряжения в ротамере A и разрушением внутримолекулярной водородной связи (рис. 3). Этим объясняются значительное увеличение энергии реакции и высокие энергетические барьеры прямого и обратного превращений [6]. Согласно табл. 2, указанные значения в несколько раз выше, чем в случае взаимного превращения A ⟷ B. В качестве другой причины следует указать вращение большого молекулярного фрагмента =C4CH$_3$–O5–H6. В процессе вращения двугранный угол C2C3C4O5 меняется от 0 в енольной форме до 102.41° в переходном состоянии и 180° в ротамере C. Значительно меняется также двугранный угол C9C4C3C2 – от 180° в ротамере A до 70.03° в переходном состоянии и 0° в ротамере C. Согласно рис. 3, переходное состояние данного превращения имеет неплоскую конфигурацию. В его колебательном спектре было выявлено одно колебание с мнимой частотой, форма которого соответствует параллельному колебанию.

Взаимное превращение A ⟷ E. Взаимное превращение соответствует изомеризации ротамера A в его S-*транс*-изомер (так называемую серповидную енольную форму). Механизм включает поэтапное изменение двугранного угла O1C2C3C4 от 0° в ротамере A до 96.4° в переходном состоянии и 180° в ротамере E. Найденное переходное состояние имеет неплоскую структуру и низкую симметрию (рис. 3). В его ИК-спектре выявлено одно колебание с мнимой частотой (рис. 3). Его форма описывает путь реакции от переходного состояния (стационарная точка с максимальной энергией) к соответствующим енольным формам (енол A или E).

Согласно результатам, полученным с использованием метода B3LYP, переход B ⟶ A характеризуется энергетическим барьером высотой всего 19 кДж/моль, что обусловлено довольно высокой энергией ротамера B относительно энергий ротамеров A, C и E.

Рассчитанные значения энергетических барьеров прямых вращений A ⟷ B, A ⟷ C и A ⟷ E включают энергию стабилизации водородной связи. Энергетический барьер (ε) для каждого из рассматриваемых вращений рассчитывали по разности между вычисленным энергетическим барьером (ΔE) из табл. 2 и разностью энергий ротамеров A и B (энергия стабилизации водородной связи) ΔE_{AB}.

Вращения A ⟷ B, A ⟷ C и A ⟷ E в присутствии растворителя. Рассмотренные ранее взаимные превращения относятся к изолированным молекулам. Мы также исследовали силу внутримолекулярной водородной связи и энергетические барьеры взаимных превращений A ⟷ B, A ⟷ C и A ⟷ E в жидкой фазе с помощью IPC-метода. В качестве растворителей использовали

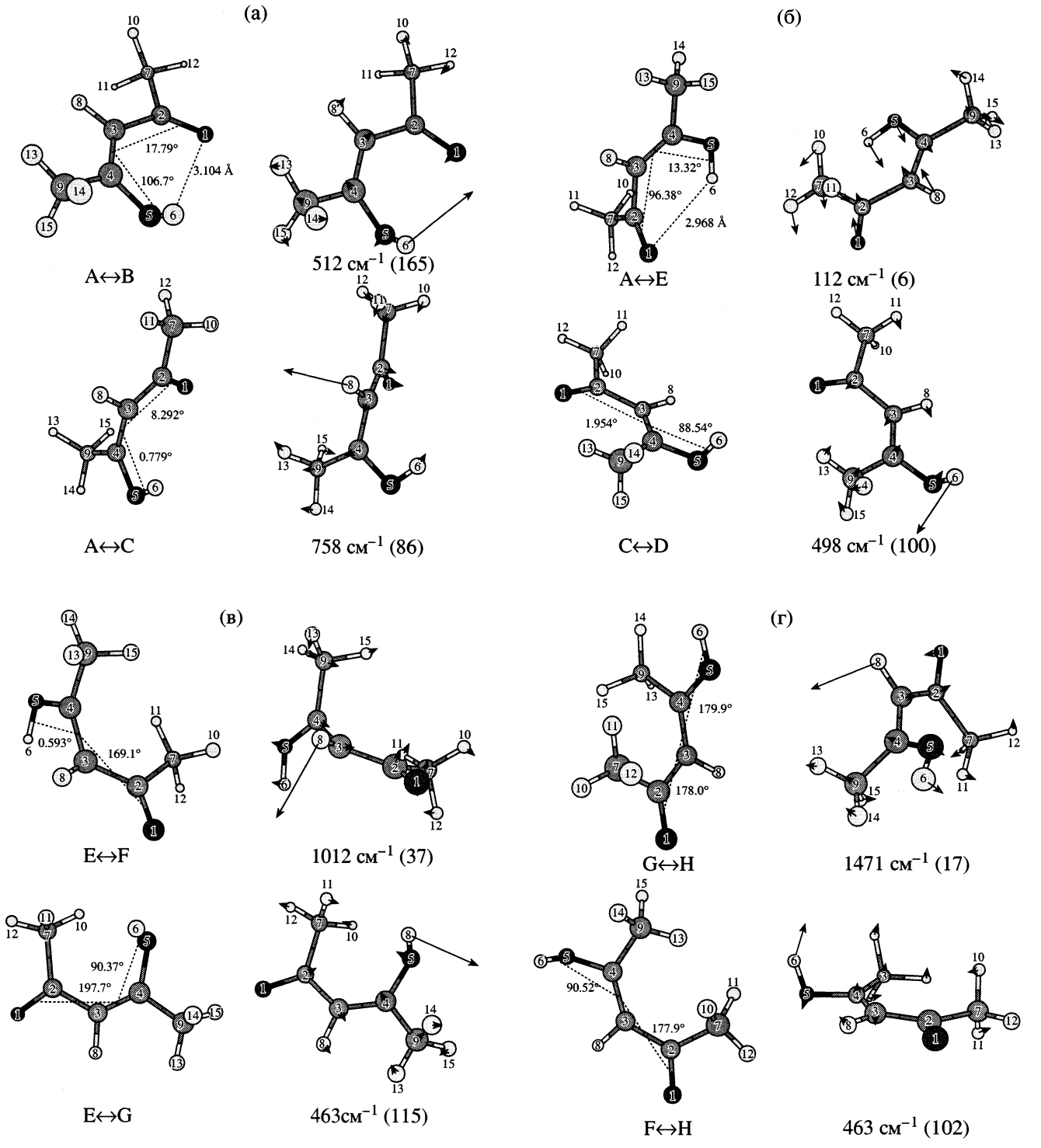


Рис. 3. Оптимизированные переходные состояния взаимопревращений. Справа – форма, отвечающая мнимой частоте для каждого переходного состояния. В скобках указана интенсивность в км/моль.

хлороформ ($CHCl_3$) и ацетонитрил CH_3CN (MeCN). В табл. 3 приведены значения уменьшения энергии ротамеров в растворителях по сравнению с энергией молекул в изолированном состоянии.

Значительное снижение абсолютной величины энергии в растворе указывает на отсутствие внутримолекулярной водородной связи. По этой причине величины энергетических барьеров вращений X ⟶ A (X = B, C, E) повышаются в боль-

шей степени, чем значения обратных превращений A ⟶ X. Это означает, что концентрация ротамера A в растворителях ниже, чем в газовой фазе [6]. Значения энергетических барьеров вращений в растворителе приведены в табл. 4.

С целью проверки влияния растворителя на механизм реакции рассчитывали энергетические барьеры вращений (ε). Для вращения A ⟶ C они составили:

$$\varepsilon_{A\to C}^{\text{изол.сост}} = \Delta E_{A\to C}^{\text{изол.сост}} - \Delta E_{AB}^{\text{изол.сост}} = 161 \text{ кДж/моль},$$

$$\varepsilon_{A\to C}^{MeCN} = \Delta E_{A\to C}^{MeCN} - \Delta E_{AB}^{MeCN} = 158 \text{ кДж/моль},$$

$$\varepsilon_{A\to C}^{CHCl_3} = \Delta E_{A\to C}^{CHCl_3} - \Delta E_{AB}^{CHCl_3} = 158 \text{ кДж/моль}.$$

Видно, что растворители значительно влияют на прочность водородной связи в ротамере A и незначительно – на величину энергетического барьера вращения (ε).

Для вращения A ⟶ E получено

$$\varepsilon_{A\to E}^{\text{изол.сост}} = \Delta E_{A\to E}^{\text{изол.сост}} - \Delta E_{AB}^{\text{изол.сост}} = 16 \text{ кДж/моль},$$

$$\varepsilon_{A\to E}^{MeCN} = \Delta E_{A\to E}^{MeCN} - \Delta E_{AB}^{MeCN} = 31 \text{ кДж/моль},$$

$$\varepsilon_{A\to E}^{CHCl_3} = \Delta E_{A\to E}^{CHCl_3} - \Delta E_{AB}^{CHCl_3} = 27 \text{ кДж/моль}.$$

В этом случае растворитель в равной степени влияет на прочность водородной связи и энергетический барьер ε.

Рассчитанные значения энергетических барьеров ε взаимного превращения A ⟶ B составляют:

$$\varepsilon_{A\to B}^{\text{изол.сост}} = \Delta E_{A\to B}^{\text{изол.сост}} - \Delta E_{AB}^{\text{изол.сост}} = 19 \text{ кДж/моль},$$

$$\varepsilon_{A\to B}^{MeCN} = \Delta E_{A\to B}^{MeCN} - \Delta E_{AB}^{MeCN} = 26 \text{ кДж/моль},$$

$$\varepsilon_{A\to B}^{CHCl_3} = \Delta E_{A\to B}^{CHCl_3} - \Delta E_{AB}^{CHCl_3} = 23 \text{ кДж/моль}.$$

Значения ε превращений A ⟶ B и A ⟶ E свидетельствуют о том, что растворители влияют как на переходные состояния, так и на величину энергетических барьеров.

Взаимное превращение C ⟷ D. Ротамер D можно получить из ротамера C (см. табл. 2) вращением вокруг связи C4–O5 или поэтапным изменением двугранного угла C3C4O5H6 от 0 до 180°. Вращение подразумевает движение атома H6 в пространстве без изменения конфигурации OCCCO. Обратный переход характеризуется более низким (по сравнению с прямым) энергетическим барьером. Переходное состояние взаимного превращения (рис. 3) выявлено при C3C4O5H6 = = 88.54°. В ИК-спектре была обнаружена одна мнимая частота, относящаяся к "неплоскому" колебанию атома водорода гидроксильной группы, расположенного перпендикулярно плоскости OCCCO.

Таблица 3. Уменьшение энергии (кДж/моль) ротамеров A, B, C и E в растворителях, вычисленное методами **1–3** (см. табл. 1)

X	1	2	3	1	2	3
	MeCN			$CHCl_3$		
A	25	18	22	18	13	16
B	56	43	50	39	30	35
C	39	28	33	28	20	23
E	49	31	43	35	21	31

Таблица 4. Энергетические барьеры (кДж/моль) взаимопревращений A ⟷ X (X = B, C, E) в изолированном состоянии (I) и в растворителях, вычисленные методами **1–3** (см. табл. 1)

Растворитель	Прямое вращение			Обратное вращение		
	1	2	3	1	2	3
	A ⟷ B					
I	72	91	93	12	21	19
MeCN	50	73	71	21	28	26
$CHCl_3$	56	78	77	17	25	23
	A ⟷ C					
I	228	225	235	190	177	183
MeCN	191	201	203	203	163	162
$CHCl_3$	201	208	212	212	167	167
	A ⟷ E					
I	71	29	90	21	24	30
MeCN	55	78	76	28	40	37
$CHCl_3$	60	82	81	26	38	35

Взаимное превращение E ⟷ F. Ротамер F можно получить путем вращения ротамера E вокруг двойной связи C(3)=C(4). Это обусловлено изменением двугранного угла C2C3C4O5 от 0° в ротамере E до 180° в ротамере F. Угол C2C3C4C9 меняется от 180 до 0°. В переходном состоянии (рис. 3) эти углы составляют соответственно 102.81 и 77.97°. Переходное состояние рассматривают как седловую точку первого порядка на энергетической гиперповерхности. Вращение описывает движение большого фрагмента =C(4)CH3O(5)H(6) (см. табл. 2) в пространстве. Возможно, этим обусловлены высокие энергетические барьеры прямого и обратного превращений. Поскольку энергии двух ротамеров довольно близки, энергетическая кривая практически симметрична.

Взаимное превращение E ⟷ G. Ротамер G получают вращением ротамера E вокруг одинарной связи O5–C4 или путем изменения пространственного угла C3C4O5H6 от 0 до 180°. При вращении (рис. 3) в пространстве перемещается только

атом H6. В ИК-спектре переходного состояния была вычислена одна мнимая частота, относящаяся к пространственному движению атома H6. Переходное состояние имеет неплоскую структуру, т.е. низкую симметрию (C_1). Энергетические барьеры прямого и обратного переходов низки и приблизительно одинаковы (табл. 2), т.е. энергетическая кривая почти симметрична.

Взаимное превращение G ⟷ H. Это превращение обусловлено движением большого фрагмента =C4CH$_3$–O5–H6 в пространстве в соответствии со значением энергии переходного состояния (в переходном состоянии двугранный угол C2C3C4O5 составляет 87.41°) (табл. 2). Согласно рис. 3, переходное состояние имеет неплоскую конфигурацию и соответственно низкую симметрию – C_1. Форма колебания, соответствующего мнимой частоте, рассчитанная как собственный вектор гессиана, также представлена на рис. 3. Векторы показывают путь реакции взаимного превращения с высоким энергетическим барьером (табл. 2).

Взаимное превращение F ⟷ H. Это превращение характеризуется низкими энергетическими барьерами (табл. 2), поскольку во время вращения происходит пространственное перемещение только одного атома водорода. Переходное состояние (рис. 3) соответствует углу C3C4O5H6, равному 90.52°, и одной мнимой частоте в колебательном спектре. Она определяет переходное состояние как седловую точку первого порядка. Форма этого колебания соответствует параллельной моде на потенциальной гиперповерхности. По этой причине из переходного состояния превращение идет в сторону образования ротамера F или H. Энергетическая кривая довольно асимметрична.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что наиболее стабилен ротамер ω-формы (ротамер A) – с внутримолекулярной водородной связью. Стабильность других ротамеров падает в ряду: C > D > E > G > F > B > H (данные B3LYP/D95**).

Найденная корреляция между экспериментальными и теоретическими значениями частот валентных колебаний на уровне B3LYP/D95** приводит к масштабирующему множителю, практически совпадающему с полученным в работе [26]. Другими словами, комбинация B3LYP/D95** позволяет получить данные, хорошо согласующиеся с экспериментальными. Суммируя результаты остальных исследователей, можно сделать следующие выводы.

• Все оптимизированные переходные состояния имеют неплоскую структуру и низкую симметрию.

• В колебательном спектре каждого переходного состояния рассчитана одна параллельная мода, соответствующая мнимой частоте. Форма колебания описывает точный путь реакции конкретного взаимного превращения.

• Переходные состояния, полученные в результате вращения вокруг двойной связи C3=C4, характеризуются высокими значениями энергии, а соответствующие взаимные превращения – более высокими энергетическими барьерами.

• Энергетические кривые с участием ротамера A сильно асимметричны. Практически симметричны энергетические кривые взаимных превращений E ⟷ G и A ⟷ B.

• В жидкой среде энергетические барьеры вращений A ⟷ X (X = B, C, E) уменьшаются вследствие влияния полярных растворителей.

Один из авторов (В. Делчев) выражает благодарность профессорам Х. Микошу и Г. Бауеру за предоставленную возможность выполнить вычисления на сервере TU-WIEN.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lowrey A.H., George C., D'Antonio P., Karle J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 24.
2. *Buemi G., Gandolfo C.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1989. V. 85. № 3. P. 215.
3. *Пашкевич К.И., Салутин В.К., Постовский И.Я.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 325.
4. *Fuck E., Mecke R.* Hydrogen Bonding. L.: Pergamon Press, 1959. P. 433.
5. *Camerman A., Mastropaolo H., Camerman N.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1584.
6. *Делчев В.Б.* // Журн.структур. химии. 2003. Т. 44. № 4. С. 641.
7. *Ribeiro da Silva M.A.V., Ferro M.L.C.C.* // Pure Appl. Chem. 1988. V. 60. P. 1225.
8. *Rios M.A., Rodriguez J.* // Can. J. Chem. 1993. V. 71. № 3. P. 303.
9. *Dannenberg J.J.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 401. № 3:279. P. 2873.
10. *Millefori K., Alparone S.A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 19.
11. *Schiavoni M.M., Mack H., Dellavedova C.O.* // J. Mol. Struct. 1996. V. 382. № 3. P. 155.
12. *Chiavassa T., Verlaque P., Pizzala L., Roubin P.* // Spectrochim. Acta. 1994. V. 50A. № 2. P. 343.
13. *Seliskar C.J., Hoffman R.E.* // J. Mol. Spectr. 1982. V. 96. P. 1463.
14. *Smith Z., Wilsom E.B., Duerst R.W.* // Spectrochim. Acta. 1983. V. 39A. P. 1117.
15. *Delchev V.B., Nikolov G.St.* // Monatsh. Chem. 2000. V. 131. P. 99.
16. *Delchev V.B., Mikosch H., Nikolov G.St.* // Ibid. 2001. V. 132. P. 339.
17. *Delchev V.B., Nikolov G.St.* // Ibid. 2000. V. 131. P. 107.
18. *Delchev V.B., Mikosch H.* // Ibid. 2001. V. 132. P. 223.

19. *Firth D.W., Barbara R.F., Trommsdorff H.P.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 136. № 2. P. 349.
20. *Bertz S.H., Dabbagh G.* // J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 17. P. 5161.
21. *George W.O., Mensell V.G.* // J. Chem. Soc. B. 1968. P. 132.
22. *Brown R.S., Tse A., Nakashima T., Haddon R.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 3157.
23. *Ной Р.С., Ершов Б.А., Кольцов А.И.* // Журн.орган. химии. 1975. Т. 11. С. 1778.
24. *Bothner-By A.A., Harris R.K.* // J. Org. Chem. 1965. V. 30. P. 254.
25. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A.Jr., Stratmann 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 J.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez G., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* Gaussian 98 Revision A.7. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
26. *Foresman J.B., Frisch Æ.* Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. 2nd ed. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1995/96 P. 64.
27. *Ogoshi N., Nakamoto K.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 3113.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1654–1658

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7.:532.783

РОЛЬ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МЕЗОГЕНЕЗЕ ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

© 2004 г. Н. А. Чумаевский*, С. А. Сырбу, М. Н. Родникова*, Н. А. Минаева*, Н. С. Кучерепа***

**Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва*

***Ивановский государственный университет*

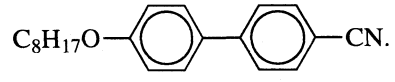
Поступила в редакцию 10.10.2003 г.

С использованием метода ИК-спектроскопии исследованы конформационные превращения молекул *п-н*-алкилокси-*п'*-цианобифенилов при фазовых переходах кристалл – мезофаза – изотропная жидкость. Отмечено, что особенно ярко определяющая роль конформационных превращений в механизмах указанных фазовых переходов проявляется на примере *п-н*-октилокси-*п'*-цианобифенила. Исследования выполнены в интервале температур 20–90°С.

Цианобифенилы относятся к одному из наиболее изученных классов термотропных жидких кристаллов. Они находят широкое практическое применение, в частности, в качестве компонентов жидкокристаллических материалов, использующихся в электрооптических средствах обработки и отображения информации.

Исследованы реологические, объемные, диэлектрические и оптические свойства их мезофаз. Особенно следует отметить рентгенографические методы исследования, дающие в ряде случаев информацию о структурных особенностях изучаемых фаз [1, 2]. В работе [3] затронут вопрос о конформационных превращениях молекул при фазовом переходе кристалл – мезофаза, а также обсуждается проблема полиморфизма в кристаллическом состоянии.

Имея данные по ИК-спектрам поглощения нескольких цианобифенилов, мы акцентировали свое внимание на рассмотрении *п-н*-октилокси-*п'*-цианобифенила (I)



Интерес к данному соединению был связан с наблюдаемой спецификой трансформации его ИК-спектров поглощения в процессе изменения температурного режима исследования, о чем и будет идти речь далее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектр поглощения соединения I снимали на ИК-спектрофотометрах Specord M-80 и UR-20 (Carl Zeiss, Jena). Температурный режим съемки (20–90°С) задавали с помощью термостата. Точность отсчета температуры исследуемого образца составляла 0.5 К. Съемку вели с различными температурными интервалами, в зависимости от специфики наблюдаемых в спектрах изменений.

Соединение I представляло собой коммерческий препарат марки "ч.д.а.". Перед съемкой образцы подвергались дополнительной очистке перекристаллизацией из этилового спирта с последующим вакуумированием при давлении 1.3 МПа изотропножидкой фазы до постоянных значений температуры нематико-изотропного фазового перехода.

Для *п-н*-октилокси-*п'*-цианобифенила методом визуальной политермии были определены температуры фазовых переходов $C \xrightarrow{54.5^\circ C} S \xrightarrow{66^\circ C} N \xrightarrow{78^\circ C} I$ (С – кристаллическая, S – смектическая, N – нематическая, I – изотропная фазы). Эти температуры в пределах ±1 К совпадали с литературными [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ рис. 1 показывает, что в соединении I имеются две неэквивалентные –CN-группы. Особенно четко это видно на спектре рис. 1а, откуда следует, что частоты колебаний цианогруппы различаются на 8 $см^{-1}$ (2228 $см^{-1}$ и 2236 $см^{-1}$). Аналогичная картина наблюдается и в спектре соединения, закристаллизованного из расплава в режиме охлаждения. При этом произошло некоторое изменение соотношения интенсивностей компонент полосы колебаний цианогруппы (2230 $см^{-1}$ и 2237 $см^{-1}$) (рис. 1б), а также очень малое изменение частот –C≡N-колебаний.

Спектры, приведенные на рис. 1а и б, несмотря на некоторые имеющиеся различия, довольно близки по виду. Спектры соединения I в изотропной фазе и его раствора в четыреххлористом углероде практически идентичны. В них присутствует лишь по одной полосе колебаний цианогруппы (2231 $см^{-1}$ и 2234 $см^{-1}$ соответственно).

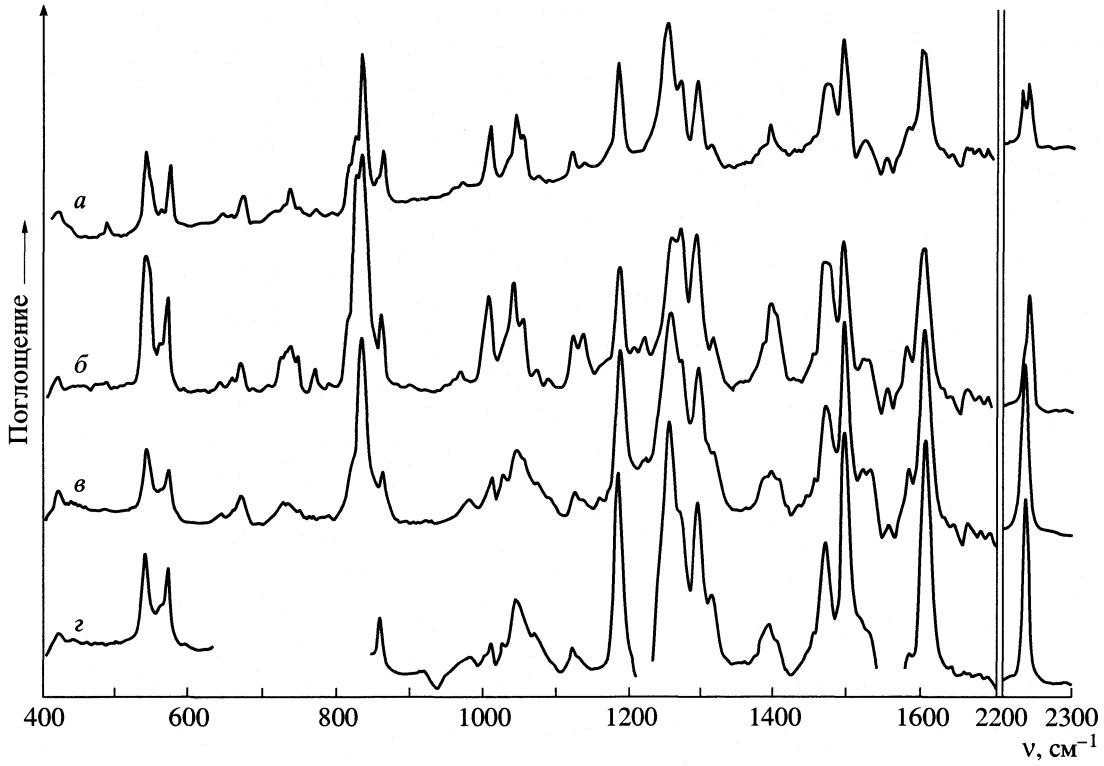


Рис. 1. ИК-спектр поглощения *п-н*-октилокси-*п'*-цианобифенила: съемка в виде таблетки, спрессованной с оптическим KBr (а), соединения, закристаллизованного из расплава в режиме охлаждения (б), изотропной жидкости (78°C) (в), раствора в четыреххлористом углероде (г).

Детальное исследование спектров цианобифенила при различных температурах позволило заключить, что его молекулы в кристаллической фазе существуют в двух конформациях. "Низкотемпературной" конформации (НТ) отвечает частота колебаний группы –C≡N (2237 $см^{-1}$), "высокотемпературной" конформации (ВТ) – 2230 $см^{-1}$ (рис. 2). Анализ полос колебаний –C≡N-группы соединения I при различных температурах образца показал, что при комнатной температуре "преобладает" НТ-конформация. При повышении температуры образца происходит перераспределение интенсивностей компонент, и наблюдается рост интенсивности компоненты с частотой 2230 $см^{-1}$. Следует отметить, что выравнивание интенсивностей полос –C≡N-колебаний обоих конформеров происходит при температуре перехода кристалл – смектик (54°C). Через интервал в 1.5 K в ИК-спектре исследуемого мезогена наблюдается уже одна компонента с ν(–C≡N) = 2230 $см^{-1}$.

Уверенность в наличии НТ- и ВТ-конформеров у мезоморфного соединения I основана на обнаруженных в спектрах изменениях в области практически всех колебаний. Трансформация спектров хорошо видна на рис. 1–6.

Прежде всего обращает на себя внимание корреляция изменений полос в области –C≡N-колебаний и колебаний в области 500–550 $см^{-1}$ (рис. 3). В этой области присутствуют полосы деформационных γ(∠CCC) колебаний как фенильных колец, так и углеродной цепочки терминального заместителя [5].

Из рис. 3 видно, что по мере роста температуры образца происходит перераспределение интенсивностей полос около 533 и 538 $см^{-1}$, а также рост интенсивности низкочастотной компоненты. При температуре, близкой к температуре фазового перехода кристаллической фазы в смектическую, в спектре обнаружена только одна низкочастотная компонента около 533 $см^{-1}$. Одновременно в спектре присутствует лишь полоса –C≡N-колебаний ВТ-конформера 2230 $см^{-1}$ (рис. 2 и 3).

Весьма заметные изменения в спектрах по мере роста температуры образца происходят и в области неплоских C–H-колебаний фенильных колец (800–840 $см^{-1}$) (рис. 4). Необходимо отметить, что в этой же области лежат и внешние деформационные β(∠HCC) колебания $–CH_3$-групп.

Существенные изменения в спектрах видны также в области колебаний $–CH_2$-групп. Эти изменения относятся к области маятниковых (rocking) $–CH_2$-колебаний $\rho(CH_2)_r$ около 725 $см^{-1}$ (рис. 1б, в), веерных (wagging) колебаний $\rho(CH_2)_w$ около 1260 $см^{-1}$ (рис. 5), ножничных (scissoring) колебаний δ(∠HCC) около 1450–1470 $см^{-1}$ (рис. 1) и валентных C–H-колебаний около 2850 и 2930 $см^{-1}$ (рис. 6).

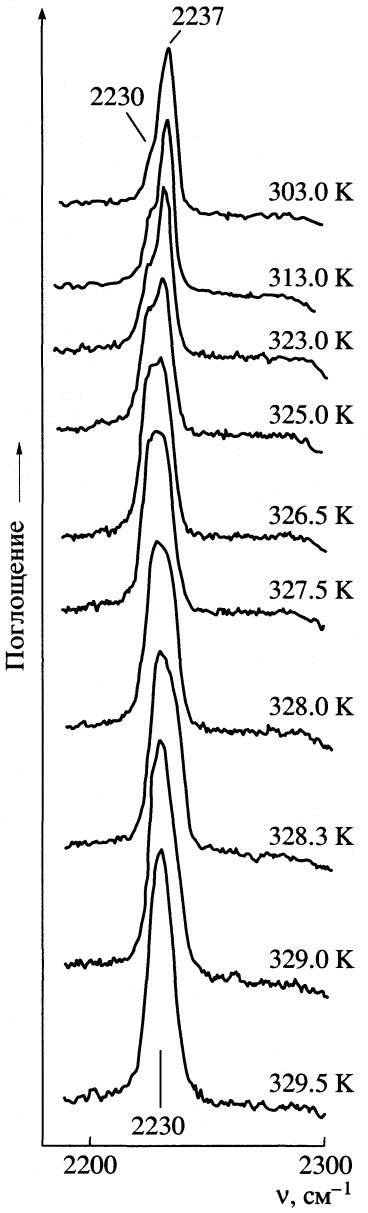


Рис. 2. Трансформация ИК-спектров в области колебаний цианогруппы молекул *n*-*н*-октилокси-*n*'-цианобифенила с изменением температуры съемки.

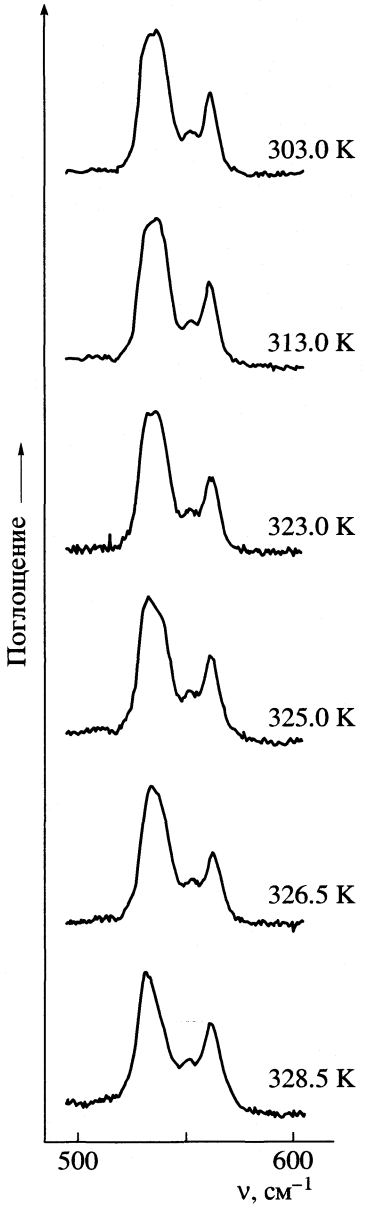


Рис. 3. Изменения в ИК спектрах цианобифенила в области деформационных γ(∠CCC) колебаний дифенилового фрагмента.

Изменения в спектрах затрагивают и область колебаний $-CH_3$-групп. Выше отмечалась область деформационных β(∠HCC) колебаний (800–840 см$^{-1}$). Изменения относятся и к области маятниковых колебаний $-CH_3$-групп (1000–2070 см$^{-1}$ и 1100–1150 см$^{-1}$), на которые накладываются колебания углеродной цепочки концевого заместителя, а также к области деформационных (bending) колебаний (1380–1400 см$^{-1}$) и валентных C–H-колебаний (2865 см$^{-1}$ и 2950 см$^{-1}$).

Подводя итог рассмотрению спектров, следует заметить, что наблюдаемые в них изменения при повышении температуры образца особенно должны быть понятны тем, кто имел дело с исследованием поворотной изомерии различных соединений. На самом деле молекулы цианобифенилов, имея такие фрагменты, как алкильная группа и дифенильное ядро, могут и должны при различных температурах существовать в нескольких поворотно-изомерных формах (конформерах). Наличие конформеров связано с возможностью заторможенного вращения $-CH_2-$ и $-CH_3$-групп терминального заместителя молекул, а также с возможностью существования дифенильного ядра как в "плоской" конфигурации (оба фенильных кольца лежат в одной плоскости), так и с воз-

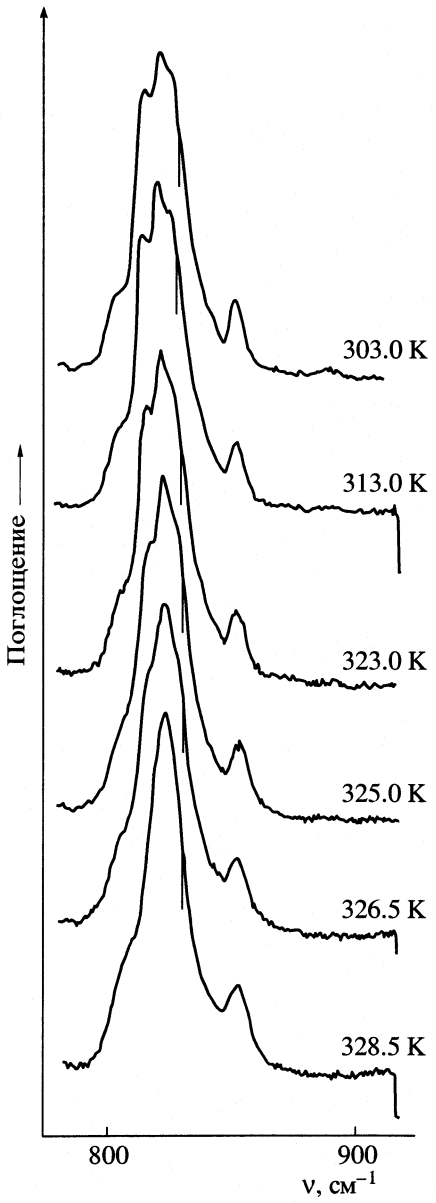


Рис. 4. Трансформация полос неплоских деформационных С–Н-колебаний фенильных колец.

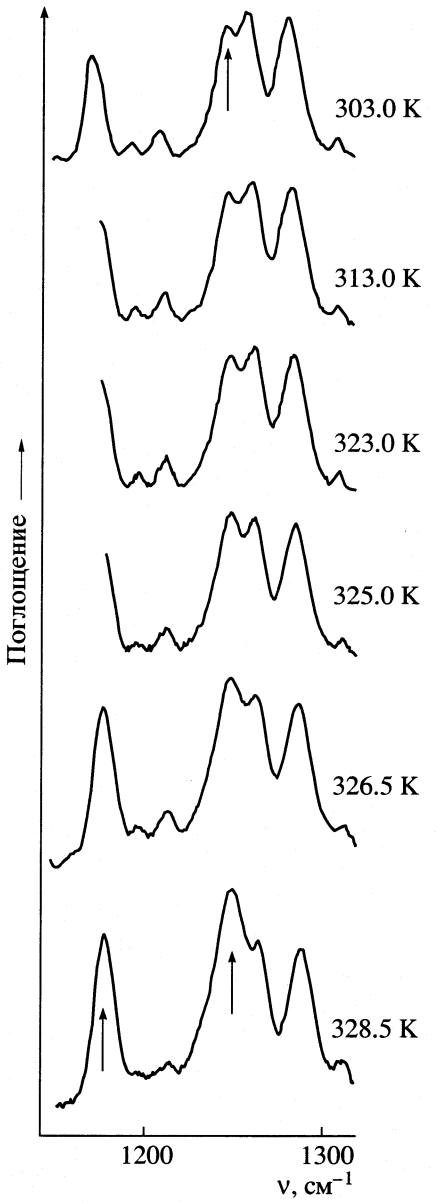


Рис. 5. ИК-спектры поглощения при различных температурах в области полосы фрагмента С-О и веерных колебаний $-CH_2$-групп $\rho(CH_2)_w$.

можностью выхода одного из колец из этой плоскости.

Известно, что в случае твердых парафинов для их молекул характерно *транс*-расположение групп алкильного радикала, а в случае жидких образцов возможно также наличие и *гош*-изомеров. С повышением температуры вероятность преобладания *гош*-конформеров возрастает. Известно также, что в случае кристаллического дифенила его фенильные кольца лежат в одной плоскости (симметрия D_{2h}), угол между плоскостями фенильных колец равен 0 град. В жидком или газообразном агрегатном состоянии дифенила его молекулы будут иметь другую симметрию (C_2) и угол между плоскостями фенильных колец будет близок к 45 град [5].

Следует отметить, что из декларированного в самом начале работы существования *п-н*-октилокси-*п'*-цианобифенила в двух конформациях следует, что, с одной стороны, НТ-конформация стоит ближе к стабильной форме с преобладанием более "правильной" алкильной цепи (*транс*-формы) и дифенильным ядром, близким по симметрии к D_{2h}.

С другой стороны, ВТ-конформации отвечают менее "правильные" алкильные группы (*гош*-формы) и дифенильное ядро с симметрией, близкой к C_2.

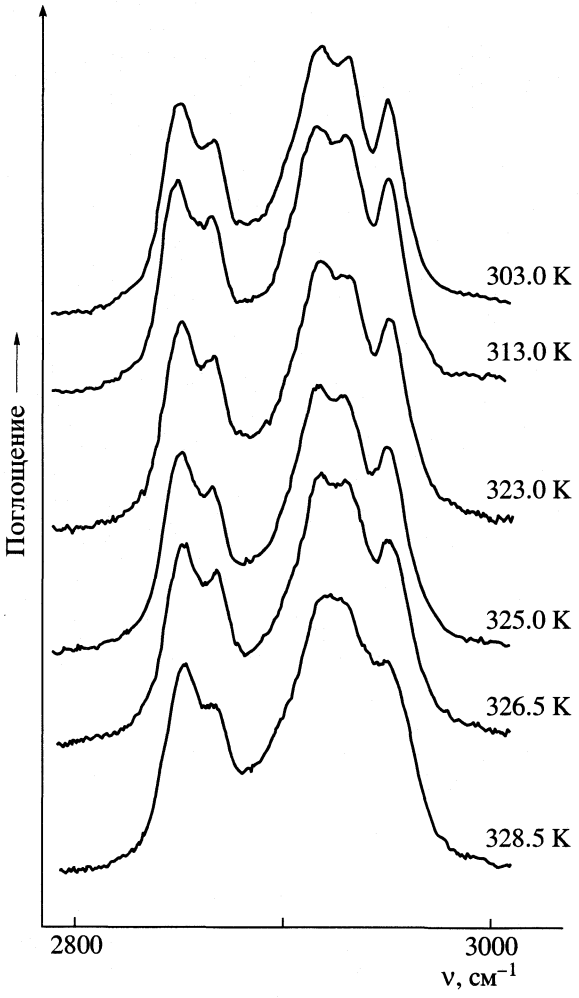


Рис. 6. Изменения в ИК-спектрах поглощения в области валентных С–Н-колебаний $-CH_2-$ и $-CH_3$-групп *п-н*-октилокси-*п'*-цианобифенила.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что при повышении температуры картина спектров становится более простой, что, в общем-то, и должно быть в случае изотропной жидкости.

Вопрос о механизмах структуризации при фазовом переходе изотропной жидкости в анизотропную жидкость до настоящего времени не был решен однозначно. Проведенные исследования подтверждают корректность предположения о конформационном механизме фазовых переходов мезофаза – изотропная жидкость и наоборот [6]. Суть этого механизма рассмотрим на примере перехода неупорядоченной жидкости в упорядоченную (мезофазу). В изотропной жидкости мезогенные молекулы присутствуют в виде конформера А. При понижении температуры в системе происходит процесс конформационных переходов и образуется конформер В, который более характерен для мезофазы. Число конформеров В при дальнейшем понижении температуры возрастает и при температуре фазового перехода изотропная жидкость – мезофаза достигает некоторого критического значения. В результате супрамолекулярная структура изотропной жидкости скачкообразно изменяется. В системе происходит фазовый переход первого рода, в результате которого жидкость приобретает дальнюю ориентационную упорядоченность.

В продолжение начатой работы по исследованию колебательных спектров цианобифенилов намечены низкотемпературные исследования его ИК- и раман-спектров с целью более детального рассмотрения особенностей его НТ-конформера. Будет также продолжена часть работы с использованием полуэмпирических квантово-химических методов расчета для установления геометрии возможных конформеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leadbetter A.J., Frost J.C., Gaughan J.P.* // J. Physique. 1979. V. 40. № 4. P. 375.
2. *Brownsey G.J., Leadbetter A.J.* // Phys. Rev. Letters. 1980. V. 44. № 24. P. 1608.
3. *Bhide V.G., Agnihotry S.A., Chandra S.* // Indian J. Pure and Appl. Physics. 1981. V. 19. P. 821.
4. *Demus D., Demus H.* Flüssige Kristalle in Tabellen. II. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984. 468 s.
5. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.
6. *Сырбу С.А., Голованов Р.Ю., Клопов В.И., Майданченко Г.Г.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 206.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1659–1664

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.26.62.278

ПИРОУГЛЕРОДНАЯ МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МЕМБРАН

© 2004 г. А. П. Солдатов, И. А. Родионова, Е. И. Школьников, О. П. Паренаго, В. В. Волков

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

Поступила в редакцию 26.06.2003 г.

