ISSN 0044-4537

Том 79, Номер 2

Февраль 2005

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

журналу 75 лет

http://www.maik.ru

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 79 № 2 2005 Февраль

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.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*), 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, 2005 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2005 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 79, номер 2, 2005

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Фазовые переходы в поверхностном слое и поверхностное натяжение жидкостей
Б. Д. Сумм 199

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Влияние температуры на тепловые эффекты образования комплексов Zn^{2+} и Co^{2+} с нитрилотриуксусной кислотой
Т. Д. Орлова, В. П. Васильев 213

Влияние структурных факторов на особенности процессов термоокислительной деструкции линейных и циклических ди- и тетрапирролов
Е. В. Румянцев, Г. Б. Гусева, Е. В. Антина 219

Модифицированное приближение Клаузиуса для однородной фазы вещества
И. П. Базаров, П. Н. Николаев 224

Энтропии сольватации и переноса индивидуальных ионов в бинарной системе вода–этанол при 298.15 K
В. Н. Соколов, В. А. Кобенин, В. Н. Горелов 228

Термодинамика точечных дефектов и механизм электропереноса в медьсодержащем кобальтите лантана $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.3$)
А. Н. Петров, А. Ю. Зуев, А. И. Вылков 233

Термодинамический расчет поверхностной энергии и энергий образования адатома и поверхностной вакансии ГЦК-металлов
Ю. Я. Андреев 239

Уравнение состояния флюида для всего интервала плотности
А. И. Русанов 247

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кобальтаты лантана-стронция с перовскитной и слоистой структурой как катализаторы окисления метанола
Е. В. Макшина, Л. В. Боровских, А. Л. Кустов, Г. Н. Мазо, Б. В. Романовский 253

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Особенности взаимодействия молекул воды с кристаллами пролина и оксипролина
Д. Л. Котова, Е. А. Головина, Т. А. Крысанова, Е. Г. Давыдова, В. Ф. Селеменев 258

Реакции протонирования и деструкции замещенного тритиадиазолтрипирролмакроциклического соединения
Т. Н. Ломова, Е. Е. Суслова, Е. А. Данилова, М. К. Исляйкин 263

Молекулярная структура и диэлектрические свойства ассоциированных жидкостей. Простейшая модель гребенчатой ассоциации
В. А. Дуров, М. Н. Артёмов 270

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Структура и сорбционные свойства 5-гидрокси-6-метилурацила
С. П. Иванов, К. А. Лысенко, О. А. Колядина, З. А. Старикова, Ю. И. Муринов 278

N-нитрозодиметиламин: анализ колебательных спектров и надежность масштабированных квантово-химических силовых полей
Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, С. С. Крамаренко 285

Плоская равновесная конформация N-нитрозодиметиламина: совместный анализ электронографических и микроволновых данных с использованием квантовой химии и колебательной спектроскопии
Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, А. В. Абраменков, Л. В. Вилков 292

Фазовые превращения в смешанных ян-теллеровских системах с кристаллографически неэквивалентными подрешетками
М. А. Иванов, А. С. Лахтин, Н. К. Ткачев, А. Я. Фишман 298

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция β-циклодекстрина на поверхности высокодисперсных кремнеземов
Л. А. Белякова, А. М. Варварин, А. В. Хора 304

Кинетика десорбции водорода с поверхности массивного никеля, модифицированной плазмохимическими и термическими обработками
В. Д. Ягодовский, З. В. Псху, Т. В. Ягодовская, А. А. Кондарь, Ю. А. Кудрявцева 308

Расчет коэффициентов активности компонентов фазы сорбента при необменной сорбции аминокислот низкоосновными анионитами
О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов 313

ИК-исследование гидроксильного покрова и апротонных кислотных центров поверхности алюмоциркониевых оксидов
Р. Г. Романова, Е. В. Петрова 318

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионообменное равновесие процесса сорбции щелочных металлов на фосфате олова различной кристалличности
Г. И. Смирнов, Л. М. Димова, А. А. Редченко 328

Термодинамика сорбции и селективность нематической реентрантной неподвижной фазы на основе смеси трициклических цианозамещенных мезогенов
С. В. Блохина, А. В. Шарапова, М. В. Ольхович 332

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Влияние гидроксипропил-β-циклодекстрина на обмен веществом между дисперсными частицами эмульсий
А. А. Князев, О. И. Михалев, И. Н. Карпов, М. В. Алфимов 338

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Особенности генерации синглетного кислорода в газовую фазу при фотовозбуждении напыленных слоев карборанилпорфиринов
П. С. Тимашев, А. Б. Соловьёва, С. А. Завьялов, Н. Н. Глаголев, В. А. Ольшевская 343

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тепловые эффекты дегидратации сывороточного альбумина человека в различных органических растворителях
В. А. Сироткин, Д. В. Королев 352

Механизм ингибирования гексокиназы АТР и ионами магния в растворе и адсорбционных слоях
Е. С. Чухрай, О. М. Полторак, Л. Ф. Атякшева 359

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние электрических полей ионов на работу образования зародыша при фазовых переходах первого рода
Г. В. Аникин, С. Н. Плотников 363

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические свойства расплавов бромида марганца(II) с бромидами лития, цезия и франция
Е. Б. Крицкая, Б. П. Бурылев, Л. П. Мойсов, В. Е. Крицкий 368

Ассоциация гексокиназы в растворе и адсорбционных слоях
О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякшева 371

Особенности ИК-спектров этиленгликоля, этилендиамина и моноэтаноламина в CCl_4
Н. В. Архипенко, С. М. Кийко 374

Теплоемкость и термодинамические функции манганита $DyLiMgMn_2O_6$ в интервале 298.15–673 K
Ш. Б. Касенова, Е. С. Мустафин, Б. К. Касенов, Ж. Н. Акишева, Ж. С. Бектурганов 377

Механизм переориентации молекул в жидкой воде по результатам компьютерного моделирования
В. Е. Петренко, Н. А. Чумаевский, М. Н. Родникова, А. В. Боровков, М. Л. Антипова, Д. А. Сироткин 380

К сведению читателей и авторов 383

Сдано в набор 18.08.2004 г. Подписано к печати 03.12.2004 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.9 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 365 экз. Зак. 9043

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

Contents

Vol. 79, No. 2, 2005

Simultaneous English language translation of the journal is available from MAIK Pleiades Publishing, Inc. *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

ON THE 75TH ANIVESSARY OF THE JOURNAL

Phase Transitions in the Surface Layer and the Surface Tension of Liquids
B. D. Summ 199

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Influence of Temperature on the Heat Effects of Formation of Zn^{2+} and Co^{2+} Complexes with Nitrilotriacetic Acid
T. D. Orlova and V. P. Vasil'ev 213

The Influence of Structure Factors on the Thermooxidative Destruction of Linear and Cyclic Di- and Tetrapyrroles
E. V. Rumyantsev, G. B. Guseva, and E. V. Antina 219

A Modified Clausius Approximation for a Homogeneous Phase of a Substance
I. P. Bazarov and P. N. Nikolaev 224

The Entropies of Solvation and Transfer of Ions in the Water–Ethanol Binary System at 298.15 K
V. N. Sokolov, V. A. Kobenin, and V. N. Gorelov 228

The Thermodynamic Characteristics of Point Defects and the Mechanism of Electricity Transfer in Copper-Containing Lanthanum Cobaltite $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.3$)
A. N. Petrov, A. Yu. Zuev, and A. I. Vylkov 233

Thermodynamic Calculations of Surface Energy and the Energy of Adatom and Surface Vacancy Formation for Face-Centered Cubic Metals
Yu. Ya. Andreev 239

The Equation of State of a Fluid over the Entire Density Range
A. I. Rusanov 247

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Lanthanum–Strontium Cobaltates with Perovskite and Layered Structures as Catalysts of Methanol Oxidation
E. V. Makshina, L. V. Borovskikh, A. L. Kustov, G. N. Mazo, and B. V. Romanovskii 253

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Specifics of the Interaction of Water Molecules with Crystalline Proline and Hydroxyproline
D. L. Kotova, E. A. Golovina, T. A. Krysanova, E. G. Davydova, and V. F. Selemenev 258

Reactions of Protonation and Destruction of a Substituted Trithiadiazoletripyrrole Macrocyclic Compound
T. N. Lomova, E. E. Suslova, E. A. Danilova, and M. K. Islyaikin 263

Molecular Structure and Dielectric Properties of Associated Liquids. The Simplest Model of Comb Association
V. A. Durov and M. N. Artemov 270