Предложен метод пироуглеродной модификации композиционных неорганических мембран (TiO_2/ZrO_2 на пористой стали), позволяющий варьировать их свойства (проницаемость, размер пор и т.д.). Модификация проведена при 900°C с использованием в качестве пиролизуемого углеводорода сетевого метана. С помощью динамической десорбционной порометрии в сочетании с измерением коэффициента гидродинамической проницаемости показано, что в процессе модификации средний радиус пор уменьшается примерно на порядок, что сопровождается уменьшением коэффициента гидродинамической проницаемости более, чем на 2 порядка. Рассмотрена возможность проведения химической реакции углерода с оксидами Ti и Zr на поверхности поровых каналов. Предложена зависимость, описывающая изменение среднего радиуса пор мембраны от массы отложившегося на ней пироуглерода.

Модификация пористой структуры неорганических мембран широко используется для повышения селективности разделения газовых смесей. В настоящее время наиболее активно развиваются работы [1–10], в которых используется процедура "Chemical vapor deposition" (CVD). Этот метод модификации заключается в обработке мембраны при 500–1000°C продуктами пиролиза некоторых углеводородов (метан, пропилен и т.д.), их галоген и/или кремний производными. В результате гетерогенного разложения этих соединений на мембране осаждается углерод или кремний, что приводит к изменению ее пористой структуры.

CVD-метод используют при модификации углеродных мембран, мембран из Al_2O_3, SiC, из многослойной пористой керамики, цеолитных мембран и т.п. В ряде работ [6–9] процедуру CVD сочетают с операцией "открытия" пор, которая заключается в обработке мембраны кислородом или кислородсодержащим газом при 200–320°C. Такую обработку можно рассматривать как окислительную модификацию пористой структуры.

Другое направление исследований по модификации мембран представляют работы [11–18], где изменение пористой структуры достигается за счет пропитки или покрытия исходных образцов различными реагентами, в основном полимерами, с последующей термообработкой (сушка, пиролиз, карбонизация и др.). Существенно, что при карбонизации нанесенных соединений [11, 12] пиролиз осуществляют при контролируемой скорости нагрева–охлаждения.

В отмеченных работах пироуглеродную модификацию проводят для улучшения селективных характеристик мембран, изменяя размер пор. Однако, для ультрафильтрационных и газоразделительных мембран, помимо размеров пор, на селективность и транспорт начинает существенно влиять, а иногда оказывается определяющим, взаимодействие молекул транспортируемой смеси со стенками поры, которое зависит от состава и строения этих молекул и природы стенки.

Таким образом, вполне логично расширить понятие "модификация пористой структуры", подразумевая под этим изменение не только размера пор, но и химического состава поверхности поровых каналов. В дополнение к решению прикладных задач такая модификация позволит получить важную информацию о тех вопросах разделения смесей, которые связаны с взаимодействием разделяемых молекул со стенкой поры, и о влиянии этого фактора на селективность и другие характеристики процессов разделения.

Целью настоящей работы является описание метода пироуглеродной модификации композиционных неорганических мембран, состав селективного слоя которых дает возможность провести химическую реакцию с углеродом. В задачу работы входили также выбор и обоснование условий этой модификации, позволяющей проводить осаждение пироуглерода на внутренней поверхности пор, исследование изменений пористой структуры мембран в процессе модификации и их влияние на транспорт модельных жидкостей. Кроме этого, предполагалось получить математическую зависимость, описывающую изменение радиусов пор модифицируемой мембраны как функцию массы отложившегося на ней пироуглерода.

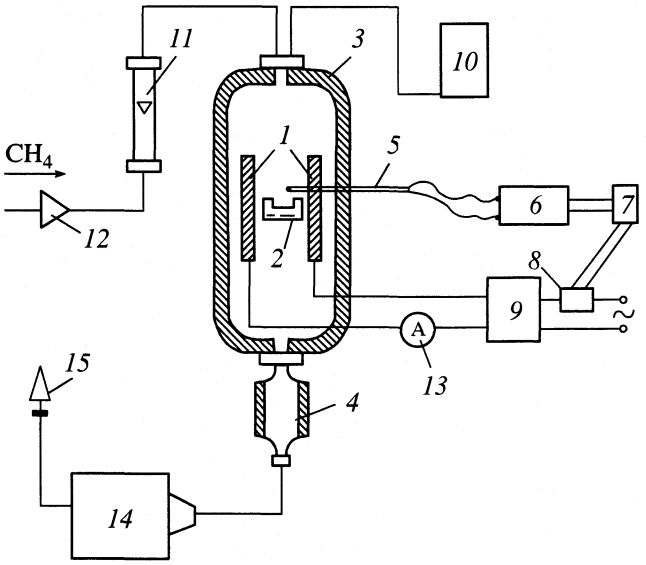


Рис. 1. Схема установки для пироуглеродной модификации мембран: *1* – нагреватель, *2* – оправка с мембраной, *3* – охлаждаемая рубашка, *4* – охлаждаемая ловушка, *5* – термопара, *6* – аналоговый преобразователь, *7* – блок усилителей тиристоров, *8* – тиристорный блок, *9* – трансформатор, *10* – манометр, *11* – ротаметр, *12* – вентиль, *13* – амперметр, *14* – вакуумный насос, *15* – к хроматографу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали композиционные промышленные мембраны фирмы "TRUMEM" [19], селективный слой которых состоит из TiO_2/ZrO_2. По данным фирмы-производителя, максимальный диаметр пор селективного слоя составляет 70 нм, средний диаметр пор подложки (пористая нержавеющая сталь) – 2 мкм, при пористости последней ~30–33%. Толщина мембран ~250 мкм, толщина селективного слоя ~20 мкм. Образцы мембран представляли собой диски диаметром 47 мм, которые до и после обработки использовались и для порометрии и для измерения проницаемости.

Модификацию пористой структуры мембран проводили на установке, схематически изображенной на рис. 1. На нагреватель (*1*), выполненный из углеродной трубки диаметром 100, толщиной стенки 20 и длиной 600 мм, через трансформатор (*9*) подавали ток, который мог достигать 160–170 А. Мембрану в специальной углеродной оправке (*2*) помещали в определенную зону нагревателя, которая была устроена таким образом, чтобы показания рабочей термопары (*5*) и контрольной, вводимой в эту зону через верхнюю крышку в место установки мембраны, практически совпадали при проведении холостых опытов.

Таблица 1. Длина свободного пробега (λ) молекулы метана при 900°C

p, мм рт. ст.	λ, мкм
25	7.58
50	3.79
100	1.89
400	0.47
760	0.25

Сложность пироуглеродной модификации композиционных мембран на металлической подложке обусловлена их возможной деформацией. Это вызвало необходимость разработки такого метода [20], в котором невысокие скорости нагрева и охлаждения сочетаются с так называемым "заневоливанием" мембран, предотвращающем их нежелательную деформацию [21].

При модификации мембрану помещали в ячейку, изготовленную из графита, конструкция которой позволяет проводить осаждение пироуглерода только на ее селективный слой, не затрагивая подложки. Ячейка находилась под воздействием механической нагрузки, которая равномерно распределялась по периметру мембраны.

Изучение пористой структуры селективного слоя мембран проводили с помощью метода динамической десорбционной порометрии (ДДП) [22–24], который позволяет получать кривые распределения пор по радиусам *r* (РПР), исходя из кривых равновесной сушки мембран, предварительно пропитанных адсорбатом (гептан, бензол, спирты и т.д.).

Кроме этого исследовали транспортные характеристики мембран путем определения коэффициента гидродинамической проницаемости (ГДП), значения которого ($K_{экс}$) получали на фильтрационной установке по схеме "dead-end" [25], используя декан в качестве модельного флюида.

Экспериментальным путем было установлено, что скорость нагрева не должна превышать 6 К/мин, а скорость охлаждения 10 К/мин. В сочетании с "заневоливанием" указанные условия позволили проводить осаждение пироуглерода на мембранах, подложка и селективный слой которых имеют различные коэффициенты термического расширения. Модифицированные мембраны сохраняли свою механическую прочность и хорошее сцепление пироуглерода с материалом селективного слоя.

Модификацию проводили при 900°C. Выбор этой температуры обусловлен тем, что при более низких температурах скорость образования пироуглерода из метана настолько мала [26–28], что необходимо значительно увеличивать продолжительность процесса. Из данных табл. 1, где приведены значения длины пробега λ молекулы метана при 900°C при различных давлениях *p*, видно, что режим кнудсеновской диффузии, который, повышает вероятность гетерогенного механизма термодеструкции, практически сохраняется вплоть

до атмосферного давления. Поскольку увеличение давления метана повышает скорость термодеструкции, а в работе важно проследить и зафиксировать поэтапное осаждение пироуглерода, было выбрано давление в 25–30 мм рт. ст. Таким образом, были использованы параметры, при которых реализуется близкий к внутрикинетическому режим гетерогенного разложения метана [29].

Объемная скорость подачи метана в реакционную зону составляла 3.2–3.4 л/мин, поскольку известно [26], что увеличение времени пребывания пиролизуемого углеводорода в реакционной зоне повышает вероятность образования сажи, являющейся в нашем случае нежелательным компонентом.

Итак, выбранный режим пироуглеродной модификации мембран, обусловленный задачами настоящей работы, включал температуру – 900°C, давление от 25 до 30 мм рт. ст. и скорость подачи метана от 3.2 до 3.4 л/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 сведены все измеренные параметры мембран (до обработки, в атмосфере гелия и в атмосфере метана при различном времени осаждения пироуглерода). Для определения $K_{экс}$ на каждой стадии модификации для мембран измеряли кривую течения, т.е. зависимость величины объемного потока Q от перепада давления на мембране Δp.

На рис. 2 представлены примеры определения коэффициента ГДП из полученных кривых течения для мембраны, обработанной пироуглеродом в течение 1 и 16 ч. Величину $K_{экс}$ определяли как тангенс угла наклона прямой в координатах $Q\eta L$–Δp, где η – вязкость флюида, L – толщина сепарационного слоя. Сравнение $K_{экс}$ с аналогичной величиной, но рассчитанной путем интегрирования кумулятивного РПР, позволяет определить из РПР очень важный структурный параметр – максимальный радиус транспортных пор r_{max}, как верхний предел интегрирования при равенстве экспериментального и расчетного значений ГДП [24].

На рис. 3 приведены кумулятивное и дифференциальное РПР для образца мембраны после четырех часов осаждения пироуглерода. Вертикальной линией обозначена величина r_{max}. Зная пределы интегрирования, можно рассчитать соответствующие значения среднеинтегрального радиуса транспортных пор $\bar{r}$. Поскольку коэффициент ГДП зависит от среднего радиуса пор (в рамках цилиндрической модели) по известному выражению [30]:

$$K = \varepsilon\bar{r}^2/8\tau, \qquad (1)$$

Таблица 2. Параметры пористой структуры мембран в процессе пироуглеродной модификации при 900°C до обработки (0), в атмосфере гелия (в скобках) и метана (t – время обработки, ч)

t, ч	$K_{экс}$, нм^2	r_{max}, нм	$\bar{r}$, нм	r_d, нм	ε/τ
0	15	32	17	–	0.42
1	(66)	(37)	(26)	–	(0.72)
1	21	33	24	24.5	0.29
4	16	28	20	20	0.30
7	5.9	20	16	15.4	0.18
16	0.8	9.3	7.1	4.3	0.13
23	0.2	4.6	3.1	–	0.17

где ε – пористость, τ – извилистость, то используя найденные величины $K_{экс}$ и $\bar{r}$, можно оценить еще один структурный параметр селективного слоя – величину ε/τ. Определение этого параметра непосредственно для селективного слоя композиционной мембраны затруднено.

При анализе табл. 2 обращает на себя внимание сильное увеличение коэффициента ГДП, среднего радиуса пор и других параметров пористой структуры при часовой обработке в атмосфере гелия. Наиболее вероятно связать этот эффект с процессом структурообразования, характерным для напряженных пористых поверхностей при их термообработке [31, 32] (пористая структура данной мембраны подробнее обсуждается в [24]). Из табл. 2 следует, что осаждение пироуглерода в целом позволило существенно уменьшить средний ради-

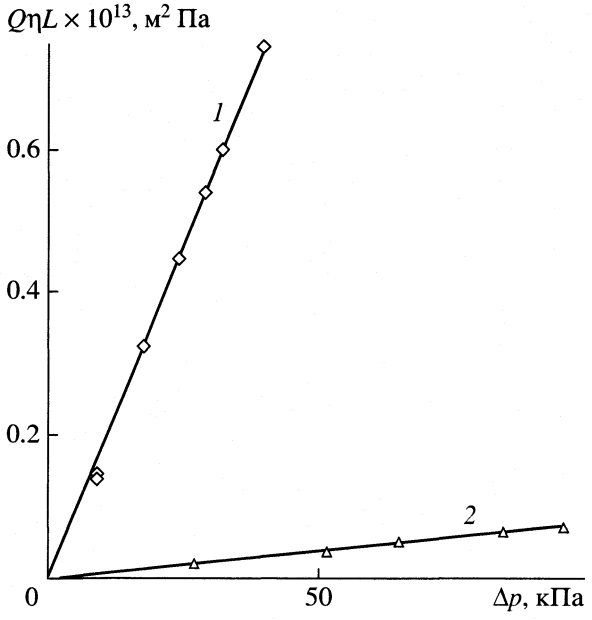


Рис. 2. Кривые течения декана для мембран: *1* – после 1 ч, *2* – после 16 ч осаждения пироуглерода.

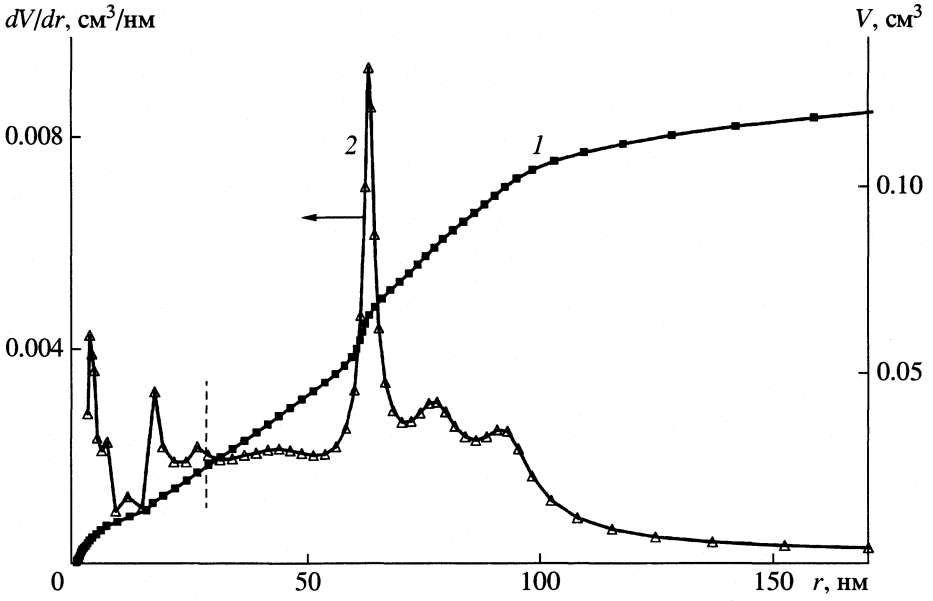


Рис. 3. Кумулятивное и дифференциальное РПР для мембраны после 4 ч осаждения пироуглерода.

ус пор (~ на 1 порядок). Это обусловило значительное уменьшение коэффициента ГДП (~ на 2 порядка).

Уменьшение радиусов пор в процессе пироуглеродной модификации весьма наглядно прослеживается на рис. 4. Площади пиков дифференциальных кривых уменьшаются, а сами пики смещаются в область меньших размеров пор. Из сравнения положения пика на рис. 4 и величины $\bar{r}$ в табл. 2 видно, что до 7-ми часовой пироуглеродной обработки включительно, пик в области $r > 10$ нм можно трактовать как транспортные поры. Для мембран 16-ти и 23-х часовой обработки "рудименты" этих пор не могут быть отнесены к транспортным, поскольку, как следует из табл. 2, среднеинтегральное значение радиуса транспортных пор смещается в область существенно меньших величин.

Из табл. 2 видно, что, начиная с 7 часов обработки, значение параметра ε/τ хотя и уменьшилось, но приближенно стабилизировалось. Поскольку по способу определения в настоящей работе параметр ε/τ не независим, а является производным от величин $K_{экс}$ и $\bar{r}$, он характеризует не весь селективный слой, а только ту часть пор, которая реально контролирует течение. В связи с этим ожидать монотонного изменения данного параметра с увеличением времени инфильтрации было бы неправильно. При больших временах обработки вследствие заполнения пор пироуглеродом, процесс осаждения неизбежно вытесняется на поверхность мембраны, и параметр ε/τ становится довольно условным.

Весьма интересным и значимым представляется вопрос моделирования процесса заполнения пор пироуглеродом. Известно [26–28], что пироуглерод состоит из структурных фрагментов, содержащих четыре–шесть конденсированных шести членных колец. При осаждении на поверхности плоскости этих фрагментов стремятся к параллельной ориентации относительно этой поверхности. Полагая, в качестве допущения, что ориентация пироуглеродных фрагментов параллельна поверхности поры, и приняв количество углеродных колец в этих фрагментах равным 5, получаем зависимость, позволяющую определять радиус пор в процессе осаждения r_d как функцию массы отложившегося на мембране пироуглерода m

$$r_d = r_0 - \frac{mNSD}{MS_p n}, \qquad (2)$$

где N – число Авогадро; S – площадь пяти конденсированных шестичленных колец углерода, (26.55×10^{-16} см^2); D – расстояние между углеродными плоскостями в пироуглероде (3.44 Å); M – атомная масса углерода; S_p – площадь поверхности пор (1.5 м^2); n – число атомов углерода в пяти конденсированных кольцах; r_0 – радиус пор исходной мембраны, прогретой при температуре пиролиза.

В табл. 2 приведены рассчитанные по (2) значения r_d при различных временах осаждения пироуглерода, которые следует сравнить со значениями $\bar{r}$. Видно, что сходимость данных, полученных разными методами, весьма удовлетворительная, если время обработки не очень большое.

Это обстоятельство имеет ряд положительных следствий. Во-первых, уравнение (2) предполагает, что осаждение пироуглерода протекает на

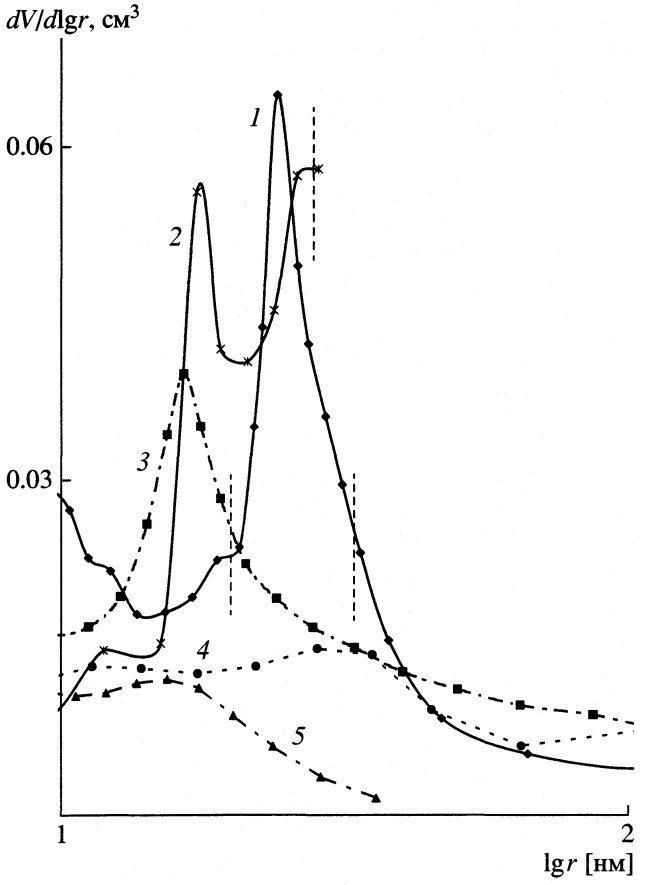


Рис. 4. Дифференциальные распределения пор по радиусам мембран при различном времени модификации: 1 (*1*), 4 (*2*), 7 (*3*), 16 (*4*), 24 ч (*5*). Вертикальными линиями обозначены значения r_{max}.

всей поверхности пор, поскольку в ней используется параметр S_p. Следовательно, хорошая сходимость результатов расчета с экспериментом является дополнительным подтверждением того, что осаждение пироуглерода протекало на всей поверхности пор селективного слоя для использованных параметров при не очень больших временах обработки. Во-вторых, измерив один раз методом ДДП пористую структуру прогретой мембраны, можно вычислить, какое количество пироуглерода необходимо на ней осадить, чтобы получить требуемый размер пор, и, зная константу скорости отложения пироуглерода, выбрать соответствующее время модификации.

В заключение отметим, что важной причиной выбора мембран TRUMEM является химический состав их селективного слоя. Известно [33], что оксиды Ti и Zr при температуре 1000–1300°C взаимодействуют с углеродом с образованием соответствующих карбидов. Таким образом, существует реальная возможность осуществления химических реакций

$$TiO_2 + 2C = TiC + CO_2,$$

$$ZrO_2 + 2C = ZrC + CO_2$$

на поверхности поровых каналов ультрафильтрационных мембран. Это приводит к изменению их физико-химических характеристик и, следовательно, влияет на взаимодействие с молекулами транспортируемой жидкости, от которого может существенно зависеть как проницаемость, так и селективность мембран. По уравнению (2) можно определить количество пироуглерода, необходимое для образования монослоя из углеродных фрагментов на всей поверхности пор, и, следовательно, рассчитать нужное для этого время обработки. Расчеты показывают, что для используемых мембран формирование монослоя пироуглерода требует ~15 мин обработки при выбранных режимных параметрах. Это вполне соответствует данной задаче исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32103) и в рамках голландско-российского сотрудничества NWO-РФФИ (проект № 047.015.009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Soffer A., Azariah M., Amar A. et al.* European patent, № 0617997. 1994.
2. *Soffer A., Gilron J., Cohen H.* US patent, № 5914434. 1999.
3. *Soffer A., Gilron J., Hed-Ofek R., Hassid M.* European patent, № 0621071. 1999.
4. *Prabhu A.K., Oyama S.T.* // J. Membr. Sci. 2000. V. 176. P. 233.
5. *Singh-Ghosal A., Koros W.J.* // Ibid. 2000. V. 174. P. 177.
6. *Nomura M., Yamaguchi T., Nakao S.* // Ibid. 2001. V. 187. P. 203.
7. *Li Y., Nomura T., Sakoda A., Suzuki M.* // Ibid. 2002. V. 197. P. 23.
8. *Cooper C.A., Lin Y.S.* // Ibid. 2002. V. 195. P. 35.
9. *Kyotani T., Xu W., Yokoyama Y., Inahara J. et al.* // Ibid. 2002. V. 196. P. 231.
10. *Артюхин О.И., Кравчик А.Е., Петрова И.С.* // Журн. приклад. химии. 1999. Т. 72. Вып. 12. С. 2029.
11. *Rao M.B., Sircar S., Golden T.C.* European patent, № 0575945. 1997.
12. *Rao M.B., Sircar S., Golden T.C.* US patent, № 5104425. 1992.
13. *Wang H., Zhang L., Gavalas G.R.* // J. Membr. Sci. 2000. V. 177. P. 25.
14. *Fan J., Ohya H., Suga T. et al.* // Ibid. 2000. V. 170. P. 113.
15. *Ogava M., Nakano Y.* // Ibid. 2000. V. 173. P. 123.
16. *Kuraoka K., Chujo Y., Yazawa T.* // Ibid. 2001. V. 182. P. 139.
17. *Ziegler S., Theis J., Fritsch D.* // Ibid. 2001. V. 187. P. 71.

18. *Javaid A., Hughey M.P., Varutbangkul V., Ford D.M.* // Ibid. 2001. V. 187. P. 141.
19. *Trusov L.* // An Intern. Newsletter. Membrane Technology. 2000. № 128. P. 10.
20. *Солдатов А.П., Школьников Е.И., Рогайлин М.И. и др.* // Пат. РФ. № 2179064. 2002.
21. *Пономарев С.Д., Бидерман В.Л., Лихарев К.К. и др.* Расчеты на прочность в машиностроении. М.: Машгиз, 1956. Т. 2. С. 593.
22. *Школьников Е.И., Волков В.В.* // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
23. *Школьников Е.И., Елкина И.Б., Волков В.В.* // Пат. РФ. № 2141642. 1999.
24. *Школьников Е.И., Родионова И.А., Солдатов А.П. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 943.
25. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
26. *Теснер П.А.* Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972. С. 46.
27. *Фиалков А.С.* Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979. С. 112.
28. *Kotlensky W.V.* // Chemistry and physics of carbon /Ed. by P.L. Walker. N.Y.: M. Dekker, 1973. V. 9.
29. *Березовская З.Г., Кравчик А.Е., Павлов С.М., Фридлендер Б.А.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. Вып. 12. С. 2026.
30. *Шейдеггер А.Э.* Физика течения жидкостей через пористые среды. М.: ГНТИНЛ, 1960.
31. *Koresh J.E., Soffer A.* // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 1379.
32. *Koresh J.E., Soffer A.* // Sep. Sci. and Tech. 1983. V. 18. P. 723.
33. *Славинский М.П.* Физико-химические свойства элементов. М.: Металлургиздат, 1959. С. 244.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1665–1668

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.49:546.92

ХЕМОСОРБЦИЯ ИОНОВ M(II) (M = Mn, Ni, Cu, Zn, Cd) ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОМ(II) КОБАЛЬТА(II)

© 2004 г. О. В. Михайлов*, Т. Б. Татаринцева, Т. З. Лыгина*****

**Казанский государственный технологический университет*
***Казанский государственный энергетический университет*
****Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых, Казань*
E-mail: ovm@kstu.ru

Поступила в редакцию 27.08.2003 г.

Изучены процессы хемосорбции ряда ионов *d*-элементов M(II) (M = Mn, Ni, Cu, Zn, Cd), протекающие в кобальт(II) гексацианоферрат(II) желатин-иммобилизованных матричных материалах при их контакте с водными растворами соответствующих хлоридов MCl_2. Отмечено, что в ходе подобного контакта Co(II) практически во всех случаях (за исключением M = Mn) в той или иной степени замещается на M(II) с образованием (CoM) гетеробиядерных гексацианоферратов(II).

Согласно [1, 2] желатин-иммобилизованные металлокомплексные матричные материалы могут быть весьма перспективными сорбентами для извлечения различных металлов из сточных вод и отработанных технологических растворов. В качестве иммобилизованных веществ в таких матрицах могут выступать гексацианоферраты(II) различных *p*-, *d*- и *f*-элементов общей формулы $M_n[Fe(CN)_6]_m$, где M – металл, *m* и *n* – какие-либо целые числа, свойства которых детально освещены в основополагающей монографии [3]. При этом гексацианоферраты(II) многих ионов M(II), в частности Co(II), легко диспергируются в желатиновом массиве с образованием полимер-иммобилизованных матричных систем с наноструктурным уровнем организации иммобилизованного вещества [4, 5]. Достаточно давно известно [3], что благодаря эффективно протекающим на них ионообменным реакциям гексацианоферраты(II) являются хорошими сорбентами ионов различных металлов. Ранее в [6, 7] нами уже изучалась сорбционная способность желатин-иммобилизованных гексацианоферратов(II) никеля(II) и меди (II); в продолжение этих работ представляется интересным изучение в качестве сорбента ионов различных *d*-элементов из различных водных растворов желатин-иммобилизованного гексацианоферрата(II) кобальта(II).

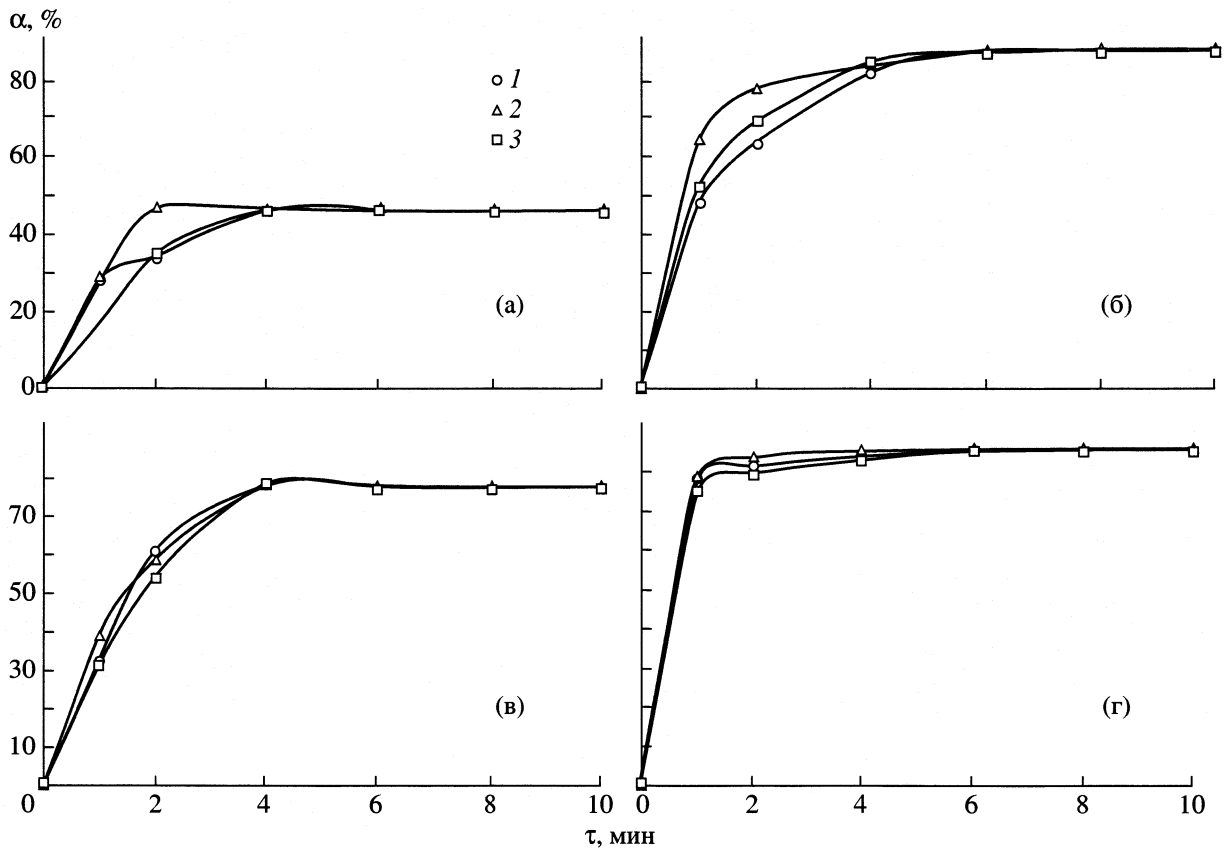
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кобальт(II)гексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных имплантатов ($Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ) осуществляли по общей методологии, описанной в [8]. Концентрация $Co_2[Fe(CN)_6]$ в желатиновом слое (c_F) полученных матричных материалов составляла 0.1–1.0 моль/дм^3. Для наблюдения за процессом сорбции эти материалы приводили в контакт с водными растворами соответствующего хлорида MCl_2 (M = Mn, Ni, Cu, Zn, Cd), концентрация (c_M) которых находилась в диапазоне (10^{-3}–10^{-1}) моль/л. Время контакта $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ с раствором MCl_2 варьировали в пределах от 1 до 10 мин при 20°C. По завершении указанного контакта сорбент тщательно промывали проточной водой в течение 15 мин и высушивали 2–3 ч при 20–25°C.

Количественно процесс сорбции M(II)-ионов $Co_2[Fe(CN)_6]$-желатин-иммобилизованным матричным материалом исследовали путем построения кинетических кривых в координатах степень сорбции (α, %) – время процесса (τ, мин). Степень сорбции определяли посредством рентгенофлуоресцентного анализа на содержание сорбируемого иона M(II) в сорбенте. Исследования осуществляли на спектрометре VRA20L методом внешнего стандарта в режиме: рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом; напряжение питания трубки 35 кВ, ток 25 мА; кристалл-анализатор – LiF-200; режим "дискриминатор", уровень 0.5 В; время релаксации t = 1 с; чувствительность прибора 3×10^4 имп/с; скорость сканирования $V_{ск}$ = 1; автоматическая запись спектра на бумаге, скорость подачи ленты V = 1 см/мин. Измеряемой величиной в данном случае была интенсивность флуоресценции образцов. Примеры полученных нами кинетических кривых сорбции $\alpha(\tau)$ для различных ионов M(II) показаны на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате контакта $Co_2[Fe(CN)_6]$-желатин-иммобилизованных матричных имплантатов с вод-



Кривые хемосорбции ионов а – $Ni(II)_2$ б – Cu(II), в – Zn(II), г – Cd(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) кобальта(II) при $c_M = 7.0 \times 10^{-2}$ моль/л и $c_F = 0.19$ (*1*), 0.40 (*2*) и 0.70 моль/дм^3 (*3*).

ными растворами хлоридов Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) в течение $\tau = 2$ мин и более наблюдается отчетливо заметное изменение исходной присущей им зеленой окраски на светло-зеленую, коричневую, голубовато-зеленую и зеленовато-желтую соответственно. Отмеченное обстоятельство позволяет высказать предположение о наличии в изучаемых нами системах явления хемосорбции. В пользу такого предположения свидетельствует также тот факт, что уже при весьма незначительной продолжительности контакта $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ с раствором MCl_2 ($\tau < 1$ мин) в каждом из этих растворов обнаруживается ион Co(II). При этом во всех изученных нами системах $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ–MCl_2 уже при $\tau = 2$–4 мин величина α, достигнув некоторого предельного значения α_{max}, при дальнейшем контакте ЖИМ с раствором любого из хлоридов MCl_2 остаются практически неизменными. Входящие же в состав исходного иммобилизованного соединения CN-группировки, судя по всему, остаются неизменными; в пользу такого вывода говорит тот факт, что анионы CN^- или какие-либо иные возможные продукты его деструкции в водных растворах (H_3N, N_2, CO, CO_2) в контактирующих с кобальт(II)гексацианоферрат(II)ными ЖИМ растворах хлоридов MCl_2 в сколько-нибудь заметных концентрациях даже при длительном контакте сорбент/раствор не обнаруживаются.

Принимая во внимание данный факт, можно постулировать для полученных нами веществ общую формулу $Co_nM_mFe_k(CN)_l$, где n, m, k, l – положительные числа (не обязательно целые). С использованием экспериментально найденных значений α_{max} для изучаемых нами систем $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ–раствор MCl_2 можно показать, что соотношение числа атомов кобальта к числу атомов железа (n/k) для продуктов, возникающих в процессе сорбции ионов M(II) желатин-иммобилизованным $Co_2[Fe(CN)_6]$, составляет 1.11 (Ni), 0.28 (Cu), 0.43 (Zn) и 0.28 (Cd). Отмеченное обстоятельство является дополнительным указанием на то, что во всех изучаемых нами системах имеет место именно хемосорбция, сопровождаемая частичным замещением Ni(II) на M(II) в узлах кристаллической решетки $Ni_2[Fe(CN)_6]$, а не просто физическая сорбция: при наличии лишь последней соотношение (n/k) было бы близко к 2.00, тогда как в нашем случае оно для всех поименованных выше M(II) далеко от этой цифры. Предельное значение α_{max} существенно зависит от природы M(II) и колеблется в пределах от ~47% (Ni) до ~88% (Cu); аналогичное положение дел отмечалось и в

[6, 7]. Что же касается системы $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ–$MnCl_2$, то в отличие от остальных MCl_2 при контакте $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ с его раствором не регистрируется ни изменения окраски, ни появления в растворе даже малых количеств ионов Co(II), CN^- или продуктов его деструкции, и это обстоятельство прямо указывает на отсутствие в данном случае хемосорбции.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что ни в одной из изученных нами систем $Co_2[Fe(CN)_6]$–MCl_2 (M = Ni, Cu, Zn, Cd) не происходит полного замещения Co(II) на M(II) и образования соответствующего моноядерного гексацианоферрата(II) состава $M_2[Fe(CN)_6]$. Похожее явление, впрочем, было отмечено нами и в [6, 7]. Опираясь на представленные в [9] данные, нетрудно показать, что значения стандартных энергий Гиббса ΔG°_{298} для брутто-процесса полного замещения Co(II) ⟶ M(II) по схеме

$$Co_2[Fe(CN)_6](к) + M^{2+}(р) \longrightarrow \longrightarrow M_2[Fe(CN)_6](к) + Co^{2+}(р) \quad (1)$$

составляют 382.4 (Ni), 349.4 (Cu), –106.3 (Zn) и –1302.1 кДж (Cd) соответственно, так что процесс (1) термодинамически разрешен лишь для двух последних ионов *d*-элементов. Однако и для них реакция по схеме (1) не реализуется. Отмеченное обстоятельство отчетливо свидетельствует о том, что образующиеся в результате контакта $Co_2[Fe(CN)_6]$ с MCl_2 гетеробиядерные гексацианоферраты(II) обладают повышенной устойчивостью по сравнению как с исходным $Co_2[Fe(CN)_6]$, так и с гексацианоферратом(II) сорбируемого иона металла ($M_2[Fe(CN)_6]$). Поскольку уже довольно давно было подмечено, что гетероядерные гексацианоферраты(II), содержащие в своем составе ионы щелочных металлов и какой-либо ион *d*-элемента M(II), по своей устойчивости обычно превосходят соответствующие моноядерные гексацианоферраты(II) $M_2[Fe(CN)_6]$ [3], отмеченный нами факт вряд ли следует считать неожиданным, тем более что накоплению гетероядерных гексацианоферратов(II) способствует и высокая кинетическая инертность $[Fe(CN)_6]^{4-}$-аниона.

Процесс хемосорбции сопровождается возникновением определенных напряжений в кристаллической решетке $Co_2[Fe(CN)_6]$, которые при замещении Co(II) равными количествами ионов M(II) будут тем значительнее, чем сильнее различаются их ионные радиусы, а также типы элементарных ячеек $Co_2[Fe(CN)_6]$ и $M_2[Fe(CN)_6]$. В нашем случае хемосорбция ионов M(II), как нетрудно заметить, протекает в весьма малом и к тому же жестко ограниченном реакционном объеме желатин-иммобилизованной матрицы [4, 5]. В связи с этим можно ожидать, что она будет иметь место только до тех пор, пока возникающие в кристаллической структуре желатин-иммобилизованного координационного полимера $Co_2[Fe(CN)_6]$ (которая содержит, как нетрудно показать исходя из средних размеров пустот между полипептидными звеньями молекул желатина [5], не более сотни элементарных ячеек гексацианоферрата(II)) напряжения позволят новой структуре размещаться в этих пустотах.

В координационной решетке $Co_2[Fe(CN)_6]$ согласно данным [3] имеются два типов атомов Co, первый из них имеет O_h-окружение CN-групп, тогда как второй – D_{4h}-окружение, где CN-группы ориентированы по вершинам квадратной биантипризмы. Исходя из этого можно полагать, что в процессе протекающей в ЖИМ хемосорбции будет возможен обмен только одного из этих разновидностей атомов кобальта на атомы других *d*–элементов. Тогда в частности, следует ожидать, что поскольку параметр элементарной кубической ячейки (*a*) для $Co_2[Fe(CN)_6]$ – 9.93 Å, для $Ni_2[Fe(CN)_6]$ – 10.18 Å, для $Cu_2[Fe(CN)_6]$ – 10.03 Å, и все эти гексацианоферраты(II) имеют кристаллическую решетку типа *Fm3m*, а радиусы ионов Co(II), Ni(II) и Cu(II) при КЧ = 6 (КЧ – координационное число) по Шенфлису составляют 0.079, 0.069 и 0.087 нм соответственно, степень замещения Co(II) ⟶ M(II) в случае Cu(II) должна быть более значительной, нежели в случае Ni(II). Судя по степени сорбции в системах $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ–$NiCl_2$ (α_{max} = 46.9%) и $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ–$CuCl_2$ (α_{max} = 87.5%), это и в самом деле так. Однако не всегда прогноз на базе только подобных соображений совпадает с реальным положением дел.

Как известно, ионный радиус Zn(II) значительно меньше, чем ионный радиус Cd(II); исходя из этого можно было бы ожидать, что замещение Co(II) ионами цинка(II) в кубической решетке гексацианоферрата(II) кобальта(II) должно сопровождаться значительно меньшими напряжениями, нежели замещение Co(II) ионами кадмия(II), и, следовательно, степень замещения Co(II) ⟶ M(II) в случае Zn(II) должна быть более значительной, нежели в случае Cd(II). Экспериментальные данные по сорбции в системах $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ–$ZnCl_2$ (α_{max} = 78.2%) и $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ–$CdCl_2$ (α_{max} = 85.9%), однако, свидетельствуют об ином. Можно предполагать, что причина такого феномена кроется в следующем. Известно [3], что моноядерные гексацианоферраты(II) *d*-элементов при несоответствии своей кристаллической структуры кристаллическим структурам моноядерных гексацианоферратов(II) "замещающих" катионов проявляют тенденцию к определенной перестройке своих кристаллических решеток в соответствии с геометрическими параметрами этого катиона. Вследствие этого после достижения некоторой критической степени насыщения "стартового" гексацианоферрата(II) (в

нашем случае $Co_2[Fe(CN)_6]$) ионами вытесняющего металла (Zn(II) или Cd(II)) происходит перекристаллизация твердой фазы продукта взаимодействия, сопровождающаяся резким повышением уровня замещения Co(II). Такой процесс должен быть тем вероятнее, чем выше степень различия между кристаллическими решетками моноядерных гексацианоферратов(II), образуемых Co(II) и "замещающим" ионами M(II), и чем значительнее расхождение в величинах ионных радиусов Co(II) и M(II).

Различие между радиусами Co(II) и Cd(II) значительно резче, чем между Co(II) и Zn(II), и потому вероятность перестройки при замещении Co(II) на Cd(II) должна быть значительно выше, нежели при замещении Co(II) на Zn(II). Что и подтверждается экспериментом. Если это так, то вполне можно ожидать, что степень замещения Co(II) ⟶ ⟶ Zn(II) в системе $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ–$ZnCl_2$ окажется значительно большей, нежели степень замещения Co(II) ⟶ Ni(II) в системе $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ–$NiCl_2$, и даже сопоставимой со степенью замещения Co(II) ⟶ Cu(II) в системе $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ–$CuCl_2$. И действительно, степень замещения Co(II) на Zn(II) и в самом деле выше степени замещения Co(II) на Ni(II) и сопоставима с таковой для замещения Co(II) на Cu(II).

Как можно видеть из рисунка, степень сорбции любого из изучаемых нами ионов M(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) кобальта (II) практически не зависит от концентрации $Co_2[Fe(CN)_6]$ в полимерном массиве. Проведенные нами специальные исследования показали, что ассортимент полимерного связующего использованных в данной работе иммобилизованных матричных имплантатов желатина ни для одной из систем $Co_2[Fe(CN)_6]$-ЖИМ–MCl_2 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, как и в более ранних работах [6, 7], выполняет роль лишь полимерного носителя сорбента и в изучаемых нами процессах хемосорбции участия не принимает.

Авторы выражают свою искреннюю признательность Фонду НИОКР Академии Наук Республики Татарстан за финансовую поддержку данной работы (грант № 07-7.4-166/2003(Ф)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Михайлов О.В.* // Химическая технология. 2001. Т. 3. № 7. С. 2.
2. *Михайлов О.В.* // Там же. 2001. Т. 3. № 9. С. 10.
3. *Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др.* Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
4. *Михайлов О.В.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 7. С. 704.
5. *Михайлов О.В.* // Российский хим. журнал. 2000. Т. XXIV. № 3. С. 70.
6. *Михайлов О.В., Татаринцева Т.Б.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 917.
7. *Михайлов О.В., Татаринцева Т.Б.* // Там же. 2003. Т. 77. № 9. С. 1660.
8. *Михайлов О.В.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 874.
9. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко М.: ВИНИТИ, 1972. Вып. 6. С. 369.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1669–1672

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.422

ОПИСАНИЕ ЭЛЮИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ БИНАРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ В НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2004 г. О. Б. Рудаков

Воронежская государственная технологическая академия
E-mail: sertif@vgta.vrn.ru,robi@vmail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2003 г.

Предложен способ описания изотерм элюирующей способности в хроматографической системе силикагель–гексан–модификатор при помощи линейных логарифмических преобразований и обоснован физический смысл констант в полученных зависимостях.

Применение в нормально-фазовой жидкостной хроматографии (НФХ) нескольких смесей двух растворителей – разбавителя и модификатора, дает широкие возможности тонкого выбора элюирующей способности и позволяет получать подвижные фазы (ПФ) с непрерывно изменяющейся элюирующей способностью и различной селективностью. Для прогноза элюирующей способности при произвольно выбранном составе ПФ необходимо практически удобное и достаточно точное математическое описание изотерм элюирующей способности в диапазоне объемных долей растворителя-модификатора $\varphi_2 = 0$–1. Известно, что элюирующая способность бинарных ПФ в НФХ имеет вид кривых насыщения: быстрое увеличение элюирующей способности при добавлении небольшого количества модификатора к разбавителю и медленный рост при дальнейшем увеличении объемной доли модификатора [1–5].

Цель данной работы – проанализировать влияние состава на элюирующую способность типовых бинарных подвижных фаз для НФХ гексан – модификатор, опираясь на линеаризированные феноменологические зависимости, построенные на основе экспериментальных данных.

Стандартной мерой элюирующей силы растворителей на силикагеле является величина ε°, которая экспериментально находится как энергия адсорбции растворителя, отнесенная к площади адсорбента, занятой растворителем. Нелинейный характер зависимости ε° от концентрации полярного компонента бинарной ПФ интерпретируют широко известным уравнением Снайдера [1–3]

$$\varepsilon_{12}^\circ = \varepsilon_1^\circ + (1/\alpha n_2)\lg[N_2 \times 10^{\alpha n_2(\varepsilon_2^\circ - \varepsilon_1^\circ)} + 1 - N_2], \quad (1)$$

где ε_{12}° – элюирующая способность бинарной ПФ, ε_1° и ε_2° – элюирующая способность разбавителя и полярного модификатора, α – активность неподвижной фазы, n_2 – молекулярная площадка модификатора, измеренная в единицах площади (0.085 нм^2) занимаемой одной группой CH в молекуле бензола, а N_2 – мольная доля модификатора.

Уравнение (1), построенное на теоретической модели удерживания Снайдера, дает систематические отклонения. Так, Снайдером установлено, что экспериментальные значения ε_{12}° могут существенно отклоняться от рассчитанных по (1) из-за эффектов локализации полярного растворителя у поверхности сорбента [3–5]. С другой стороны, это уравнение не прижилось в хроматографической практике из-за довольно громоздкого алгоритма расчета, необходимости пересчитывать мольные доли в объемные, учитывать эффекты локализации.

Зачастую в инженерно-химических расчетах принято выражать изотермы бинарных жидких систем в виде эмпирических уравнений (полиномов, рациональных функций и т.д.). В [6] рассмотрено рациональное уравнение, которое адекватно описывает имеющиеся эмпирические данные

$$\varepsilon_{12}^\circ = \{\varepsilon_1^\circ + [\varepsilon_2^\circ(1 + 0.6795A) - \varepsilon_1^\circ]\varphi_2\}/(1 + A\varphi_2 - 0.3205A\varphi_2^2). \quad (2)$$

Достоинством этого уравнения является то, что наряду с высокой степенью аппроксимации зависимостей наблюдаемой элюирующей силы от состава, оно имеет только один эмпирический коэффициент, который зависит от доли модификатора. Этот коэффициент имеет тенденцию возрастать при увеличении полярности модификатора и, по всей видимости, на его величину влияет геометрический фактор n_2 [6].

Таблица 1. Полуэмпирические коэффициенты B уравнения (3) для ПФ гексан–модификатор, R – коэффициент корреляции

Модификатор	n_2	$1/\alpha n_2$	ε_2°	B	R
Диэтиловый эфир	4.5	0.317	0.41	0.229 ± 0.006	0.9984
Этилацетат	5.7	0.251	0.50	0.243 ± 0.004	0.9993
ТГФ	5.0	0.286	0.51	0.244 ± 0.004	0.9996
Диоксан	6.0	0.238	0.52	0.244 ± 0.006	0.9990
2-Пропанол	8.0	0.179	0.55	0.168 ± 0.008	0.9925

Для того чтобы лучше понять физический смысл факторов, влияющих на элюирующую способность бинарных смесей, более привлекательным является нахождение линейных приближений. Если допустить, что в чистом разбавителе величина φ_2 стремится, но не равна нулю, т.е. всегда имеется остаточное количество полярного компонента в ПФ или на поверхности неподвижной фазы, тогда зависимость ε_{12}° от $f(\varphi_2)$ для интервала концентраций модификатора $\varphi_2 = 0$–1 можно выразить в логарифмических координатах в виде линейных уравнений

$$\lg\varepsilon_{12}^\circ = \lg\varepsilon_2^\circ + B\lg\varphi_2. \qquad (3)$$

Такое допущение вполне обоснованно, так как гексан даже после специального высушивания содержит следы влаги, а в реальной колонке, побывавшей в контакте с бинарными ПФ, несмотря на длительную стабилизацию, на поверхности силикагеля остаются следы воды и полярного модификатора; т.е. наблюдаемую элюирующую силу гексана можно приписать не ему, а следам полярных растворителей, той же воде, присутствующей в хроматографической системе. Поэтому практически любое элюирование чистым разбавителем можно рассматривать, как происходящее с участием следов полярного модификатора.

Рассчитаем линейные корреляции (3) по набору литературных данных ε_{12}° [1–6] для силикагеля и серии типичных нормально-фазовых ПФ гексан – модификатор (2-пропанол, ТГФ, диоксан, диэтиловый эфир, этилацетат) без точки $\varphi_2 = 0$. Получим достаточно высокую степень аппроксимации для всех серий бинарных ПФ (коэффициенты корреляции R = 0.96–0.98). Вычислим по установленным корреляциям, какой концентрации модификатора может соответствовать величина $\varepsilon_{12}^\circ = 0.01$, приписываемая "чистому" гексану. Оказалось, что эта точка по корреляциям (3) экстраполируется к $\varphi_2 \approx 1 \times 10^{-10}$ для 2-пропанола и $\varphi_2 \approx 1 \times 10^{-7}$ – для других растворителей. Если принять эту экстраполированную точку для уточнения коэффициента B в корреляциях (3), степень их аппроксимации заметно возрастет (табл. 1).

Определим физический смысл коэффициента B. При $N_2 > 0.2$ и $\alpha(\varepsilon_2^\circ - \varepsilon_1^\circ) > 0.2$ уравнение (1) принимает, как показано в работе [3], вид выражения

$$\lg\varepsilon_{12}^\circ = \lg\varepsilon_2^\circ + (\lg N_2)/\alpha n_2, \qquad (4)$$

из которого следует, что коэффициент B обратно пропорционален площади, необходимой для размещения молекулы модификатора на поверхности, и активности неподвижной фазы. Действительно, при одинаковой активности неподвижной фазы мы имеем коэффициент B для 2-пропанола примерно на одну треть меньше, чем у других рассматриваемых модификаторов, а величину n_2, напротив, на 25–45% больше.

Из уравнений (3) и (4) следует

$$B = \lg N_2/[(\lg\varphi_2)\alpha n_2]. \qquad (5)$$

Строго величину φ_2 можно выразить в виде уравнения

$$\varphi_2 = \frac{\rho_{12}}{\rho_2\{1 + [(1 - N_2)/N_2]M_1/M_2\}}, \qquad (6)$$

где M_1 и M_2 – молекулярные массы разбавителя и модификатора, ρ_{12} – суммарная плотность смеси, а ρ_2 – плотность модификатора. Если в рассматриваемых ПФ игнорировать отклонения от аддитивности объемных свойств, которые в максимуме достигают ~1% [7], тогда можно записать

$$\varphi_2 = \frac{N_2 M_2 \rho_1}{N_2 M_2 \rho_1 + M_1 \rho_2 (1 - N_2)}. \qquad (7)$$

Из сопоставления уравнений (5)–(7) наглядно видно, что наряду с размерами молекулы модификатора и активностью сорбента на величину

коэффициента B может оказывать некоторое влияние соотношение плотностей и молекулярных масс смешиваемых растворителей.

Как показывают математические расчеты, мольная доля модификаторов N_2 в бинарных смесях с гексаном в численном выражении варьирует в диапазоне от $1\varphi_2$ до $1.08\varphi_2$. Допустим, что $M_1 \approx M_2$, $\rho_1 \approx \rho_2$, тогда $N_2 \approx \varphi_2$. Следовательно, в первом приближении коэффициент B уравнения (3) равен

$$B \approx 1/\alpha n_2. \qquad (8)$$

Принято, что активность стандартного адсорбента – сухого оксида алюминия $\alpha = 1$, а для расчета элюирующей способности на силигагеле берут $\alpha = 0.7$ [3]. Действительно, при активности силикагеля $\alpha = 0.7$, величина $1/\alpha n_2$ достаточно близка к найденным значениям B (табл.1). Разницу между найденными величинами B и $1/\alpha n_2$ во втором приближении можно искать в соотношениях объемных свойств и разнице молекулярных масс разбавителя и модификатора.

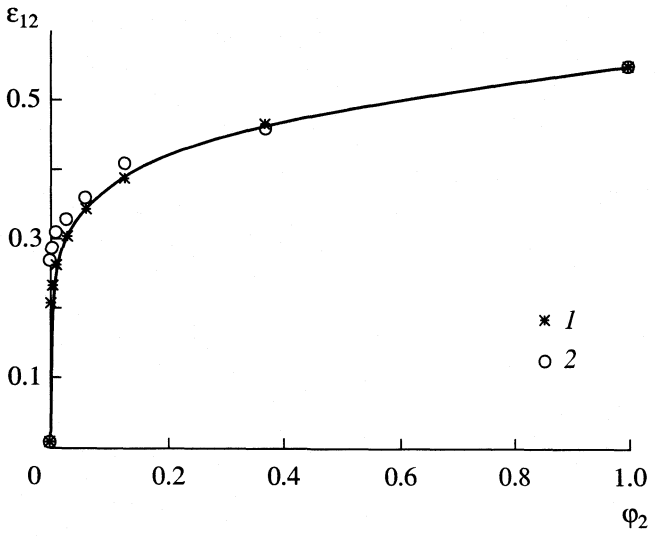
Следует отметить, что коэффициент B уравнения (3) изменяется обратно пропорционально значениям коэффициента A в зависимости (2). Это означает, что в обеих феноменологических моделях, несмотря на различия в математическом описании, прослеживается общность факторов, влияющих на зависимость элюирующей силы бинарных смесей от состава.

В табл. 2 приведены усредненные исходные и рассчитанные по (3) значения ε_{12}°. Уравнение (3) дает результаты расчетов с приемлемой для практических целей точностью во всем диапазоне концентраций модификаторов. К наибольшим отклонениям от эксперимента приводят расчеты по (3) в системе гексан–2-пропанол в области низких концентраций. Как видно из рисунка, расчеты показывают более плавное изменение и менее высокие значения элюирующей силы на начальном отрезке изотермы, чем наблюдается в реальной системе, однако эти отклонения малы и эффект быстрого насыщения четко сохраняется.

При сравнении хроматографических свойств сорбатов в зависимости от их строения и от состава ПФ величина ε_{12}° более удобна в качестве независимой переменной, чем объемные доли отличающихся друг от друга модификаторов, так как позволяет наблюдать динамику изменения удерживания в единой системе координат [3, 6]. Предложенная феноменологическая модель (3) может быть использована для расчета изоэлюотропных составов в рассмотренных ПФ. По сути, получен упрощенный вариант уравнения, теоретически

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения ε_{12} для бинарных систем гексан – модификатор в диапазоне φ_2 от 0 до 1

φ_2	[1–5]	по (3)
	Диэтиловый эфир	
≈0	0.01	0.01
0.040	0.22	0.20
0.081	0.25	0.23
0.166	0.28	0.27
0.443	0.31	0.34
0.649	0.35	0.37
1	0.41	0.41
	Этилацетат	
≈0	0.01	0.01
0.015	0.18	0.18
0.038	0.23	0.23
0.077	0.27	0.27
0.158	0.32	0.32
0.428	0.36	0.41
0.636	0.44	0.45
1	0.50	0.50
	ТГФ	
≈0	0.01	0.01
0.134	0.33	0.31
0.383	0.40	0.40
0.591	0.48	0.45
1	0.51	0.51
	Диоксан	
≈0	0.01	0.01
0.068	0.30	0.27
0.140	0.34	0.32
0.395	0.38	0.41
0.603	0.48	0.46
1	0.52	0.52
	2-Пропанол	
≈0	0.01	0.01
0.003	0.27	0.21
0.006	0.29	0.23
0.012	0.31	0.26
0.030	0.33	0.30
0.061	0.36	0.34
0.128	0.41	0.39
0.369	0.46	0.46
1	0.55	0.55



Изотерма элюирующей силы в хроматографической системе гексан–2-пропанол: *1* – расчет по уравнению (3), *2* – данные из [1–5].

выведенного Снайдером, в котором экспериментальные отклонения суммарной элюирующей силы от рассчитанной по (1) учтены в полуэмпирическом коэффициенте *B*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
2. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам / Под ред. О. Микеша. М.: Мир, 1982. Т. 1. 400 с.
3. *Гейсс Ф.* Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография). Т. 2. М., 1999. 763 с.
4. *Snyder L.R.* // J. Chromatogr. 1983. V. 255. № 1. P. 3.
5. *Snyder L.R., Glajch J.L., Kirkland J.J.* // Ibid. 1981. V. 218. № 1. P. 299.
6. *Рудаков О.Б.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2230.
7. *Рудаков О.Б., Соколов М.И., Рудакова Л.В* // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1303.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1673–1677

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.547.583.5

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСИЕ ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ГИСТИДИН–СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИК КУ-2 × 8 В Н-ФОРМЕ

© 2004 г. Н. В. Домарева, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, Ю. А. Черенкова

Воронежский государственный университет

E-mail: kris_SL_TN@mail.ru

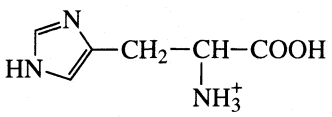
Поступила в редакцию 18.11.2003 г.

Установлены и объяснены закономерности сорбции катионов гистидина на сильнокислотном катионообменнике КУ-2 × 8 в Н-форме при 278, 286 и 298 K. Показано, что понижение температуры процесса приводит к увеличению равновесного поглощения аминокислоты. Рассчитаны коэффициент избирательности ионного обмена и коэффициент распределения. Получена зависимость гидратационной способности ионообменника от степени заполнения его аминокислотой. Установлено, что количество воды в фазе катионообменника в большей степени определяется ионообменной составляющей сорбции гистидина.

Среди многочисленных способов очистки, выделения и разделения физиологически активных веществ особое место занимают ионообменные методы. В настоящее время большое внимание уделяется исследованию влияния температурного фактора на селективность ионообменников [1–3], так как процессы, основанные на зависимости селективности от температуры, позволяют обходиться без вспомогательных реактивов. Сведения о роли температуры в сорбционных процессах с участием аминокислот малочисленны и противоречивы [3, 4]. Цель данной работы – изучение равновесных характеристик сорбции гистидина на сульфокатионообменнике КУ-2 × 8 в Н-форме при 278, 286 и 298 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны сульфокатионообменник КУ-2 × 8 в Н-форме, имеющий обменную емкость 4.75 ммоль/г, гетероциклическая аминокислота – гистидин (His), которая находилась в растворе в виде катиона:



Растворимость His в воде 0.277 моль/л.

Для изучения равновесия использовали метод уравновешивания ионообменника и раствора аминокислоты с последующим анализом равновесных фаз [5]. Водные растворы гистидина с концентрацией от 1.5×10^{-4} до 5.0×10^{-4} моль/л готовили из соответствующего препарата фирмы "Reanal" (Венгрия). Диапазон исследуемых концентраций обусловлен содержанием аминокислоты в производственных растворах. Концентрацию аминокислоты в растворе определяли на спектрофотометре СФ-46 при 210 нм.

Состояние фазы катионообменника, насыщенного аминокислотой, изучали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре "Specord-IR-75". Интерпретацию ИК-спектров осуществляли, используя данные [6, 7].

Изучение гидратационной способности ионообменника с различной степенью заполнения его аминокислотой проводили методом изопиестирования при активности воды $a_w = 0.980$. Для определения количества воды в фазе сорбента использовали метод термогравиметрии [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы сорбции катиона гистидина на сульфокатионообменнике КУ-2 × 8 в Н-форме при различных температурах сорбции. Из зависимости сорбционной способности ионообменника от концентрации аминокислоты следует, что при всех исследуемых температурах наблюдается резкое возрастание сорбции гистидина. Изотермы в области концентраций аминокислоты менее 3.0×10^{-3} моль/л имеют сложный вид, что обусловлено дополнительными нековалентными взаимодействиями в системе катионообменник–вода–аминокислота [3, 9].

В работе [10] приведены сведения о концентрационной зависимости энтальпии растворения гистидина, которые позволили определить природу межмолекулярных взаимодействий в водном растворе аминокислоты и установить область образо-

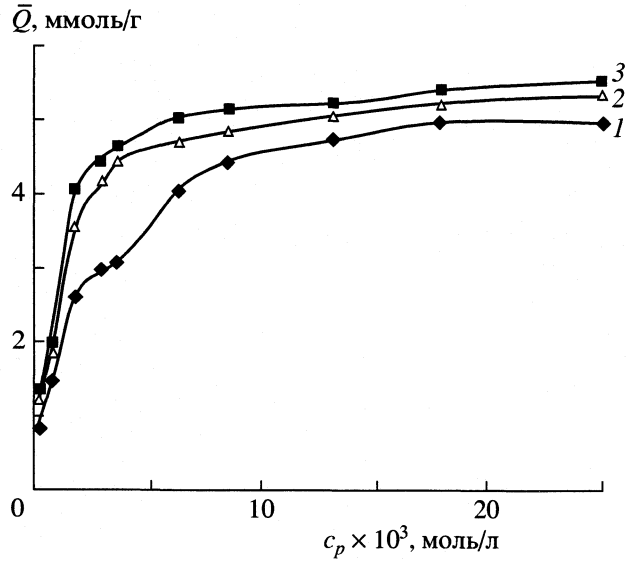
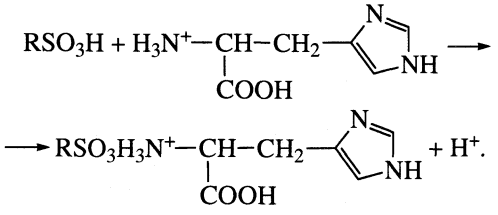


Рис. 1. Изотермы сорбции катиона гистидина на сульфокатионообменнике КУ-2 × 8 при различных температурах: *1* – 298, *2* – 286, *3* – 278 K.

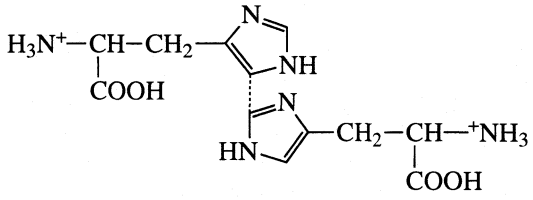
вания бесконечно разбавленного раствора. Показано, что с ростом концентрации гистидина во внешнем растворе биомолекулы, самоорганизуясь в воде, благодаря гидрофобным взаимодействиям образуют ассоциаты.

В области концентраций цвиттерлита, соответствующей предельному разбавлению раствора ($<1.5 \times 10^{-3}$ моль/л) [10], процесс протекает по механизму ионного обмена за счет электростатического взаимодействия:

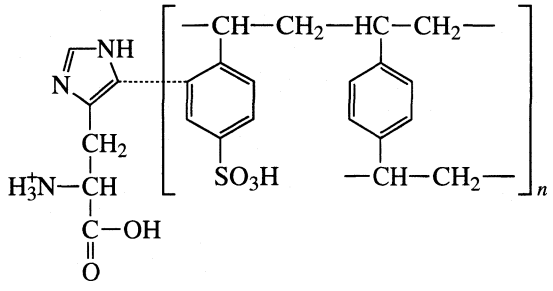


Анализ ИК-спектров сульфокатионообменника в Н-форме и содержащего аминокислоту позволил установить, что сорбция гистидина приводит к появлению дополнительных полос поглощения в области 3200–2900 и 1400–1800 $см^{-1}$. Эти полосы обусловлены наложением максимумов, характерных для сульфогрупп ионообменника и функциональных групп аминокислоты. Колебания аминогрупп сорбированной аминокислоты проявляются в областях 3150–3050 (валентные колебания группы $^+NH_3$), 1650–1620 и 1530–1490 $см^{-1}$ (соответственно асимметричные и симметричные деформационные колебания $^+NH_3$). Изменения в области 1790–1700 $см^{-1}$ вызваны валентными колебаниями групп –C=O в COOH.

Отмечается изменение хода сорбционной кривой при концентрации аминокислоты более $1.2 \times \times 10^{-3}$ моль/л, в большей степени проявляющееся при температурах ниже 298 K. Необменное поглощение гистидина может быть обусловлено эффектом ассоциации гистидина как во внешнем растворе, так и в фазе ионообменника за счет взаимодействий боковых радикалов аминокислоты [3, 10]:



Возможно также гидрофобное связывание бокового радикала гистидина с матрицей сорбента:



Приведенные выше формулы не учитывают образования гидратных структур, входящих в состав комплексов сорбат–вода–сорбент и сорбат–вода–сорбат.

Таким образом, в результате реакции ионного обмена происходит ориентированная укладка присоединяющихся ионов аминокислоты в фазе катионообменника, т.е. образуется новая структурная единица. Входя в состав ионообменника, боковой радикал аминокислоты в результате межмолекулярных взаимодействий с сорбатом и сорбентом образует разнообразные надмолекулярные образования [11, 12]. Следует отметить, что гидрофобные взаимодействия оказывают решающее влияние на конформацию аминокислот в фазе ионообменника.

Очевидно, в начале процесса сорбции происходит поглощение аминокислоты по ионообменному механизму, а затем ионный обмен и необменное поглощение протекают параллельно. Полученные экспериментальные результаты не позволяют точно рассчитать вклад каждого фактора в сорбционную емкость сульфокатионообменника.

Понижение температуры приводит к более резкому изменению сорбционной емкости катионообменника с ростом концентрации аминокислоты (рис. 1, 2). При 278 и 286 K характерно сверхэк-

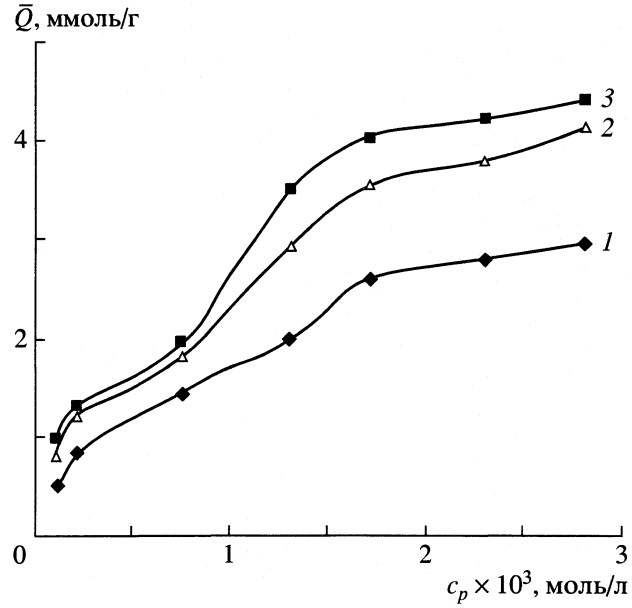


Рис. 2. Изотермы сорбции катиона гистидина при различных температурах в области концентраций от 1.0×10^{-4}–3.0×10^{-3} моль/л; *1–3* – см. рис. 1.

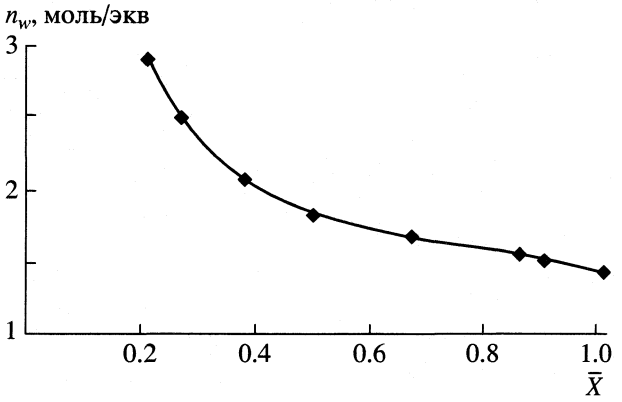


Рис. 3. Зависимость количества сорбированной воды от степени заполнения сульфокатионообменника КУ-2 × 8 гистидином при 298 K.

вивалентное поглощение гистидина (рис. 1). Установлено, что степень заполнения катионообменника превышает его емкость по сульфогруппам при температурах 278 и 286 K соответственно в 1.2 и 1.1 раза. В этом случае увеличиваются интенсивности полос поглощения в области 3370–3420 $см^{-1}$, вследствие гидрофобного связывания боковых радикалов аминокислоты.

Получены данные по поглощению молекул воды сорбентом с разной степенью заполнения его гистидином при активности воды, равной 0.980 (в области близкой к предельному набуханию) при 298 K. Зависимость количества поглощенной воды (n_w) от степени заполнения сорбента аминокислотой представлена на рис. 3. Установлено, что гидратационная способность ионообменника уменьшается с увеличением содержания аминокислоты в фазе сорбента. Согласно экспериментальным данным, значительная дегидратация ионита в форме гистидина наблюдается в области малых степеней заполнения, где преобладает ионообменный механизм сорбции. До степени заполнения $\bar{X} = 0.4$ гидратация сорбента уменьшается в ~1.6 раза. Следует отметить, что необменное поглощение аминокислоты также сопровождается дегидратацией катионита, но в меньшей степени.

С ростом концентрации гистидина в фазе ионообменника характерно увеличение интенсивности максимумов при 3116 и 2593 $см^{-1}$, обусловленных образованием связи $COOH\cdots H_2O$, и уменьшение интенсивности полос поглощения в области 3550–3525 $см^{-1}$, характеризующих ассоциаты вода–вода вблизи гидрофобной матрицы катионообменника. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что именно сорбция гистидина по ионообменному механизму приводит к большей дегидратации сорбента, т.е. к изменению гидратных структур в фазе ионообменника.

По результатам экспериментов для реакции ионного обмена в области разбавленных растворов аминокислоты рассчитан коэффициент равновесия (коэффициент ионного обмена). Эта величина в системе катионообменник – аминокислота, когда аминокислота поглощается из разбавленных растворов и предполагается преимущественно ионообменный механизм сорбции, описывается формулой [3, 9]:

$$\tilde{\tilde{K}}_{\text{п}} = \bar{q} c_{\text{H}^+} \bar{V} / (E - \bar{q}) c_{\text{р}}, \qquad (1)$$

где $\bar{q}$ – количество поглощенных ионов аминокислоты в фазе ионообменника, ммоль/г; $\bar{V}$ – удельный объем ионообменника, $см^3$/г; c_{H^+} – концентрация ионов водорода в равновесном растворе, ммоль/л; $c_{\text{р}}$ – концентрация аминокислоты в равновесном растворе, ммоль/л; E – полная обменная емкость ионита, ммоль/г.

При всех исследуемых температурах наблюдается увеличение коэффициента ионного обмена с ростом концентрации аминокислоты во внешнем растворе (рис. 4). В работе [9] показано, что при сорбции ионов фенилаланина зависимость коэффициента ионного обмена от концентрации выражается кривой с максимумом. Такое различие в селективности аминокислот указывает на более сложный механизм взаимодействия в системе катионообменник – фенилаланин, строение боково-

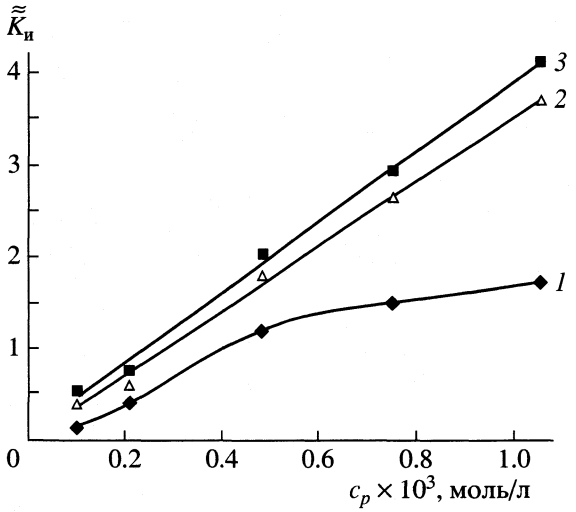


Рис. 4. Зависимости коэффициента ионного обмена от равновесной концентрации гистидина в растворе при различных температурах; *1–3* – см. рис. 1.

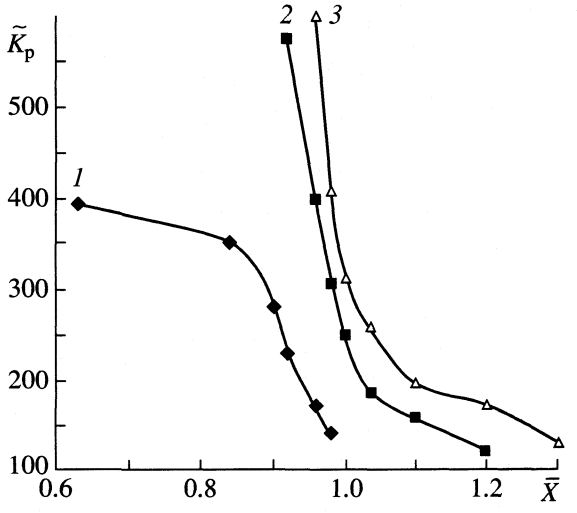


Рис. 5. Зависимости коэффициента распределения для гистидина от степени заполнения сорбента при различных температурах; *1–3* – см. рис. 1.

го радикала которого подобно структурному звену матрицы сорбента.

Понижение температуры приводит к увеличению избирательности сорбции аминокислоты. В работах [13, 14] отмечается, что сорбция ионов аминокислот на ионообменниках является экзотермическим процессом. Известно также [15], что понижение температуры приводит к увеличению равновесной ассоциации биомолекул в растворе. Возможно, что в данной системе влияние температуры на избирательность сорбции гистидина обусловлено этими факторами.

Из экспериментальных данных для области концентраций аминокислоты, где проявляются дополнительные взаимодействия в рассматриваемой системе рассчитан коэффициент распределения ($\tilde{\tilde{K}}_р$) по формуле:

$$\tilde{\tilde{K}}_р = \bar{q}/c_р\bar{V}, \qquad (2)$$

где $\bar{q}$ – количество поглощенных ионов аминокислоты в фазе ионита, ммоль/г; $\bar{V}$ – удельный объем ионита, см^3/г; $c_р$ – концентрация аминокислоты в равновесном растворе, ммоль/л.

Понижение температуры приводит к возрастанию коэффициента распределения (рис. 5). С ростом степени заполнения ионообменника гистидином отмечается уменьшение коэффициента распределения, что может быть вызвано особенностями сорбции аминокислот, проявляющимися в дополнительных нековалентных взаимодействиях в рассматриваемой системе [3]. Под действием растворителя цепочечные ассоциаты аминокислоты взаимодействуют с матрицей катионообменника и действуют как дополнительные агенты, увеличивая степень сшивки. Следует отметить, что состав подобных ассоциатов зависит от концентрации биомолекул и отражается в изменении коэффициента распределения гистидина.

Таким образом, понижение температуры приводит к увеличению селективности сульфокатионообменника КУ-2 × 8 к катионам гистидина, особенно при сорбции из растворов аминокислоты с концентрацией более 1.5×10^{-3} моль/л. Влияние температуры проявляется в качественном и количественном изменении межмолекулярных связей в системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Дроздова Н.В., Горшков В.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 734.
2. *Тихонов Н.А., Фокина О.В., Сокольский Д.А., Хамизов Р.Х.* // Изв. АН Сер. хим. 1997. № 12. С. 2166.
3. *Самсонов Г.В., Меленевский А.Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
4. *Загородний А.А., Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 661.
5. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
6. *Наканиси К.* Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
7. *Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 309 с.

8. *Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Коренман Н.Я., Орос Г.Ю.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 414.

9. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Крысанова Т.А., Зяблов А.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1676.

10. *Котова Д.Л., Бейлина Д.С., Крысанова Т.А.* // Там же. 2004. Т. 78. № 3.

11. *Алесковский В.Б.* Химия надмолекулярных соединений. Санкт-Петербург: Изд-во С.-Пб. ун-та, 1996. 253 с.

12. *Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. и др.* Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Воронеж: Изд-во Воронежск. ун-та, 2001. 300 с.

13. *Крысанова Т.А., Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Рожнова О.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 335.

14. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Амелин А.Н., Загородний А.А.* // Там же. 1991. Т. 65. № 4. С. 996.

15. *Колкер А.М., Зайцев А.А., Крестов Г.А.* // Там же. 1984. Т. 58. № 10. С. 2604.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1678–1682

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.12+536.75+538.569

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СРЕДАХ

© 2004 г. А. Д. Галимбеков

Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: airbek@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.07.2003 г.

На основе идей и методов термодинамики необратимых процессов рассмотрена феноменологическая теория, описывающая физико-химические процессы в многокомпонентных средах при высокочастотном электромагнитном воздействии. Получены выражения для теплового, диффузионного потоков и скоростей химических реакций. Показано, что данные выражения содержат члены, обусловленные высокочастотным электромагнитным воздействием. Получено обобщение закона действующих масс Гульдберга и Вааге на случай воздействия на многокомпонентную среду высокочастотного электромагнитного поля.

Как указывалось в [1], при наложении на среду внешних электромагнитных полей в ней возникают многочисленные перекрестные эффекты (эффекты Соре, Дюфура, Пельтье и другие), которые изучались в основном в квазистационарных электромагнитных полях [2–4]. В работах [1, 5, 6] изложена теория и рассмотрены перекрестные эффекты при воздействии высокочастотного электромагнитного поля (ВЧ ЭМП) на многокомпонентные среды. При этом предполагалось, что в системе отсутствуют химические реакции. В данной работе обобщены результаты рассмотренной в [1, 5, 6] теории на случай, когда в системе происходят химические реакции, причем основное внимание уделено влиянию ВЧ ЭМП на химические реакции в многокомпонентных средах.

Пусть многокомпонентная среда, в которой происходят химические реакции, находится в ВЧ ЭМП. Так как в чисто монохроматических полях вследствие их строгой периодичности в среде не происходит накопления электромагнитной энергии, то, следуя работе [7], рассмотрим ВЧ ЭМП, представляющие собой совокупность монохроматических компонент с частотами в узком интервале вокруг некоторого среднего значения ω:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)\exp(i\omega t), \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0(\mathbf{r}, t)\exp(i\omega t), \quad (1)$$

где $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{H}_0(\mathbf{r}, t)$ – медленно меняющиеся со временем t амплитуды напряженностей соответственно электрического и магнитного полей; ω – круговая частота ВЧ ЭМП; i – мнимая единица; $\mathbf{r}$ – радиус-вектор точки материального континуума.

Среду представим гомогенной многокомпонентной смесью, состоящей из n компонентов, для простоты предполагая, что компоненты не содержат объемных электрических зарядов, не электропроводны, и на систему не действуют внешние объемные силы. Предположим также, что температуры компонентов равны: $T_1 = T_2 = \ldots = T_n = T$.

Рассмотрим случай, когда в каждой точке континуума происходит R химических превращений согласно стехиометрическим уравнениям:

$$\sum_{k=1}^{r} \nu_{kj}^{c} M_k = \sum_{k=r+1}^{n} \nu_{kj}^{c} M_k \quad (j = 1, \ldots, R),$$

здесь M_k – молярная масса k-го компонента, а ν_{kj}^{c} – стехиометрический коэффициент k-го компонента в j-й химической реакции. По определению, стехиометрические коэффициенты считаются положительными, если компонент стоит в правой части уравнения реакции ($k = r + 1, r + 2, \ldots, n$), и отрицательными, если он стоит в левой части ($k = 1, \ldots, r$). Таким образом, законы сохранения массы при химических превращениях, описываемых данной реакцией, имеют вид:

$$\sum_{k=1}^{n} \nu_{kj}^{c} M_k = 0 \quad (j = 1, \ldots, R).$$

Рассматриваемая n-компонентная гомогенная изотропная среда в ВЧ ЭМП подчиняется следующим уравнениям состояния:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega, c_1, \ldots, c_n, \rho, T)\mathbf{E},$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu(\omega, c_1, \ldots, c_n, \rho, T)\mathbf{H},$$

где $\mathbf{D}$ и $\mathbf{B}$ – соответственно вектора электрической и магнитной индукции; ε_0 и μ_0 – соответственно электрическая и магнитная постоянные; ε и μ – соответственно диэлектрическая и магнитная проницаемости многокомпонентной среды, являющиеся комплексными величинами, зависящими от круговой частоты ВЧ ЭМП ω, массовых кон-

центраций компонент c_k ($k = 1, \ldots, n$), общей плотности системы ρ, температуры среды T:

$$\varepsilon = \varepsilon'(\omega, c_1, \ldots, c_n, \rho, T) - i\varepsilon''(\omega, c_1, \ldots, c_n, \rho, T),$$

$$\mu = \mu'(\omega, c_1, \ldots, c_n, \rho, T) - i\mu''(\omega, c_1, \ldots, c_n, \rho, T),$$

где ε', μ' и ε'', μ'' – соответственно вещественные и мнимые части диэлектрической и магнитной проницаемости.

При описании термо- и гидродинамических явлений при воздействии ВЧ ЭМП на сплошные среды, необходимо иметь в виду, что такие термо- и гидродинамические величины как скорость потока сплошной среды, ее плотность, температура и т. д. меняются более медленно, чем функции $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$. Поэтому термогидродинамическое состояние малого элемента среды не может измениться существенно за период ВЧ ЭМП, и, очевидно, целесообразно характеризовать состояние среды усредненными за период ВЧ ЭМП значениями термодинамических и электродинамических величин.