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Structure and Sorption Properties of 5-Hydroxy-6-methyluracil
S. P. Ivanov, K. A. Lysenko, O. A. Kolyadina, Z. A. Starikova, and Yu. I. Murinov 278

N-Nitrosodimethylamine: an Analysis of Vibrational Spectra and Reliability of Scaled Quantum-Chemical Force Fields
L. S. Khaikin, O. E. Grikina, and S. S. Kramarenko 285

The Planar Equilibrium Conformation of N-Nitrosodimethylamine: A Joint Analysis of Electron Diffraction and Microwave Data with the Use of Quantum Chemistry and Vibrational Spectroscopy
L. S. Khaikin, O. E. Grikina, A. V. Abramenkov, and L. V. Vilkov 292

Phase Transitions in Mixed Jahn–Teller Systems with Crystallographically Nonequivalent Sublattices
M. A. Ivanov, A. S. Lakhtin, N. K. Tkachev, and A. Ya. Fishman 298

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption of β-Cyclodextrin on the Surface of Highly Dispersed Silicas
L. A. Belyakova, A. M. Varvarin, and A. V. Khora 304

Kinetics of the Desorption of Hydrogen from a Massive-Nickel Surface Modified by Plasma and Thermal Treatments
V. D. Yagodovskii, Z. V. Pskhu, T. V. Yagodovskaya, A. A. Kondar', and Yu. A. Kudryavtseva 308

Calculation of the Activity Coefficients of the Components of the Sorbent Phase for the Nonexchange Sorption of Amino Acids on Low-Basicity Anionites
O. N. Khokhlova and V. Yu. Khokhlov 313

An IR Study of Hydroxyl Cover and Aprotic Acid Centers on the Surface of Aluminozirconium Oxides
R. G. Romanova and E. V. Petrova 318

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Ion Exchange Equilibrium in the Sorption of Alkali Metals at Tin Phosphates with Different Degrees of Crystallinity
G. I. Smirnov, L. M. Dimova, and A. A. Redchenko 328

Thermodynamics of the Sorption and the Selectivity of the Reentrant Nematic Stationary Phase Based on a Mixture of Cyano-Containing Tricyclic Mesogens
S. V. Blokhina, A. V. Sharapova, and M. V. Ol'khovich 332

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Effect of the Hydroxypropyl-β-Cyclodextrin on the Exchange of a Probe between Dispersed Particles of Emulsions
A. A. Knyazev, O. I. Mikhalev, I. N. Karpov, and M. V. Alfimov 338

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Specifics of the Generation of Singlet Oxygen into the Gas Phase during the Photoexcitation of Sputtered Layers of Carboranylporphirins
P. S. Timashev, A. B. Solov'eva, S. A. Zav'yalov, N. N. Glagolev, V. A. Ol'shevskaya 343

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Heat Effects of Dehydration of Human Serum Albumin in Organic Solvents
V. A. Sirotkin and D. V. Korolev 352

Mechanism of the Inhibition of the Catalytic Activity of Dissolved and Adsorbed Hexokinase by ATP and Magnesium Ions
E. S. Chukhrai, O. M. Poltorak, and L. F. Atyaksheva 359

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Effect of the Electric Field of an Ion on the Work of Formation of a Nucleus during First-Order Phase Transitions
G. V. Anikin and S. N. Plotnikov 363

SHORT COMMUNICATIONS

Thermodynamic Properties of Binary Melts of Manganese(II) Bromide with Lithium, Cesium, and Francium Bromides
E. B. Kritskaya, B. P. Burylev, L. P. Moisov, and V. E. Kritskii 368

Association of Hexokinase in Solutions and Adsorption Layers
O. M. Poltorak, E. S. Chukhrai, and L. F. Atyaksheva 371

Specific Features of the IR Spectra of Ethylene Glycol, Ethylenediamine, and Monoethanolamine
N. V. Arkhipenko and S. M. Kiiko 374

Heat Capacity and Thermodynamic Functions of $DyLiMgMn_2O_6$ Manganite in the Temperature Range of 298.15 to 673 K
Sh. B. Kasenova, E. S. Mustafin, B. K. Kasenov, Zh. N. Akisheva, and Zh. S. Bekturganov 377

Molecular Reorientation in Liquid Water from the Results of the Computer-Assisted Modeling
V. E. Petrenko, N. A. Chumaevskii, M. N. Rodnikova, A. V. Borovkov, M. L. Antipova, and D. A. Sirotkin 380

Information for Contributors 383

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 199–212

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

УДК 541:18

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

© 2005 г. Б. Д. Сумм

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

E-mail: summ@colloid.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 27.02.2004 г.

Рассмотрены эмпирические корреляции поверхностного натяжения чистых жидкостей на границе (с газом) с другими физическими свойствами – теплотами испарения и плавления, плотностью, и электрической проницаемостью. Для многих жидкостей (расплавленные металлы, сжиженные газы, предельные углеводороды) установлена линейная связь между их поверхностным натяжением (вблизи точки плавления) и теплотой плавления, а также линейная связь между температурным коэффициентом поверхностного натяжения и энтропией плавления. На основе анализа размерностей найдены корреляции поверхностного натяжения со скоростью звука и с постоянной Планка. В связи с этим отмечен автоколебательный характер процессов энерго- и массообмена в поверхностном слое жидкости. Сделан вывод, что на основании данных корреляций возникновение поверхностного натяжения можно рассматривать как следствие фазового перехода – затвердевания в поверхностном слое.

Согласно П.С. Лапласу, "теория капиллярных явлений проливает яркий свет на взаимные притяжения молекул, составляющих тела, ибо капиллярные явления – это лишь модификация этих притяжений". Возникновение поверхностного натяжения жидкостей обусловлено строением тончайшего (мономолекулярного) поверхностного слоя. Экспериментальное изучение этих слоев связано с большими трудностями. Методы достаточно высокого разрешения, позволяющие отделить информацию о поверхностном слое от вклада внутреннего объема жидкости, стали применяться только в последние 10–15 лет. Поэтому в развитии представлений о структуре поверхностных слоев и о происхождении поверхностного натяжения оказались полезны эмпирические корреляции, которые связывают поверхностное натяжение с другими физическими свойствами. Они широко используются в прикладных задачах и в феноменологической теории поверхностных явлений. Здесь может быть уместным следующее сравнение. Законы идеальных газов (Бойля–Мариотта, Гей-Люссака) были вначале установлены опытным путем и лишь позднее получили молекулярно-кинетическое обоснование в теории Максвелла. Уравнение состояния реальных газов было введено Ван-дер-Ваальсом также на основе анализа экспериментальных данных. Другой пример эмпирической корреляции, имеющий некоторое отношение к приводимым ниже корреляциям поверхностного натяжения, – постоянство атомных теплоемкостей простых твердых веществ (закон Дюлонга–Пти).

Выявление эмпирических корреляций поверхностного натяжения с другими свойствами жидкостей сильно зависит от уровня тензиометрических методов. История их развития весьма интересна и поучительна [1]. Примерно до 30-х гг. XX в в распоряжении ученых были методы измерения поверхностного натяжения, пригодные в основном для воды, органических жидкостей, растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), т.е. для интервала примерно 20–80 мДж/м^2 [1–5]. На основе этих измерений были установлены первые ("классические") корреляции поверхностного натяжения. В последние 30–40 лет были разработаны весьма совершенные (в том числе – автоматизированные) методы измерения поверхностного натяжения различных веществ в широком интервале температур и давлений. Они обеспечили накопление большого массива данных о поверхностном натяжении жидкостей с небольшими натяжениями (сжиженные газы) и с натяжениями в сотни и тысячи мДж/м^2 (жидкие металлы, расплавы оксидов, солей и т.п.) [6–12]. На основе этих данных удалось выявить новые корреляции поверхностного натяжения.

Таким образом, в настоящее время известно довольно много соотношений, связывающих поверхностное натяжение различных жидкостей с их свойствами. В данной статье они разделены на три группы – в первую группу вошли корреляции, установленные достаточно давно, в основном – для жидкостей с поверхностным натяжением в несколько десятков мДж/м^2. Далее описаны корреляции, которые были предложены недавно (в

последние 5–8 лет). Отметим, что их разработка проводилась не только эмпирическим путем. Привлекались также определенные представления о микроскопической структуре поверхностного слоя (ПС) жидкости. Проблема строения ПС имеет фундаментальное значение для физико-химии поверхностных явлений [13–18]. Уравнения, связывающие поверхностное натяжение с термодинамическими параметрами фазового перехода при затвердевании, со скоростью звука и с постоянной Планка, могут в определенной мере способствовать пониманию структуры ПС различных жидкостей и определению его толщины.

КЛАССИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ – ФИЗИЧЕСКОЕ СВОЙСТВО

Идея о существовании поверхностного натяжения жидкостей появилась в середине XVIII в. В 1752 г. венгерский инженер Я. Сегнер, строитель фонтанов в Версале и изобретатель колеса, вращающегося при выбросе водяных струй ("сегнерово колесо"), выдвинул гипотезу об особых механических свойствах ПС жидкостей. Он предположил, что этот слой аналогичен тонкой натянутой оболочке. Эта гипотеза позволила объяснить парадоксальные (для того времени) факты – сферическую форму небольших капель воды на парафине и ртути на стекле, цилиндрическую форму тонких водяных струй [19, 20].

В начале XIX в. эти представления были использованы Т. Юнгом и П. Лапласом при разработке основ теории капиллярности [19]. В ее исходных положениях поверхностное натяжение рассматривается как тангенциальная сила, препятствующая увеличению поверхности жидкости. На основе этой модели были выведены основные законы капиллярных явлений – законы краевого угла смачивания (Т. Юнг, 1804 г.), капиллярного давления (П. Лаплас, 1805 г.), зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости (Дж. Томсон, 1847 г.), уравнение высоты капиллярного подъема смачивающих жидкостей (П. Лаплас, 1805 г.).

К середине XIX в. теория капиллярности достигла весьма больших успехов. Показательно мнение профессора Московского университета А.Ю. Давидова: "Превосходные труды Лапласа и Пуассона в математической теории капиллярности почти исчерпали этот предмет и довели его до такого совершенства, что не много осталось более прибавить к их исследованиям" [21].

Однако экспериментальные исследования капиллярных явлений развивались в тот период весьма медленно. Прежде всего, это вызывалось скудностью сведений о поверхностном натяжении различных веществ, что в свою очередь было связано с недостаточностью имевшихся измерительных методов. Вплоть до середины XIX в. применялся только метод капиллярного подъема. Его использовали Ж. Гей-Люссак для подтверждения закона капиллярного давления [19] и Д.И. Менделеев при изучении зависимости поверхностного натяжения органических жидкостей от температуры [22]. Во второй половине XIX в. было создано много методов измерения поверхностного натяжения – по форме капли на твердой подложке (Г. Квинке, 1890 г.); метод максимального давления в газовом пузырьке или в капле (М. Зимон, 1851 г.; М. Кантор,1892 г.); сталагмометрия – взвешивание капель после отрыва от капиллярной трубки (Т. Тейт, 1864 г.; Рэлей, 1899 г.); отрыв пластины или кольца от поверхности жидкости (Л. Вильгельми, 1863 г.; К. Зондхаус, 1878 г.); метод осциллирующей струи (Рэлей, 1890) [1, 5, 18].

Эти методы позволили получить достаточно надежную и подробную информацию о поверхностном натяжении воды и многих органических жидкостей. На основе этой базы данных в конце XIX–начале XX в было предложено несколько корреляций поверхностного натяжения. Отметим наиболее известные корреляции, вошедшие во многие учебники и монографии при описании поверхностных и капиллярных явлений.

Правило Стефана (1886 г.)

Правило Стефана было первой корреляцией поверхностного натяжения σ со свойствами жидкости, а именно – с мольной теплотой испарения Q_V

$$\sigma = Q_V / N_A^{1/3} V_m^{2/3}$$

N_A – число Авогадро, V_m – мольный объем [23]. В основе этого правила лежит определенная гипотеза о механизме возникновения поверхностного натяжения: работа переноса молекулы из внутреннего объема жидкости на ее поверхность на границе с насыщенным паром составляет половину работы переноса молекулы из жидкости в пар. Множитель 1/2 был введен в предположении, что число ближайших соседей у молекулы в ПС равно 3, а во внутреннем объеме 6. Стефан сопоставил экспериментальные данные об энтальпии образования поверхности жидкости с теплотой испарения. Обе величины брались в расчете на одну молекулу. Отношение этих величин (β) было рассчитано для 13 жидкостей при приведенной температуре $T/T_c = 0.7$ для каждого вещества. Для веществ, у которых форма молекул близка к сферической, отношение β оказалось близким к 1/2. Например, для азота, кислорода и CCl_4 величина $\beta = 0.51$, 0.50 и 0.45 соответственно. Для веществ с несимметричными молекулами Стефан получил меньшие значения β. Например, для во-

ды $\beta = 0.28$, для этилового и метилового спирта 0.19 и 0.16 [23]. С современных позиций [5] эти результаты указывают на определенную ориентацию молекул жидкости в ПС. Например, молекулы спиртов ориентированы неполярным радикалом в сторону газа, а полярной группой в сторону жидкости [5].

Идея Стефана о связи поверхностного натяжения с теплотой испарения оказалась достаточно перспективной и глубокой. На ее основе были разработаны несколько расчетных методов в которых, как и в модели Стефана, учитываются взаимодействия атома (молекулы) жидкости только с ближайшими соседями. Основное допущение этих схем – энергия отдельной межмолекулярной связи одинакова как во внутреннем объеме жидкости, так и в ПС. Поэтому поверхностная энергия Гиббса (поверхностное натяжение) определяется различием числа ближайших соседей (числа связей) атома в объеме (z_v) и на поверхности (z_s); естественно $z_v > z_s$. По указанной причине такие модели называются локально-координационными [24–31]. В первом приближении они приводят к линейной связи между поверхностным натяжением σ и мольной теплотой испарения Q_v

$$\sigma = (1 - z_s/z_v)Q_v/\Omega_m, \qquad (1)$$

где $\Omega_m = N_A^{1/3}V_m^{2/3}$ – молярная поверхность (для плотноупакованного монослоя) [6].

Основная трудность в применении уравнения (1) заключается в оценке координационных чисел z_v и z_s. Одно из используемых приближений – квазикристаллическая модель жидкости. Она применялась, например, для веществ, кристаллизующихся в объемно- или гранецентрированную кубическую решетку. Наиболее детально такие расчеты проводились для различных жидких металлов [6].

Температурная зависимость поверхностного натяжения

Для всех чистых жидкостей поверхностное натяжение на границе с насыщенным паром при повышении температуры T убывает: $d\sigma/dT < 0$. Эта важная закономерность была впервые установлена Д.И. Менделеевым при изучении капиллярного подъема органических жидкостей; на ее основе он пришел к выводу о существовании критической температуры T_c [22].

Для количественного описания функции $\sigma = f(T)$ предложено несколько общих (т.е. не относящихся к конкретному веществу) соотношений. Первое из них предложил Л. Этвеш (1886 г.)

$$\sigma(M/\rho_L)^{2/3} = K(T_c - T), \qquad (2)$$

M и ρ_L – молекулярная масса и плотность жидкости, K – так называемая постоянная Этвеша; для многих веществ $K = (2.1–2.2) \times 10^{-7}$ Дж/К [5, 18].

Вблизи критической температуры T_c характер зависимости $\sigma = f(T)$ существенно меняется. Поэтому Рамзай и Шильдс в 1893 г. ввели в уравнение (2) поправку – сдвиг температуры на 6 К [5, 18]

$$\sigma(M/\rho_L)^{2/3} = K(T_c - T - 6). \qquad (3)$$

Уравнения (2) и (3) дают линейную зависимость поверхностного натяжения от температуры, так как влияние изменений плотности ρ_L незначительно. Соответственно, каждая жидкость имеет определенный температурный коэффициент поверхностного натяжения $(d\sigma/dT) = -K(M/\rho_L)^{-2/3}$.

Из условия линейности зависимости $\sigma = f(T)$ Эйнштейн вывел в 1901 г. фундаментальное положение о постоянстве удельной поверхностной энергии ε чистых жидкостей при варьировании температуры T

$$\varepsilon = \sigma + T\eta = \text{const},$$

где η – удельная поверхностная энтропия [32].

Реально для многих веществ зависимость $\sigma = f(T)$ сложнее, чем предсказывают уравнения (2) и (3). Например, для ртути и щелочных металлов эти зависимости в широком интервале температур нелинейны [6, 18, 33]. Наиболее вероятная причина отклонений от уравнения (2) – влияние различных примесей, даже в весьма малых концентрациях [18]. Поэтому экспериментальные зависимости $\sigma = f(T)$ позволяют получать достаточно достоверную информацию о степени чистоты вещества жидкости.