В случае, когда в среде происходят химические реакции, уравнение баланса массы для компонента k запишутся в виде:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho_k \mathbf{u}_k) = \rho \sum_{j=1}^{R} \nu_{kj} w_j,$$

$$\rho \frac{dc_k}{dt} + \mathrm{div}\mathbf{J}_k = \rho \sum_{j=1}^{R} \nu_{kj} w_j, \qquad (2)$$

где вместо стехиометрических коэффициентов, используемых в химии, введены новые коэффициенты со свойствами [8]:

$$\nu_{kj} = \nu_{kj}^c M_k / \sum_{k=r+1}^{n} \nu_{kj}^c M_k$$

$$(k = 1, 2, \ldots, n;\ j = 1, 2, \ldots, R), \quad \sum_{k=1}^{n} \nu_{kj} = 0,$$

ρ_k, $c_k = \rho_k/\rho$, $\mathbf{J}_k = \rho_k(\mathbf{u}_k - \mathbf{u})$, $\mathbf{u}_k$ – соответственно плотность, массовая концентрация, диффузионный поток и скорость k-го компонента системы, причем

$$\sum_{k=1}^{n} \mathbf{J}_k = 0, \quad \sum_{k=1}^{n} c_k = 1,$$

$\rho = \sum_{k=1}^{n} \rho_k$ – общая плотность системы; $\mathbf{u} = \sum_{k=1}^{n} c_k \mathbf{u}_k$ – скорость центра масс; w_j – скорость j-й химической реакции на единицу массы: $w_j = \partial\xi_j/\partial t$; ξ_j – степень полноты j-й химической реакции; div – операция дивергенции.

Получим выражение для химического потенциала в ВЧ ЭМП. Для этого используем метод термодинамических потенциалов. Найдем выражение для внутренней энергии единицы массы среды. Выделим некоторую малую частицу среды, рассматривая ее как свободное тело. Пусть dV – элементарный объем выделенной части среды, тогда внутренняя энергия выделенной частицы среды равна $\int_V \rho U dV$ (интегрирование производится по всему объему частицы), U – внутренняя энергия единицы массы выделенной частицы среды, причем

$$U = U(s, 1/\rho, c_1, \ldots, c_n, \mathbf{D}/\rho, \mathbf{B}/\rho),$$

где s – энтропия единицы массы выделенной частицы среды. Тогда изменение внутренней энергии единицы массы выделенной частицы запишется в виде:

$$dU = Tds - pd\frac{1}{\rho} + \sum_{k=1}^{n} \eta_k dc_k + \overline{\mathbf{E} \cdot d\frac{\mathbf{D}}{\rho}} + \overline{\mathbf{H} \cdot d\frac{\mathbf{B}}{\rho}},$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial s}, \quad p = -\frac{\partial U}{\partial (1/\rho)}, \quad \eta_k = \frac{\partial U}{\partial c_k},$$

$$\mathbf{E} = \frac{\partial U}{\partial (\mathbf{D}/\rho)}, \quad \mathbf{H} = \frac{\partial U}{\partial (\mathbf{B}/\rho)},$$

где T – температура многокомпонентной среды; η_k – химический потенциал единицы массы k-го компонента с учетом воздействия ВЧ ЭМП; p – давление с учетом ВЧ ЭМ-воздействия. Всюду частные производные по одному из параметров берутся в предположении, что остальные параметры постоянны. Черта над векторами означает, что данные выражения необходимо усреднить по периоду ВЧ ЭМП.

Как показано в работе [7], для монохроматических полей вида (1) в случае комплексных диэлектрических и магнитных проницаемостей среда является поглощающей, и вследствие наличия диссипации внутренняя энергия, определяемая последним выражением, не является полным дифференциалом, а, следовательно, теряет физический смысл. Однако, когда поглощение мало, внутренняя энергия является функцией состояния независимых переменных:

$$U = U\left(s, \frac{1}{\rho}, c_1, \ldots, c_n, (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*), (\mathbf{H} \cdot \mathbf{H}^*)\right),$$

где звездочка означает операцию комплексного сопряжения.

Соотношение Гиббса при использовании метода усреднения, предложенного в [7], запишется в виде:

$$dU = Tds - \left(p - \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon'(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^*) - \frac{1}{2}\mu_0\mu'(\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}^*) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\rho\frac{\partial}{\partial\rho}(\varepsilon_0\varepsilon'(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^*) + \mu_0\mu'(\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}^*))\right)d\frac{1}{\rho} +$$

$$+ \sum_{k=1}^{n}\left(\eta_k + \frac{1}{2\rho}\left(\varepsilon_0\frac{\partial\varepsilon'}{\partial c_k}(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^*) + \mu_0\frac{\partial\mu'}{\partial c_k}(\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}^*)\right)\right)dc_k +$$

$$+ \frac{1}{2\rho}\left(\varepsilon_0(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^*)\frac{\partial\varepsilon'}{\partial T} + \mu_0(\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}^*)\frac{\partial\mu'}{\partial T}\right)dT +$$

$$+ \frac{1}{4\rho}\left(\varepsilon_0\frac{\partial(\omega\varepsilon')}{\partial\omega}d(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^*) + \mu_0\frac{\partial(\omega\mu')}{\partial\omega}d(\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}^*)\right).$$

Данное выражение имеет фундаментальное значение. Применяя метод термодинамических потенциалов, можно получить основные термодинамические характеристики многокомпонентных систем, в том числе и химический потенциал единицы массы k-го компонента η_k:

$$\eta_k = \eta_{0k} - \frac{1}{4\rho}\left(\varepsilon_0\frac{\partial}{\partial c_k}\left(\varepsilon' - \omega\frac{\partial\varepsilon'}{\partial\omega}\right)(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^*) + \right.$$

$$\left. + \mu_0\frac{\partial}{\partial c_k}\left(\mu' - \omega\frac{\partial\mu'}{\partial\omega}\right)(\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}^*)\right), \qquad (3)$$

где η_{0k} – часть химического потенциала единицы массы k-го компонента, не зависящая от воздействия ВЧ ЭМП.

Часть производства энтропии, отвечающая за процессы переноса тепла, вещества и обусловленная химическими реакциями в среде, запишется в виде:

$$\sigma_s = -\frac{1}{T^2}\mathbf{J}_q\nabla T - \sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k\nabla\left(\frac{1}{T}\eta_k\right) + \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{R}A_j w_j,$$

где ∇ – оператор Гамильтона; ∇T – операция градиента T; A_j – химическое сродство на единицу объема j-й химической реакции

$$A_j = -\sum_{k=1}^{n}\nu_{kj}\varphi_k$$

$\varphi_k = \rho\eta_k$ – химический потенциал k-го компонента на единицу объема; η_k – химический потенциал единицы массы k-го компонента, определяемый выражением (3).

Рассмотрим процессы, обусловленные термодинамическими силами:

$$\mathbf{X}_i = -\nabla\left(\frac{1}{T}\eta_i\right), \quad \mathbf{X}_q = -\frac{1}{T^2}\nabla T,$$

$$\frac{1}{T}A_j = -\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n}\nu_{kj}\varphi_k.$$

Согласно линейным кинематическим уравнениям и принципу Кюри, в случае изотропной среды для потоков диффузии, тепла и скоростей химических реакций имеем

$$\mathbf{J}_k = \sum_{k=1}^{n}L_{ki}\mathbf{X}_i + L_{kq}\mathbf{X}_q, \quad \mathbf{J}_q = L_{qq}\mathbf{X}_q + \sum_{i=1}^{n}L_{qi}\mathbf{X}_i,$$

$$w_j = \sum_{r=1}^{R}L_{jr}^{ch}\frac{1}{T}A_j.$$

Для разрешения полученной системы уравнений добавим к данным выражениям соотношения взаимности Онсагера: $L_{ik} = L_{ki}$, $L_{qi} = L_{iq}$, $L_{jr}^{ch} = L_{rj}^{ch}$ и выражения

$$\sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k = 0, \quad \sum_{k=1}^{n}c_k = 1,$$

откуда получим

$$\mathbf{J}_k = \sum_{i=1}^{n}L_{ki}\left(\frac{1}{T^2}((h_i - h_n) - u_k^*)\nabla T - \right.$$

$$- \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{n}\frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial c_j}\nabla c_j - \frac{1}{T}\frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial p}\nabla p +$$

$$+ \frac{1}{T}\rho^2\frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial\rho^{-1}}\nabla\rho^{-1} - \frac{1}{T}\frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^*)}\nabla(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^*) -$$

$$\left. - \frac{1}{T}\frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial(\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}^*)}\nabla(\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}^*)\right),$$

$$\mathbf{J}_q = -\left(L_{qq} - \sum_{i=1}^{n}L_{qi}(h_i - h_n)\right)\frac{1}{T^2}\nabla T -$$

$$- \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{n}L_{ki}u_i^*\left(\sum_{j=1}^{n}\frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial c_j}\nabla c_j + \frac{1}{T}\frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial p}\nabla p - \right.$$

$$- \frac{1}{T}\rho^2\frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial\rho^{-1}}\nabla\rho^{-1} + \frac{1}{T}\frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^*)}\nabla(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^*) +$$

$$\left. + \frac{1}{T}\frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial(\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}^*)}\nabla(\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}^*)\right),$$

$$w_j = \sum_{r=1}^{R} L_{jr}^{ch} \frac{1}{T}\left\{ A_{0j} + \right.$$

$$+ \frac{1}{4}\sum_{k=1}^{n} \nu_{kj}\left[\varepsilon_0(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^*)\frac{\partial}{\partial c_k}\left(\varepsilon' - \omega\frac{\partial\varepsilon'}{\partial\omega}\right) + \right.$$

$$\left.\left. + \mu_0(\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}^*)\frac{\partial}{\partial c_k}\left(\mu' - \omega\frac{\partial\mu'}{\partial\omega}\right)\right]\right\},$$

где $h_i = \eta_i - T\partial\eta_i/\partial T$ – энтальпия компонента i; $u_k^* = L_{kq}/L_{ki}$; $h_i - u_k^*$ – энергия переноса массы; A_{0j} – часть химического сродства на единицу объема j-й химической реакции, не зависящая от воздействия ВЧ ЭМП.

Рассмотрим, как ВЧ ЭМП влияет на константу химического равновесия. Для простоты рассмотрим случай, когда на многокомпонентную среду, где происходит только одна химическая реакция воздействует однородное ВЧ ЭМП со свойствами:

$$\frac{1}{2}(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^*) = \frac{1}{2}E_0^2, \quad \frac{1}{2}(\mathbf{H}\cdot\mathbf{H}^*) = \frac{1}{2}H_0^2.$$

Также воспользуемся известным выражением [9] для мольного химического потенциала идеальной смеси:

$$\zeta_{mk} = \zeta_{mk}^*(p, T) + RT\ln N_k,$$

где ζ_{mk} – мольный химический потенциал k-го компонента; R – газовая постоянная; T – температура; N_k – мольные доли компонентов: $N_k = n_k/n$, n_k – число молей компонента k: $n_k = m_k/M_k$, m_k – масса компонента k, M_k – молярная масса компонента k; n – общее число молей компонентов: $n = \sum_{k=1}^{n} n_k$. Используя выражение для мольного химического потенциала как части химического потенциала, не зависящей от воздействия ВЧ ЭМП, запишем выражение для химического потенциала k-го компонента на единицу объема:

$$\varphi_k = \frac{\rho}{M_k}(\zeta_{mk}^*(p, T) + RT\ln N_k) -$$

$$-\frac{1}{4}\left(\varepsilon_0\frac{\partial}{\partial c_k}\left(\varepsilon' - \omega\frac{\partial\varepsilon'}{\partial\omega}\right)E_0^2 + \mu_0\frac{\partial}{\partial c_k}\left(\mu' - \omega\frac{\partial\mu'}{\partial\omega}\right)H_0^2\right).$$

Тогда выражение для химического сродства запишется в виде:

$$A = -\sum_{k=1}^{n} \nu_k\varphi_k =$$

$$= \rho RT - \left(\sum_{k=1}^{n} \frac{\nu_k}{RTM_k}\zeta_{mk}^*(p, T) - \sum_{k=1}^{n} \frac{\nu_k}{M_k}\ln N_k + \right.$$

$$+ \frac{1}{4\rho RT}\left\{\sum_{k=1}^{n} \nu_k\left[\varepsilon_0\frac{\partial}{\partial c_k}\left(\varepsilon' - \omega\frac{\partial\varepsilon'}{\partial\omega}\right)E_0^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left.\left. + \mu_0\frac{\partial}{\partial c_k}\left(\mu' - \omega\frac{\partial\mu'}{\partial\omega}\right)H_0^2\right]\right\}\right).$$

Введем обозначения:

$$\ln K_0 = -\sum_{k=1}^{n} \frac{\nu_k}{RTM_k}\zeta_{mk}^*(p, T),$$

$$\ln K^{em} = \frac{1}{4\rho RT}\left\{\sum_{k=1}^{n} \nu_k\left[\varepsilon_0\frac{\partial}{\partial c_k}\left(\varepsilon' - \omega\frac{\partial\varepsilon'}{\partial\omega}\right)E_0^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \mu_0\frac{\partial}{\partial c_k}\left(\mu' - \omega\frac{\partial\mu'}{\partial\omega}\right)H_0^2\right]\right\},$$

где K_0 и K^{em} – соответственно часть, не зависящая от ВЧ ЭМП, и часть константы химического равновесия, обусловленная ВЧ ЭМ-воздействием.

С учетом введенных обозначений:

$$A = \rho RT\ln\left(K/\prod_{k=1}^{n} N_k^{(\nu_k/M_k)}\right),$$

где $K = K_0K^{em}$. В состоянии истинного химического равновесия химическое сродство равно нулю ($A(\xi_0) = 0$) и, таким образом, при равновесии имеем

$$\prod_{k=1}^{n} N_k^{(\nu_k/M_k)} =$$

$$= K_0\exp\left\{\frac{1}{4\rho RT}\left[\sum_{k=1}^{n} \nu_k\left(\varepsilon_0\frac{\partial}{\partial c_k}\left(\varepsilon' - \omega\frac{\partial\varepsilon'}{\partial\omega}\right)\right|_{\xi=\xi_0} E_0^2 + \right.\right. \quad (4)$$

$$\left.\left. + \mu_0\frac{\partial}{\partial c_k}\left(\mu' - \omega\frac{\partial\mu'}{\partial\omega}\right)\right|_{\xi=\xi_0} H_0^2\right)\right]\right\}.$$

Выражение (4) является аналогом известного закона действующих масс Гульдберга и Вааге, обобщенного на случай ВЧ ЭМ-воздействия. Действительно, переходя от введенных в работе коэффициентов ν_k к обычным стехиометрическим коэффициентам ν_k^c, преобразуем выражение (4) к общепринятой форме:

$$\prod_{k=1}^{n} N_k^{\nu_k^c} = K_0^* \exp\left\{\frac{1}{4\rho RT} \times \right.$$

$$\left. \times \left[\sum_{k=1}^{n} \nu_k^c M_k \left(\varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial c_k} \left(\varepsilon' - \omega \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \omega} \right) \Big|_{\xi = \xi_0} E_0^2 + \right. \right. \right. \quad (5)$$

$$\left. \left. \left. + \mu_0 \frac{\partial}{\partial c_k} \left(\mu' - \omega \frac{\partial \mu'}{\partial \omega} \right) \Big|_{\xi = \xi_0} H_0^2 \right) \right] \right\},$$

где $K_0^* = K_0^{\nu_{r+1}^c M_{r+1}} K_0^{\nu_{r+2}^c M_r} \ldots K_0^{\nu_n^c M_n}$, а ν_k^c – обычные стехиометрические коэффициенты.

Оценим влияние ВЧ ЭМП на константу химического равновесия в газовых системах. Обычно для газов дисперсия начинает проявлять себя в оптическом и ультрафиолетовом диапазонах частот электромагнитных волн, таким образом, частоты ВЧ ЭМП попадают в область прозрачности, т.е. $\varepsilon'' = 0$, $\partial\varepsilon'/\partial\omega = 0$, и для диэлектрической проницаемости смеси газов справедлива формула [10]:

$$\varepsilon' = 1 + \sum_{k=1}^{n} \rho_k \frac{N_A}{M_k} \left(\beta_k + \frac{1}{3} \frac{p_k^2}{k_Б T \varepsilon_0} \right) =$$

$$= 1 + \rho \sum_{k=1}^{n} \frac{c_k N_A}{M_k} \left(\beta_k + \frac{1}{3} \frac{p_k^2}{k_Б T \varepsilon_0} \right),$$

где ρ_k – плотность; c_k – концентрация; M_k – молярная масса; β_k – поляризация; p_k – дипольный момент молекул газа k-го компонента; $k_Б$ – постоянная Больцмана; ρ – общая плотность системы; N_A – постоянная Авогадро.

И, таким образом, для газовых систем выражение (5) перепишется в виде:

$$\prod_{k=1}^{n} N_k^{\nu_k^c} = K_0^* \exp\left[\frac{N_A \varepsilon_0 E_0^2}{4RT} \sum_{k=1}^{n} \nu_k^c \left(\beta_k + \frac{1}{3} \frac{p_k^2}{k_Б T \varepsilon_0} \right) \right].$$

При нормальных условиях ($T \approx 300$ K, $\left(\beta_k + \frac{1}{3} \frac{p_k^2}{k_Б T \varepsilon_0} \right) \approx 10^{-28}$–$10^{-29}$ м^3) для эффективной напряженности электрического поля, при которой необходимо начинать вводить электромагнитные поправки к константе химического равновесия, получим следующее значение: $E = E_0/\sqrt{2} = 10^8$–10^9 В/м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нигматулин Р.И., Саяхов Ф.Л., Ковалева Л.А.* // Докл. АН. 2001. Т. 377. № 3. С. 1.
2. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1973. 536 с.
3. *Гогосов В.В., Налетова В.А., Шапошникова Г.А.* // Прикл. математика и механика. 1979. Т. 43. С. 489.
4. *Гуров К.П.* Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978.
5. *Саяхов Ф.Л., Ковалева Л.А., Галимбеков А.Д.* // Магнит. гидродинамика. 1997. Т. 33. № 3. С. 356.
6. *Саяхов Ф.Л., Ковалева Л.А., Насыров Н.М., Галимбеков А.Д.* // Там же. 1998. Т. 36. № 2. С. 148.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
8. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974. С. 61, 62.
9. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
10. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества: Учебное пособие для вузов. 10-е изд., испр. М.: Наука, 1989. 504 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1683–1688

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.183.12

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПОЛЯ В РАСТВОРАХ ПРИ СТАЦИОНАРНОЙ ДИФФУЗИИ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

© 2004 г. В. И. Васильева, О. В. Григорчук, В. А. Шапошник

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 26.08.2003 г.

На основании прямых экспериментальных лазерно-интерферометрических измерений концентрационных полей в растворах мембранных систем выявлены закономерности и лимитирующие факторы диффузионного переноса алифатических спиртов, сахаров и аминокислот в форме биполярных ионов. Показано, что для мембранных систем с высокой селективностью игнорирование влияния диффузионных пограничных слоев в растворе на массоперенос является грубым упрощением. С учетом влияния концентрационной поляризации оценены диффузионные свойства ионообменных мембран (коэффициенты диффузии и проницаемости). Коэффициенты диффузии в мембране МК-40 (натриевая форма) возрастают в ряду аминокислота–сахар–спирт. Установлено, что наиболее проницаемой для сахаров и аминокислот является катионообменная мембрана МК-40, а для спиртов – анионообменная мембрана МА-40.

Диффузия разделяемых веществ является одной из важнейших стадий мембранного процесса. Диффузионный массоперенос электролитов и неэлектролитов в мембранах достаточно подробно рассмотрен в литературе [1–4]. "Доннановский" диализ используется для очистки и разделения различных веществ [5–10]. Возможность проведения процесса в мягких условиях позволяет применять диализ в микробиологической и фармацевтической промышленности при получении ряда биологически активных веществ и дорогостоящих лекарственных препаратов [2, 11]. Одной из самых перспективных областей диализа является контролируемая доставка препаратов: равномерная подача лекарств в организм и выделение удобрений или других физиологически активных веществ в почву [12–15].

Экспериментальное изучение диффузии в ионообменных мембранах связано с проблемой учета явления концентрационной поляризации, особенно при контакте с растворами низких концентраций [1–4]. Значения эффективных толщин диффузионных слоев, характеризующих сопротивление массопереносу в них, получают из экспериментов по взаимодиффузии противоионов на ионообменных мембранах различной толщины или других косвенных измерений [2, 16]. Метод лазерной интерферометрии позволяет провести локальный анализ диффузионных пограничных слоев на границах растворов и мембраны, оценить их толщину и концентрационные изменения [17–19].

Цель настоящей работы – на основании прямых экспериментальных измерений концентрационных полей в растворах мембранной системы выявить закономерности и лимитирующие факторы диффузионного переноса неэлектролитов, оценить диффузионные свойства ионообменных материалов (коэффициенты проницаемости и диффузии) с учетом влияния на массоперенос концентрационной поляризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны представители трех основных групп веществ, наиболее часто применяемых в качестве моделей неэлектролитов при изучении сорбции и транспорта в биологических и синтетических мембранах [1, 3, 20, 21]: алифатические спирты (этанол и бутанол), сахара (глюкоза и сахароза) и аминокислоты в форме биполярных ионов (аланин и фенилаланин). Аминокислоты в форме биполярных ионов не имеют суммарного заряда и не перемещаются в электрическом поле, что позволяет рассматривать их как вещества не ионного характера. Как и аминокислоты, сахара и спирты относятся к полярным неэлектролитам.

Растворы сахаров готовили растворением в дистиллированной воде навески реактивов квалификации "ч.", а растворы спиртов – методом последовательного разбавления спиртовых реактивов марки "ч. д. а.", а растворы аминокислот – из реактивов, имеющих квалификацию "ч. д. а.". Величины pH исходных растворов аминокислот были близки к значению изоэлектрической точки pJ и составляли 6.40–6.60 и 5.55–6.20 для фенилаланина и аланина соответственно, что обусловлива-

Таблица 1. Характеристики локально-распределительного анализа растворов методом одночастотной лазерной интерферометрии

Вещество	$\gamma \pm \Delta\gamma$	R	$\Delta c_{min} \times 10^4$, моль/л	$S_r(c)$	$S_r(\delta)$
Этанол	105 ± 5	0.998	5.3	0.020–0.050	0.020–0.060
Бутанол	222 ± 3	0.998	2.5	0.010–0.040	0.040–0.060
Глюкоза	306 ± 5	0.998	1.8	0.001–0.002	0.010–0.050
Сахароза	625 ± 5	0.996	0.9	0.030–0.050	0.020–0.080
Аланин	344 ± 10	0.997	1.7	0.029–0.040	0.020–0.150
Фенилаланин	762 ± 15	0.998	0.7	0.056–0.060	0.020–0.150

Обозначения: γ – парциальная чувствительность метода анализа на единицу оптического пути, R – коэффициент корреляции градуировочных кривых, Δc_{min} – определяемая минимальная разница концентраций, $S_r(c)$ и $S_r(\delta)$ – величины относительного стандартного отклонения при определении локальных концентраций и толщин диффузионных слоев соответственно.

ло нахождение их в растворе в форме биполярных ионов [22].

В работе применялись гетерогенные ионообменные мембраны марок МК-40 и МА-40. Активным компонентом мембраны МК-40 является сильнокислотный катионообменник КУ-2, а мембраны МА-40 – полифункциональный анионообменник ЭДЭ-10П смешанной основности. Подготовка мембран и исследование их физико-химических характеристик проводились по стандартным методикам [23].

Экспериментальная часть работы по изучению диффузии неэлектролитов через ионообменные мембраны выполнена с использованием двух- и трехкамерных ячеек для диализа. Двухкамерная ячейка изготовлена в виде двух секций из оптического стекла, которые разделены ионообменной мембраной. В одну из секций подавался исследуемый раствор, а через смежную пропускали дистиллированную воду. Высота и ширина рабочей части мембраны составляла 5.0 и 1.8 см соответственно. Данная конструкция ячейки позволяет регистрировать концентрационное распределение вещества в растворе по обе стороны мембраны.

Для измерения концентрационных полей при диализе в мембранном канале, образованном катионообменной и анионообменной мембранами, использовалась трехсекционная ячейка. К корпусу, изготовленному из органического стекла, с помощью рамок прижимались оптические стекла. Площадь рабочей поверхности каждой из мембран составляла 2.56×10^{-2} см^2, межмембранное расстояние 0.11 см. Исследуемый раствор подавался в среднюю секцию, а через смежные секции пропускали дистиллированную воду.

Измерение концентрационного распределения в растворе у поверхности мембран проводилось методом одночастотной лазерной интерферометрии с использованием интерферометра типа Маха–Цендера. Интерферограммы снимали при стационарных условиях процесса, которые контролировали по отсутствию изменений во времени положения интерференционных полос. Методика количественной расшифровки интерферограмм раствора на границе с мембраной, позволяющая найти эффективные и реальные толщины диффузионных пограничных слоев, распределение локальных концентраций в них, а также рассчитать градиенты концентрации на границе раздела фаз и оценить локальные диффузионные потоки, подробно изложена в [17–19, 24, 25].

Результаты статистической оценки локально-распределительного анализа растворов исследуемых веществ приведены в табл. 1. Поверхностная разрешающая способность метода, отнесенная к 1 см^2, составила 10^4–10^5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описание диффузионного процесса заключается в установлении зависимости концентрации диффундирующего вещества от координат и времени. Измерение концентрационных полей, отражающих изменение концентрации вещества в растворе по пространственным координатам, позволяет выявить влияние многих факторов на характер диффузионного транспорта нейтральных молекул через ионообменные материалы: структуры полимерной матрицы и типа функциональных групп ионообменника, природы диффундирующих веществ, состава и концентрации внешнего раствора, гидродинамических условий процесса.

На рис. 1 представлены распределения концентрации в растворе при молекулярной диффузии спиртов через катионообменную мембрану МК-40. В сферическом приближении радиусы молекул, рассчитанные нами из вычисленных по Коппу [26] атомных объемов, составляют для этанола – 2.86 Å, бутанола – 3.42 Å. Стерические затруднения и дополнительные взаимодействия с матрицей ионообменника затрудняют диффузию бутанола, поэтому рассчитанные по экспериментальным концентрационным профилям величи-

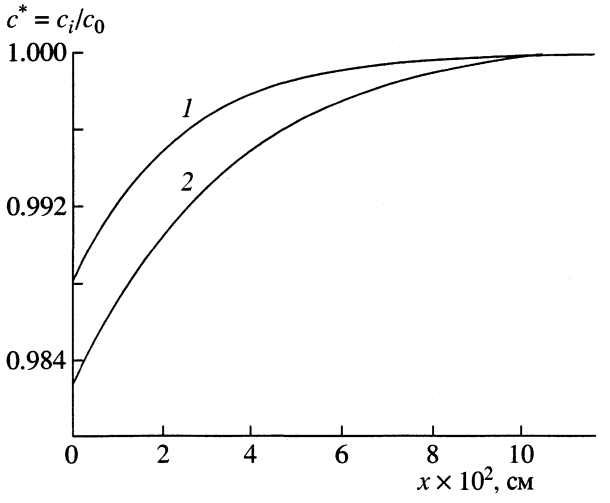


Рис. 1. Концентрационные профили в растворе при диффузии бутанола (*1*) и этанола (*2*) через ионообменную мембрану МК-40 в Н-форме; исходная концентрация растворов 0.5 моль/л скорость подачи раствора 4.4×10^{-2} см/с, координата по направлению подачи раствора 2.6 см.

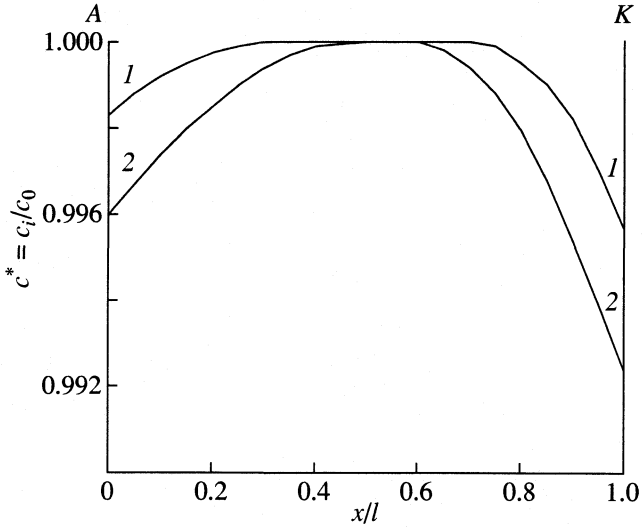


Рис. 2. Концентрационное распределение в мембранном канале при стационарной диффузии глюкозы (*1*) и сахарозы (*2*); $c_0 = 0.5$ моль/л, расстояние от входа в канал 1.45 см, скорость подачи растворов 0.11 см/с, А – анионообменная мембрана в OH^--форме, К – катионообменная мембрана в H^+-форме.

ны его локальных потоков в два раза меньше по сравнению с этанолом. Сравнение концентрационного распределения моносахарида глюкозы и дисахарида сахарозы в диффузионных слоях ионообменных мембран также показало, что одним из определяющих факторов диффузионного массопереноса является размер молекул (рис. 2).

Сравнительный анализ экспериментальных данных по диффузионному переносу веществ различной природы через мембрану МК-40 в солевой форме представлен на рис. 3. Порядок величин потоков не коррелируется с размерами молекул этанола (r = 2.86 Å), аланина (r = 3.38 Å), глюкозы (r = 4.10 Å), рассчитанными по атомным объемам. Во всем изученном диапазоне концентраций наибольшие потоки имеет аминокислота. Величину диффузионного потока определяют кинетические (коэффициенты диффузии в фазе мембраны) и равновесные (коэффициенты распределения K_p) характеристики мембранной системы. Коэффициенты диффузии в мембране МК-40 (натриевая форма) возрастают в ряду аминокислота–сахар–спирт, а для коэффициентов распределения выявлен иной порядок. Например, при концентрации в растворе 0.02 моль/л коэффициенты диффузии в фазе мембраны имеют для аланина, глюкозы и этанола значения 5.9×10^{-8}, 8.7×10^{-7} и 2.0×10^{-6} см^2/с соответственно, а наибольшее сродство к сульфокатионообменнику в данных условиях наблюдается для аланина (K_p = = 15.20), этанол характеризуется молярным коэффициентом распределения 1.65, а для глюкозы молярная концентрация в мембране меньше, чем в равновесном растворе (K_p = 0.93) [19].

Градиенты концентрации в фазе мембраны, возникающие при диффузионном переносе исследуемых веществ из растворов концентрации 0.02 моль/л, рассчитаны нами с использованием интерферометрически измеренных локальных концентраций в растворах на обеих границах с мембраной и соответствующих коэффициентов распределения. Результаты расчета составляют 10.02 для аланина, 0.10 – для этанола и 0.03 моль/(л см) – для глюкозы.

Таким образом, высокая селективность сульфокатионообменника к аминокислоте является

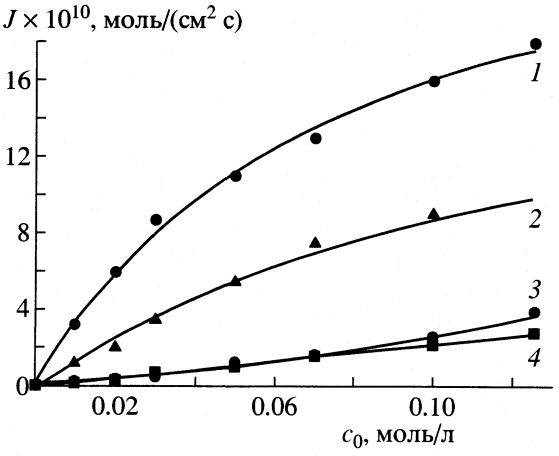


Рис. 3. Концентрационные зависимости диффузионных потоков аланина (*1*), этанола (*2*), глюкозы (*3*) и хлорида натрия (*4*) через мембрану МК-40 (Na-форма) при скорости подачи растворов 4.2×10^{-2} см/с.

Таблица 2. Коэффициенты диффузии спиртов и сахаров в ионообменных мембранах (c_0 = 0.5 моль/л)

Вещество	$D \times 10^6$, см^2/с [27, 28]	$\bar{D} \times 10^7$, см^2/с	
		МК-40	МА-40
Этанол	10.47	12.09 ± 0.34	23.30 ± 2.71
Бутанол	8.80	0.46 ± 0.05	3.79 ± 0.18
Глюкоза	4.80	5.85 ± 0.08	2.90 ± 0.10
Сахароза	3.60	2.71 ± 0.06	–

причиной высоких градиентов концентрации в фазе мембраны и соответственно потоков аланина по сравнению с этанолом и глюкозой. Следует отметить, что потоки неэлектролитов превышают диффузионный поток сильного электролита хлорида натрия через сульфокатионообменную мембрану (рис. 3, кривая 4), так как ионообменные мембраны электростатически отталкивают одноименно заряженные с фиксированными хлоридные ионы (ко-ионы). Диффузия сильного электролита также носит молекулярный характер, поэтому снижение переноса ко-ионов приводит одновременно к снижению переноса хлорида натрия в целом. Установлено, что по величинам локальных диффузионных потоков наиболее проницаемой для сахаров и аминокислот является катионообменная мембрана МК-40, а для спиртов - анионообменная мембрана МА-40.

Диффузионные свойства мембраны в стационарных условиях характеризуются как через коэффициент диффузии в фазе мембраны $\bar{D}$, так и через коэффициент ее диффузионной проницаемости P [1–4]

$$\bar{J} = \bar{D}\frac{\bar{c}_{s1} - \bar{c}_{s2}}{d} = P\frac{c_{s1} - c_{s2}}{d}, \qquad (1)$$

где $\bar{J}$ – диффузионный поток вещества через мембрану, $\bar{c}_s$ и c_s – локальные концентрации вещества на границах мембрана–раствор в фазе мембраны и раствора соответственно, d – толщина мембраны, 1 – отдающий раствор, 2 – принимающий раствор. Значения коэффициентов диффузии и проницаемости, полученные по формуле (1) непосредственно из величины потока и средних концентраций в объеме растворов, часто оказываются ошибочными [1–4]. Наличие диффузионных пограничных слоев приводит к тому, что разность локальных концентраций на границах мембрана–раствор оказывается меньше, чем перепад концентраций в объеме растворов по разные стороны этой мембраны. В [24, 25] предложен лазерно-интерферометрический метод определения коэффициентов молекулярной диффузии в мембранах, принципиально отличающийся от известных тем, что он использует значения локальных концентраций, не являющихся результатом их усреднения по времени или координатам измерительной ячейки. Результаты измерения концентрационного распределения веществ в диффузионных пограничных слоях в сочетании с полученным аналитическим решением краевой задачи [25] позволяют провести оценку величин коэффициентов молекулярной диффузии в ионообменных мембранах $\bar{D}$

$$\bar{D} = D\frac{d(c_{01} - c_{s1})}{\delta_1(K_{p1}c_{s1} - K_{p2}c_{s2})}, \qquad (2)$$

где D – коэффициент диффузии вещества в растворе, d – толщина мембраны, K_p – молярный коэффициент распределения вещества, равный отношению его концентраций в фазе мембраны и равновесном растворе. Корректность оценки достигается использованием экспериментальных значений эффективной толщины диффузионного слоя δ и величин поверхностной концентрации c_s в отдающем и принимающем растворах.

В табл. 2 представлены результаты интерферометрического определения коэффициентов диффузии в ионообменных мембранах спиртов и сахаров из водных растворов концентрации 0.5 М. Результаты показывают, что коэффициенты диффузии в растворе больше величин коэффициентов диффузии в мембранах. Причиной этого является высокая структурная вязкость полимерных мембран, приводящая к уменьшению скорости движения молекул, а следовательно, и к снижению величины коэффициента диффузии. Сопоставление сорбционных свойств мембран по отношению к этанолу и бутанолу выявило повышенное сродство катионообменника к спиртам по сравнению с анионообменником [25], вследствие чего значения коэффициентов диффузии этанола и бутанола в анионообменной мембране выше, чем катионообменной в 2 и 8 раз соответственно.

При практических оценках обычно используют более доступную характеристику диффузионных свойств мембраны – коэффициент проницаемости в связи с необходимостью проведения дополнительных экспериментов по определению аналитической связи между равновесными концентрациями вещества в растворе и мембране для расчетов коэффициентов диффузии. Методы определения диффузионной проницаемости в виде оценки интегральных или дифференциальных коэффициентов изложены в ряде работ [2, 4, 29, 30]. На величину проницаемости влияют особенности переноса вещества как в фазе мембраны, так и в диффузионных пограничных слоях. Экспериментальное измерение локальных концентраций и толщин диффузионных слоев при молекулярной диффузии дает возможность совершенствования методов исследования проницаемости

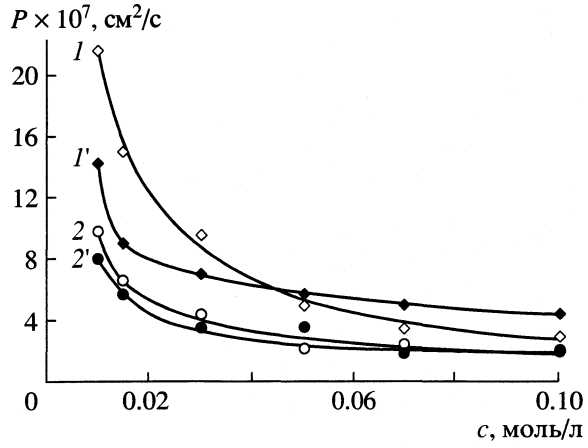


Рис. 4. Зависимости коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МК-40 в водородной (*1*, *1'*) и натриевой (*2*, *2'*) формах от концентрации фенилаланина: *1*, *2* – лазерно-интерферометрические измерения, *1'*, *2'* – аналитический контроль средних концентраций.

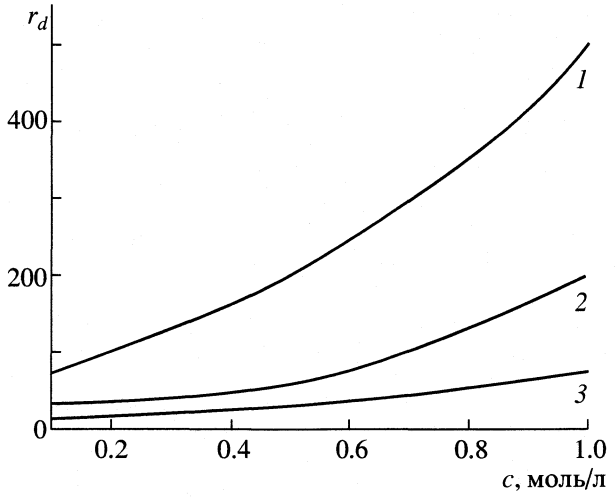


Рис. 5. Концентрационные зависимости относительного диффузионного сопротивления мембраны МК-40 (Н-форма) при скорости подачи раствора этанола *1* – 7.8×10^{-2}, *2* – 2.3×10^{-2}, *3* – 1.7×10^{-2} см/с.

мембранных систем и оценки истинной проницаемости ионообменных материалов

$$d/P_{ef} = d/P + 2\delta/D, \qquad (3)$$

где P_{ef} и P – эффективная и истинная диффузионная проницаемость мембраны, d – толщина мембраны, δ – эффективная толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии вещества в растворе. Чем выше проницаемость, тем сильнее влияние диффузионных слоев раствора на ее величину. Например, для диффузионного транспорта аминокислот, характеризуемого повышенными значениями проницаемости мембран в водородной форме (явление облегченной диффузии [18, 25, 31–33]), игнорирование влияния диффузионных пограничных слоев в растворе на массоперенос является грубым упрощением (рис. 4).

Влияние концентрационной поляризации в растворе на диффузию через мембрану существенно при подчинении процесса переноса закономерностям внешнедиффузионной и смешаннодиффузионной кинетики. Стадию, определяющую скорость процесса, выявляет отношение проницаемости диффузионного слоя к проницаемости мембраны (относительное диффузионное сопротивление мембраны r_d)

$$r_d = \frac{Dc/\delta}{\bar{D}\bar{c}/d} = \frac{Dd}{P\delta},$$

где D и $\bar{D}$ – коэффициенты диффузии в растворе и мембране, c и $\bar{c}$ – концентрации вещества в растворе и мембране, δ – толщина диффузионного слоя в растворе на границе с мембраной, d – толщина мембраны, P – коэффициент проницаемости мембраны.

Соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии определяется многими факторами и регулируется изменением концентрации, скорости подачи или интенсивности перемешивания раствора. Величина относительного диффузионного сопротивления мембраны возрастает, а доля внешнедиффузионного сопротивления уменьшается с повышением концентрации раствора и увеличением скорости его подачи (рис. 5). Практически влияние диффузионных пограничных слоев на характеристики диффузионного переноса через мембрану может считаться несущественным, если величина относительного диффузионного сопротивления мембраны r_d больше 100 [4]. Локальный анализ диффузионных пограничных слоев позволяет на основании прямых экспериментальных измерений учесть влияние на диффузионный массоперенос концентрационной поляризации в растворах у поверхности мембраны, что позволяет при исследовании диффузионных свойств ионообменных материалов не проводить процесс в условиях, необходимых для реализации предельных случаев внутридиффузионной или внешнедиффузионной кинетики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гельферих Ф.* Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
2. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
3. *Котык А., Яначек К.* Мембранный транспорт. М.: Мир, 1980. 341 с.
4. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
5. *Wallace R.M.* // Ind. Eng. Chem. 1967. V. 2. P. 423.