Для описания зависимости $\sigma = f(T)$ используется также уравнение Ван-дер-Ваальса (1894 г.), уточненное впоследствии Гуггенгеймом

$$\sigma = \sigma_0(1 - T/T_c)^n,$$

где σ_0 – постоянная величина, показатель степени $n = 11/9$ для органических веществ и $n \approx 1$ для жидких металлов [5, 34].

Правило Бачинского (1922 г.)

На основе экспериментов с органическими жидкостями в широком температурном интервале А.И. Бачинский установил соотношение

$$\sigma = B(\rho_L - \rho_v), \qquad (4)$$

где ρ_v – плотность насыщенного пара над поверхностью жидкости, B – константа вещества с размерностью [мДж м/кг] [35].

Таблица 1. Межфазное натяжение σ_{12} (мДж/м^2) на границе органических жидкостей с водой [40] (I – водная фаза, II – органическая фаза)

Жидкость	t, °C	$\sigma_{1(2)}$(I)	$\sigma_{2(1)}$(II)	σ_{12}	
				расчет	опыт
Бензол	19	63.2	28.8	34.4	34.4
Анилин	26	46.4	42.2	4.2	4.8
Хлороформ	18	59.8	26.4	33.4	33.8
Четыреххлористый углерод	17	70.2	26.7	43.5	43.8
Амиловый спирт	18	26.3	21.5	4.8	4.8
Крезол	18	37.8	34.3	3.5	3.9

Правило Бачинского способствовало введению в теорию поверхностных явлений весьма полезного параметра – парахора

$$P = M\sigma^{1/4}/\Delta\rho, \qquad (5)$$

$\Delta\rho = \rho_L - \rho_v$ [36]. Замечательное свойство парахоров многих химических соединений – их аддитивность, т.е. парахор соединения представляет сумму парахоров атомов, входящих в его состав. Идея такого расчета, непосредственно связывающего поверхностное натяжение вещества с его молекулярным строением, была обоснована Эйнштейном в 1901 г. [32].

Правило Бачинского (4) и уравнение парахора (5) стимулировали ряд теоретических работ по их выводу. Анализ этих исследований приводит к заключению, что уравнение парахора (5) лучше всего подходит для веществ с ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями. Для них величина парахора зависит от следующих свойств вещества: поляризуемости, числа валентных электронов и общего числа электронов во внешней оболочке. Возможно, что эта связь имеет некоторое отношение к корреляциям поверхностного натяжения с поляризуемостью граничащих фаз и с постоянной Планка.

Правило Антонова (1907 г.)

Эмпирическое правило Антонова [37–39] было установлено для межфазного натяжения σ_{12} на границе двух несмешивающихся жидкостей 1 и 2 с поверхностными натяжениями σ_1 и σ_2 на границе с собственным паром. Исходно это правило имело вид:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2.$$

При ограниченной взаимной растворимости жидкостей σ_1 и σ_2 более точным является уравнение

$$\sigma_{12} = \sigma_{1(2)} - \sigma_{2(1)},$$

где $\sigma_{1(2)}$ и $\sigma_{2(1)}$ – поверхностные натяжения соответствующих насыщенных растворов. Хорошее выполнение правила Антонова наблюдалось, например, при контакте воды со многими органическими жидкостями (табл. 1) [40], а также для ртути в контакте с водой и органическими жидкостями [3].

Систематический анализ большого числа экспериментальных результатов приводит к выводу о том, что правило Антонова выполняется достаточно хорошо при следующих условиях: низкое давление насыщенного пара обеих жидкостей, отсутствие химических реакций между веществами 1 и 2 и симметричность их молекул [41]. При этих условиях, составы поверхностных слоев контактирующих жидкостей на границе друг с другом остаются такими же, как и на их границах с газом.

Правило Антонова можно применять также для расчета поверхностной энергии Гиббса σ_{SL} на границе жидкость–твердое тело, что весьма существенно для описания смачивания и адгезии. При смачивании низкоэнергетических материалов с поверхностной энергией на границе с газом $\sigma_S < \sigma_{SL}$ правило Антонова в сочетании с законом Юнга для краевых углов смачивания θ приводит к уравнению

$$\cos\theta = 2\frac{\sigma_S}{\sigma_L} - 1, \qquad (6)$$

которое хорошо согласуется с экспериментальными значениями краевых углов различных жидкостей в контакте с парафином и полимерными материалами [41–43]. Для таких систем уравнение (6) позволяет с достаточно высокой точностью определить поверхностную энергию твердых тел σ_S на основе сведений о краевых углах θ, образуемых жидкостями с различными поверхностными натяжениями. Теоретическое обоснование правила Антонова отсутствует.

Правило уравнивания полярностей (П.А. Ребиндер, 1926)

Это правило используется для расчета поверхностного натяжения σ_{12} на границе несмешивающихся жидкостей 1 и 2. Исходная гипотеза – натяжение σ_{12} определяется разностью полярностей $\Delta\Pi$ веществ 1 и 2, которая, в свою очередь, зависит от диэлектрических проницаемостей ε_1 и ε_2 этих веществ [44, 45]. На основе экспериментальных данных для многих органических веществ и полярных жидкостей установлено [41], что зави-

симость $\sigma_{12} = f(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ удовлетворительно спрямляется в координатах $\sigma_{12} = f(\Delta\Pi)$

$$\Delta\Pi = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} - \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}. \quad (7)$$

Теоретические обоснования уравнения (7) пока не получены.

КОРРЕЛЯЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ С ПАРАМЕТРАМИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ

Твердофазная модель поверхностного слоя

Для обоснования корреляций поверхностного натяжения с другими свойствами жидкостей ключевое значение имеет строение ПС жидкости. Исторически сложились несколько моделей ПС.

В классической теории капиллярности ПС жидкости рассматривался как тонкая упругая (т.е. твердая) оболочка. Именно эта модель позволила Сегнеру, Лапласу и Юнгу объяснить главное свойство ПС жидкости – уникальную способность к очень большим обратимым деформациям при искривлении поверхности ("сверхэластичность"). При выводе закона капиллярного давления, Лаплас применил разработанный им же метод расчета напряжений в тонких оболочках ($\delta \ll R$, δ – толщина, R – радиус кривизны) под действием внутреннего давления. Формула Лапласа приводится в монографиях по прочности материалов [46, 47].

В термодинамике поверхностных явлений ПС рассматривается как самостоятельная фаза малой, но конечной толщины δ, разделяющая соприкасающиеся макроскопические фазы, например, жидкость и газ. Это представление о ПС было введено как постулат в термодинамической теории Гиббса [13].

До недавнего времени строение ПС жидкостей прямыми методами изучалось недостаточно и оставалось дискуссионным. В последние 10–12 лет методами высокого разрешения (малоугловое рентгеновское рассеяние) было изучено строение ПС ртути, галлия, предельных углеводородов (начиная с $C_{16}H_{34}$) и некоторых других жидкостей. Для этих веществ в интервале температур на несколько градусов выше точки плавления была выявлена двухмерная кристаллическая структура (монослой или бислой), причем параметры решеток этих двухмерных структур отличались от размеров решеток кристаллов соответствующих веществ [48–54].

Эти результаты можно считать прямым экспериментальным подтверждением модели твердофазного ПС, принятой в теории капиллярности Юнга–Лапласа. Соответственно в рамках этой модели процесс образования ПС можно рассматривать как фазовый переход жидкость–твердый нанослой. Тогда работа образования единицы поверхности вблизи температуры плавления T_m данного вещества (по определению она равна поверхностному натяжению [1–14]) будет определяться теплотой кристаллизации соответствующей массы ПС. Теплота кристаллизации численно равна теплоте плавления. Можно, таким образом, прогнозировать пропорциональную связь между поверхностным натяжением σ_m вблизи точки плавления и теплотой плавления Q_m, т.е. корреляцию $\sigma_m = f(Q_m)$.

Обсуждаемая модель образования ПС жидкости (фазовый переход при затвердевании) позволяет обосновать еще одну корреляцию. Термодинамика поверхностных явлений определяет температурный коэффициент поверхностного натяжения в однокомпонентных системах соотношением $-d\sigma/dT = \eta$, η – удельная поверхностная энтропия. По определению она представляет разность энтропий вещества в ПС и во внутреннем объеме жидкости, отнесенную к единице площади [13, 14, 18].

В рамках твердофазной модели ПС поверхностная энтропия приобретает следующий физический смысл – она представляет энтропию фазового перехода при затвердевании жидкости в расчете на массу ПС для единицы площади. Соответственно, можно ожидать следующую корреляцию поверхностной энтропии η_m (вблизи точки плавления): $\eta_m = f(\Delta S_m)$, $\Delta S_m = -Q_m/T_m$ – энтропия затвердевания.

Некоторые эмпирические соотношения между поверхностным натяжением и теплотой плавления были выявлены еще в 50-х гг. Например, было обнаружено, что для многих металлов (ртуть, свинец, галлий, олово, висмут, серебро, золото, медь, палладий, никель, платина) отношение σ_A/Q_m^A приблизительно одинаково (0.4), $\sigma_A = \sigma M$ (атомное поверхностное натяжение), Q_m^A – теплота плавления 1 моля вещества [55, 56]. Для объяснения этого соотношения была привлечена теория гомогенного образования зародышей новой фазы Гиббса–Фольмера [57].

Корреляция поверхностного натяжения с теплотой плавления

Для проверки корреляции $\sigma_m = f(Q_m)$ и $\eta_m = f(Q_m/T_m)$ были проведены расчеты для двух групп простых (атомарных) веществ – жидких металлов и сжиженных инертных газов. Эти вещества имеют преимущественно кубическую кристаллическую решетку – объемноцентрированную (ОЦК) и гранецентрированную (ГЦК), что упрощало оценки толщины ПС.

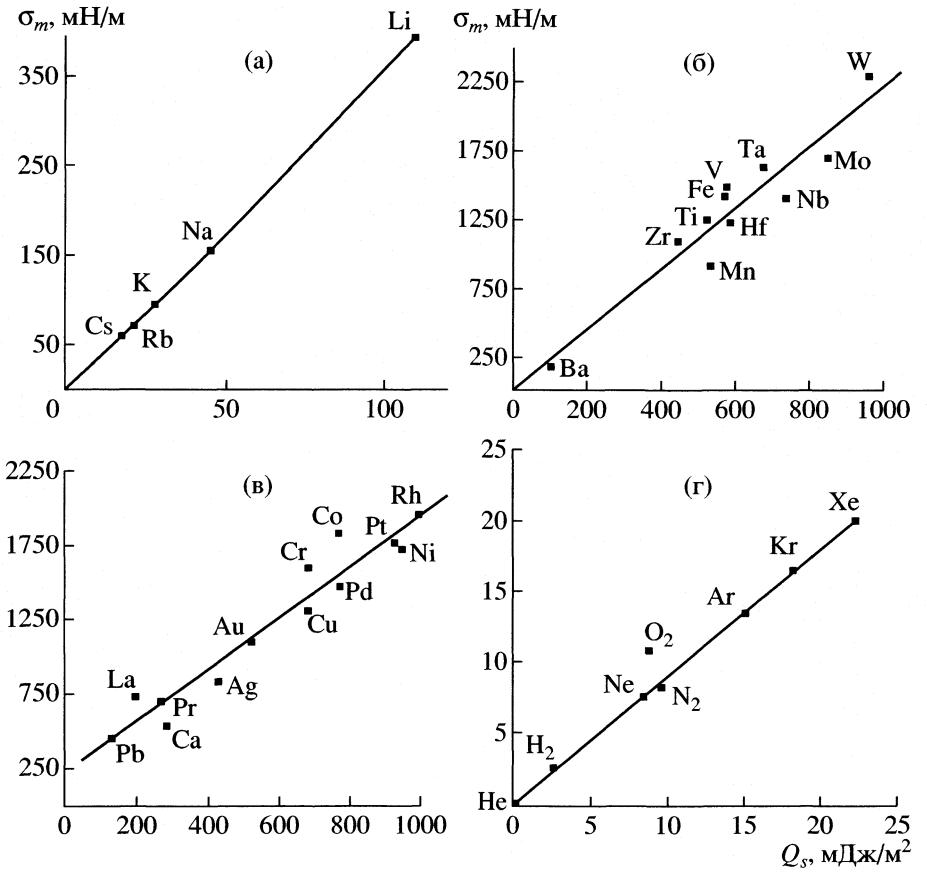


Рис. 1. Корреляции поверхностного натяжения (σ_m) вблизи точки плавления с теплотой плавления (Q_{sf}): а – щелочные металлы, б – металлы с решеткой ГЦК, в – металлы с решеткой ОЦК, г – сжиженные газы.

В рамках рассмотренной выше модели поверхностное натяжение жидкости в точке плавления T_m следует сопоставлять с удельной теплотой Q_{sf} фазового перехода при затвердевании жидкости; теплота Q_{sf} относится к единице площади ПС. Для проведения расчетов обозначим толщину ПС величиной $\delta = zd$, z – число атомных монослоев, $d = (M/\rho_s N_A)^{1/3}$ – атомный диаметр, M – атомная масса. В расчетах принималось $z = 1$, т.е. $\delta = d$. Плотность ПС (ρ_s) считалась такой же как у твердой фазы. При этих допущениях получаем:

$$\sigma_m = Q_m \rho_s d = Q_{sf}, \qquad (8)$$

где величина Q_{sf} имеет смысл удельной теплоты плавления ПС. Расчетные значение $\sigma_m = Q_{sf}$ сопоставлялись с экспериментальными значениями поверхностного натяжения σ_m жидких металлов и сжиженных газов. Из справочных данных [7–10, 58, 59] брались значения поверхностного натяжения σ_m при температуре наиболее близкой к температуре плавления и другие необходимые сведения.

Для щелочных металлов (решетка ОЦК) имеет место четкая линейная зависимость $\sigma_m = f(Q_m)$, причем график идет из начала координат (рис. 1а). Последовательность элементов на графике соответствует их расположению в Периодической таблице. Наклон прямой позволяет рассчитать толщину ПС ($\delta = zd$) или число z атомных слоев в ПС. Для щелочных металлов $z = 3.7$, т.е. твердообразный ПС включает примерно четыре монослоя.

Для других металлов с решеткой ОЦК (с более высокими температурами плавления, чем у щелочных металлов) линейная корреляция $\sigma_m = f(Q_s)$ выполняется достаточно удовлетворительно, хотя и с заметно большими отклонениями экспериментальных точек от прямой (рис. 1б). Число атомных слоев в ПС – $z = 2.5$.

Для металлов с ГЦК решеткой также можно говорить о приближенной линейной связи между поверхностным натяжением и теплотой плавления (рис. 1в). В данном случае отклонения от усредняющей линии сравнительно велики (для некоторых металлов – до 10%). Другой недостаток – существенное отклонение прямой от начала координат.

Последняя группа данных (рис. 1г) относится к сжиженным инертным газам. У них в твердом состоянии решетка ГЦК. Здесь линейный характер

корреляции $\sigma_m = f(Q_s)$ выполняется очень четко. Элементы расположены в той же последовательности как в Периодической системе, прямая проходит через начало координат. Коэффициент $z = 0.9$, т.е. ПС представляет один монослой.

Для нескольких других сжиженных газов (азот, водород) прямо пропорциональная связь между поверхностным натяжением и теплотой плавления выполняется вполне удовлетворительно (рис. 1г). Следует отметить, что при расчете толщины поверхностного слоя δ, хорошее соответствие со справочными данными получается для молекулярной формы азота и водорода в жидкой фазе, т.е. при молекулярных массах 28 и 2 соответственно. Для жидкого кислорода наблюдается заметное отклонение от графика $\sigma_m = f(Q_{sf})$, общего для других сжиженных газов (рис. 1г).

Проведем также сопоставление уравнения (8) для жидкого водорода (H_2) и жидкого дейтерия (D_2). У водорода теплота плавления $Q_m = 0.117$ кДж/моль, а у дейтерия $Q_m = 0.197$ кДж/моль [58]. В соответствии с уравнением (8), расчетное отношение поверхностных натяжений жидких дейтерия и водорода должно быть ≈ 1.7. Это достаточно близко к соотношению справочных значений поверхностных натяжений этих сжиженных газов при 20 K: $\sigma_{D_2}/\sigma_{H_2} = 3.437/1.898 = 1.8$.

Таким образом, для перечисленных элементов корреляционное уравнение (8) дает в целом удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями поверхностных натяжений σ_m вблизи точки плавления T_m [60–62].