6. *Wisnievska G., Winnicki T.* // Desalination. 1988. V. 68. P. 121.
7. *Starov V.M., Petsev D.N., Ivanov I.B.* // J. Membr. Sci. 1990. V. 53. P. 45.
8. *Suehiro T., Yamanaka T., Mizoguchi K.* // J. Chem. Eng. Japan. 1990. V. 23. P. 110.
9. *Igawa M., Echizenya K., Hayashita T., Seno M.* // Chem. Lett. 1986. P. 237.
10. *Bleha M., Tishchenko G.A.* // J. Membr. Sci. 1992. V. 73. P. 305.
11. *Zheleznov A., Windmoller D., Korner S., Boddeker K.W.* // Ibid. 1998. V. 139. P. 137
12. *Lonsdale H.K.* // Ibid. 1982. V. 10. P. 81.
13. *Jenke D.R., Hayward D.S., Keniey R.A.* // J. Chromatogr. Sci. 1990. V. 28. P. 609.
14. *Chu Liang-Yin, Yamaguchi Takeo, Nakao Shin-ichi.* // Adv. Mater. 2002. V. 14. № 5. P. 386.
15. *Zhang Guoliang Shi Wei, Zhang Fengbao, Liu Ying* // Chin. J. Chem. Eng. 2001. V. 9. № 1. P. 22.
16. *Lakshminarayanaich N.* Transport phenomena in membranes. N. Y.; L.: Acad. Press, 1969. P. 132.
17. *Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Praslow D.B.* // J. Membr. Sci. 1995. V. 101. P. 23.
18. *Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 937.
19. *Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В.* Явления переноса в ионообменных мембранах. М.: МФТИ, 2001. 200 с.
20. *Самуэльсон О.* Ионообменные разделения в аналитической химии. М.: Химия, 1966. 416 с.
21. *Mayer K., Woermann D.* // J. Membr. Sci. 1997. V. 127. P. 35.
22. *Ленинджер А.* Биохимия. М.: Мир, 1976. 957 с.
23. *Березина Н., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В.* Физико- химические свойства ионообменных материалов. Практикум. Краснодар: Кубан. Гос. Ун-т., 1999. 82 с.
24. *Васильева В. И., Коржов Е. Н., Шапошник В. А., Нагорных Н. Е.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1143.
25. *Васильева В. И., Шапошник В. А., Григорчук О.В., Овчаренко Е.О.* // Там же. 2001. Т. 75. С. 139.
26. *Раковский А.В.* Введение в физическую химию. М.: ГОНТИ, 1938. 670 с.
27. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. Кикоина И.К. М.: Наука, 1976. 294 с.
28. Химическое равновесие и кинетические свойства растворов. Справочник химика. Л.: Химия, 1964. 923 с.
29. *Гнусин Н.П., Березина Н.П., Шудренко А.А., Ивина О.П.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 565.
30. *Гнусин Н.П., Березина Н.П., Кононенко Н.А.* // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 142.
31. *Metayer M., Langevin D., Mahi B.E., Pinoche M.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 61. P. 191.
32. *Metayer M., Legras M., Grigorchouk O. et al.* // Desalination. 2002. V. 147. P. 375.
33. *Метайе М., Григорчук О.В., Никоненко В.В. и др.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 979.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1689–1693

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 542.943

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ НАНОПОРОШКА ВОЛЬФРАМА

© 2004 г. А. А. Громов*, Я. С. Квон**, А. П. Ильин*, В. И. Верещагин*

*Томский политехнический университет

**Университет г. Ульсан, Южная Корея

E-mail: a_a_gromov@yahoo.com

Поступила в редакцию 29.09.2003 г.

Исследованы процесс и продукты пассивирования и последующего окисления в воздухе нанопорошка вольфрама (a_s ~ 100 нм), полученного методом электрического взрыва проводников. Показано, что окисление наночастиц вольфрама в воздухе происходит в несколько последовательных стадий с участием низшего оксида W_3O. Продукты окисления нанопорошка W изучены с помощью электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, дифференциально-термического анализа, трансмиссионной микроскопии высокого разрешения. Предложена схема химических процессов окисления наночастиц вольфрама в воздухе.

Известно, что металлические нанопорошки (НП), полученные с помощью электрического взрыва проводников (ЭВП), имеют повышенную химическую активность по сравнению с порошками, синтезированными в равновесных условиях (испарение–конденсация, механохимический синтез, золь–гель-методы и т.д.) [1]. Повышенная реакционная способность электровзрывных НП металлов связана с их метастабильностью и энергонасыщенностью: образование НП W при ЭВП происходит в сильно неравновесных условиях. ЭВП характеризуется длительностью процесса взрыва 1–10 мкс, температурой плазмы ~10^4 K, средней скоростью охлаждения частиц до 10^9 K/с и удельной введенной в проводник энергией e/e_s ~ 1 (e/e_s – отношение электрической энергии разрядного контура к энергии сублимации проводника) [2]. Электровзрывные металлические НП обладают повышенным содержанием металла в частицах [3]. Причины этого явления и механизм окисления частиц электровзрывного НП W – основной предмет исследования данной работы. Формирование оксидных пленок на частицах происходит в процессе пассивации НП W медленным окислением воздухом непосредственно после их получения во взрывной камере. Литературные данные, касающиеся образования покрытий на поверхности наночастиц при пассивации посвящены в основном активным металлам Al, Ti и Fe [4–6], в то же время механизм окисления компактного W изучен достаточно подробно [7–9]. В данной работе проанализированы особенности пассивации и последующего окисления электровзрывного НП W в воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение НП W осуществлялось методом ЭВП с использованием машины УДП-4Г, сконструированной в НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета и предназначенной для полупромышленного получения нанопорошков металлов. Характеристики машины УДП-4Г приведены в работе [10]. НП W был получен в аргоне (P = 1.5 атм), при этом удельная введенная в проводник энергия составляла e/e_s = 1.1. Напряжение, емкость и индуктивность разрядного контура составляли 22 кВ, 2.17 мкФ и 0.35 мкГн соответственно. Длина взрываемого отрезка проводника 37 мм, а его диаметр 0.2 мм. Частота взрыва 1.1 Гц.

Пассивация НП W проводилась следующим образом. Непосредственно после получения порошков в машине УДП-4Г, стальной контейнер с собранным НП W (массой $m \approx 100$ г после ~970 взрывов) был помещен в герметичный бокс, заполненный аргоном (концентрация воздуха ~0.1 об. %) при комнатной температуре. Порошок непрерывно перемешивался в течение 25 ч, при этом концентрация воздуха в пассивационном боксе поддерживалась постоянной.

Дифференциально-термический анализ (ДТА-ТГ) порошков осуществлялся с помощью дериватографа Paulik-Paulik-Erdey "Q-1500 D" (Венгрия) до 1300°C в атмосфере воздуха. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился с использованием CuK_α-излучения на дифрактометре

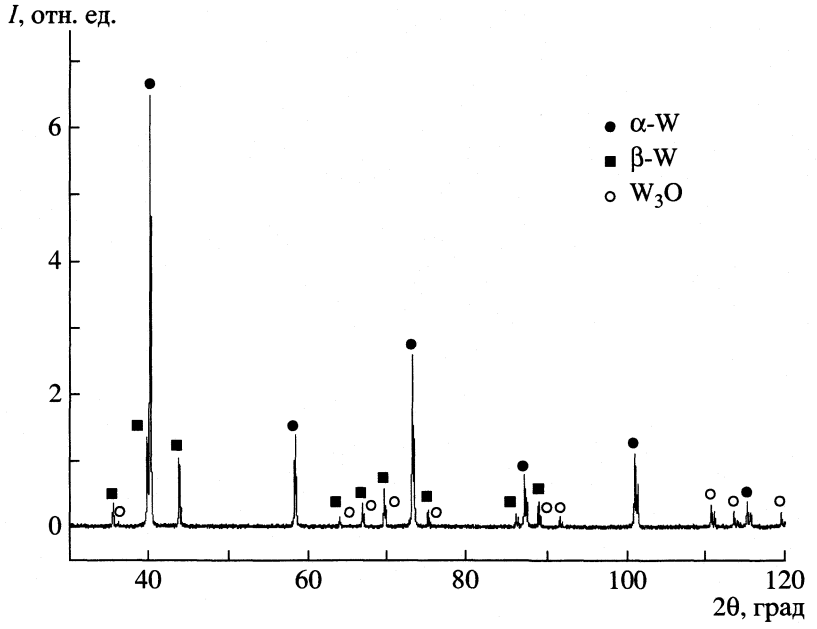


Рис. 1. Результаты РФА НП W (CuK_α-излучение, λ = 1.54056 нм).

Rigaku "MAX-B" (Япония) в диапазоне углов 2θ = = 30–120°. График распределения частиц порошка по размерам был получен с помощью анализатора Malvern Instruments "Mastersizer 2000" (Великобритания). Порошки предварительно суспендировались в этаноле и обрабатывались ультразвуком в течение 15 мин перед проведением анализа для разрушения агрегатов частиц. Трансмиссионная электронная микроскопия порошков производилась с помощью микроскопа Hitachi "H-8100" (Япония). Приготавливалась суспензия порошка в этаноле, которая затем высушивалась на воздухе перед проведением анализа. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) порошков производилась с использованием приставки для сканирующего электронного микроскопа JEOL "JSM-6500 F" (Япония). Образцы порошков предварительно приклеивались на проводящую фольгу, затем на порошок напылялась пленка золота. Все результаты экспериментов были статистически обработаны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Повышенное давление аргона при получении НП приводило к его адсорбции на поверхности частиц. Адсорбированный аргон предотвращает контакт частиц и их спекание в начальный момент после разгерметизации машины для извлечения порошка. В начальный момент после получения НП W содержалось ~4 мас. % адсорбированных газов. Хотя энтальпия образования WO_3 относительно высока $\Delta_f H(WO_3)$ = –836 кДж/моль, для электровзрывного НП W не наблюдалось саморазогрева в процессе пассивирования, как это имело место в случае НП Al ($\Delta_f H(Al_2O_3)$ = –1675 кДж/моль [3]. Наиболее вероятной причиной отсутствия саморазогрева является образование на поверхности металлических частиц оксида с пониженным содержанием кислорода и энтальпией образования и его медленное дальнейшее доокисление до высшего оксида. Длительность периода пассивации для НП W составляла ~25 ч, что в 2 раза меньше, чем время, необходимое для пассивации алюминиевого НП [3]. Окончание периода пассивации определялось по прекращению реакции с воздухом (отсутствие падения давления газовой смеси (Ar + + 0.1 об. % воздух) в пассивационном боксе).

По данным РФА (рис. 1), частицы пассивированного НП W содержат три фазы: α-W, β-W и W_3O. Образование β-W является особенностью для НП W, полученного методом ЭВП. β-W имеет пониженную плотность (19.1 г/см^3) по сравнению с α-W (19.3 г/см^3). В соответствии с данными [11], наиболее мелкая фракция электровзрывного НП W содержит более высокую концентрацию β-W (по данным РФЭС). В работе [11] НП W (образец был получен при e/e_s = 0.49) был разделен на три фракции с удельной поверхностью s_{sp} = 15.4, 2.8 и 0.7 м^2/г соответственно. Концентрация β-W в наиболее мелкой фракции 43 мас. %. Образец, имеющий удельную поверхность s_{sp} = 2.8 м^2/г содержал следы β-W, а образец с самой низкой дисперсностью состоял полностью из α-W. Возможные причины такого распределения β-W в порош-

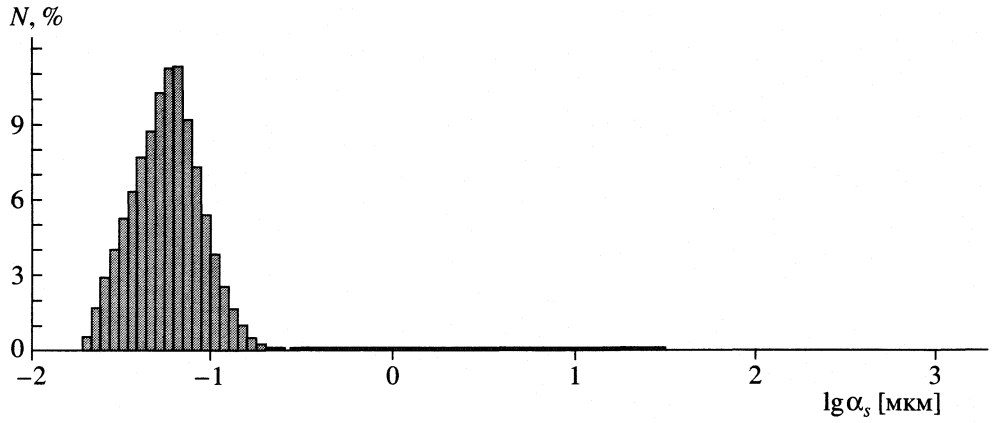


Рис. 2. Распределение частиц по размерам для НП W.

ках различных фракций – более высокая скорость охлаждения мелкой фракции во время взрыва и стабилизация кристаллической решетки с пониженной рентгеновской плотностью.

Рефлексы W_3O, зафиксированные на рентгенограмме (рис. 1) принадлежат, вероятно, поверхностному пассивирующему оксидному слою. Но по данным РФЭС (анализируемая поверхность порошка ~4000 мкм^2), содержание кислорода в поверхностном слое было выше, чем для W_3O (массовое отношение [W]/[O] = 34.5). Расчет по данным РФЭС показал, что состав поверхностного слоя близок к $WO_{1.6}$ (отношение [W]/[O] = 7.1), т.е. содержание кислорода в оксиде несколько меньше, чем для WO_2 (отношение [W]/[O] = 5.8). По-видимому, хорошо окристаллизованный оксид W_3O покрывает наиболее мелкую фракцию порошка, а более крупные частицы покрыты аморфным оксидным слоем, молекулярный состав которого близок к WO_2.

Пассивированный НП W имеет относительно узкое распределение частиц по размерам в диапазоне 0.02–0.2 мкм с максимумом 0.06 мкм (рис. 2), что согласуется с фотографиями, полученными с трансмиссионного электронного микроскопа (рис. 3). Форма частиц НП W близка к сферической с гладкой поверхностью. Расчетная толщина оксидной оболочки составляет 0.8 нм для частиц с a_s ~ 79 нм (вычислено исходя из значения s_{sp} = 3.9 м^2/г и содержания металлического вольфрама 95.5 мас. % в пассивированном НП), что значительно меньше реальной толщины (1.6 нм, рис. 3).

На рис. 4 представлены кривые ДТА и ТГ, полученные при изотермическом нагреве НП W (15 К/мин) в воздухе до 1300°С. Десорбция газов (снижение массы 2.2% по ТГ-кривой) наблюдалась при нагревании НП W от комнатной температуры до 280°С. Экзотермический пик на ДТА-кривой начинается с самого начала нагревания (рис. 4). Возможно, десорбция газов сопровождается окислением, как и в случае НП Al [12]. При 280°С начинается первая стадия интенсивного окисления НП W, которая продолжается до 360°С (увеличение массы на кривой ТГ и экзоэффект на кривой ДТА). Среднемассовая скорость окисления образца на первой стадии интенсивного окисления составляет 0.6 мг O_2/мин.

Количественный РФА позволил определить состав окисленного после первой стадии порошка: α-W (81 мас. %) и W_3O (19 мас. %). Эта стадия окисления соответствует реакции наиболее мелкой фракции НП W с кислородом, что согласуется с данными РФА: β-W полностью окисляется (рефлексы β-W исчезают). Вторая стадия окисления W продолжается до 540°С (рис. 4). Среднемассовая удельная скорость окисления на второй стадии 1.1 мг O_2/мин.

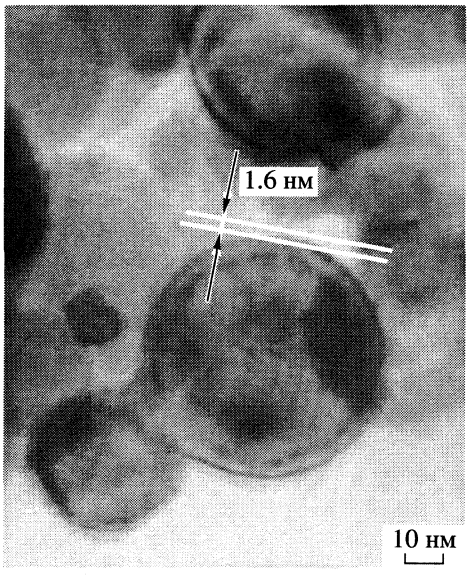


Рис. 3. Микрофотография НП W, полученная с помощью трансмиссионного электронного микроскопа.

В конечных продуктах окисления до 740°C присутствует фаза WO_3, и не был найден металлический W. Содержание металлического W в исходных нанопорошках, вычисленное по ТГ-кривой составило 95.5 мас. %. Продукты полного окисления НП W состояли из лимонно-желтого WO_3, сублимация которого начинается при 1020°C (уменьшение массы по ТГ-кривой). Для компактного WO_3 температура сублимации ниже (t_{subl} = 900°C) [7]. Плавление WO_3 происходит в данном случае при значительно более низкой температуре (1140°C, рис. 4), чем для компактного WO_3 (1473°C). Таким образом, при окислении электровзрывного НП W происходят следующие химические процессы (по данным ДТА–ТГ и РФА):



Для исследования термостабильности НП W к окислению влажным воздухом, что интересно с точки зрения практики, мы нагревали порошок в условиях 70%-ной влажности до 60°C и 120°C в течение 24 ч. В таких условиях содержание металла при нагревании снижается: в порошке оставалось 95.3 и 92.5 мас. % металлического вольфрама соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Металлические частицы НП W, полученные методом ЭВП, имеют сферическую форму, гладкую поверхность и диаметр менее 2 мкм. Взрыв вольфрамового проводника приводит к формированию фазы β-W в наиболее мелких частицах наряду с α-W. Толщина оксидной пленки на частицах НП W составляет ~2 нм. Оксидный слой НП W

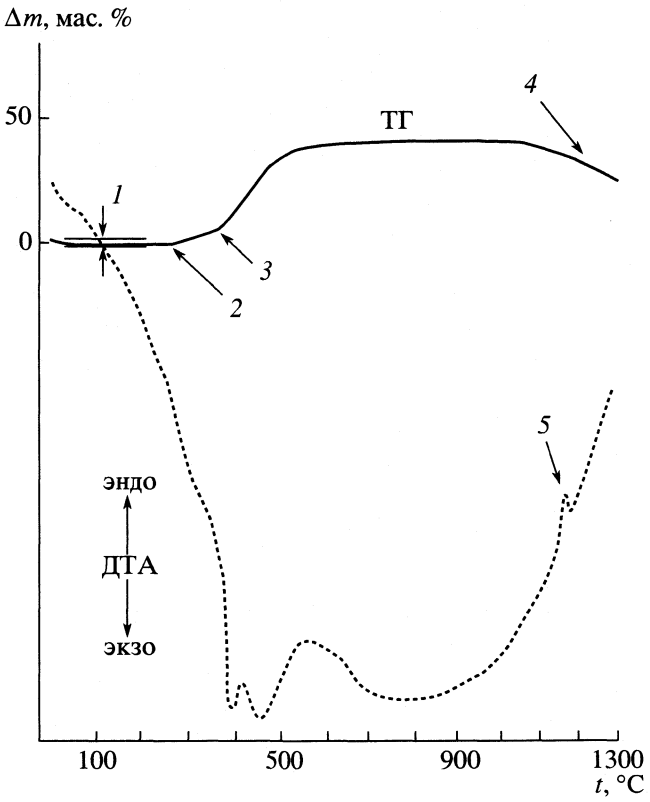


Рис. 4. ДТА–ТГ-кривые НП W: m_0 = 112.4 мг, скорость нагрева 15 K/мин, эталон α-Al_2O_3; *1* – десорбция газов, *2* и *3* – первая и вторая стадии интенсивного окисления, *4* – сублимация и испарение WO_3, *5* – плавление WO_3.

представляет собой фазу кристаллического W_3O для наиболее мелкой фракции порошка и близок к аморфному WO_2 для больших частиц. НП W удерживает на своей поверхности до 3 мас. % адсорбированных газов. Температура начала интенсивного окисления на воздухе – 280°C для НП W. Возможные химические процессы окисления до 740°C предложены для НП W.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-02-16503а) и INTAS (проект YSF 03-55-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ilyin A., Gromov A., An V. et al.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2002. V. 27. № 6. P. 361.
2. *Kwon Y.S., Jung Y.H., Yavorovsky N.A. et al.* // Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 2247.
3. *Kwon Y.S., Gromov A.A., Ilyin A.P., Rim G.H.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 211. P. 57.
4. *Жигач А.Н., Лейпунский И.О., Кусков М.Л. и др.* // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 4. С. 72.

5. *Vergara L.I., Passeggi M. C. G., Ferron Jr. J.* // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 187. P. 199.

6. *Roosendaal S.J., Bakker J.P.R., Vredenberg A.M., Habraken F.H.P.M.* // Surf. Sci. 2001. V. 494. P. 197.

7. *Agte C., Vacek I.* Wolfram a Molybden Praha: SNTL, 1954.

8. *Кофстад П.* Высокотемпературное окисление металлов / Пер. с англ. Г.С. Петелиной и С.И. Трояновa. М.: Мир, 1969.

9. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965.

10. *Ushakov V.Ya., Ilyin A.P., Nazarenko O.B. et al.* // Ultrafine Powders Produced With Wire Electrical Explosion (Production and Properties). The First Korea-Russian Intern. Symp. on Sci. and Tech.: Proc. Ulsan: University of Ulsan, 1997. P. 167.

11. *Тихонов Д.В.* Дис. ... канд. техн. наук. Томск: Томск. политех. ун-т. 2000.

12. *Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А.* // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 4. С. 58.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1694–1699

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.33; 544.35

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ α-, β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ И 18-КРАУН-6-ЭФИРА С ОСНОВАНИЯМИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2004 г. О. В. Куликов, И. В. Терехова, Р. С. Кумеев, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
E-mail: ivt@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 18.06.2003 г.

Взаимодействия α-, β-циклодекстринов и 18-краун-6-эфира с основаниями нуклеиновых кислот изучены методами калориметрии растворения и ^{1}H ЯМР-спектроскопии при 298.15 K. В ходе проведенного экспериментального исследования обнаружено, что 18-краун-6 не образует комплексов с нуклеиновыми основаниями. Установлено, что наличие гидрофобной полости в случае циклодекстринов обусловливает их способность к комплексообразованию с рассматриваемыми молекулами-гостями; избирательность комплексообразования α- и β-циклодекстринов с основаниями нуклеиновых кислот определяется прежде всего принципом структурного соответствия. Показано, что наиболее чувствительными к комплексообразованию с пиримидиновыми нуклеиновыми основаниями являются протоны H2, H4 и H6 α-циклодекстрина, находящиеся снаружи его молекулы и определяющие поверхностный характер взаимодействия. Сделан вывод, что изменение положения сигналов протонов β-циклодекстрина H3 и H5, расположенных внутри полости и чувствительных к комплексообразованию с пуриновыми нуклеиновыми основаниями, служит доказательством образования комплексов включения.

Основания нуклеиновых кислот и их замещенные, относящиеся к классу производных пурина и пиримидина, имеют не только огромное биологическое значение, являясь составными частями ДНК и РНК, фрагментами некоторых витаминов и коферментов, но и успешно применяются в медицине в качестве лекарственных препаратов. Известно, например, что пиримидиновые основания используются как противоопухолевые препараты, аналоги пуриновых оснований – как бронхолитические, спазмолитические и иммунодепрессивные средства, кофеин – как стимулятор деятельности центральной нервной системы [1, 2]. Недостатком всех этих лекарств является их плохая растворимость в водных растворах. В целях повышения растворимости могут использоваться комплексы типа "хозяин–гость" на основе природных инкапсулирующих материалов – циклодекстринов (ЦД). ЦД представляют собой продукты ферментативного разложения крахмала и характеризуются гидрофильной внешней поверхностью и гидрофобной полостью, которая способна вмещать в себя молекулу-гостя. Комплексы включения циклодекстринов хорошо растворимы, химически инертны, нетоксичны, поэтому их использование в фармакологии является перспективным [3].

Процессы комплексообразования ЦД с различными молекулами-гостями исследуются довольно интенсивно в последнее время [4], однако их взаимодействия с основаниями нуклеиновых кислот и кофеином почти не рассматривались за исключением работы по изучению капиллярно-форетического разделения нуклеотидов с помощью α-, β- и γ-ЦД [5]. Более эффективное разделение аденозиновых нуклеотидов происходит с β-ЦД, что связано с образованием комплексов включения. Однако разделение изомеров монофосфатов уридилилуридина и гуанилилгуанозина с использованием β-ЦД невозможно, так как взаимодействия в этом случае слабые, не приводящие к комплексообразованию.

Данная работа является продолжением и обобщением серии ранее начатых термохимических исследований по изучению способности α- и β-ЦД к комплексообразованию с основаниями нуклеиновых кислот [6, 7]. В дополнение к циклодекстринам нами был выбран еще один макроциклический лиганд – 18-краун-6-эфир (18K6), молекула которого имеет гидрофобную наружную поверхность и гидрофильную полость и подобна по своей структуре некоторым ионофорам и антибиотикам (например, валиномицин) [8]. Взаимодействия 18K6 с нуклеиновыми основаниями могут моделировать процессы интеркаляции ДНК и мембранного транспорта.

Цель работы – выявить способности макроциклических лигандов (18K6, α- и β-ЦД) к комплексообразованию с основаниями нуклеиновых кислот и кофеином (см. рис. 1) в водном растворе с использованием таких экспериментальных ме-

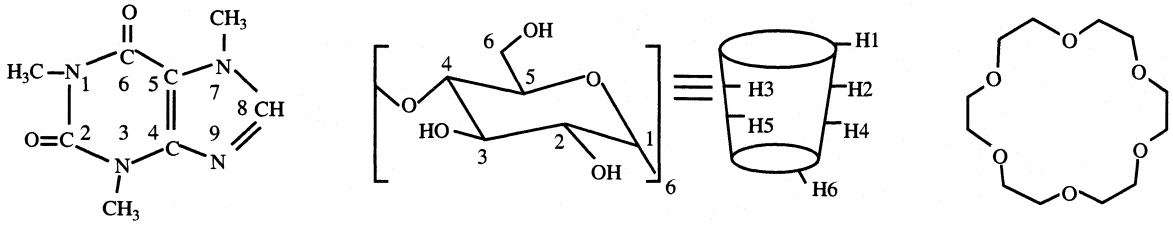


Рис. 1. Структурные формулы объектов исследования.

тодов, как калориметрия растворения и спектроскопия ЯМР ^{1}H. Поскольку нуклеиновые основания различаются по строению и расположению заместителей, а макроциклы имеют разную природу и размеры своих полостей, и соответственно разные комплексообразующие свойства, то это позволяет проанализировать влияние обозначенных выше факторов на протекание процессов комплексообразования между молекулами рассматриваемых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие образцы 18K6, α- и β-ЦД, аденина (Ade), моногидрата кофеина (Caf), урацила (Ura), тимина (Thy) и цитозина (Cyt) ("ICN Pharmaceuticals") использовали без дополнительной очистки. Перед проведением опытов основания нуклеиновых кислот сушили в вакууме при 350 K в течении 3 сут. ЦД представляли собой устойчивые кристаллогидраты, содержание воды в которых учитывалось при расчете концентраций.

Все растворы были приготовлены весовым методом на основе свежеприготовленной бидистиллированной воды (для калориметрии) и дейтерированной воды (для спектроскопии ЯМР).

Калориметрия. Навески кристаллических 18K6, α- и β-ЦД постоянной массы ($(8.5 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ г – для 18K6, $(1.00 \pm 0.02) \times 10^{-2}$ – для α-ЦД, $(1.30 \pm \pm 0.02) \times 10^{-2}$ г – для β-ЦД) растворяли сначала в воде, а затем в водных растворах нуклеиновых оснований, концентрацию которых варьировали до их максимальной растворимости в воде (m_{Ade} = = 0.001–0.008, m_{Caf} = 0.01–0.08, m_{Cyt} = 0.01–0.06, m_{Thy} = 0.004–0.020, m_{Ura} = 0.006–0.020 моль/кг). Тепловые эффекты растворения были определены на калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 K с погрешностью не более 0.8%. Конструкция калориметрической установки и результаты проверки точности ее работы по измерению энтальпии растворения KCl в воде более детально были описаны нами ранее [9].

Спектроскопия ЯМР. Спектры ЯМР ^{1}H регистрировали при 298.15 K на спектрометре "Bruker AC-200" (200 МГц) в дейтерированной воде с циклогексаном в качестве внешнего стандарта. Применение температурной приставки Bruker BVT-3000 обеспечивало точность поддержания температуры ±0.10 K. Концентрация реагентов определялась их растворимостью и составляла: α-ЦД – 0.15, β-ЦД – 0.02, Ade – 0.007, Caf – 0.10, Ura – 0.04, Cyt – 0.07 моль/кг. Отнесение сигналов проводили на основе имеющихся литературных данных [10, 11].

Обработка экспериментальных данных калориметрического опыта

Экспериментально определенные энтальпии растворения макроциклических соединений (18K6, α- и β-ЦД) в воде ($\Delta_s H_{H_2O}$) и водных растворах нуклеиновых оснований ($\Delta_s H_{HO}$) использовались для вычисления энтальпии переноса ($\Delta_{tr} H$) макроциклов из воды в водные растворы оснований нуклеиновых кислот согласно выражению

$$\Delta_{tr} H = \Delta_s H_{HO} - \Delta_s H_{H_2O}. \qquad (1)$$

Первичные экспериментальные данные приводятся в табл. 1.

Вид зависимости $\Delta_{tr} H$ от концентрации нуклеиновых оснований (m_{HO}) служил критерием, на основании которого взаимодействия молекул рассматриваемых соединений классифицировались как слабые или как специфические, сопровождающиеся образованием комплексов. При комплексообразовании ($-\Delta_{tr} H$) после резкого возрастания становились практически неизменными. В случае слабых взаимодействий зависимость $\Delta_{tr} H(m_{HO})$ была прямолинейной и имела отрицательный или положительный наклон. На рис. 2 в качестве примера представлены концентрационные зависимости $\Delta_{tr} H$ для систем Cyt + α-ЦД и Cyt + β-ЦД. Таким образом выявлено, что α-ЦД образует комплексы с Ura, Cyt и Caf, β-ЦД – с Ade и Caf. Термодинамические характеристики комплексообразования, приведенные в табл. 2, вычислены с использованием компьютерной программы "HEAT" [12], принцип расчета по которой подробнее приведен в нашей предыдущей работе [9]. Взаимодействия α-ЦД с Thy и Ade; β-ЦД – с Cyt, Thy, Ura; 18K6 – со всеми нуклиновыми основаниями являются слабыми, их количественное описание про-

Таблица 1. Энтальпии растворения макроциклов в водных растворах нуклеиновых оснований (ΔH_s) и энтальпии переноса макроциклов из воды в водные растворы нуклеиновых оснований (ΔH_{tr}) при 298.15 K

m_{HO}, моль/кг	ΔH_s, кДж/моль	ΔH_{tr}, Дж/моль
Аденин + 18K6		
0.00151	−21.582	−68
0.00199	−21.611	−97
0.00271	−21.676	−162
0.00367	−21.773	−259
0.00406	−21.826	−312
0.00537	−22.031	−517
0.00559	−22.089	−575
0.00598	−22.154	−640
0.00676	−22.296	−782
Тимин + 18K6		
0.00781	−22.296	−782
0.01005	−22.565	−1051
0.01194	−22.769	−1255
0.01227	−22.852	−1338
0.01482	−23.224	−1710
0.01492	−23.351	−1837
0.01620	−23.547	−2033
0.01712	−23.744	−2230
0.01956	−24.115	−2601
0.02120	−24.496	−2982
Урацил + 18K6		
0.00395	−21.459	55
0.00597	−21.431	83
0.00990	−21.364	150
0.01251	−21.293	222
0.01422	−21.272	242
0.01494	−21.214	300
0.01776	−21.129	385
Цитозин + 18K6		
0.00961	−21.421	93
0.01470	−21.381	133
0.01964	−21.309	205
0.02275	−21.252	262
0.02707	−21.170	344
0.02920	−21.071	443
0.03693	−21.243	271
0.04377	−20.988	526
0.04915	−20.903	611
0.05866	−20.719	795
Аденин + α-ЦД		
0.00168	19.803	61
0.00250	19.836	94
0.00299	19.883	141
0.00389	19.898	156
0.00427	19.973	231
0.00495	20.004	262
0.00588	20.094	352
0.00693	20.217	475
0.00717	20.193	451
0.00818	20.358	616
Тимин + α-ЦД		
0.00506	19.823	81
0.00602	19.850	108
0.00667	19.854	112
0.00738	19.882	140
0.00797	19.886	144
0.00867	19.903	161
0.00931	19.928	186
Тимин + α-ЦД (продолжение)		
0.01114	19.958	216
0.01255	19.994	252
0.01388	20.038	296
0.01576	20.082	340
0.01792	20.152	410
0.02142	20.308	566
0.02540	20.357	615
Кофеин + α-ЦД		
0.01177	19.658	−84
0.01935	19.194	−548
0.02382	18.961	−781
0.02611	18.571	−1171
0.03144	18.167	−1575
0.03436	18.013	−1729
0.03982	17.949	−1793
0.04890	17.814	−1928
0.05620	17.806	−1936
0.06619	17.809	−1933
0.07654	17.779	−1997
0.10410	17.833	−1909
Урацил + α-ЦД		
0.00398	19.624	−118
0.00603	19.241	−501
0.00644	19.074	−668
0.00836	18.923	−819
0.00984	18.803	−939
0.01160	18.687	−1055
0.01399	18.584	−1158
0.01485	18.499	−1243
0.01696	18.474	−1268
0.01999	18.434	−1308
0.02275	18.370	−1372
0.02516	18.413	−1329
0.02693	18.349	−1393
Цитозин + α-ЦД		
0.00996	19.196	−546
0.01485	18.878	−864
0.01954	18.568	−1174
0.02295	18.535	−1207
0.02496	18.434	−1308
0.02920	18.240	−1502
0.03248	18.138	−1604
0.03667	18.034	−1708
0.04335	17.992	−1750
0.05024	17.934	−1808
0.05504	17.893	−1849
0.06108	17.923	−1819
0.06546	17.939	−1803
Урацил + β-ЦД		
0.00597	15.777	−448
0.00661	15.696	−529
0.00879	15.588	−637
0.01099	15.536	−689
0.01203	15.498	−727
0.01467	15.335	−890
0.01681	15.318	−907
0.01776	15.284	−941
Тимин + β-ЦД		
0.00626	16.330	105
0.00739	16.329	104
0.01075	16.447	222
0.01252	16.590	365
0.01539	16.822	597
0.01739	16.794	569
0.01971	17.098	873
0.02259	17.286	1061
Цитозин + β-ЦД		
0.01827	16.138	−87
0.01991	16.106	−119
0.02453	16.086	−138
0.02837	16.078	−147
0.03318	16.023	−202
0.03693	15.932	−293
0.04059	15.862	−363
0.04531	15.834	−391
0.04676	15.858	−367
0.05060	15.695	−526
0.05232	15.752	−473
0.05477	15.727	−498
0.05866	15.547	−678
Аденин + β-ЦД		
0.00078	16.111	−114
0.00085	15.225	−1000
0.00089	14.989	−1236
0.00097	14.760	−1465
0.00114	14.204	−2021
0.00116	14.426	−1799
0.00151	13.771	−2454
0.00199	13.608	−2617
0.00222	13.590	−2635
0.00271	13.393	−2832
0.00287	13.412	−2813
0.00352	13.271	−2954
0.00398	13.241	−2984
0.00448	13.099	−3126
0.00522	12.803	−3422
0.00624	12.952	−3273
0.00691	12.921	−3304
0.00704	12.853	−3372
0.00795	12.930	−3295
Кофеин + β-ЦД		
0.01020	16.146	−79
0.01692	15.831	−394
0.02134	15.284	−941
0.02140	15.560	−665
0.02500	15.125	−1100
0.03111	14.849	−1376
0.03716	14.791	−1434
0.04283	14.794	−1431
0.04623	14.731	−1494
0.05350	14.663	−1562
0.06937	14.508	−1717
0.08088	14.518	−1707
0.09141	14.615	−1610
0.09953	14.599	−1626

водилось на основе энтальпийных вириальных коэффициентов, рассчитываемых по выражению теории МакМиллана–Майера [13, 14]

$$\Delta_{tr}H/m_y = 2h_{xy} + 3h_{xyy}m_y + 3h_{xxy}m_x + \ldots \qquad (2)$$

В выражении (2) $\Delta_{tr}H$ – энтальпия переноса макроциклов из воды в водные растворы нуклеиновых оснований, m_y и m_x – моляльности оснований нуклеиновых кислот и макроциклов соответственно, h_{xy}, h_{xyy}, h_{xxy} – энтальпийные коэффициенты парных и тройных взаимодействий. Так как нами использовались разбавленные растворы и концентрация макроциклических соединений была постоянной и очень малой величиной (~1.9×10^{-3} для 18K6, ~6.0×10^{-4} для α-ЦД и 7.0×10^{-4} моль/кг для β-ЦД, т.е. $m_x \longrightarrow 0$), то последним слагаемым в выражении (2) можно пренебречь. Значения коэффициентов h_{xy} рассчитывались линейным методом наименьших квадратов по (2).

Вириальные коэффициенты h_{xy} рассматриваются как энтальпийные вклады в соответствующие вириальные коэффициенты энергии Гиббса и по своему физическому смыслу представляют собой сумму всех изменений энергии, возникающих при взаимодействиях растворенное вещество – растворенное вещество и растворенное вещество – растворитель [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе проведенного эксперимента обнаружено, что взаимодействия 18K6 с основаниями нуклеиновых кислот являются слабыми и не сопровождаются комплексообразованием, в то время как ЦД избирательно взаимодействуют с основаниями нуклеиновых кислот. α-ЦД образует комплексы только с пиримидиновыми нуклеиновыми основаниями урацилом и цитозином, β-ЦД – только с пуриновым основанием аденином. Кофеин вступает в комплексообразование как с α-, так и с β-ЦД.

Термодинамические функции комплексообразования, приведенные в табл. 2, относятся к 1 : 1 модели связывания, в пользу которой свидетельствуют многочисленные литературные данные по образованию комплексов включения ЦД с близкими по строению молекулами-гостями, такими как ароматические кислоты, фенолы, производные имидазола [4, 16].

Как следует из данных, представленных в табл. 2, комплексы ЦД с нуклеиновыми основаниями являются энтальпийно-энтропийно стабилизированными. Основной вклад в величину энтальпии комплексообразования могут вносить процессы дегидратации, происходящие при проникновении молекулы-гостя в полость хозяина, и гидрофобные взаимодействия, которые и определяют небольшое отрицательное значение $\Delta_c H°$.

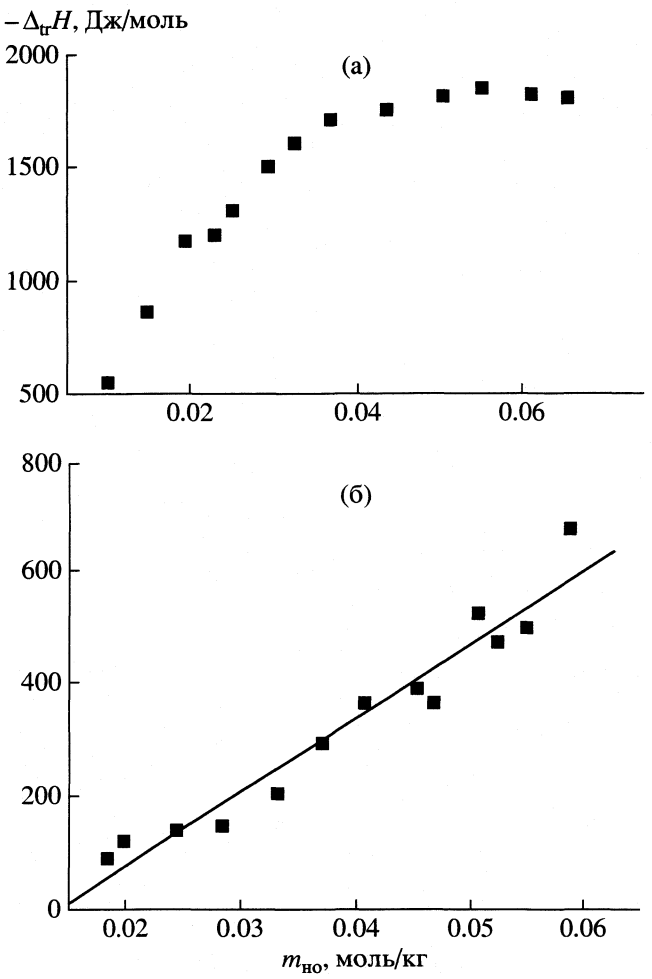


Рис. 2. Зависимость энтальпии переноса ЦД из воды в водные растворы цитозина от концентрации цитозина (298.15 K): а – комплексообразование Cyt с α-ЦД, б – слабые взаимодействия Cyt с β-ЦД ($R = 0.97$).