Корреляция температурного коэффициента поверхностного натяжения с энтропией затвердевания

По аналогии со схемой расчета поверхностного натяжения как функции теплоты плавления (8) для температурного коэффициента можно получить уравнение

$$\left(-\frac{d\sigma_m}{dT}\right) = \eta_m = (Q_m/T_m)\rho_s\delta, \qquad (9)$$

где η_m – поверхностная энтропия вблизи точки плавления.

Уравнение (9) было использовано для расчетов температурных коэффициентов $(-d\sigma_m/dT)$ для жидких металлов и сжиженных газов (табл. 2 и 3) [60–62]. Экспериментальные значения рассчитывались по температурной зависимости $\sigma(T)$ вблизи точки плавления T_m; как и выше, принималось $\delta = d$.

Для щелочных металлов расчеты по уравнению (9) расходятся с экспериментами в пределах 4%. Очень близкое согласие имеет место для большинства металлов с кубическими решетками

Таблица 2. Температурные коэффициенты – $(d\sigma/dT)$ поверхностного натяжения жидких металлов, мДж/(м^2 K)

Металл	Расчет	Эксперимент
Литий	0.135	0.14
Натрий	0.100	0.10
Калий	0.064	0.066
Рубидий	0.057	0.058
Цезий	0.049	0.048
Медь	0.290	0.24
Серебро	0.230	0.18
Золото	0.220	0.17
Ртуть	0.200	0.20
Железо	0.230	0.23
Никель	0.310	0.34
Алюминий	0.270	0.15
Олово	0.220	0.09
Германий	0.630	0.095

Таблица 3. Температурные коэффициенты – $(d\sigma/dT)$ поверхностного натяжения сжиженных газов, мДж/(м^2 K)

Газ	Расчет	Эксперимент
Азот	0.10	0.23
Аргон	0.11	0.24
Водород	0.09	0.16
Гелий	0.19	0.10
Криптон	0.14	0.23
Ксенон	0.12	0.17
Кислород	0.12	0.24
Неон	0.20	0.35
Фтор	0.13	0.27

Таблица 4. Сопоставление скоростей v_s (расчет по (11)) со скоростью звука v_s° и автоадсорбции Γ_A (расчет по (12)) с предельной адсорбцией Γ_m для жидких металлов

Металл	σ_m, мДж/м^2	$\Gamma_A \times 10^9$, кг/м^2	$\Gamma_m \times 10$, кг/м^2	ε	v_s, м/с	v_s°, м/с	v_s/v_s°
Na	198	42	1060	0.04	2180	2650	0.82
K	109	46	1170	0.04	1540	1850	0.83
Rb	87	87	2220	0.04	1030	1260	0.82
Cs	73	120	2940	0.04	780	967	0.81
Cu	1370	210	3300	0.06	2550	3460	0.79
Ag	907	296	4460	0.07	1750	2800	0.62
Zn	767	289	4820	0.06	1630	2770	0.59
Cd	560	152	3870	0.04	1920	2220	0.87
Hg	465	348	6320	0.05	1150	1450	0.79
Al	915	111	1100	0.10	2870	4700	0.61
Ga	706	139	2610	0.05	2250	2800	0.80
In	560	139	3350	0.04	2010	2260	0.89
Tl	465	291	5810	0.05	1260	1620	0.78
Sn	540	128	3030	0.04	2050	2380	0.86
Pb	440	306	5670	0.05	1200	1830	0.66
Bi	372	261	5160	0.05	1200	1650	0.72

(исключение – алюминий). Сильное превышение расчетных значений (в несколько раз) характерно для элементов со сложными кристаллическими решетками (олово, германий).

Несмотря на хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных, окончательную оценку корректности уравнения (9) делать преждевременно. Необходимо прежде всего выяснить причины, почему различаются оценки толщины ПС, сделанные по уравнениям (8) и (9).

Для сжиженных газов (кроме гелия) расчетные значения температурных коэффициентов поверхностного натяжения примерно вдвое меньше экспериментальных. Для жидкого гелия, напротив, расчетная оценка температурного коэффициента в 2 раза выше.

Несмотря на перечисленные расхождения с экспериментальными данными, можно с достаточным основанием говорить о существовании корреляции $(-d\sigma/dT) = f(\Delta S_m)$. Однако ее описание требует более точной модели, чем приближение, которое было использовано при выводе уравнения (9).

КОРРЕЛЯЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СО СКОРОСТЬЮ ЗВУКА И С ПОСТОЯННОЙ ПЛАНКА

В теории Гиббса поверхность раздела фаз в однокомпонентных системах описывает термодинамическое уравнение

$$\Gamma_A = -(\partial\sigma/\partial\mu)_T, \qquad (10)$$

где Γ_A – поверхностное уплотнение вещества (автоадсорбция), μ – химический потенциал вещест-

ва [13, 14, 18]. Автоадсорбция представляет удельный избыток массы ПС (на единицу площади) по сравнению с внутренним объемом жидкости. Использование уравнения (10) затруднено отсутствием достаточно надежных измерений автоадсорбции Γ_A. Существуют, вместе с тем, расчетные методы ее оценки; такие расчеты выполнены, например, для воды и некоторых органических жидкостей [63–65].

Для установления связи между поверхностным натяжением σ и автоадсорбцией Γ_A можно использовать метод анализа размерностей [62]. Размерность поверхностного натяжения Дж/м^2 = кг/с^2. Физический смысл этой формы размерности (массовое ускорение) заслуживает отдельного рассмотрения. Обычная размерность автоадсорбции Γ_A при использовании уравнения (10) М/м^2. Для обсуждаемой задачи удобнее использовать размерность кг/м^2. Таким образом, отношение σ/Γ_A имеет размерность (м/с)^2, т.е. квадрат скорости. Поскольку обсуждается соотношение двух термодинамических величин, логично предположить, что связывающий их параметр с размерностью (м/с)^2, – это скорость звука v_s в жидкости. Тогда, с точностью до безразмерных коэффициентов, связь между поверхностным натяжением σ и автоадсорбцией Γ_A будет описывать уравнение

$$\sigma = \Gamma_A v_s^2. \qquad (11)$$

Для проверки уравнения (11) были проведены соответствующие расчеты для жидких металлов. Расчет автоадсорбции проводился по соотношению

$$\Gamma_A = (\rho_s - \rho_L)\delta, \qquad (12)$$

где ρ_s – плотность ПС, ρ_L – плотность жидкости [18]. В соответствии с рассмотренной моделью плотность ПС – это плотность твердой фазы при температуре плавления. Тогда соотношение (12) можно записать в форме

$$\Gamma_A = \rho_L(\Delta V/V)\delta, \qquad (13)$$

где $\Delta V/V$ – относительное изменение объема при затвердевании. В качестве толщины ПС принималось значение $\delta = 4d$ – для щелочных металлов и $\delta = 2d$ для других расплавов (в соответствии с оценками толщины ПС). Необходимые сведения брались из справочников [7, 8, 58].

После расчета автоадсорбции по уравнению (11) рассчитывалось значение скорости v_s. Оно сопоставлялось далее со справочными значениями скоростей звука в жидкости v_s° [58]. Результаты расчетов по уравнениям (9)–(11) (табл. 4) показывают, что величины v_s и v_s° достаточно близки. Для 13 металлов v_s/v_s° = 0.8–0.9, для остальных v_s/v_s° = 0.6–0.7.

Таблица 5. Сопоставление автоадсорбции Γ_A (расчет по уравнению (11)) с предельной автоадсорбцией Γ_m для сжиженных газов

Газ	$\Gamma_A \times 10^{-6}$, М/м^2	$\Gamma_m \times 10^{-6}$, М/м^2	ε
N_2	0.35	9	0.039
O_2	0.45	10.26	0.044
H_2	0.53	10	0.053
Ar	0.44	10.17	0.043
He	0.125	9.2	0.013

Представляет интерес сопоставить расчетные значения автоадсорбции Γ_A с предельной адсорбцией $\Gamma_m = z\Gamma_m^*$, где

$$\Gamma_m^* = 1/\Omega_a N_A,$$

$\Omega_a = \pi r^2$ – атомная площадь, $r = d/2$ – атомный радиус, z – число монослоев в ПС (z = 4 для щелочных металлов, z = 2–2.5 для других металлов). Для жидких металлов (табл. 4) отношение $\varepsilon = \Gamma_A/\Gamma_m$ составляет в большинстве случаев 4–5%, т.е. оно близко к относительному изменению объема $\Delta V/V$ при затвердевании.

Аналогичным образом были проведены расчеты отношения $\varepsilon = \Gamma_A/\Gamma_m$ для нескольких сжиженных газов (табл. 5). Для азота, кислорода, водорода и аргона величины ε близки между собой и примерно такие же (0.04–0.005), как и для жидких металлов. Исключение представляет жидкий гелий, для которого отношение ε в несколько раз меньше. Таким образом, данные табл. 3 и 4 позволяют придать автоадсорбции Γ_A следующий физический смысл – она представляет увеличение плотности вещества при затвердевании жидкости.

Уравнение (11), связывающее поверхностное натяжение σ_m с квадратом скорости звука в жидкости, можно рассматривать с позиций принципа Эйнштейна об эквивалентности массы и энергии. Действительно, по своему физическому смыслу свободная поверхностная энергия (т.е. поверхностное натяжение жидкости σ) представляет избыточную энергию вещества на поверхности фазы по сравнению с энергией во внутреннем ее объеме. Автоадсорбция Γ_A возникает вследствие перехода некоторого количества вещества из внутреннего объема жидкости на наружную поверхность, т.е. по отношению к объему жидкости она может рассматриваться как своеобразный де-

Таблица 6. Корреляция параметра $C = \sigma_m V_m / v_s^\circ N_A$ с постоянной Планка (h) для жидких металлов (n – номер ряда)

Металл	n	$C \times 10^{34}$, Дж с	C/nh
Li	2	18. 9	1.43
Na	3	29. 4	1.47
K	4	44. 3	1.67
Rb	6	63. 6	1.60
Cs	8	86. 6	1.64
Cu	5	46. 6	1.40
Ag	7	56. 4	1.21
Zn	5	42. 2	1.28
Cd	7	54. 9	1.16
Hg	9	78. 9	1.32
Al	3	32. 5	1.63
Ga	5	47. 8	1.44
In	7	64. 5	1.39
Tl	9	82. 5	1.38
Sn	7	57. 8	1.24
Pb	9	73. 1	1.23

фект массы. Тогда соотношение между избытком поверхностной энергии (σ) и автоадсорбцией (Γ_A) будет определяться максимально возможной скоростью распространения энергии в жидкости, т.е. скоростью звука v_s: $\sigma = \Gamma_A v_s^2$.

Сопоставим соотношение (11) с уравнением для скорости v_c капиллярных волн на свободной поверхности жидкости

$$v_c^2 = 2\pi\sigma/\rho_L\lambda, \qquad (14)$$

где λ – длина капиллярной волны [5, 66, 67]. Из уравнений (11), (13) и (14) следует, что отношение $(v_s/v_c)^2 = \lambda/2\pi\delta(\Delta V/V)$. Минимальная длина капиллярной волны $\lambda = 2\pi d$. При затвердевании одного монослоя ($\delta = d$) отсюда получаем:

$$\left(\frac{v_s}{v_c}\right)^2 = 1/\Delta V/V.$$

Поскольку изменение объема при плавлении и затвердевании металлов составляет несколько процентов (~3–4%), то отношение $v_s/v_c \approx 5$–6.

Корреляция (11) позволяет предположить, что в ПС происходят периодические колебания с частотой звука, которые имеют значительное сходство с периодическими (автоколебательными) реакциями Белоусова–Жаботинского [68, 69]. Механизм этих колебаний может быть таким: работа, совершаемая на образование поверхности жидкости, вызывает процесс автоадсорбции. Следующая стадия колебательного цикла – фазовый переход, приводящий к полному (при температуре плавления T_m) или частичному (при $T > T_m$) затвердеванию всей массы ПС. Далее избыточная масса вещества десорбируется (по аналогии с динамическим характером адсорбции по Ленгмюру [5, 70, 71]. Последняя стадия – плавление этой избыточной массы. Далее колебательный цикл возобновляется. Звуковая частота этих колебаний позволяет предположить, что структурные переходы в ПС происходят по механизму, близкому к мартенситным превращениям, скорость которых близка к скорости звука [72, 73].

В заключение приведем корреляцию поверхностного натяжения жидких металлов и сжиженных инертных газов с постоянной Планка (h). На возможность такой корреляции указывает анализ размерностей. Введем величину $L = \sigma V_m$, $V_m = M/\rho_L$ – мольный объем жидкости. Для близких по природе веществ значения L примерно одинаковы. Например, у щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) вблизи температуры плавления L = = 0.51, 0.47, 0.49, 0.485, 0.51 мДж см/моль. Совпадение величин L позволяет предположить их связь с некоторой константой (поверхностный квант), которая не зависит от химической природы жидкости. Для нахождения этой константы следует перейти к значениям $l = L/N_A$. Размерность l – Дж/см, тогда отношение $C = l/v_s$ (v_s – скорость звука) будет иметь размерность Дж с – как у константы Планка (h) [74].

Для проверки реалистичности связи $\sigma = f(h)$ следует сопоставить параметр

$$C = l/v_s = \sigma_m V_m / v_s N_A \qquad (15)$$

с постоянной Планка; σ_m – поверхностное натяжение вблизи точки плавления. Необходимые сведения были взяты из справочников [58].

Табл. 6 показывает, что для 19 жидких металлов отношение C/hn (n – номер ряда, занимаемого данным металлом в периодической системе элементов) находится в интервале 1.1–1.7. Это позволяет заключить, что корреляция $\sigma_m = f(h)$ действительно существует и ее можно описать уравнением [74]

$$C = \frac{\sigma_m V_m}{v_s N_A} = \beta nh, \qquad (16)$$

где β – коэффициент, в пределах от 1 до 2. Линейный характер зависимости $C = f(n)$ подтверждает рис. 2. Из него можно найти поправочный коэффициент β. Для щелочных металлов β = 1.56; для металлов подгруппы IIб величина β = 1.25; для металлов подгруппы IIг значение β = 1.46; для подгруппы IVб – β = 1.83; для подгруппы Vб – β = 1.22.

КОРРЕЛЯЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Выше корреляции поверхностного натяжения сопостовлялись с экспериментальными данными в основном для атомарных жидкостей – металлических расплавов и сжиженных инертных газов. В этом разделе такие сопоставления проведены для некоторых химических веществ – для предельных углеводородов, нормальных спиртов и для воды.

Корреляцию с теплотой плавления (8) запишем в несколько иной форме:

$$\sigma_m = Q_m \rho_s \delta, \qquad (17)$$

где δ – толщина твердообразного поверхностного слоя.

Для химических соединений с несимметричными молекулами размер δ должен зависеть от ориентации молекул на поверхности жидкости. Поэтому сопоставление с экспериментальными данными целесообразно проводить по следующей схеме. По уравнению (17) на основе справочных данных рассчитывается толщина поверхностного слоя δ. Она сопоставляется со средним молекулярным диаметром d, который рассчитывается из молекулярного объема $V_m = (M/\rho_s N_A) = \pi d^3/6$.

Результаты этих расчетов (табл. 7) позволяют сделать следующие заключения.

1) Для низших гомологов предельных углеводородов (CH_4–C_4H_{10}) величина $\delta \approx 0.6$–0.8 нм. Для более высоких гомологов, начиная с пентана, расчетная толщина ПС значительно меньше (0.2–0.3 нм). Это различие можно объяснить тем, что для низших гомологов предпочтительна "вертикальная" ориентация молекул, т.е. перпендикулярно поверхности жидкости, а для более длинных молекул характерна "горизонтальная" ориентация (параллельно поверхности).

Для нормальных спиртов толщина ПС также невелика и мало зависит от длины молекулы. Этот результат указывает на горизонтальную ориентацию молекул спиртов.

Для воды расчетная толщина ПС значение δ = = 0.245 нм несколько меньше высоты решетки (0.276 нм) трехгранной призмы одной из модификаций льда [75, 76]. Размер ребра в основании призмы равен 0.46 нм. Эти данные также позволяют судить о структуре твердообразного ПС воды: кристаллические решетки льда (призмы) ориентированы таким образом, что их основания параллельны поверхности.