Тот факт, что реагенты испытывают сильную десольватацию при комплексообразовании, подтверждается высокими положительными величинами $\Delta_c S°$.

Таблица 2. Термодинамические функции комплексообразования α- и β-циклодекстринов с основаниями нуклеиновых кислот в водном растворе при 298.15 K

Комплекс	K, кг/моль	$-\Delta_c G°$	$-\Delta_c H°$	$T\Delta_c S°$
		кДж/моль		
α-ЦД/Ura	102 (12)	11.5	1.9 (0.2)	9.6
α-ЦД/Cyt	39 (1)	9.1	2.9 (0.1)	6.2
β-ЦД/Ade	2291 (68)	19.2	3.4 (0.1)	15.8
α-ЦД/Caf	31 (2)	8.5	3.4 (0.2)	5.1
β-ЦД/Caf	30 (2)	8.4	2.2 (0.3)	6.2

Примечание. В скобках указаны величины 95%-ного доверительного интервала.

Таблица 3. Величины изменения химических сдвигов (Δδ) в спектрах ЯМР ^{1}H α- и β-циклодекстринов в присутствии оснований нуклеиновых кислот при 298.15 K

Протон	Cyt		Ura		Ade		Caf	
	α-ЦД	β-ЦД	α-ЦД	β-ЦД	α-ЦД	β-ЦД	α-ЦД	β-ЦД
H_1	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00	−0.01	0.00	−0.01
H_2	0.01	0.03	0.04	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00
H_3	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	−0.03	−0.01	−0.03
H_4	0.01	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	−0.01	−0.01
H_5	0.01	0.03	0.01	0.03	−0.01	−0.06	−0.01	−0.05
H_6	0.00	0.01	0.01	0.14	0.00	−0.01	−0.01	0.00

Примечание. Величина Δδ определялась как разность между химическим сдвигом протонов ЦД, находящегося в составе комплекса, и ЦД в свободном состоянии.

Комплекс β-ЦД/Ade во много раз превосходит по своей устойчивости остальные комплексы ЦД с рассматриваемыми нуклеиновыми основаниями (табл. 2). Для объяснения этого факта обратимся к анализу величин изменения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{1}H ЦД. Структура ЦД представлена на рис. 1. Протоны H3 и H5 расположены внутри макроциклической полости, в то время как H1, H2, H4 и H6 – снаружи. Согласно простейшей модели образования комплексов включения, сигналы от H3 и H5 смещаются в спектрах ЯМР ^{1}H при проникновении молекулы-гостя в полость ЦД, причем сдвиг сигнала H_5 происходит только в случае глубокого проникновения гостя в макроциклическую полость [10, 17, 18]. Данные табл. 3 показывают, что для системы β-ЦД + Ade наблюдается значительное смещение сигналов H_5 и H_3 в более сильное поле, на основании чего можно предположить, что молекула Ade глубже проникает в макроциклическую полость, происходит более сильное взаимодействие, сопровождающееся интенсивной дегидратацией, что подтверждают термодинамические параметры (табл. 2). Поскольку Ade является наименее растворимым из изучаемых нуклеиновых оснований и большинство его протонов не проявляется в спектре ЯМР ^{1}H, то не представляется возможным выявить центры комплексообразования молекулы Ade с β-ЦД.

Таблица 4. Энтальпийные коэффициенты (h_{xy}, кДж · · кг/моль^2) парных взаимодействий макроциклических соединений с основаниями нуклеиновых кислот в воде при 298.15 K

Образец	18K6	α-ЦД	β-ЦД
Cyt	4.37	–	−1.11 (0.63)
Ura	5.30	–	−44.80 (12.34)
Thy	−35.99	7.0 (3.5)	0.75 (0.33)
Ade	−10.88	12.5 (5.8)	–

Взаимодействия α-ЦД с Ade не сопровождаются комплексообразованием, т.е. являются слабыми и, как свидетельствует положительное значение коэффициента h_{xy} (табл. 4), энтальпийно неблагоприятными. Мы полагаем, что размер полости α-ЦД мал для включения и проникновения молекулы Ade.

Подобно аденину, кофеин также относится к производным пуриновых оснований. Однако, в отличие от аденина, он образует комплексы с обоими ЦД, причем комплексы характеризуются примерно одинаковыми термодинамическими параметрами (табл. 2). Вероятнее всего, образование комплексов происходит по единому механизму. Для подтверждения этого предположения необходимо привлечение данных спектроскопии ЯМР ^{1}H. Как следует из данных табл. 3, молекула Caf глубже проникает в полость β-ЦД, в то время как взаимодействие с α-ЦД является поверхностным. В целях выявления центров комплексообразования кофеина были определены величины химических сдвигов протонов его молекулы. Как оказалось, наибольшее значение Δδ было получено для протонов H_1 (см. рис. 1) как в случае с α- (Δδ = = 0.61 м.д.), так и β-ЦД (Δδ = 0.62 м.д.). Таким образом, CH_3-группа Caf проникает в макроциклическую полость. Тот факт, что CH_3-группы кофеина способны выступать в роли его активных центров при комплексообразовании с макроциклическим рецептором макробициклофаном, подтвержден в [19].

Пиримидиновые нуклеиновые основания цитозин и урацил образуют комплексы только с α-ЦД. Комплекс α-ЦД/Ura более устойчив по сравнению с α-ЦД/Cyt, о чем свидетельствуют термодинамические константы комплексообразования (табл. 2). Это также подтверждается большими химическими сдвигами протонов H2, H4 и H6, находящимися на внешней поверхности ЦД (табл. 3). Тимин не образует комплекса ни с α-, ни с β-ЦД. Вероятно, проникновению молекулы Thy в полость α-ЦД

мешает его боковая метильная группа, а полость β-ЦД наоборот велика и прочного связывания не происходит.

Краун-эфир, полость которого гидрофильна, не способен к комплексообразованию с нуклеиновыми основаниями. Как видно из данных табл. 4, взаимодействия 18К6 с аденином и тимином характеризуется преобладанием экзотермического эффекта ($h_{xy} < 0$), т.е. является энтальпийно благоприятным. Процессы десольватации (эндо-эффект) вносят основной положительный вклад в значения энтальпийных коэффициентов взаимодействий 18К6 с цитозином и урацилом.

Таким образом, на основе анализа взаимодействий 18К6, α- и β-ЦД с основаниями нуклеиновых кислот можно выделить, что макроциклы с гидрофильной полостью и гидрофобной наружной поверхностью не образуют комплексов с указанными биомолекулами. Наличие гидрофобной полости у ЦД и структурные особенности самих молекул-гостей являются основными факторами, определяющими селективность комплексообразования нуклеиновых оснований с α- и β-ЦД. В заключении хотелось бы отметить, что полученные результаты могут быть использованы при решении проблемы повышения растворимости лекарств путем их клатратообразования с циклодекстринами и в понимание некоторых биохимических процессов (мембранный транспорт, интеркаляция ДНК).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03-03-96411 и № 00-03-40131). Авторы выражают глубокую благодарность М.Ю. Никифорову и В.В. Александрийскому за помощь, оказанную при обсуждении данных ЯМР-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы биохимии / Под ред. А.А. Анисимова. М.: Высш. школа, 1986. С. 178.
2. *Данилова Е.А., Исляйкин М.К.* Введение в химию и технологию химико-фармацевтических препаратов / Под ред. Г.П. Шапошникова, М.К. Исляйкина. Иваново, 2002. 284 с.
3. *Беликов В.Г.* Фармацевтическая химия. М.: Высш. школа, 1993. 432 с.
4. *Rekharsky M.V., Inoue I.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1875.
5. *Kawamura K.* // J. of Chromatogr. A. 1998. V. 802. P. 167.
6. *Терехова И.В., Куликов О.В., Лапшев П.В.* // Координац. химия. 2003. Т. 29. С. 78.
7. *Terekhova I.V., Kulikov O.V.* // Mendeleev Com. 2002. P. 245.
8. *Хираока М.* Краун-соединения. М.: Мир, 1986. 363 с.
9. *Терехова И.В., Куликов О.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2285.
10. *Schneider H.-J., Hacket F., Rüdiger V., Ikeda H.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1755.
11. *Sitkowski J., Stefaniak L., Nicol L. et al.* // Spectrochim. Acta. 1995. V. 51A. № 5. P. 839.
12. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. С. 2169.
13. *MacMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
14. *Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.P.* // J. Solut. Chem. 1976. V. 5. P. 631.
15. *Fernandez J., Lilley T.H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 2503.
16. *Rekharsky M.V., Nemykina E.V., Eliseev A.V., Yatsimirsky A.K.* // Thermochim. Acta. 1992. V. 202. P. 25.
17. *Simova S., Schneider H.-J.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 2000. P. 1717.
18. *Moozyckine A.U., Bookham J.L., Deary M.E., Davies D.M.* // Ibid. 2. 2001. P. 1858.
19. *Ballester P., Barcelo M.A., Costa A. et al.* // Tetrahedron Lett. 2000. V. 41. P. 3849.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1700–1705

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 547.173+539.194

СЕДЛОВАЯ ТОЧКА ВТОРОГО ПОРЯДКА НА РЕАКЦИОННОМ ПУТИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ КОМПЛЕКСА NH_5: *ab initio*-РАСЧЕТЫ

© 2004 г. Р. М. Миняев*, И. В. Гетманский*, В. Квапп**

**Научно-исследовательский институт физической и органической химии Ростовского государственного университета*

***Институт математики Лейпцигского университета, ФРГ*

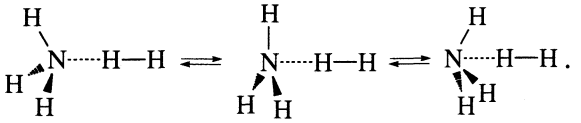
E-mail: minyaev@ipoc.rsu.ru

Поступила в редакцию 05.08.2003 г.

Методом CCD(full)/6-311++G(3*df*, 2*p*) выполнены расчеты, предсказывающие существование седловой точки второго порядка на пути распада системы NH_5 D_{3h}-симметрии, соответствующей седловой точке первого порядка (истинному переходному состоянию). Около седловой точки второго порядка найдена необычная топология поверхности потенциальной энергии. Установлено, что бимолекулярный комплекс $NH_3\cdots H_2$ отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии с очень малой энергией комплексообразования (~0.02 ккал/моль).

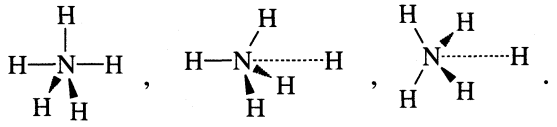
Межмолекулярные взаимодействия играют решающую роль в формировании различных газофазных комплексов и кластеров, они определяют вторичную и третичную структуру биологически важных макромолекул, а также способы упаковки молекул в кристалле [1–7]. Одним из наиболее важных типов межмолекулярного взаимодействия является донорно-акцепторное взаимодействие между элементами главной группы [2–4, 6]. В последние два десятилетия различные донорно-акцепторные комплексы в газовой фазе стали предметом быстро растущего интереса [3–7]. Теоретическое и экспериментальное изучение различных газофазных ван-дер-ваальсовых, электростатических и донорно-акцепторных комплексов позволило улучшить понимание происхождения специфических сил притяжения между электрон-дефицитными и электрон-избыточными центрами в молекулах.

Настоящая работа посвящена исследованию такого взаимодействия между молекулами H_2 и NH_3 в газовой фазе с помощью *ab initio*-расчетов, формированию слабосвязанных комплексов I и II и изучению влияния слабого взаимодействия на пирамидальную инверсию I ⇌ III ⇌ II молекулы аммиака в таком комплексе



(I), C_{3v} (III), C_{3v} (TS) (II), C_{3v}

Кроме структурной информации, относящейся к межмолекулярному донорно-акцепторному взаимодействию $NH_3\cdots H_2$, особое внимание уделено топологии поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы NH_5 в окрестности структур IV–VI и необычным реакционным путям перегруппировок, включающим эти структуры



(IV), D_{3h} (TS) (V), C_{3v} (Hill Top) (VI), C_{2v} (TS)

Реакционный путь, несмотря на многие спорные примеры [8–14], до сих пор рассматривается как гладкая непрерывная линия, соединяющая седловую точку (переходное состояние) с обоими минимумами, соответствующими реагенту и продукту [15]. Ранее было показано, что одна линия наискорейшего спуска (градиентная линия) может соединять одну седловую точку с другой соседней седловой точкой [8, 9, 12]. В таком случае реакционный путь может состоять из нескольких градиентных линий, ортогонально пересекающихся в седловой точке [9]. В настоящей работе мы приводим первый пример, показывающий ситуацию, при которой реакционный путь (линия наискорейшего спуска), выходящий из седловой точки IV ($\lambda = 1$, здесь и далее λ обозначает число отрицательных собственных значений гессиана) по касательному направлению переходного вектора, входит в ближайшую стационарную точку V, являющуюся седловой точкой второго порядка [16] ($\lambda = 2$, вершина двумерного холма).

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Все расчеты для нахождения стационарных точек в данной работе выполнены стандартным методом связанных кластеров CCD(full)/6-311++G(3*df*, 2*p*) с

Таблица 1. Результаты расчетов методом *ab initio* CCD(full)/6-311++G(3*df*, 2*p*) для структур I–VI, NH_3 и H_2

Структура	Симметрия	$-E_{tot}$	ZPE	λ	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔH	ΔG	$\omega_1/i\omega_1$
I	C_{3v}	57.656879	0.047035	0	0	0	0	0	62(*e*)
II	C_{3v}	57.656048	0.045896	0	0.52	−0.19	0.33	−1.86	37(*e*)
III	C_{3v}	57.648571	0.045240	1	5.21	4.09	4.22	3.72	*i*839
IV	D_{3h}	57.471557	0.046704	1	116.29	116.08	114.31	119.46	*i*1253
V	C_{3v}	57.543056	0.050487	2	71.42	73.59	71.68	76.57	*i*465(*e*)
VI	C_{2v}	57.546647	0.049632	1	69.17	70.80	69.28	73.15	*i*936
NH_3	C_{3v}	56.486124	0.034943	0	0	0	0	0	1055
NH_3	D_{3h}	56.477224	0.033524	1	5.58	4.07	4.05	4.52	*i*840
H_2	$D_{\infty h}$	1.1707166	0.010080	0	–	–	–	–	4425

Обозначения: E_{tot}, а. е. – полная энергия (1 а. е. = 627.5095 ккал/моль), ZPE, а. е. – энергия нулевых колебаний в гармоническом приближении, λ – число отрицательных собственных значений гессиана, ΔE, ккал/моль – относительная энергия, ΔE_{ZPE}, ккал/моль – относительная энергия, включающая энергию нулевых гармонических колебаний, ΔH и ΔG, ккал/моль – относительные энтальпия и энергия Гиббса при стандартных условиях (p = 1 атм, T = 298.1 K), ω_1 или $i\omega_1$ – наименьшая или мнимая частота гармонического колебания.

помощью программного комплекса Gaussian-98 [17]. Оптимизация молекулярной геометрии в стационарных точках на всех уровнях приближения выполнена с критерием сходимости "tight". Суперпозиционная ошибка (BSSE) [18] при расчете энергии комплексообразования $NH_3\cdots H_2$ из молекул NH_3 и H_2 в комплексах I и II не учитывалась, так как BSSE является нефизическим эффектом и вопрос о ее учете остается дискуссионным [19–23]. Кроме того, найдено [23], что учет BSSE часто значительно уменьшает термодинамическую стабильность и энергию связи различных многомолекулярных комплексов (например, расчеты димера аланина дают для энергии взаимодействия значение –19.7 ккал/моль, тогда как учет BSSE дает значение +14.4 ккал/моль [23]). Все полученные результаты относятся к газовой фазе.

Величины туннельных расщеплений нижних колебательных уровней, соответствующих пирамидальной инверсии молекулы аммиака для комплекса $NH_3\cdots H_2$ в двухъямном потенциале, два минимума которого отвечают комплексам I и II, найдены в одномерном приближении с помощью решения уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$H = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{ds^2} + V(s),$$

где $V(s)$ – адиабатический потенциал инверсии, s – расстояние вдоль IRC [10], в а. е. В этом же приближении, для сравнения, найдены туннельные расщепления и для изолированной молекулы аммиака. Найденный численно из квантовохимических расчетов потенциал $V(s)$ аппроксимировался кусочно-линейной функцией с длиной сегмента ($\Delta s \approx 0.4$ а. е.).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стационарные точки на ППЭ комплекса $NH_3\cdots H_2$

Выполненные нами расчеты *ab initio* показали, что на ППЭ системы NH_5 существует, по крайней мере, шесть стационарных точек, которым соответствуют структуры I–VI. Нами не рассматривались структуры, соответствующие радикалам или являющиеся результатом диссоциации молекулы аммиака. Согласно расчетам, структуры I и II соответствуют минимумам (λ = 0), структуры III, IV и VI относятся к седловым точкам (λ = 1), а структура V соответствует "двумерному холму" (λ = 2). Полные и относительные величины энергий, а также значения энергии нулевых колебаний в гармоническом приближении (ZPE) для структур I–VI, а также изолированных молекул аммиака и водорода приведены в табл. 1. Оптимизированные геометрии изомеров I–VI и молекул NH_3 и H_2 приведены на рис. 1 и в табл. 2.

Таблица 2. Значения геометрических параметров молекул NH_3 и H_2, полученные с помощью методов *ab initio* и из эксперимента

Метод	NH_3 r(N–H), Å	NH_3 φ(H–N–H), град	H_2 r(H–H), Å
RHF	1.001	107.6	0.733
RMP2/DZ	1.012	106.1	0.734
RMP2/TZ	1.013	107.3	0.738
CCD	1.013	107.1	0.743
Экспер [24]	1.0156	107.28	0.74142

Обозначения: r – длина связи, φ – валентный угол; метод CCD обозначает расчет CCD(full)/6-311++G(3*df*, 2*p*).

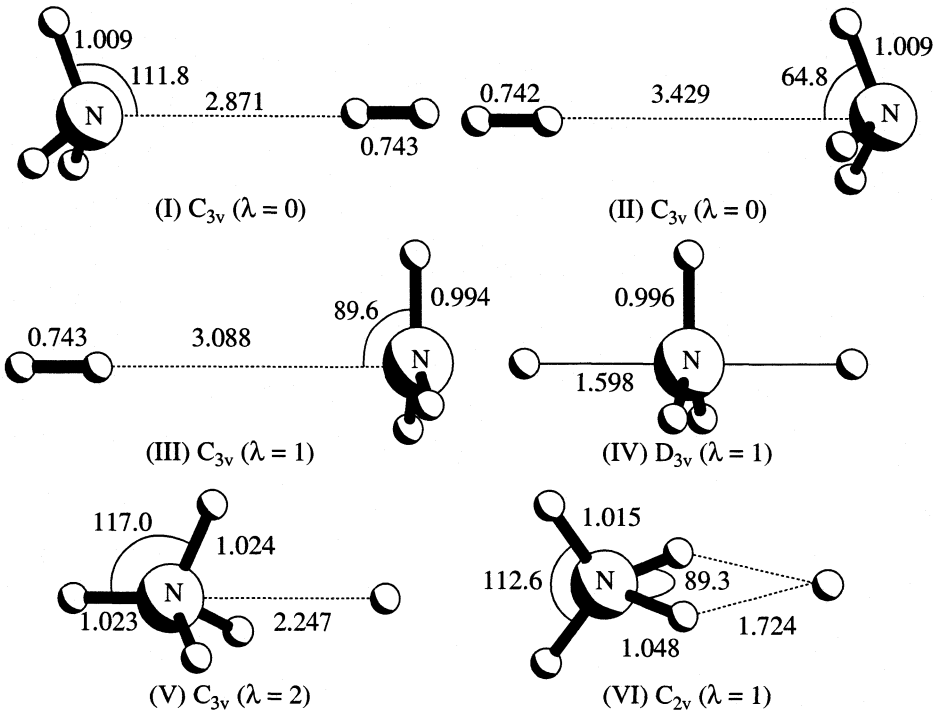


Рис. 1. Геометрические параметры для структур I–VI, полученные с помощью методов *ab initio*. Длины связей и валентные углы даны в Å и град соответственно.

Результаты, полученные для NH_3 и H_2, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [24]. Согласно расчетам, дипольный комплекс I имеет симметрию C_{3v} с N···H-расстоянием, немного большим суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов азота и водорода (2.66 Å) [25] и меньшим межмолекулярного расстояния в комплексе H_2···N_2 (3.40 Å) [26]. Энергия комплексообразования I очень мала, хотя и отрицательна (–0.024 ккал/моль), в то же время для комплекса II эта энергия положительна (0.497 ккал/моль). Это свидетельствует о нестабильности комплекса II относительно распада на фрагменты $NH_3 + H_2$.

Насколько известно авторам, в настоящее время нет экспериментальных данных по комплексу I, поэтому вычисленную энергию комплексообразования можно сравнить только с экспериментальным (0.0692 ± 0.0035 ккал/моль) и теоретическим (0.103 ккал/моль) значениями энергии стабилизации димерного комплекса H_2···N_2 [26]. Заметим, что учет ZPE сильно уменьшает энергии формирования комплексов I (0.611 ккал/моль) и II (0.418 ккал/моль) так, что делает эти структуры I и II нестабильными относительно распада на фрагменты $NH_3 + H_2$. В то же время, соответствие комплексов I и II достаточно четким минимумам на ППЭ позволяет сделать предположение, что слабо связанный комплекс NH_3···H_2 вполне может быть зафиксирован в водородной матрице при низкой температуре. Значения длин валентных связей и углов во фрагментах NH_3 и H_2 комплексов I и II слабо отличаются от соответствующих величин в изолированных молекулах.

Пирамидальная инверсия молекулы аммиака

Инверсия молекулы аммиака в комплексе NH_3···H_2 происходит через переходное состояние III, соответствующее седловой точке ($\lambda = 1$) на ППЭ NH_5 с энергетическим барьером 5.21 ккал/моль. Это значение немного меньше барьера инверсии 5.58 ккал/моль, вычисленного для изолированной молекулы аммиака [24]. Интересно сравнить величину туннельного расщепления колебательных уровней, соответствующих инверсии молекулы аммиака, для комплекса I и для изолированной молекулы аммиака. Результаты расчетов колебательных уровней инверсии, выполненных в одномерном приближении, приведены на рис. 2 и в табл. 3. На рис. 2 линия *1* – кривая потенциальной энергии для инверсии I $\rightleftharpoons$ III $\rightleftharpoons$ II, а *2* – кривая потенциальной энергии для инверсии изолированной молекулы аммиака. Шесть нижних колебательных уровней в двухъямном потенциале для изолированной молекулы аммиака (слева) соответствуют шести уровням инверсии I $\rightleftharpoons$ III $\rightleftharpoons$ II (справа).

В табл. 3 приведены вычисленные значения энергии колебательных уровней, соответствующих инверсии молекулы аммиака, для комплекса NH_3···H_2 и для изолированной молекулы аммиака, а также экспериментальные значения энергии

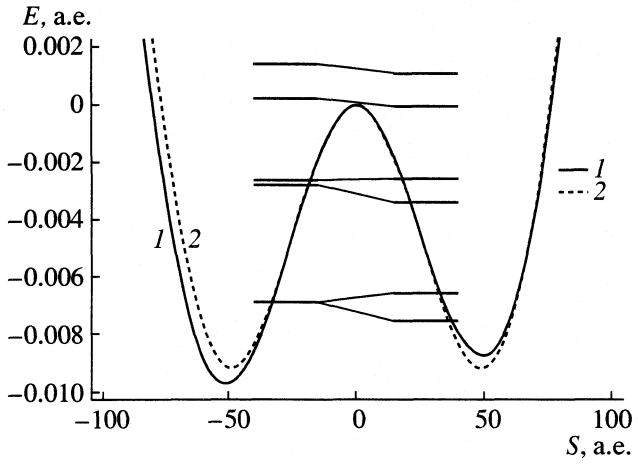


Рис. 2. Туннельное расщепление колебательных уровней, соответствующих инверсии молекулы аммиака, для изолированной молекулы NH_3 (слева) и для комплекса $NH_3\cdots H_2$ (справа); *1* – потенциал инверсии аммиака в комплексе $NH_3\cdots H_2$, *2* – потенциал инверсии изолированной молекулы аммиака.

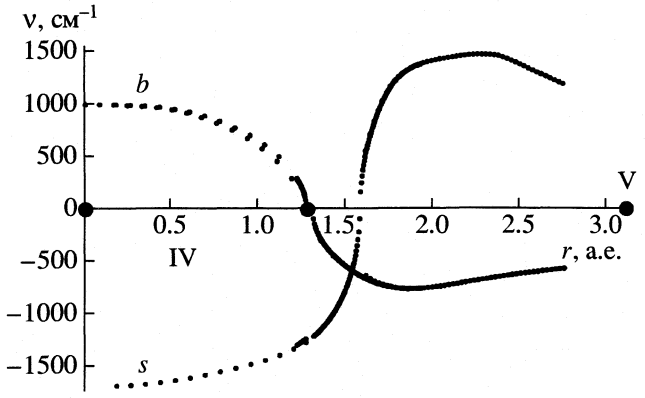


Рис. 3. Поведение мод *s* и *b* структур IV, V вдоль пути наискорейшего спуска от IV до V; *r* – длина вдоль реакционного пути в а. е., ν – частота.

колебательных уровней инверсии молекулы аммиака [24]. Расстояние между первыми двумя уровнями для комплекса $NH_3\cdots H_2$ намного больше, чем для молекулы аммиака, тогда как остальные уровни отличаются незначительно. Переход между первыми двумя уровнями инверсии для изолированной молекулы аммиака лежит в микроволновом диапазоне [27], тогда как для комплекса $NH_3\cdots H_2$ он может быть найден в ИК-области.

Трансформация ППЭ вдоль реакционного пути

Бипирамидальная структура IV D_{3h}-симметрии соответствует седловой точке ($\lambda = 1$) и является истинным переходным состоянием для S_N2-реакции у атома азота. Реакционный путь (путь наискорейшего спуска), выходящий из IV по касательному направлению к переходному вектору, приводит в другую стационарную точку с $\lambda = 2$, относящуюся к структуре V. Точечная группа C_{3v}-симметрии сохраняется вдоль этого реакционного пути. Два пути наискорейшего спуска, выходящие из V по касательным направлениям к двум собственным векторам гессиана, соответствующим отрицательному двукратно вырожденному собственному значению (*e*-симметрия) [27, с. 241], приводят соответственно к седловой точке VI ($\lambda = 1$) и точке минимума I ($\lambda = 0$).

Необычное расположение седловой точки второго порядка на реакционном пути может быть пояснено при помощи рис. 3, где показано (на уровне расчетов MP2/6-31G**) изменение колебательных мод, отвечающих собственным числам гессиана, которые принимают отрицательные собственные значения в одной из двух рассматриваемых седловых точек. Для структуры IV мода *s* асимметричного растяжения вдоль оси третьего порядка ("ручка зонтика") является "распадной" модой. Мода *b* отклонения от C_3-оси имеет два вырожденных положительных собственных значения. Наискорейший спуск IV ⟶ V является асимметричным растяжением/сжатием "ручки" зонтика. На линии наискорейшего спуска IV ⟶ V на склоне ППЭ находится точка бифуркации VRI (valley-ridge inflection point), точка превращения долины в ребро и в этой точке моды *b* становятся отрицательными. Ниже этой точки на реакционном пути отрицательная растягивающая мода *s* превращается в положительную моду. В конечной точке V двум отрицательным собственным значениям гессиана отвечают две моды отклонения от C_3-оси [16]. Схематический вид ППЭ вдоль реакционного пути в сечении двумерной моды *s* показан на рис. 4. Такая, полученная впервые, необычная топология ППЭ приводит к следующим двум важным выводам.

Таблица 3. Колебательные уровни, соответствующие инверсии молекулы аммиака, для комплекса $NH_3\ldots H_2$ и для изолированной молекулы NH_3 ($см^{-1}$)

n	$NH_3\ldots H_2$ Расчет	NH_3 Расчет	NH_3 Опыт [24]
0	0	0	0
1	202.91	1.02	0.79
2	907.24	903.67	932.43
3	1089.09	938.59	968.12
4	1638.25	1568.48	1598.47
5	1898.23	1825.47	1882.18
6	2364.02	2313.31	2384.17
7	2819.79	2785.81	2895.61

Обозначения: *n* – квантовое число, равное числу узлов волновой функции.

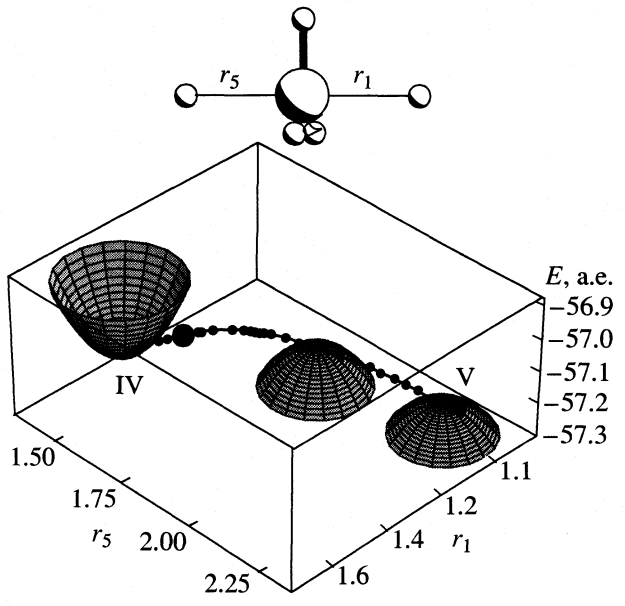


Рис. 4. Схематический двумерный вид ППЭ, представленный в координатах изгибающей моды s вдоль пути наискорейшего спуска от IV до V. Реакционный путь представлен в координатах r_1 и r_5, Å.

1) Нет никакого ограничения на распределение различного типа стационарных точек на ППЭ. Ранее считалось, что таким ограничением являются отношения Морзе. Однако отношения Морзе могут быть применимы только к распределению невырожденных стационарных точек в ограниченной области ППЭ $3N$–6-измерений. Необходимость исключать из рассмотрения все вырожденные стационарные точки и полюса делает применение отношений Морзе неэффективным на практике.

2) Невозможно ввести строгие правила для элементов симметрии (точечной группы симметрии), сохраняющиеся при переходе из одного минимума (реагент) через структуру переходного состояния в другой минимум (продукт). Обычные правила сохранения симметрии основаны на предположении, что реакционный путь, соединяющий два минимума (реагент и продукт) через седловую точку (переходное состояние), представляет собой единственную, гладкую и равномерно непрерывную линию наискорейшего спуска, не проходящую через другие стационарные точки. Тогда, в соответствии с теоремой Пирсона [28, 29], все элементы симметрии молекулярной структуры, отвечающие любой нестационарной точке на этой линии, сохраняются вдоль реакционного пути. В этом случае точечная группа симметрии, которая сохраняется вдоль реакционного пути, является подгруппой точечных групп симметрии реагента, структуры переходного состояния и продукта. Однако, когда появляется другая стационарная точка с $\lambda \geq 1$, в которой реакционный путь меняет свое направление, система переходит с одной градиентной линии на другую градиентную линию. На этой линии другие сохраняющиеся элементы симметрии могут быть совершенно не связаны с сохраняющимися элементами симметрии на первой линии. Если же на реакционном пути встречается седловая точка второго порядка, как в нашем случае, то из этой точки вниз могут спускаться бесконечное число других линий со всевозможным набором сохраняющихся элементов симметрии, т.е. с наборами элементов симметрии, никак не связанных с симметрией реагента.

Таким образом, выполненные *ab initio*-расчеты показывают, что на реакционном пути может находиться седловая точка второго порядка, а следовательно, нет никаких ограничений и на распределение стационарных точек различного типа на реакционном пути. Из этого следует, что невозможно ввести строгие правила сохранения точечной группы симметрии вдоль всего реакционного пути. Между молекулами аммиака и водорода существует слабое межмолекулярное дипольное взаимодействие, стабилизирующее линейную C_{3v}-конфигурацию комплекса $NH_3 \cdots H_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32546), Европейского фонда INTAS (грант 00-00179) и немецкого фонда (Deutsche Forschungsgemeinschaft).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jeffrey G.A., Saenger W.* Hydrogen bonding in biological structures. B.: Springer-Verlag, 1991.
2. *Perrin C.L., Nielsen J.B.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1997. V. 48. P. 511.
3. *Hobza P., Selzle H.L., Schlag E.W.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 1767.
4. *Scheiner S.* // Acc. Chem. Res. 1994. V. 27. P. 402.
5. *Gordon M.S., Jensen J.H.* // Ibid. 1996. V. 29. P. 536.
6. Principles of Molecular Recognition / Ed. by A.D. Buckingham, A.C. Legon, S.M. Roberts. L.: Blackie Academic and Professional, 1993. P. 16–42.
7. *Sadlej J., Cybulski S.M., Szczesniak M.M.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 10 875.
8. *Minyaev R.M.* // Int. J. Quant. Chem. 1994. V. 4. P. 105.
9. *Minyaev R.M., Wales D.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 1831.
10. *Fukui K.* // Acc. Chem. Res. 1981. V. 14. P. 363.
11. *Quapp W., Heidrich D.* // Theor. Chim. Acta. 1984. V. 66. P. 245.
12. *Миняев Р.М.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 883.
13. *Hrovat D.A., Borden W.T.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 5879.
14. *Quapp W.* // J. Theor. Comput. Chem. 2003. accepted.

15. *Shaad L.J., Hu J.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 1571.
16. *Heidrich D., Quapp W.* // Theor. Chim. Acta. 1986. V. 70. P. 89.
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A.Jr., Stratmann 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., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* Gaussian 98. Revision A.9. Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 1998.
18. *Cammi R., Bonaccorsi R., Tomasi J.* // Theor. Chim. Acta. 1985. V. 68. P. 271.
19. *Duijnevelt F.B.V., Duijneveld-van de Rijdt J.G.C.M.V., Lenthe J.H.V.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 1873.
20. *Muguet F.F., Robinson G.W.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 3643.
21. *Lendvay G., Maer I.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 297. P. 365.
22. *Simon S., Duran M., Dannenberg J.J.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 105. P. 11 024, and references cited therein.
23. *Cook D.B., Sordo T.L., Sordo J.A.* // Chem. Commun. 1990. P. 185.
24. *Spirko V.* // J. Mol. Spec. 1983. V. 101. P. 30.
25. *Zefirov Yu.V., Zorkii P.M.* // Russ. Chem. Rev. 1995. V. 64. P. 446.
26. *Hobza P., Zahradnik R.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 871.
27. *Bernath P.F.* Spectra of Atoms and Molecules. N. Y.: Oxford University Press, 1995.
28. *Pearson R.* // Theor. Chim. Acta. 1970. V. 16. P. 107.
29. *Пирсон Р.* // Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир., 1979. 592 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1706–1708

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

СТЕПЕНЬ АССОЦИАЦИИ БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2004 г. С. М. Кийко, В. В. Уржунцева

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
E-mail: Yaroslav.V.Kolesnik@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 18.04.2003 г.

На основании данных о вязкости и плотности бинарных водных растворов неэлектролитов рассчитаны степени ассоциации ряда индивидуальных веществ и их водных растворов в интервале температур 5–65°С. Показано, что при высоком содержании воды степень ассоциации смесей больше, чем в чистой воде. (Исключение составляет система H_2O–формамид, в которой оба компонента обладают собственной сеткой Н-связей, и степень ассоциации чистых веществ выше, чем их смесей.)

Для теоретического описания температурной зависимости вязкости в разное время был предложен ряд уравнений, согласно которым, кинетическими структурными элементами в процессе массопереноса являются молекулы. В связи с этим уравнения, имеющие общий вид

$$\eta = A\exp(B/T),$$

не носят универсального характера и не могут применяться для систем с сильными взаимодействиями между компонентами.

По теории Эвелла и Эйринга [1], вязкость для "молекулярных" жидкостей определяется следующим образом:

$$\eta = \frac{2N_0h\rho}{\mu}\exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (1)$$

где ΔE – энергия активации вязкого течения, ρ – плотность жидкости, T – температура, h – постоянная Планка, N_0 – число Авогадро, μ – молярная масса жидкости (для реальных жидкостей $\bar{\mu} = g\mu$, где g – степень ассоциации).

Согласно [2], энергию активации для жидкостей с погрешностью в пределах 10% можно определить одним из диффузионных методов как

$$\Delta E = RT\left(1 - \frac{T}{\eta}\frac{d\eta}{dT}\right). \quad (2)$$

Подстановка энергии активации, вычисленной по (2), в уравнение (1) приводит к появлению дополнительных ошибок, однако, ими можно пренебречь при качественном анализе полученных величин. Таким образом, можно оценить среднюю степень ассоциации индивидуальных жидкостей и растворов [3, 4], используя уравнение:

$$g = \frac{2N_0h\rho}{\eta\mu}\exp\left(1 - \frac{T}{\eta}\frac{d\eta}{dT}\right). \quad (3)$$

Для бинарных смесей неэлектролитов $\mu = x_1M_1 + x_2M_2$ – средняя молярная масса смеси.

С использованием литературных [5, 6] и собственных данных по температурным зависимостям вязкости и плотности водных растворов ряда неэлектролитов [7] по уравнению (3) рассчитаны степени ассоциации ацетонитрила (АН), ацетона (АЦ), диметилсульфоксида (ДМСО), метилформамида МФА, формамида (ФА), диметилформамида (ДМФА), диметилацетамида (ДМАА), гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) (в дальнейшем L) и H_2O в чистом состоянии, а также их водных растворов. Результаты расчетов представлены на рис. 1 и 2. Все перечисленные вещества можно разбить на три группы: АН, АЦ, ДМФА, ДМАА и ГМФТА – со степенью ассоциации от 1 до 2; ДМСО и МФА – со степенью ассоциации от 2 до 6; ФА и H_2O – со степенью ассоциации от 6 до 300 (рис. 1). Такие различия величин g указывают на различную природу ассоциации: для H_2O и ФА – преимущественно Н-связи, образующие пространственную сетку; для ДМСО и МФА – цепочечные ассоциаты (за счет диполь-дипольного взаимодействия в случае ДМСО и Н-связей в случае МФА); для остальных веществ преобладают универсальные взаимодействия, приводящие к образованию преимущественно димеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение вязкости и плотности индивидуальных веществ, очищенных согласно [8], и их водных растворов проводили по описанным ранее методикам [5, 7]. Погрешность измерений не превышала 3×10^{-3} мПа с и 5×10^{-2} кг/м^3 для вязкости и плотности соответственно.

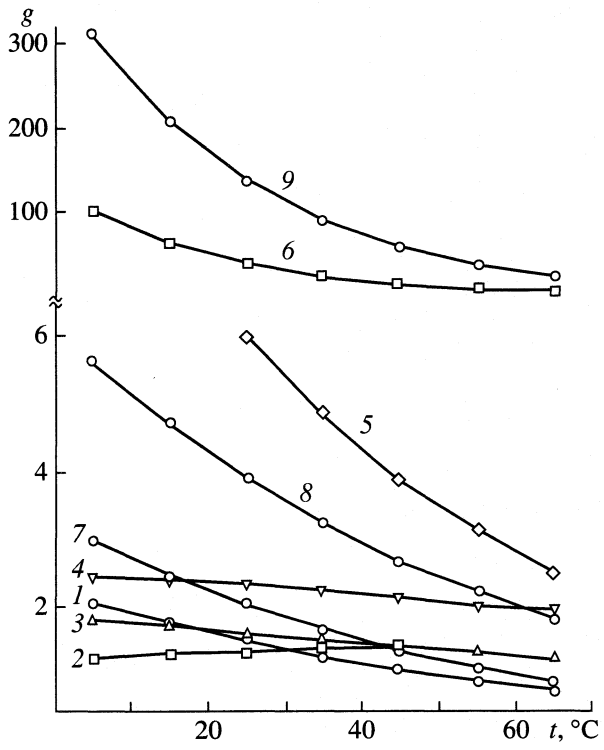


Рис. 1. Температурные зависимости степени ассоциации (g) индивидуальных веществ: *1* – АН, *2* – АС, *3* – ДМФА, *4* – ДМАА, *5* – ДМСО, *6* – ФА, *7* – ГМФТА, *8* – МФА, *9* – H_2O.

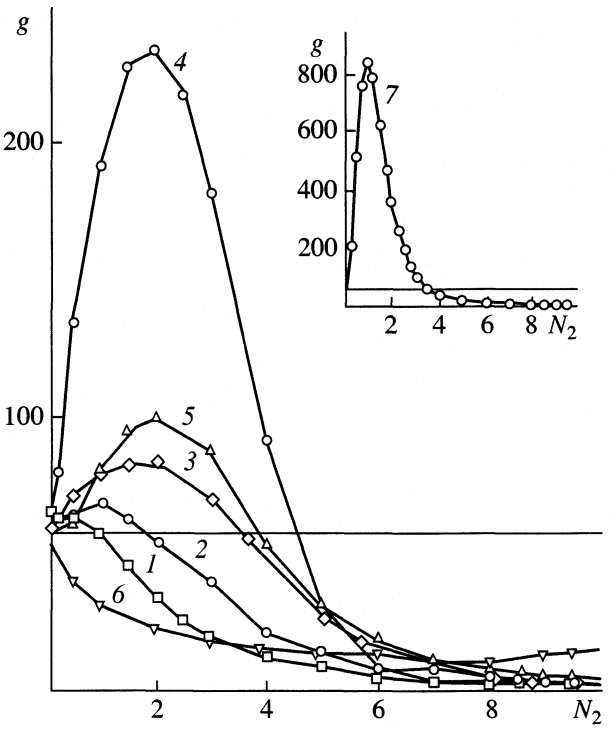


Рис. 2. Концентрационные зависимости степени ассоциации (g) систем H_2O–электролит при 45°C; *1–7* – см. рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для всех исследованных температур изотермы g в бинарных водно-органических смесях имеют вид, аналогичный зависимостям при 45°C (рис. 2). Снижение температуры приводит к резкому увеличению степени ассоциации во всех системах. Горизонтальная линия на рис. 2 соответствует значению g для чистой воды при 45°C. Для всех смесей (кроме систем с ФА) можно выделить две области составов: в первой значение g смеси больше, во второй – меньше степени ассоциации чистой воды. В смесях воды с АН, АЦ, ДМФА и ДМСО превышение g в точке экстремума составляет ~1.5, с ДМАА ~3, а с ГМФТА ~12. При этом не наблюдается удовлетворительной корреляции g ни с электронодонорными свойствами органических растворителей (донорным числом DN), ни с количеством CH_3-групп в молекуле последних, которое в первом приближении можно считать мерой гидрофобности L. Данный результат вполне ожидаем, поскольку как специфические, так и универсальные взаимодействия L с H_2O вряд ли могут вызывать такое увеличение g смесей по сравнению с g чистой воды. Всякое взаимодействие воды с L должно приводить к уменьшению способности молекул воды к участию в образовании пространственных Н-связей, а, следовательно, – к уменьшению ассоциации в смесях по сравнению с чистой водой.

Полученные результаты, вероятно, можно объяснить упругостью пространственной сетки Н-связей воды и вытеснением молекул L в области ее нарушений в бинарных растворах неэлектролитов [9], что практически тождественно представлениям о микрогетерогенном строении разбавленных растворов L в H_2O [10] и гидрофобном взаимодействии воды с L [11].

В первом случае сетка Н-связей воды вытесняет молекулы L в области своих дефектов, где они выполняют роль ее восстановителей. При этом главную роль играют энергетические факторы. Находясь в таком положении, молекулы L могут выполнять роль связывающих агентов между отдельными комплексами H_2O. Эффективность этого связывания будет определяться донорно-акцепторными свойствами L: чем они выше, тем это связывание будет прочнее, и величина g смеси будет существенно больше, чем для чистой воды.

В то же время гидрофобное взаимодействие H_2O с L предполагает существенную перестройку сетки Н-связей воды вокруг гидрофобных центров молекул L. Но поскольку в H_2O существуют кинетически независимые комплексы, то они, а не отдельные молекулы воды, участвуют в этом

взаимодействии, пытаясь ликвидировать дефекты сетки Н-связей воды на своей периферии. В таком случае возможно образование полостей в воде, оболочка которых более ажурна, чем сетка Н-связей в чистой воде.

Между отдельными комплексами H_2O могут образовываться дополнительные связи, и, следовательно, значение g смеси будет также увеличиваться по сравнению с g чистой воды в тем большей степени, чем больше гидрофобных групп в молекуле L.

Отсутствие простой корреляции между g смесей в точке максимума и DN L (кроме системы H_2O–ФА) указывает на одновременное существование в разбавленных растворах L в H_2O как микрогетерогенных зон, так и гидрофобного взаимодействия между компонентами, чем и обусловливается ассоциация в водных растворах неэлектролитов.

Изотермы g для смесей H_2O с ФА имеют минимум в области соотношений 1 : 1 (рис. 2). Добавки как ФА к H_2O, так и H_2O к ФА приводят к плавному уменьшению g смеси. Причиной этого может быть наличие у обоих компонентов собственной сетки водородных связей. При этом гетеромолекулярные взаимодействия в смесях H_2O с ФА при малых содержаниях одного из компонентов происходят между соответствующими комплексами, а не между комплексами одного из компонентов и отдельными молекулами другого. В конечном итоге с ростом содержания одного из компонентов происходит уменьшение размеров комплексов второго по сравнению с размерами комплексов в чистых H_2O и ФА, т.е. степень ассоциации чистых веществ выше, чем их смесей, а гомомолекулярные взаимодействия превалируют над гетеромолекулярными.

Таким образом, расчеты по экспериментальным температурным зависимостям вязкости растворов неэлектролитов позволяют проследить изменение степени связанности компонентов в бинарных системах и переход от плотноупакованных систем (чистые L) к системам с пространственной сеткой Н-связей (чистая H_2O). При этом динамическую вязкость можно считать структурной характеристикой жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ewell R.E., Eiring H.* // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 726.
2. Реология. Теория и приложение. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 824 с.
3. *Образцов В.И., Хрусталева А.А.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 4. С. 812.
4. *Образцов В.И., Хрусталева А.А.* // Там же. 1973. Т. 47. № 4. С. 926.
5. *Николайчук А.Г., Подолянко В.А., Суров Ю.Н.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 12. С. 2764.
6. *Кийко С.М., Иванова Е.Ф., Уржунцева В.В., Себбахи А.* // Вестн. ХГУ. Хим. науки. 1997. № 395. Вып. 1. С. 232.
7. *Кийко С.М., Иванова Е.Ф., Уржунцева В.В., Себбахи А.* // Деп. в ГНТБ Украины 17.06.02. № 105-УК-2002.
8. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Химия, 1958. 518 с.
9. *Родникова М.Н.* Автореф. дис... докт. хим. наук. М.: ИОНХ, 1998. 45 с.
10. *Корсунский В.И., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 3. С. 585.
11. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1709–1712

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536:541.49:546.562

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ (II) С АММИАКОМ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

© 2004 г. С. В. Михеев, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 02.10.2003 г.

Методом калориметрического титрования определены тепловые эффекты реакций образования аммиачных комплексов меди (II) в водных растворах этанола, диметилсульфоксида и ацетона. С использованием ранее полученных данных о константах устойчивости комплексов рассчитаны изменения энергии Гиббса и энтропийные характеристики реакций.

В последнее время накоплено значительное количество данных по константам устойчивости комплексов ионов *d*-металлов с аминами в водно-органических растворителях. Изменение энтальпий комплексообразования изучено в гораздо меньшей степени [1–3], что затрудняет проведение полного термодинамического анализа процесса. Константы устойчивости аммиачных комплексов меди (II) в указанных растворителях получены ранее [4, 5].

Для проведения термохимических измерений использовали микрокалориметр переменной температуры с изотермической оболочкой, работающий в режиме титрования. В реакционный стакан калориметра помещался водно-органический раствор $Cu(ClO_4)_2$ с концентрацией ~0.1 М и навеска NH_4ClO_4 в качестве фонового электролита. Титрование проводилось ~5 М водным раствором аммиака.

В расчетную схему закладывали возможность протекания следующих процессов:

$$Cu^{2+}_{solv} + iNH_{3solv} = [Cu(NH_3)_i]^{2+}_{solv}, \quad i = 1\text{–}4, \quad (1)$$

$$H^{+}_{solv} + NH_{3solv} = NH^{+}_{4solv}, \quad (2)$$

$$2SH_{nsolv} = SH_{n-1solv} + SH_{n+1solv}. \quad (3)$$

Равновесия (2) и (3) отвечают процессам протонирования лиганда и ионизации водно-органического растворителя соответственно. Установлено, что изменения энтальпий данных процессов близки между собой, но имеют обратный знак; доля этих процессов в измеряемом тепловом эффекте составила менее 0.1%.

Значения измеряемых тепловых эффектов для всех изученных водно-органических растворителей практически не зависят от ионной силы раствора в интервале от 0.1 до 0.3. Поэтому энтальпии реакций, полученные при ионной силе раствора равной 0.3 принимали за стандартные значения этих величин.

Методика расчета ступенчатых энтальпий комплексообразования аналогична приведенной в [6].

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1, из которой видно, что во всех трех системах растворителей при увеличении концентрации неводного компонента происходит уменьшение энтальпий комплексообразования, что характерно как для первой, так и для второй ступеней координации. Однако, темпы увеличения экзотермичности реакций неодинаковы для различных растворителей.

Как видно из рис. 1, в водных растворах этанола и ацетона рост устойчивости комплексов происходит главным образом за счет энтальпийной составляющей. В водных растворах диметилсульфоксида увеличение экзотермичности комплексообразования почти полностью компенсируется неблагоприятным изменением энтропии, что приводит к незначительному изменению величины ΔG реакции комплексообразования при переходе от воды к водно-диметилсульфоксидным смесям.

Изменение энтальпий реакции (1) при варьировании состава водно-органического растворителя зависит от энтальпий переноса участников реакции. Для установления данной зависимости использовались значения энтальпий переноса ионов Cu^{2+} [7] и аммиака [8–10] в водно-органические

Таблица 1. Энтальпии (кДж/моль) реакций комплексообразования меди (II) с аммиаком в зависимости от состава водно-органических растворителей (μ = 0.3, x_2 – мольные доли органического компонента)

x_2	$-\Delta_r H_1 \pm 1$	$-\Delta_r H_2 \pm 2$	$-\Delta_r H_1 \pm 1$	$-\Delta_r H_2 \pm 2$	$-\Delta_r H_1 \pm 1$	$-\Delta_r H_2 \pm 2$
	Вода – этанол		Вода – ДМСО		Вода – ацетон	
0.00	19.6	22.2	19.6	22.2	19.6	22.2
0.10	20.5	22.7	20.9	23.2	21.4	24.6
0.20	21.3	23.1	23.1	24.5	22.7	25.5
0.30	22.0	23.6	24.6	26.2	23.0	25.9
0.40	22.4	24.1	25.6	28.1	23.4	27.0
0.45	–	–	–	–	23.8	27.4
0.50	23.2	24.4	26.8	29.8	–	–
0.70	23.6	24.9	29.0	30.8	–	–
0.90	23.8	25.3	30.2	31.7	–	–

смеси. Из рис. 2 следует, что характер изменения энтальпий переноса ионов $[Cu^{2+}]$ и $[CuNH_3]^{2+}$ одинаков для всех изученных систем. Это приводит к взаимной компенсации их вкладов в тепловой эффект комплексообразования. Поэтому увеличение экзотермичности реакций комплексообразования

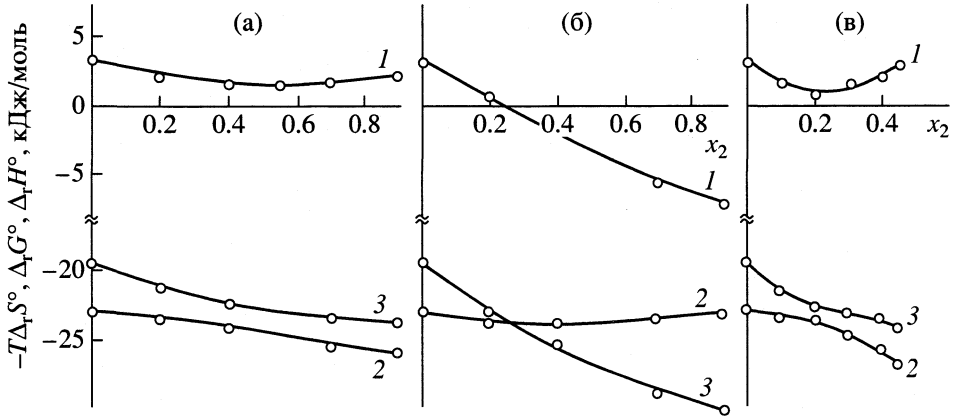


Рис. 1. Термодинамические характеристики реакций образования моноаммиачного комплекса меди (II): $-T\Delta_r S°$ (*1*), $\Delta_r G°$ (*2*), $\Delta_r H°$ (3) в водных растворах этанола (а), диметилсульфоксида (б) и ацетона (в).

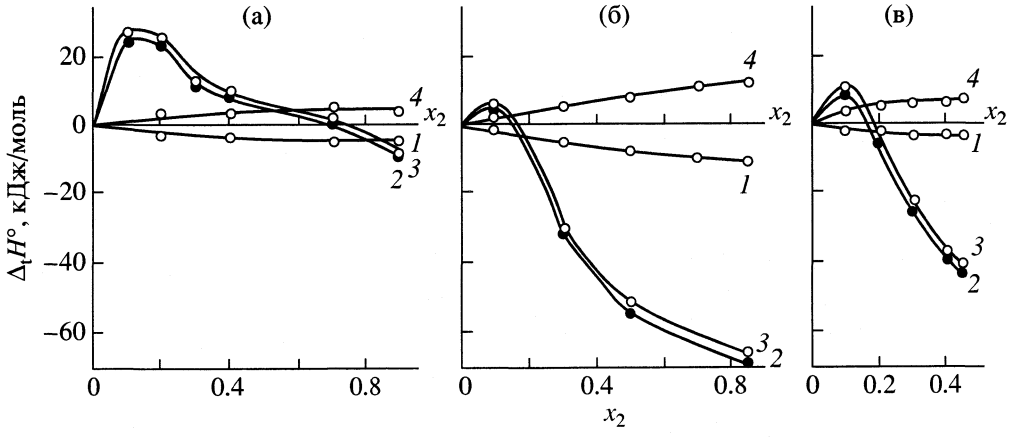


Рис. 2. Зависимости изменений энтальпий реакций образования моноаммиачного комплекса $[Cu^{2+}]$ (*1*), энтальпий сольватации ионов $[Cu^{2+}]$ (*2*) и $[CuNH_3]^{2+}$ (*3*) и аммиака (*4*) от составов водных растворов этанола (а), диметилсульфоксида (б) и ацетона (в).

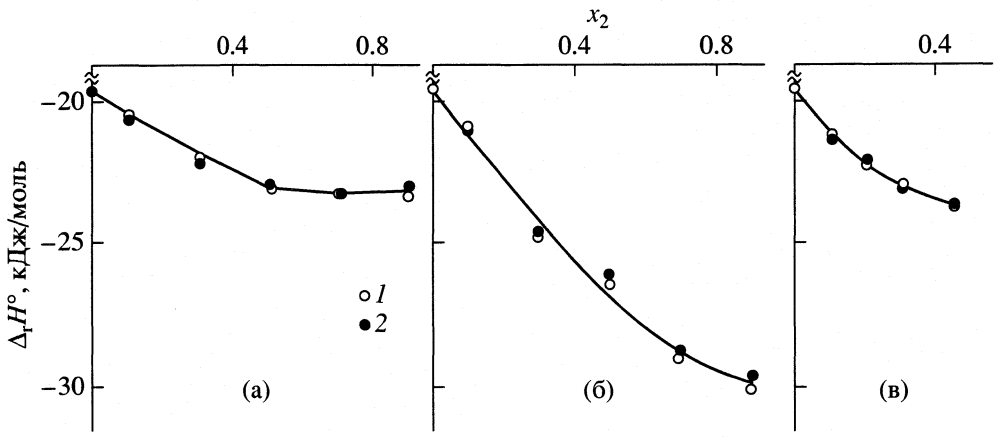


Рис. 3. Влияние составов водно-этанольного (а), водно-диметилсуфоксидного (б) и водно-ацетонового (в) растворителей на изменения энтальпий реакций комплексообразования иона Cu (II) с аммиаком по экспериментальным (*1*) и расчетным данным (*2*).

с увеличением содержания неводного компонента в растворителе определяется увеличением энтальпий сольватации аммиака за счет дестабилизации его молекул в смешанном растворителе (рис. 3).

В [1, 11] показано, что изменение термодинамических характеристик реакций комплексообразования при переходе от воды к водно-органическим растворителям находится в пределах изменения соответствующих характеристик для лиганда, взятых с обратным знаком (правило диапазонов). Количественным критерием данного правила служит коэффициент различий [1, 11], который применительно к изменениям энтальпий можно найти из соотношения

$$\alpha_{dif} = (\Delta_t H_r^\circ + \Delta_t H_L^\circ)/\Delta_t H_L^\circ. \qquad (4)$$

В табл. 2 приведены значения коэффициента различий, рассчитанного из (4). Если не принимать во внимание крайние точки, то данный коэффициент принимает постоянные значения для каждой системы растворителей: вода–этанол ~0.30, вода–диметилсульфоксид ~0.15, вода–ацетон ~0.40.

Таким образом, в изменении значений коэффициента различий, рассчитанных из энтальпийных характеристик процессов, проявляются те же тенденции, что были установлены при анализе изменений энергии Гиббса [1]. Это подтверждает возможность использования закономерностей в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов для прогнозирования тепловых эффектов реакций комплексообразования в смесях воды с растворителями различных классов.

Таблица 2. Энтальпийные характеристики реакций образования моноаммиачного комплекса меди (II) и сольватации аммиака (кДж/моль) в водно-органических растворителях (x_2 – мольные доли органического компонента)

x_2	$-\Delta_t H_r^\circ$	$\Delta_t H_L^\circ$	α_{dif}
Вода – этанол			
0.1	0.9	1.4	0.35
0.3	2.4	3.7	0.35
0.5	3.6	4.8	0.25
0.7	4.0	5.5	0.30
0.9	4.2	4.6	0.10
Вода – ДМСО			
0.1	1.3	1.8	0.28
0.3	5.0	5.9	0.15
0.5	7.2	8.6	0.16
0.7	9.4	11.2	0.16
0.9	10.6	12.4	0.15
Вода – ацетон			
0.1	1.8	3.8	0.52
0.2	3.1	4.9	0.37
0.3	3.4	6.1	0.44
0.4	3.8	6.3	0.40
0.45	4.2	7.0	0.40

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты / Под. ред. В.К. Абросимова и др. М.: Наука, 1998. 247 с.
2. *Ishiguro S., Oka Y., Ohtaki H.* // Bull. Chem. Soc. Jn. 1984. V. 57. № 2. P. 391.
3. *Blandamer M., Burgess J.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980. V. 20. № 8. P. 353.
4. *Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 8. С. 1330.
5. *Михеев С.В., Шарнин В.А.* Исследование комплексообразования меди (II) с аммиаком в водно-этанольных растворителях потенциометрическим методом. // Деп. в ВИНИТИ № 420-В2002.
6. *Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 13.
7. *Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Там же. 1997. Т. 71. № 1. С. 91.
8. *Нищенков А.В., Шорманов В.А., Шарнин В.А., Крестов Г.А.* // Там же. 1988. Т. 62. № 9. С. 2568.
9. *Шарнин В.А.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 1978. 173 с.
10. *Невский А.В.* Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 1984. 231 с.
11. *Шарнин В.А.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 9. С. 1421.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1713–1716

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

ИЗМЕНЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРИТА C_{60} ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ДЕЙТЕРИЕМ

© 2004 г. Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, В. Н. Фокин

Российская академия наук,
Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка
E-mail: shulga@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.10.2003 г.

Проведен сравнительный масс-спектрометрический анализ газов, выделяемых при нагревании в вакууме фуллеритом C_{60} и дейтерофуллеритом $C_{60}D_{18}$, хранившимися на воздухе. Установлено, что фуллерит выделяет в основном молекулярный кислород, а дейтерофуллерит – воду.

Фуллериты как углеродные материалы с достаточно развитой поверхностью при хранении на воздухе будут сорбировать компоненты воздуха с той или иной эффективностью. Количество и качественный состав поглощенных газов в некоторых случаях могут оказывать существенное влияние на свойства фуллерита. Литературные данные о количестве и составе газов, поглощаемых фуллеритом при его контакте с воздухом, крайне ограничены. Можно отметить работу [1], где утверждается, что из воздуха фуллерит C_{60} сорбирует в основном кислород. Сведений о сорбционных свойствах гидро- или дейтерофуллеритов в литературе обнаружить не удалось. Вместе с тем, нельзя исключать то, что описанное в работе [2] падение намагниченности насыщения гидрофуллеритов при их контакте с воздухом в какой-то степени обусловлено сорбцией.

В настоящей работе мы поставили своей целью провести качественный сравнительный анализ газов, поглощаемых из воздуха фуллеритами и дейтерофуллеритами. Выбор между гидрофуллеритами или дейтерофуллеритами был сделан в пользу дейтерофуллеритов на том основании, что информацию о выделении дейтерия можно на имеющемся в нашем распоряжении оборудовании получить с большей надежностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фуллерит C_{60} получали вакуумной перекристаллизацией продажного препарата по схеме, описанной в работе [3]. Дейтерирование фуллерита газообразным D_2 высокой чистоты подробно описано в работе [4]. Для опытов выбрали дейтерофуллерит, брутто-формулу которого можно описать как $C_{60}D_{18}$. Анализ состава образца $C_{60}D_x$ проводили путем сжигания навески ~4 мг в кислороде при 1400 K:

$$C_{60}D_x + (60 + 0.25x)O_2 \longrightarrow 60CO_2 + 0.5xD_2O.$$

Содержание углерода и дейтерия в образце рассчитывали по результатам определения массы CO_2 и D_2O. Полученные данные усредняли. Отношение x, рассчитанное из усредненных данных, оказалось равным 18.1 ± 0.3.

Изменение дифрактограммы фуллерита при дейтерировании можно видеть на рис. 1. Постоянная гранецентрированной кубической решетки, оцененная по трем наиболее интенсивным пикам – (111), (220) и (311) – увеличивается при дейтерировании от 1.417 до 1.455 нм. В ИК-спектре дейтерофуллерита наиболее интенсивной является широкая полоса поглощения при 2168 и плечом при 2134 $см^{-1}$, которая обусловлена валентными колебаниями связей C–D.

Масс-спектры газов изучали с помощью масс-спектрометра МИ-1201В. Измерения проводили в диапазоне m/z от 4 до 90. Ионизацию исследуемого газа осуществляли электронным ударом (энергия электронов 70 эВ). Регистрировали положительно заряженные ионы.

Для изучения состава поглощенных из воздуха газов навеску исследуемого вещества (350–400 мг) помещали в кварцевую ампулу пиролизера, которая соединена через вентиль тонкой регулировки с системой напуска масс-спектрометра. Помещенный в кварцевую ампулу образец откачивали в течение суток до $\sim 2 \times 10^{-5}$ Па. Для получения газовой фазы ампулу отсоединяли от вакуумной системы, нагревали до 65°C и выдерживали при этой температуре в течение 3-х ч.

После проведения масс-спектрометрического анализа образец, находящийся в кварцевой ампуле при 65°C, снова откачивали до высокого вакуума. Второй отбор газовой фазы проводили при температуре 100°C также в течение 3 ч.

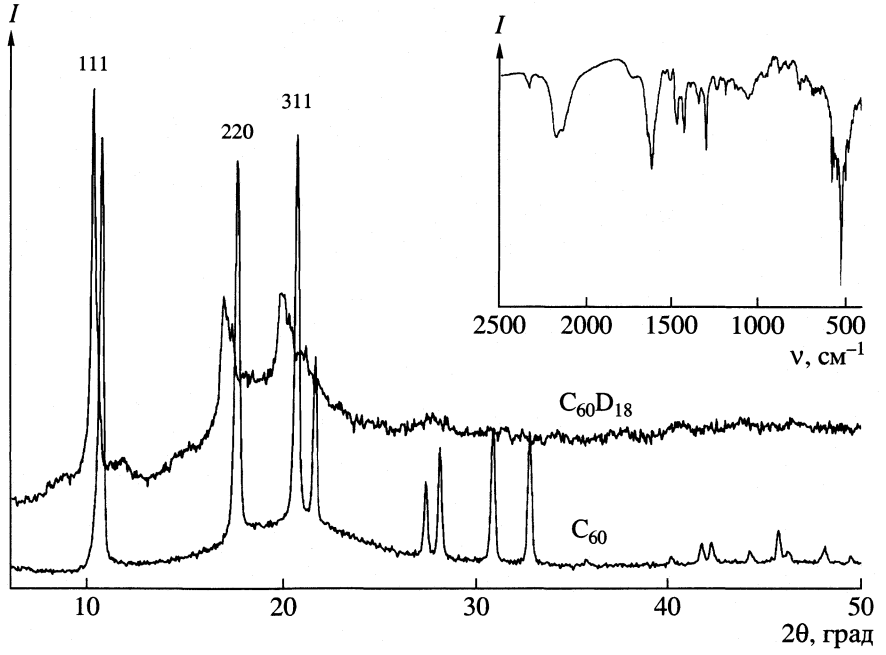


Рис. 1. Дифрактограммы (CuK_α) исходного фуллерита и дейтерофуллерита, полученного в результате взаимодействия газообразного D_2 (2 МПа) с исходным фуллеритом. На вставке показан фрагмент ИК-спектра дейтерофуллерита в области валентных колебаний связей C–D.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены масс-спектры воздуха и газов, выделившихся из фуллерита и дейтерофуллерита при их нагреве до 65°C в описанных выше условиях. Видно, что, как и следовало ожидать, на спектре воздуха пик максимальной относительной интенсивности ($I_{отн}$ = 100%) находится при m/z = 28, т.е. обусловлен ионами N_2^+. Вторым по интенсивности ($I_{отн}$ = 19) является пик с m/z = 32 (O_2^+). Пики с m/z = 12, 14, 16, 18 и 40 имеют интенсивности 0.1, 7.4, 1.9, 1.3 и 1.8% соответственно. Отметим, что относительная влажность воздуха при съемке спектра была достаточно высокой – более 90%.

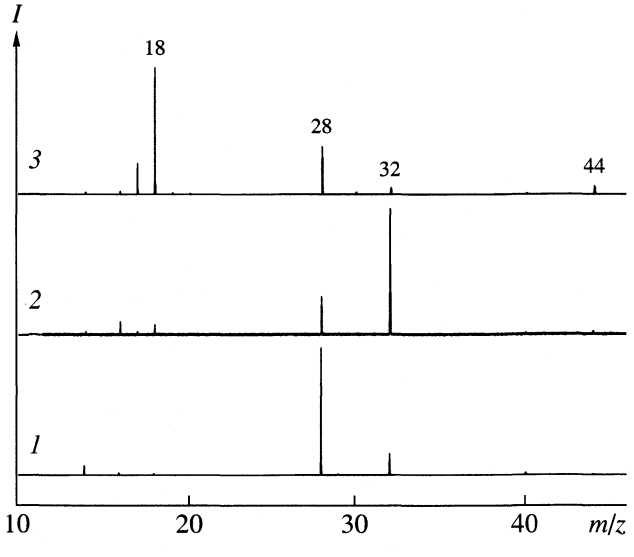


Рис. 2. Масс-спектры воздуха (*1*) и газов, выделившихся из фуллерита (*2*) и дейтерофуллерита (*3*) при их нагреве до 65°C (см. текст).

На спектре газов, выделившихся из фуллерита, пик с максимальной интенсивностью соответствует иону O_2^+. Интенсивность пика с m/z = 28 составила всего 30% от интенсивности пика с m/z = 32! В данном случае пик с m/z = 28 относится в основном к ионам N_2^+, поскольку интенсивность пика с m/z = 12 практически равна нулю, в то время как интенсивность пика с m/z = 14 составляет ~2% от интенсивности основного пика. Присутствие в газовой фазе азота может означать, что в случае фуллерита существует механизм захвата и удерживания в условиях достаточно высокого вакуума практически инертных молекул, к каковым относят молекулярный азот. Подтверждением этого заключения можно считать присутствие в спектре пика с m/z = 40 (Ar^+).

Специально проделанный опыт, когда предварительно обезгаженный при 100°C фуллерит обрабатывали чистым аргоном, показал, что при описанных условиях аргон действительно "удерживается" фуллеритом. Очевидно, это "удерживание" не может быть обусловлено поверхност-

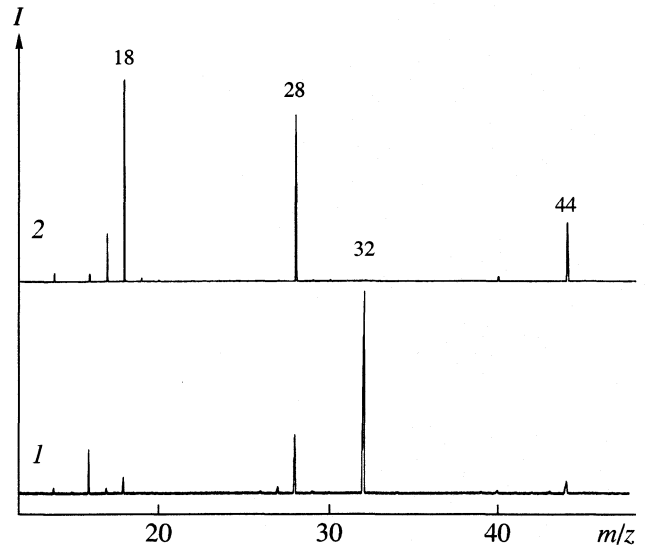


Рис. 3. Масс-спектры газов, выделившихся из фуллерита (*1*) и дейтерофуллерита (*2*) при их нагреве от 65 до 100°C (см. текст).

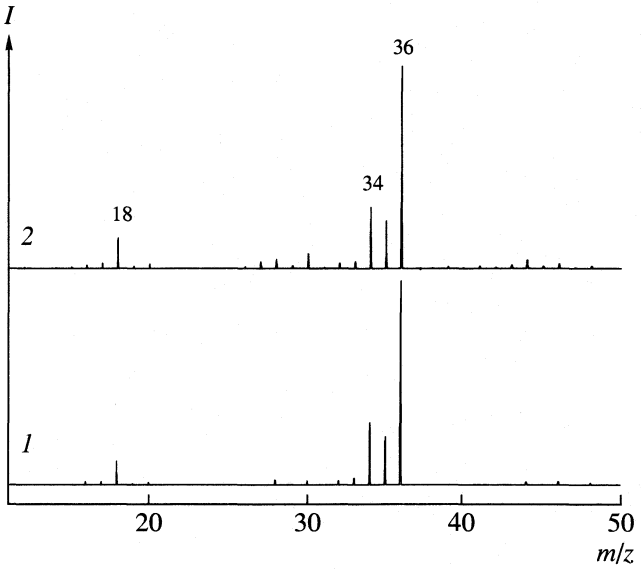


Рис. 4. Масс-спектры кислорода, содержащего изотоп ^{18}O (*1*), и газа, выделившихся из обработанного этим кислородом фуллерита (*2*) при нагреве до 65°C (условия эксперимента описаны в тексте).

ной сорбцией. Возможно, что часть молекул кислорода поглощается по тому же механизму, что и инертные газы. Но такой механизм не может объяснить причину преимущественного "удержания" молекулярного кислорода. Из других пиков, присутствующих в рассматриваемом спектре, следует отметить пики с m/z = 16 (10), 18 (7), 17 (2), 44 (2) и 40 (1). В скобках приведены относительные интенсивности.

В случае дейтерофуллерита наиболее интенсивным является пик с m/z = 18 (ион H_2O^+). Далее, в порядке уменьшения интенсивности (в скобках) идут пики с m/z = 28 (50), 17 (30), 44 (10) и 32 (7). Отнесение пиков с m/z = 44, 32 и 17 не вызывает сомнения (CO_2^+, O_2^+ и OH^+ соответственно). Что касается пика с m/z = 28, вклад в его интенсивность могут давать ионы N_2^+ и CO^+, причем присутствие иона CO^+ обязательно вследствие фрагментации диоксида углерода.

Известно, что фуллерен C_{60} не растворим в воде, но растворим в ароматических растворителях. При дейтерировании степень ароматичности исходного фуллерена уменьшается вследствие уменьшения числа двойных связей. Более того, если образовавшиеся C–D-группы расположены на поверхности фуллерена несимметричным образом, то это может привести к тому, что молекула станет полярной или локально-полярной. Полярные участки молекулы дейтерофуллерена и обусловливают, по нашему мнению, различие сорбционных свойств фуллерита и дейтерофуллерита.

Анализ газовой фазы в интервале 65–100°C практически не меняет описанную картину (рис. 3). В случае фуллерита наиболее интенсивным остается пик с m/z = 32. Далее, в порядке уменьшения интенсивности расположены пики с m/z = 28 (29), 16 (22), 18 (8), 44 (5), 17 (3), 17 (3) и 14 (3). Отметим, что в опыте с аргоном основная часть захваченного инертного газа покидает фуллерит в интервале от комнатной температуры до 65°C.

В спектре газа, выделенного дейтерофуллеритом в интервале 65–100°C, максимальную интенсивность имеет пик с m/z = 18. Достаточно высока также интенсивность пика с m/z = 28 (82). Пики с m/z = 44, 17, 16, 14, 40 и 12 имеют интенсивности 29, 24, 4, 4, 2 и 1 соответственно. Обращает на себя внимание только отсутствие в этом списке пика с m/z = 32, интенсивность которого составляет <1%; его присутствие в спектре может быть объяснено фрагментацией молекулы CO_2 (пик с m/z = 44). Увеличение интенсивностей пиков с m/z = 28 и 44 мы связываем с выделением оксидов углерода. Об этом также свидетельствует заметное увеличение интенсивности пика m/z = 12 (C^+).

Возникает вопрос о происхождении кислорода, который десорбируется фуллеритом при нагреве. Возможно, он был каким-то образом захвачен фуллеритом в процессе перекристаллизации. С целью прояснения этого вопроса был проделан следующий опыт. Фуллерит, находящийся в кварцевой ампуле пиролизера, обезгаживали при 100°C в течение суток. Затем, после охлаждения пиролизера до комнатной температуры, в кварцевую ампулу напускали кислород, содержащий изотоп ^{18}O, до давления 400 Торр.

Масс-спектр использованного кислорода представлен на рис. 4. После выдержки фуллерита в атмосфере этого кислорода в течение 15–20 мин производили откачку кварцевой ампулы. Вакуумирование при комнатной температуре и давлении 2×10^{-5} Па продолжали в течение суток. После окончания вакуумирования ампулу отсоединяли от вакуумной системы и нагревали до 65°C.

Масс-спектр выделившихся при таком нагреве газов представлен на рис. 4. Видно, что он практически ничем не отличается от спектра исходного кислорода. Таким образом, фуллерит при комнатной температуре (во время проведения экспериментов эта температура находилась в пределах 19–22°C) способен поглощать кислород из газовой фазы и удерживать его при вакуумировании и нагреве вплоть до 65°C.

В заключение отметим, что описанные закономерности можно наблюдать только на чистых, перекристаллизованных образцах. В случае продажных препаратов эффекты маскируются достаточно интенсивной десорбцией углеводородов, используемых на стадиях выделения и очистки фуллерена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32796).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Skokan E.V., Shul' ga Yu.M., Martynenko V.M. et al.* // Book of extended abstracts of Intern. Conf. "HYDROGEN MATERIALS SCIENCE AND CHEMISTRY OF CARBON NANOMATERIALS" (ICHMS'2003), Sudak–Crimea–Ukraine, September 14–20, 2003 / Ed. by D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, T.N. Veziroglu. 2003. P. 568–573.
2. *Antonov V.E., Bashkin I.O., Khasanov S.S. et al.* // J. Alloy Compd. 2002. V. 330–332. P. 365.
3. *Кобелев Н.П., Николаев Р.К., Сойфер Я.М., Хасанов С.С.* // ФТТ. 1998. Т. 40. № 1. С. 173.
4. *Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Тарасов Б.П. и др.* // Там же. 2002. Т. 44. № 3. С. 522.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1717–1719

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.12

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ ВОДЫ С ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

© 2004 г. А. Г. Захаров*, О. В. Пелипец*, М. И. Воронова*, А. Н. Прусов*, Г. В. Гиричев**

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

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 30.10.2003 г.

Эффузионным методом Кнудсена исследовано равновесие в системе целлюлоза–вода. Показаны различия в значениях дифференциальных теплот десорбции воды из образцов целлюлозы, выдержанной в парах воды до равновесной влажности 6.5% и набухшей в контакте с жидкой водой (равновесная влажность 20.0%), что может быть вызвано различным механизмом сорбции в системах целлюлоза–пары воды, целлюлоза–жидкая вода.

Вопрос о механизме взаимодействия полимера с низкомолекулярными веществами из жидкой и паровой фаз, а также о физическом состоянии удерживаемой адсорбентом жидкости имеет важное научное и практическое значение [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовалась порошковая целлюлоза со степенью полимеризации 700 и степенью кристалличности 58%, фракция 63–100 мкм. Исследовали порошковую целлюлозу, сорбировавшую воду при контакте с жидкостью, и при сорбции паров воды на воздухе. В первом случае вес образца увеличивался на 20%, а во втором на 6.5%.

Предварительно взвешенный препарат помещался в эффузионную ячейку, в стеклянном контейнере. Конструкция ячейки, а также методика определения давления, массы испарившейся воды и влажности целлюлозы по масс-спектральным данным подробно описана в [3].

Эффузионная ячейка выполнена из нержавеющей стали, с диаметром эффузионного отверстия 0.048 мм и внутренним объемом 3.5 $см^3$, при этом отношение площади открытого препарата к площади эффузионного отверстия составило 3×10^4, исходная масса загружаемого в ячейку образца составляла ~100 мг.

Определение потока паров воды через эффузионное отверстие производили с помощью магнитного масс-спектрометра МИ-1201, переоборудованного для проведения эффузионных экспериментов [4]. Ускоряющее напряжение – 5.0 кВ. Для уменьшения влияния фона на измерения, ячейка с нагревателем помещена в азотную ловушку, находящуюся в объеме, имеющем автономную систему откачки, для этой же цели перед экспериментами производился прогрев (30 мин) аналитической части масс-спектрометра. Наличие заслонки, перекрывающей молекулярный пучок, позволило определять долю фона и полезного сигнала. Доля фона составила от 5% измеряемого тока при большой влажности до 80% при влажности менее 1%. Следует отметить, что в последнем случае эффузия паров воды из ячейки незначительна и не влияет на величину фона, что позволяет легко его учитывать. Для поддержания нужной температуры использовались две вольфрамрениевые термопары ВР-5/20, одна из которых размещалась в области нагревателя, а другая непосредственно в стенке ячейки для измерения температуры эксперимента с погрешностью ±3°С.

Диапазон давлений, измеряемых в ячейке во время проведенных экспериментов, находился в пределах от 0.6 до 4000 Па. Молекулярный режим эффузии соблюдался только при низкой влажности, когда давление не превышало 6 Па. В этом случае длина свободного пробега молекул воды в паре значительно превышала диаметр эффузионного отверстия, и составляла 0.2 мм. При большем давлении необходимо вносить поправку, учитывающую переходный режим эффузии [3].

Поправка на специфику режима эффузии не оказывает существенного влияния на определяемые величины энтальпии и энтропии сорбции. При влажности 20% учет этой специфики приводит к увеличению на 5 кДж/моль величины энтальпии сорбции, найденной из эксперимента, по сравнению с величиной, полученной без применения поправки. При низкой влажности, когда давление паров воды мало, эта поправка становится меньше погрешности эксперимента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость дифференциальной энтальпии и энтропии процесса десорбции воды с целлюлоз-

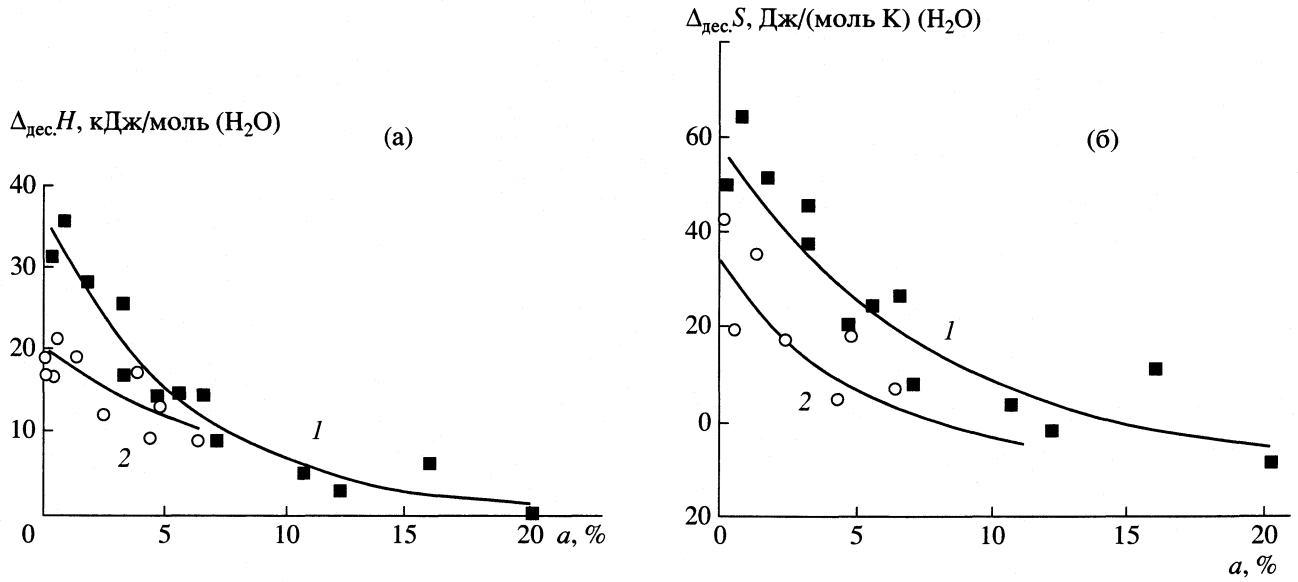


Рис. 1. Зависимости энтальпии (а) и энтропии (б) десорбции от влажности (a, %) целлюлозы, набухшей в контакте с жидкой водой (*1*) и выдержанной в парах воды (*2*).

ного материала от его влажности представлена на рис. 1; заметны различия в значениях дифференциальных теплот десорбции воды из образцов целлюлозы, выдержанной в парах воды до равновесной влажности 6.5% и набухшей в контакте с жидкой водой (равновесная влажность 20.0%). Данное различие может быть вызвано различным механизмом сорбции в системах целлюлоза–пары воды, целлюлоза–жидкая вода.

При непосредственном контакте сухой целлюлозы с жидкой водой образуются наномерные включения воды (кластеры) [1]. Водяной кластер стабилизируется благодаря тому, что часть цепных звеньев полимера группируется вокруг него, образуя микропору. В результате понижается энтропия окружающих кластер цепных звеньев полимера. Одновременно ослабляется межмолекулярное взаимодействие между остальными звеньями цепей макромолекул целлюлозы – уменьшается их упорядоченность, что способствует образованию новых кластерных включений и развитию микропористой структуры полимера. Происходящее при этом укрупнение кластеров, путем их коалесценции (слияния) приводит к уменьшению их суммарной поверхности и запаса поверхностной энергии. При достаточной механической податливости звеньев молекулярного каркаса процесс укрупнения может идти до тех пор, пока поры не принимают наиболее выгодную с энергетической точки зрения щелевидную форму. В результате чего можно принять положение о том, что образование микропористой структуры целлюлозы в процессе сорбции сопровождается исчезновением поверхности раздела фаз и система целлюлоза-жидкая вода в известном смысле становится однофазной. Поэтому явление физической сорбции на таком микропористом полимере можно отождествлять с явлением объемного растворения. Термодинамической основой сорбции в этом случае является не уравнение Гиббса, а уравнение Гиббса–Дюгема. При этом химический потенциал целлюлозы изменяется при адсорбции молекул воды подобно химическому потенциалу при образовании раствора.

Таким образом, при адсорбции жидкой воды целлюлоза аккумулирует большое количество воды в образующихся при сорбции щелевидных порах. Согласно работе [2] процесс насыщения целлюлозы водой происходит за время равное секундам. В отличие от этого, процесс десорбции протекает в течение часов. Поэтому в ходе десорбции воды в щелевидных порах появляются мениски с отрицательной кривизной, отличающиеся от плоской водной поверхности пониженным равновесным давлением пара. При этом, кривизна менисков увеличивается в ходе процесса и в десорбцию включаются все новые слои сорбированной воды, что и приводит к высоким значениям дифференциальных энтальпий десорбции воды.

При сорбции воды из газовой фазы до влажности 6.5% не происходит образование кластеров в целлюлозе. Вода сорбируется на наиболее активных адсорбционных центрах. В результате не происходит объемного набухания полимера (химический потенциал целлюлозы если и меняется, то незначительно), и не образуется микропористая структура целлюлозы. Благодаря этому мы имеем более высокие значения равновесного давления паров над образцом целлюлозы, где пред-

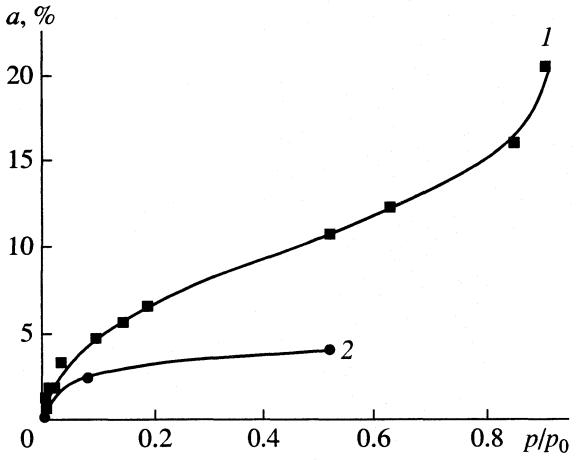


Рис. 2. Изотермы десорбции воды с целлюлозы, набухшей в контакте с жидкой водой (*1*) и выдержанной в парах воды (*2*).

варительная сорбция воды происходила из газовой фазы (рис. 2) и меньшие положительные значения энтальпий десорбции молекул воды. Действительно, полученные экстраполяцией к нулевой влажности значения энтальпий десорбции воды при температуре 18°C из образцов целлюлозы, выдержанных в парах воды и набухших в контакте с жидкой водой составили $\Delta_{дес}H = 23 \pm 12$ кДж/моль и $\Delta_{дес}H = 37 \pm 12$ кДж/моль соответственно. Значения энтропий десорбции $\Delta_{дес}S = 36 \pm 19$ и $\Delta_{дес}S = 59 \pm 19$ Дж/(моль K) соответственно для образцов целлюлозы, выдержанных в парах воды и набухших в контакте с жидкой водой, свидетельствуют в пользу высказанного предположения об образовании микропористой структуры целлюлозы при ее непосредственном контакте с водой. Энтропия такой системы меньше, т.е. молекулы воды менее подвижны, чем для системы, полученной при адсорбции на полимере паров жидкости.

Таким образом, экспериментально подтвержден различный механизм сорбции воды целлюлозой при ее непосредственном контакте с водой и парами воды. Увеличение влажности образцов целлюлозы при ее контакте с водяным паром, очевидно, приводит к исчезновению различий в механизме сорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-96478 р2003цчр).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grigoriew H., Chmielewski A.G.* // J. Materials Science Letters. 1997. № 16. P. 1945.
2. *Grigoriew H., Chmielewski A.G., Amenitsch H.* // Polymer. 2001. № 42. P. 103.
3. *Пелипец О.В., Воронова М.И., Прусов А.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2202.
4. *Пелипец О.В.* Исследование термодинамики испарения $ErCl_3$, $EuBr_2$ и $EuCl_2$ и структуры молекулярных форм по данным высокотемпературной масс-спектрометрии и газовой электронографии: Автореф. дис. … канд. тех. наук. Иваново, 2000. 16 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1720–1722

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7:541.122

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni–Al

© 2004 г. В. С. Судавцова, Н. В. Ткаченко, Т. Н. Зиневич, Н. В. Котова

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

E-mail: vsudavtsova@univ.kiev.ua

Поступила в редакцию 03.12.2003 г.

Методом калориметрии в изопериболическом режиме определены энтальпии смешения расплавов системы Ni–Al при 1773 ± 1 K в интервале составов $0 < x_{Al} < 0.3$. Для их описания предложены полиномы: $\Delta\overline{H}_{Al} = (1 - x_{Al})^2(-156.46 - 363.24x_{Al})$, $\Delta H = (1 - x_{Al})(-156.46x_{Al} - 181.62x_{Al}^2)$. Проведен сопоставительный анализ полученных нами и литературных данных для системы Ni–Al, определенных разными экспериментальными методами, а также сопоставлены термодинамические свойства расплавов двойных систем Al–3*d*-металл.

Никелевые сплавы имеют высокие механические свойства, жаропрочность, коррозийную стойкость во многих агрессивных средах. Сплавы никеля с алюминием также используются для производства промышленных катализаторов. В данной работе методом калориметрии в изопериболическом режиме исследованы энтальпии смешения расплавов системы Ni–Al при 1773 ± 1 K в интервале составов $0 < x_{Al} < 0.3$.

Методика проведения экспериментов и обработка результатов описаны ранее [1, 2]. Исходными материалами служили никель электролитический (99.9%), алюминий АВ 000 (99.999%). Калориметр калибровали в начале опыта никелем, в конце – вольфрамом. Калориметр перед проведением опыта прогревали до 1623 K с постоянной откачкой воздуха форвакуумным и диффузионным насосами и после этого рабочую камеру заполняли очищенным аргоном. Относительная погрешность полученных парциальных и интегральной энтальпий смешения составляла ±7 и ±2% соответственно. Воспроизводимость данных от опыта к опыту лежит в пределах 3%. В ходе эксперимента фиксировали изменение температуры, происходящее при введении твердых образцов одного из компонентов в расплавленный второй металл. Используемая установка была с одной калориметрической системой. Температурный интервал исследования 1000–1900 K, скорость нагревания ячейки лимитируется скоростью откачки воздуха. Изменение температуры в ходе эксперимента записывали на самописце, а значения тепловых эффектов определяли "весовым" методом.

Полученные энтальпии смешения приведены в табл. 1. Они были аппроксимированы следующими полиномами (кДж/моль):

$$\Delta\overline{H}_{Al} = (1 - x_{Al})^2(-156.46 - 363.24x_{Al}),$$

$$\Delta H = (1 - x_{Al})(-156.46x_{Al} - 181.62x_{Al}^2).$$

Энтальпии смешения расплавов системы Ni–Al ранее определены методом калориметрии при 1923 [3], 1800 [4], 1700 [5] и 1823 K [6]. На рис. 1 сопоставлены парциальные энтальпии смешения никеля и алюминия, полученные нами и в [3, 4]. Данные [3] лишь немного менее экзотермичны, хотя разность в температуре исследования более 100 K. Вероятнее всего, это обусловлено малыми энтропиями смешения никель-алюминиевых расплавов.

Интегральные энтальпии смешения, определенные методом калориметрии в [3–6] и нами, сопоставлены на рис. 2.

Таблица 1. Парциальные (для алюминия) и интегральные энтальпии смешения жидких сплавов системы Ni–Al при 1773 K (кДж/моль)

x_{Al}	$-\Delta H \pm 2\sigma$	$-\Delta\overline{H}_{Al} \pm 2\sigma$
0	0	156.46 ± 12.10
0.1	15.72 ± 0.66	156.15 ± 5.93
0.2	30.85 ± 1.33	146.63 ± 5.30
0.3	44.30 ± 2.91	130.06 ± 6.78

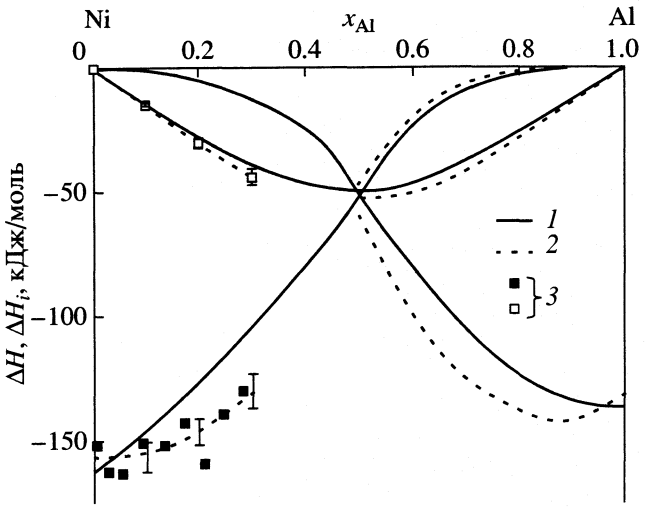


Рис. 1. Энтальпии смешения в системе Ni–Al; *1* – при 1923 K [3], *2* – при 1800 K [4], *3* – наши данные при 1773 K.

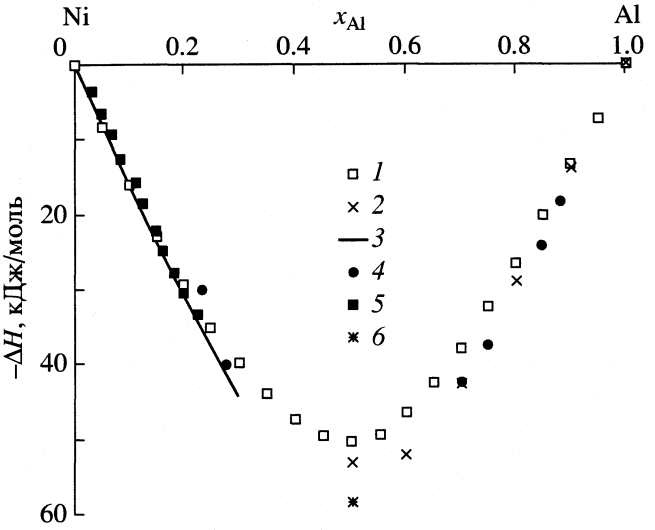


Рис. 2. Интегральные энтальпии смешения в системе Ni–Al; *1–3* – см. рис. 1; *4* – 1700 [5], *5* – 1823 [6], *6* – 298 K [8].

Видно, что все они в пределах экспериментальных ошибок совпадают между собой, несмотря на различные температуры исследований. По разработанной нами ранее методике [7] мы оценили наиболее достоверные термохимические свойства расплавов Ni–Al для 1700–1923 K (табл. 2).

Стандартные энтальпии образования моноалюминида никеля определены в [8] методом калориметрии растворения. Из рис. 2 ясно, что они коррелируют с энтальпиями смешения жидких сплавов, хотя немного более экзотермичны. Это свидетельствует о сохранении в расплавах сильного взаимодействия между разноименными атомами, характерного для твердых сплавов.

Для получения более полной информации о термодинамических свойствах расплавов системы Ni–Al мы проанализировали известные литературные данные по активностям компонентов никель-алюминиевых сплавов, полученных различными методами в широком температурном интервале [9–13]. Как и следовало ожидать, активности компонентов сплавов Ni–Al обнаруживают большие отрицательные отклонения от закона Рауля (рис. 3). Чтобы получить близкие к истинным значения энергий Гиббса расплавов системы Ni–Al, мы по методике [7] обработали коэффициенты активностей никеля и алюминия, которые определены при близких температурах и удовлетворительно коррелируют между собой. Полученные ΔG приведены в табл. 2. Из полученных значений энтальпий смешения и энергий смешения Гиббса расплавов системы Ni–Al мы оценили энтропии смешения (табл. 2). Видно, что они отрицательны.

Сопоставляя термодинамические свойства расплавов двойных систем Al–3*d*-металл (M), мы установили, что межчастичное взаимодействие между разноименными атомами возрастает в рядах:

$$Cr \longrightarrow V \longrightarrow Ti \longrightarrow Sc,$$

$$Cr \longrightarrow Mn \longrightarrow Fe \longrightarrow Co \longrightarrow Ni.$$

Таблица 2. Термодинамические свойства расплавов системы Ni–Al при 1773 ± 1 K (ΔH и ΔG – в кДж/моль, ΔS – в Дж/(моль K))

x_{Al}	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta S$	x_{Al}	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta S$	x_{Al}	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta S$
0.1	15.1	12.5	1.5	0.4	50.3	35.4	9.5	0.7	42.1	32.0	5.4
0.2	30.8	23.0	4.4	0.5	52.9	36.5	9.1	0.8	29.2	24.0	3.2
0.3	41.9	29.6	6.9	0.6	50.9	36.0	8.7	0.9	13.9	13.2	0.5

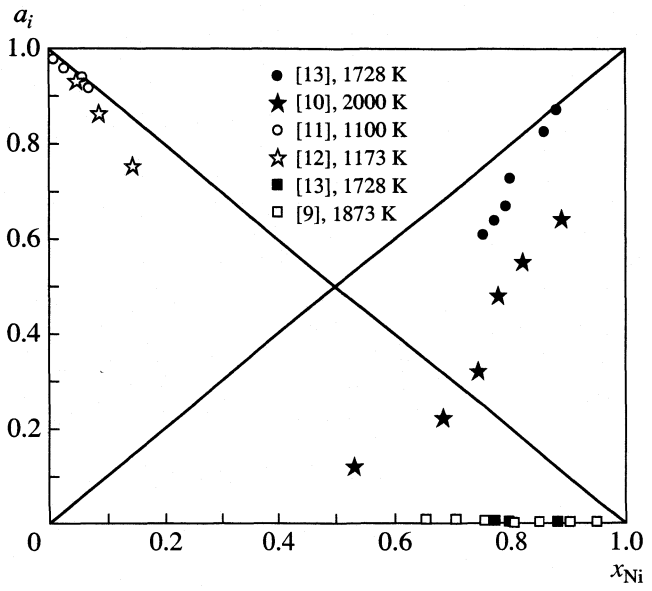


Рис. 3. Активности компонентов сплавов системы Ni–Al по данным [9–13].

Это может служить доказательством того, что в расплавах двойных систем Al–3*d*-металл межчастичное взаимодействие, по-видимому, объясняется в рамках донорно-акцепторной модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Николаенко И.В., Турчанин М.А., Баталин Г.И., Белобородова Е.А.* // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 8. С. 795.
2. *Белобородова Е.А., Головатая Н.В., Зиневич Т.Н., Котова Н.В.* // Там же. 2001. Т. 67. № 5–6. С. 83.
3. *Сандаков В.М., Есин Ю.О., Гельд П.В.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 1798.
4. *Судавцова В.С., Шаркина Н.О., Шувалов А.В.* // Расплавы. 1990. № 1. С. 97.
5. *Stolz U.K., Arpshofen I., Sommer F.* // J. Phase Equilibria. 1993. V. 14. P. 473.
6. *Grigorovich K.V., Krylov A.S.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 314. P. 255.
7. *Судавцова В.С., Баталин Г.И., Ульянов В.И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 2. № 1. С. 66.
8. *Kleppa O.J.* // J. Phase Equilibria. 1994. V. 15. P. 240.
9. *Vachet F., Desré P., Bonnier E.* // Comp. rend. Acad. Sci. 1965. V. 260. P. 453.
10. *Johnson G.R., Palmer L.D.* // High Temp. -High Press. 1980. V. 12. P. 261.
11. *Shaefer S.C., Gokcen N.A.* // High Temp. Sci. 1979. V. 11. P. 31.
12. *Bonnet M., Rogl J., Castanet R.* // Thermochim. Acta. 1989. V. 155. P. 39.
13. *Hilpert K., Moller M., Geralds H., Nickel H.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. B. 94. S. 40.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1723–1724

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546+547.313

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ЦИКЛОГЕКСАН–ПЕНТАДЕКАН–ГЕНЭЙКОЗАН

© 2004 г. И. П. Калинина, И. К. Гаркушин, А. Ю. Копнина

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 08.12.2003 г.

Методом низкотемпературного дифференциального термического анализа исследована трехкомпонентная система циклогексан–пентадекан–*н*-генэйкозан. Определены характеристики эвтектического состава, кривые моновариантных равновесий, а также построены изотермы кристаллизации.

Перспективными веществами, используемыми в качестве теплоаккумулирующих материалов и рабочих тел в тепловых аккумуляторах, могут быть *н*-алканы, циклические и ароматические углеводороды, а также их смеси, обладающие рядом ценных энергетико-эксплуатационных параметров [1].

Целью настоящей работы является исследование трехкомпонентной системы циклогексан-пентадекан-генэйкозан (I–II–III).

Основной метод исследования – низкотемпературный дифференциальный термический анализ (НДТА). Кривые нагревания и охлаждения изученных систем снимали на установке НДТА с помощью двухлинейного плоского самописца TZ-4620. Источником термо-ЭДС служила хромель-копелевая термопара, один спай которой был погружен в исследуемую смесь, а другой находился в пробирке с эталонным индифферентным веществом (прокаленный порошкообразный оксид алюминия). Холодный спай термопары находился в сосуде Дьюара, заполненном смесью воды и льда, имеющей температуру 0°C. Температура определялась с точностью до ±0.2 K. Исследуемые составы охлаждали и нагревали в термокамере ТК-1. Исследования проводились в диапазоне температур от –40 до +60°C. Скорость охлаждения и нагревания составов была равна 1–2 K/мин. Исходные компоненты взвешивали на аналитических весах типа ВЛР-200 с точностью до ~0.3 мг. Характеристики индивидуальных веществ соответствовали справочным данным [2, 3].

Для исследований использовали вещества I, II и III заводского изготовления квалификации "ч". Чистота реактивов подтверждена газожидкостной хроматографией, проводившейся с помощью прибора ЦВЕТ-100 на капиллярных колонках 50 м × × 0.25 мм и 25 м × 0.25 мм на кафедре "Технология общего и органического синтеза" Самарского государственного технического университета. Температура испарителя – 350°C, растворителем твердых углеводородов служил толуол.

Система I–II, исследованная ранее авторами [4, 5], относится к эвтектическому типу. Состав эвтектики мас. %: I – 77.0, II – 23.0. Температура плавления эвтектического состава составляет –11°C. Система I–III также относится к эвтектическому типу [4, 5]. Характеристика эвтектики: температура плавления –4.7°C при содержании компонентов мас. %: I – 91.5; II – 8.5. Система II–III является эвтектической. В системе эвтектика содержит 10.0 мас. % III, температура плавления – 7.4°C [6].

Данные по двухкомпонентным системам нанесены на концентрационный треугольник (рис. 1). С учетом этих данных в соответствии с правилами проекционного термографического метода (ПТМ) выбран политермический разрез e_2–$\bar{E}$–e_3, расположенный в поле кристаллизации III (рис. 1).

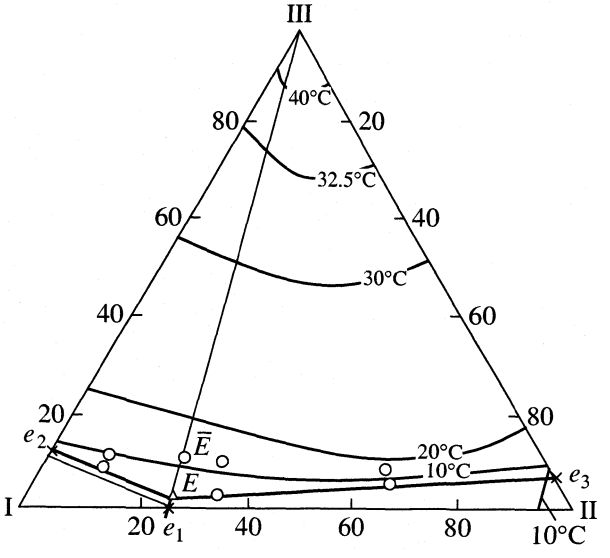


Рис. 1. Остов состава системы I–II–III.

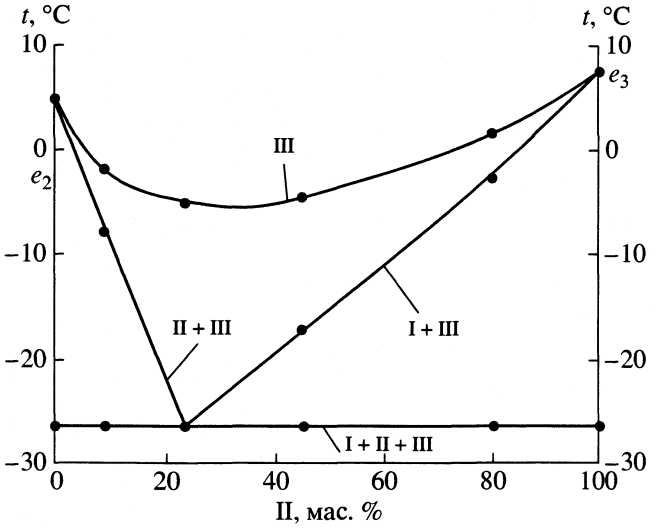


Рис. 2. Фазовая диаграмма разреза e_2–$\bar{E}$–e_3.

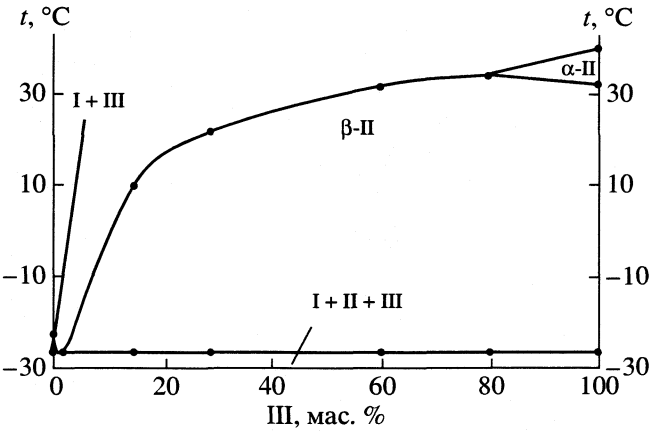


Рис. 3. Фазовая диаграмма разреза III – $\bar{E}$ ⟶ E.

Из диаграммы состояния данного разреза (рис. 2) определено соотношение I и III в тройной эвтектике (E) и температура плавления –26.5°C.

Изучением разреза III – $\bar{E}$ ⟶ E (рис. 1) определен состав эвтектики мас. %: I – 76.5; II – 22.0 и III – 1.5 (рис. 3).

Построены изотермы (10°C–40°C) и нанесены на остов составов (рис. 1). Преобладающее поле кристаллизации на проекции политерм кристаллизации соответствует наиболее тугоплавкому компоненту тройной системы III, имеющему вторичную температуру кристаллизации –32.5°C. Фазовые равновесия соответствуют нонвариантному Ж ⟷ I + II + III и моновариантным равновесиям Ж ⟷ I + III (e_1E), Ж ⟷ II + III (e_2E), Ж ⟷ I + II (e_3E).

Для эвтектического состава, выявленного в процессе исследования, на основе расчетных и экспериментальных данных определена удельная энтальпия плавления эвтектического состава.

Расчетным методом удельную энтальпию плавления определяли как аддитивную по уравнению

$$\Delta H_{\text{пл},e} = x_1\Delta H_{\text{пл},1} + x_2\Delta H_{\text{пл},2} + x_3\Delta H_{\text{пл},3}, \qquad (1)$$

где x_1, x_2, x_3 – состав эвтектики, мас. %.

Удельная энтальпия плавления эвтектического состава составила 178 Дж/г.

Экспериментальную энтальпию плавления определяли с помощью уравнения

$$\Delta H_{\text{пл},e} = \frac{\Delta H_{\text{пл},1} T_e S m_1}{T_{\text{пл},1} S_1 m}, \qquad (2)$$

где $\Delta H_{\text{пл},1}$ – энтальпия плавления эталонного вещества (*н*-ундекан), температура плавления которого близка к температуре плавления эвтектического состава, Дж/г; $T_{\text{пл},1}$ – температура плавления эталонного вещества, K; S_1, S – 1/2 площади пика на кривой охлаждения соответственно чистого эталонного вещества и смеси, имеющей эвтектический состав, мм^2; m_1, m – масса навески чистого эталонного вещества и смеси соответственно, имеющих эвтектический состав, г; T_e – температура плавления эвтектического состава системы, K. Экспериментально найденная величина удельной энтальпии плавления эвтектического состава составила 105 Дж/г.

Проведенные исследования показали, что данная трехкомпонентная система I–II–III относится к эвтектическому типу и имеет температуру эвтектики –26.5 °C и удельную энтальпию плавления 105 Дж/г и может применяться в качестве теплоаккумулирующего вещества и теплоносителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Данилин В.Н., Доценко С.П., Боровская Л.В. и др.* // Технол. Сер. конструкции из композиционных материалов. 1995. № 3–4. С. 16.
2. *Татевский В.М.* Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1959. С. 197.
3. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
4. *Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Гаркушин И.К., Назмутдинов А.Г.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 11. С. 1921.
5. *Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Гаркушин И.К.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. № 5. С. 84.
6. *Агафонов И.А., Гаркушин И.К., Мифтахов Т.Т.* Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах из *н*-алканов. Самара: СамГТУ, 1997. С. 55.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1725–1726

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ НА ЦЕОЛИТАХ

© 2004 г. Е. Б. Чернов, С. С. Сафронова, Л. М. Коваль

Томский государственный университет
E-mail: dce@xf.tsu.ru

Поступила в редакцию 30.01.2003 г.
После доработки 03.02.2004 г.

Предложено полуэмпирическое соотношение для описания изотерм сорбции на цеолитах. Проведено количественное описание экспериментальных изотерм адсорбции воды, метанола, бензола.

Анализ данных по адсорбции на цеолитах различных типов довольно сложен. Одночленное уравнение теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), даже в варианте Дубинина–Астахова [1], плохо описывает экспериментальные изотермы. Ранее авторами [2] было предложено описание любой изотермы адсорбции от нулевого заполнения и до насыщения суммой парциальных изотерм типа ТОЗМ

$$a = \sum_{1}^{m} a_{0i} \Big/ \exp\left(\frac{A}{E_{0i}}\right)^{n_i}.$$

Нами предлагается использовать оптимизационные методы расчета Розенброка или Хука–Дживса [3] при математическом описании изотерм

Таблица 1. Экспериментальные изотермы адсорбции (a, ммоль/г) и относительные ошибки (Δ, %) их расчета по уравнению Дубинина–Астахова с двумя экспонентами [4, 5] методом Розенброка

p/p_s	a	Δ, %	p/p_s	a	Δ, %	p/p_s	a	Δ, %	p/p_s	a	Δ, %	p/p_s	a	Δ, %
Бензол			Метанол			Пропан			Вода			Метанол		
ZSM-5									Морденит					
0.042	0.677	0.187	0.027	1.513	2.608	5.8×10^{-5}	0.455	–0.099	0.351	4.090	3.066	0.176	1.960	–2.002
0.098	0.747	–1.362	0.071	2.064	–1.192	1.5×10^{-4}	0.752	0.242	0.456	4.920	–4.609	0.323	2.730	3.559
0.183	0.839	1.271	0.125	2.664	0.465	2.3×10^{-4}	0.883	–0.122	0.645	7.490	2.919	0.383	2.940	1.491
0.282	0.888	0.129	0.232	4.056	–1.046	3.8×10^{-4}	0.993	–1.407	0.770	8.590	–1.005	0.434	3.080	–0.876
0.394	0.931	–1.062	0.295	5.088	0.541	5.0×10^{-4}	1.094	2.350	0.837	9.560	0.591	0.488	3.330	–0.473
0.507	0.987	–0.312	0.384	6.308	0.774	7.4×10^{-4}	1.119	–2.637	0.925	12.070	0.091	0.545	3.510	–2.734
0.592	1.029	0.280	0.473	7.236	0.662	9.2×10^{-4}	1.207	1.467	0.951	14.030	0.150	0.583	3.760	–0.977
0.704	1.080	0.463	0.536	7.615	–1.153	1.2×10^{-3}	1.242	0.987	0.976	16.680	0.016	0.635	4.130	1.216
0.845	1.142	–0.265	0.625	8.232	–0.619	1.5×10^{-3}	1.262	–0.386				0.665	4.430	2.955
0.986	1.255	0.062	0.705	8.696	–0.108	1.7×10^{-3}	1.276	–1.282				0.714	4.670	–4.103
			0.786	9.110	0.361	1.9×10^{-3}	1.299	–0.743				0.758	5.880	2.001
			0.866	9.540	1.268	2.1×10^{-3}	1.338	1.431				0.798	6.910	–0.616
			0.982	9.883	–0.621							0.830	8.030	–0.362
												0.850	8.760	–0.169
												0.874	9.610	–0.061
$\Sigma S^2 = 0.00037$			$\Sigma S^2 = 0.09757$			$\Sigma S^2 = 0.00295$			$\Sigma S^2 = 0.12617$			$\Sigma S^2 = 0.09757$		

Обозначения: ΣS^2 – сумма квадратичных отклонений.

Таблица 2. Параметры уравнения Дубинина–Астахова с двумя экспонентами [4, 5], рассчитанные методом Розенброка

Адсорбат	a_{01}	E_{01}	n_1	a_{02}	E_{02}	n_2
ZSM-5						
Бензол	0.35	1446	0.65	0.94	20908	1.07
Метанол	3.39	3178	2.81	6.66	5492	0.84
Пропан	0.96	21057	4.23	0.58	24820	9.78
Морденит						
Вода	1.35	23234	6.00	0.78	10626	2.84
Метанол	4.97	543	2.49	9.56	1543	0.45

адсорбции на цеолитах. Применение данных методов позволяет получить наиболее достоверные данные при обработке изотерм адсорбции по уравнению Дубинина–Астахова только с двумя экспонентами [4, 5]. Предложенным методом проведено количественное описание экспериментальных изотерм адсорбции: воды при 291 K, метанола при 289 K на мордените, бензола при 298 K, метанола при 298 K, пропана при 295 K на ZSM-5 (табл. 1). Расчеты в рамках данного метода позволяют получить дополнительную информацию об энергетических и структурных характеристиках соответствующих адсорбционных систем (табл. 2). Так, показатель n в уравнении Дубинина–Астахова, свидетельствующий о неоднородности структуры пор [4], показывает, что для систем метанол – морденит и метанол – ZSM-5 структура пор более неоднородна у морденита (n = 2.81), чем у ZSM-5 (n = 2.40). Высокие значения характеристических энергий для ZSM-5 подтверждают наличие в нем более узких пор по сравнению с морденитом. Кроме того, предложенным методом были обсчитаны литературные данные, представленные в [6] (табл. 3) и получены наиболее точные результаты даже в области относительно малых степеней заполнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лукин В.Д., Новосельский А.В.* Циклические адсорбционные процессы. Л.: Химия, 1989. С. 255.
2. *Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. №11. С. 2644.
3. *Аттеков А.В., Галкин С.В., Зарубин В.С.* Методы оптимизации. М.: МГТУ им. Баумана, 2001. С. 439.
4. *Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С.* Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. С. 512.
5. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 469.
6. *Толмачев А.М., Трубников О.И., Годовиков И.А., Кузнецова Т.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 4. С. 247.

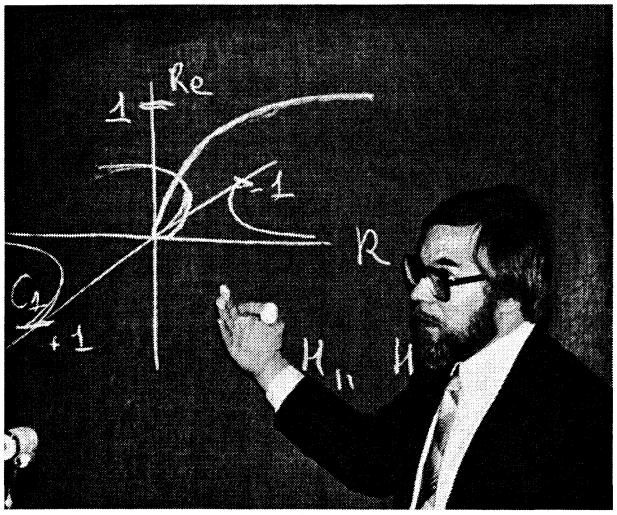
Таблица 3. Экспериментальные изотермы и относительные ошибки (Δ, %) их расчета по уравнениям (1)–(5) [6] и уравнению (6) Дубинина–Астахова с двумя экспонентами для системы бензол–NaX при 493 K

p/p_s	a, ммоль/г	1	2	3	4, 5	6
6.9×10^{-7}	0.025	8.29	−33.5	−294	−5.52	17.496
1.4×10^{-6}	0.050	−7.61	−21.7	−137	−3.29	1.859
2.8×10^{-6}	0.100	−11.8	−9.52	−50.2	0.85	5.137
4.2×10^{-6}	0.150	−8.54	−2.05	−19.7	4.59	5.818
6.3×10^{-6}	0.200	−14.5	−5.95	−6.91	−1.72	−3.205
1.0×10^{-5}	0.300	−11.9	−4.40	5.15	−2.67	−2.025
1.5×10^{-5}	0.400	−5.20	0.23	9.33	0.94	−4.016
1.9×10^{-5}	0.500	−0.51	2.95	9.54	3.18	2.163
2.6×10^{-5}	0.600	0.37	1.83	7.26	1.86	0.828
3.5×10^{-5}	0.700	1.41	1.18	4.37	1.19	−0.409
4.4×10^{-5}	0.800	3.48	2.04	1.72	2.12	1.312
5.8×10^{-5}	0.900	2.85	0.29	−1.12	0.47	0.368
7.6×10^{-5}	1.000	2.12	−1.11	−3.21	−0.86	−0.263
1.3×10^{-4}	1.200	1.61	−1.43	−4.25	−1.25	−0.803
2.2×10^{-4}	1.400	−0.38	−1.16	−1.85	−1.37	0.041
4.1×10^{-4}	1.600	−2.14	1.24	3.19	0.48	0.164
ΣS^2		0.0064	0.0024	0.0277	0.0016	0.00084

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 9, с. 1727–1728

ХРОНИКА

НИКОЛАЙ ФЕДОРОВИЧ СТЕПАНОВ (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



21 сентября 2004 г. академику Российской академии естественных наук Николаю Федоровичу Степанову исполняется 70 лет. Вся жизнь Николая Федоровича неразрывно связана с Московским государственным университетом. Он окончил химический факультет МГУ в 1957 г., учился в аспирантуре, а затем работал под руководством профессора В.М. Татевского в лаборатории молекулярной спектроскопии кафедры физической химии. Н.Ф. Степанов начал научную работу в новом для тех лет направлении, и до сих пор квантовая теория строения молекул и ее применение к расчету физико-химических характеристик вещества остается основной темой его исследований. Работы по квантово-химическому обоснованию и построению численно-устойчивых аддитивных схем для оценки термодинамических и физико-химических свойств веществ были продолжены и после защиты им кандидатской диссертации, объединившей оригинальные результаты анализа конденсированных углеводородов. Большое влияние на формирование круга научных интересов, стиля работы и преподавания Н.Ф. Степанова оказала его стажировка в Институте квантовой химии (г. Уппсала, Швеция) у одного из классиков квантовой химии – П.О. Лёвдина (1967–1968 гг.).

Начатые в Уппсале теоретические работы по использованию формализма приведенной резольвенты и нетривиальных форм теории возмущений в задачах квантовой химии были продолжены Н.Ф. Степановым и его учениками на кафедре физической химии МГУ и привели к созданию новых подходов к задачам теории электронных и колебательно-вращательных спектров молекул. В те же годы Н.Ф. Степанов активно включается в педагогическую деятельность, прежде всего, работая со специализированной физико-химической ("одиннадцатой") группой. С первых дней существования этой группы (1960 г.) он разрабатывает концепцию физико-химического образования, работает над формированием и модификацией учебных планов группы, а с 1965 г. является ее куратором. В "одиннадцатой" группе учились многие физикохимики, известные сейчас в ведущих химических, физических и биологических центрах и нашей страны, и за рубежом.

Многие годы Н.Ф. Степанов читает уникальные общие и специальные курсы лекций для студентов и аспирантов по строению молекул, основным разделам квантовой теории многочастичных систем и квантовой химии. Аналогичные курсы лекций он читает во многих университетах России, а также Японии и Индии. Н.Ф. Степанов создал школу квантовой химии на химическом факультете МГУ, и практически все его сотрудники воспитаны им со студенческих лет. Под его руководством защищено около 30 кандидатских диссертаций, пятеро его учеников стали докторами наук. Педагогическая работа Н.Ф. Степанова в 2001 г. отмечена Премией Президента Российской Федерации.

В середине 60-х годов из первых выпускников физико-химической группы Н.Ф. Степанов создает коллектив, исследовательская деятельность которого посвящена в основном развитию квантовой теории строения молекул и разработке неэмпирических методов расчета молекулярных систем. В этой группе, преобразованной через два десятилетия в лабораторию строения и квантовой механики молекул, впервые в нашей стране были начаты систематические исследования структуры и физико-химических свойств молекул неэмпирическими методами. Под руководством Н.Ф. Степанова создаются уникальные методики и системы программ для решения важных прикладных задач с помощью квантово-химических расчетов высокой точности. Одновременно разрабатываются пути решения сложных методических вопросов современной квантовой химии, например, обратной колебательной задачи, структурных и динами-

ческих проблем описания электронно-возбужденных состояний молекул.

На протяжении многих лет Н.Ф. Степанов руководит работами не только по теоретическому, но и экспериментальному изучению структуры молекул, по оценке радиационных и других физико-химических характеристик соединений различных классов. Н.Ф. Степанов разрабатывает представления о структурной нежесткости молекул, новые динамические модели в ядерных задачах, характеризующихся большими амплитудами колебаний. Он и его ученики развивают новые методы разделения молекулярных движений и анализа внутримолекулярной динамики.

Активно занимаясь научными исследованиями и преподаванием, Н.Ф. Степанов много сил отдает работе в ученых советах по физической химии и химической физике, в ВАК и РФФИ. Он работает в редколлегиях Химической энциклопедии, РЖ "Химия", и "Соросовского образовательного журнала", является ответственным секретарем "Журнала физической химии". Н.Ф. Степанов – автор множества статей в научных журналах и оригинальных и глубоких монографий, учебников и учебных пособий по теории строения молекул, квантовой химии, теории групп, а также применению методов линейной алгебры в физической химии, по которым учатся студенты и аспиранты не только МГУ, но и многих других вузов.

В день семидесятилетия мы выражаем Николаю Федоровичу глубокое восхищение его эрудицией, работоспособностью и преданностью науке, уважение к его педагогическому таланту и прекрасным человеческим качествам. Мы желаем ему дальнейшей плодотворной работы на благо российской науки и образования.

Коллеги, ученики

Редколлегия и редакция "Журнала физической химии" присоединяются к поздравлениям и пожеланиям коллег и учеников Н.Ф. Степанова и надеются на долгие годы совместной работы.

Сдано в набор 18.03.2004 г. Подписано к печати 19.07.2004 г. Формат бумаги 60 × 88 1/8
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.9 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.0
Тираж 364 экз. Зак. 8607

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
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6