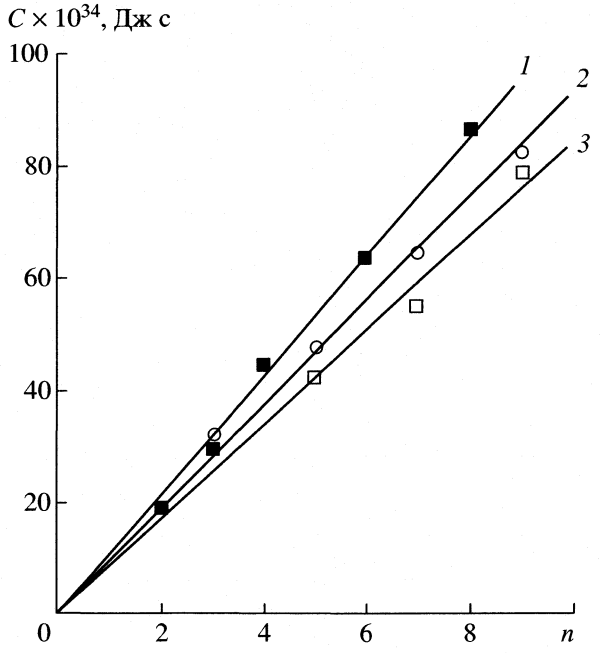


Рис. 2. Зависимость параметра $C = \sigma_m V_m / v_s N_A$ (см. (21)) от номера ряда металла (n) в Периодической системе; *1* – щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs); *2* – Zn, Cd, Hg; *3* – Al, Ga, In, Tl.

2) Для тех веществ, для которых известны поверхностное натяжение и скорость звука в жидкости, были проведены по уравнению (16) расчеты параметра C и его сопоставление с постоянной Планка (табл. 6). Для веществ, у которых форма молекулы симметрична (азот, кислород, аргон, метан) отношение C/h близко к 1. Для водорода и гелия $C/h \ll 1$, для предельных углеводородов (C_6H_{14}–C_8H_{18}) – $C/h = 6$; для воды – $C/h = 2.4$. Таким образом, для химических веществ, а также для водорода и гелия корреляция (16) нуждается в введении необходимых уточняющих поправок.

Таким образом, рассмотренные корреляции поверхностного натяжения с другими свойствами жидкостей позволяют сделать несколько выводов о структуре ПС чистых (однокомпонентных) жидкостей и о механизме его образования. Прежде всего, эти корреляции дают экспериментальные подтверждения фундаментального положения термодинамики поверхностных явлений о том, что ПС на границе раздела фаз представляет самостоятельную фазу со своими термодинамическими параметрами. Рассмотренные корреляции подтверждают (в согласии с данными рентгеноструктурных исследований), что агрегатное состояние ПС жидкости соответствует своеобразной

Таблица 7. Сопоставление толщины поверхностного слоя (δ) с молекулярным размером (d) и параметра C с постоянной Планка для сжиженных газов и химических соединений (*н*-алканы, *н*-спирты, вода)

Вещество	σ_m, мДж/м^2	ρ, кг/м^3	$V_m \times 10^{24}$, см$_3$	Q_m, кДж/М	δ, нм	d, нм	$v_s \times 10^3$, м/с	$C \times 10^{34}$, Дж с	C/h
азот	8.5	808	57.75	0.72	0.45	0.48	1.007	5.73	0.866
кислород	12	1460	46.78	0.446	0.58	0.45	0.911	6.16	0.93
аргон	13	1650	47.4	1.19	0.36	0.56	0.863	7.15	1.08
водород	1.9	70.8	42.6	0.0117	0.46	0.44	1.127	0.79	0.12
гелий	0.24	122.1	54.64	0.007	1.1	0.48	0.22	0.6	0.09
этан	28.1	509	98.2	2.86	0.58	0.58	–	–	–
пропан	27.8	585	124.9	2.52	0.83	0.63	–	–	–
бутан	27.2	578	167.2	4.66	0.59	0.64	–	–	–
пентан	20.5	626	191	8.41	0.28	0.72	–	–	–
гексан	20.56	660	216.4	13.03	0.2	0.76	1.083	37.2	5.6
гептан	20.86	680	244	14.02	0.22	0.78	1.162	43.8	6.6
октан	27.5	870	217.6	20.74	0.17	0.76	1.192	39.8	6.0
вода	75.5	920	30	6.013	0.245	0.276	1.40	16.1	2.4
метиловый спирт	22.6	790	67.2	3.13	0.28	0.51	1.123	10.7	1.6
этиловый спирт	22.8	800	95.8	5.02	0.34	0.58	1.165	14.9	2.3
пропиловый спирт	23.8	800	125	5.2	0.34	0.63	–	–	–
бутиловый спирт	24.6	810	152.2	8.98	0.25	0.67	1.263	23.9	3.6

твердой фазе. При температуре плавления T_m этот тонкий (до нескольких атомных диаметров) твердообразный слой является сплошным. При более высоких температурах $T > T_m$ твердая фаза имеет "сеточное" строение и с повышением температуры доля твердой фазы в ПС уменьшается [77, 78]. Сеточная модель ПС дает наглядное объяснение уменьшения поверхностного натяжения при повышении температуры жидкости.

Другой вывод: автоколебательный характер процессов в ПС – автоадсорбция и фазовый переход затвердевание с образованием двухмерной структуры. Связь между поверхностным натяжением, автоадсорбцией и скоростью звука показывает, что указанный фазовый переход может совершаться по механизму мартенситных превращений [72, 73].

Приведенные корреляции позволяют по соответствующим сведениям о теплоте и энтропии плавления рассчитывать (для атомарных веществ) такие характеристики как толщина ПС, температурный коэффициент поверхностного натяжения, энтропия поверхности жидкости.

Приведенные выше уравнения, конечно, являются приближенными. Наиболее принципиально следующее обстоятельство. При переходе от объемных свойств вещества к поверхностным необходимо учитывать принцип Эренфеста о том, что геометрические особенности любого объекта (одно-, двух- или трехмерность) существенно влияют на характер зависимости (уравнения), связывающего друг сдругом физические параметры [79, 80]. Яркий пример, подтверждающий принцип Эренфеста, – разная зависимость теплоемкости

твердых тел C_V от температуры T. Для изотропных материалов при достаточно низких температурах $C_V \propto T^3$ (закон Дебая). Однако для слоистых структур (графит) $C_V \propto T^2$, а для цепочечных (одномерных) структур (селен) $C_V \propto T$ [81–83]. Эти экспериментальные результаты объясняет теория теплоемкости тонких пленок и стержней [84, 85], из которой следует, что зависимости C_V для двухмерных и одномерных объектов существенно другие, чем для трехмерных кристаллов.

В заключение вновь отметим, что корреляции поверхностного натяжения с другими физическими свойствами дают весьма полезную информацию о природе поверхностных явлений. Натяжение на поверхности жидкости является одним из наиболее удивительных проявлений сил, действующих между молекулами [17].

Статья написана при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32128).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И., Прохоров В.А.* Межфазная тензиометрия. С-Петербург: Химия, 1994.
2. *Наумов В.А.* Химия коллоидов. Л.: Госхимтехиздат, 1932.
3. *Адам Н.К.* Физика и химия поверхностей. М.–Л.: Гос. изд. техн.-теор. л-ры, 1947.
4. *Harkins W.D.* The Physical Chemistry of Surface Films. N.Y., Reinhold, 1952.
5. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
6. *Попель С.И.* Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994.
7. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
8. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981.
9. *Байдаков В.Г., Хвостов К.В., Скрипов В.П.* Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение неона, водорода и его изотопов. Свердловск, Уральск. научн. центр АН СССР, 1981.
10. *Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Качалов В.В. и др.* Теплофизические свойства щелочноземельных металлов в жидкой фазе (плотность, поверхностное натяжение, вязкость). М.: Изд. научно-инф. центра по теплофизич. свойствам чистых веществ АН СССР, 1983.
11. *Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н.* Основы прецизионного измерения поверхностной энергии методом лежащей капли. Киев: Наукова Думка, 1972.
12. *Padday J.F.* Surface and Colloid Science. N.Y.: Wiley, 1969. V. 1.
13. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
14. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
15. *Defay R., Prigogine I., Bellemans A.* Surface Tension and Adsorption. London, Longmans, 1966.
16. Ван дер Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936.
17. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
18. *Семенченко В.К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: ГИТТЛ, 1957.
19. *Лаплас П.С.* Изложение системы мира. М.: Наука, 1982.
20. *Клаус Е.М., Франкфурт У.И., Френк А.М.* Нильс Бор. М.: Наука, 1977.
21. *Давидов А.Ю.* Теория капиллярных явлений. М.: Изд-во ГУ, 1851.
22. *Менделеев Д.И.* Сочинения. М.: Изд. АН СССР, 1947. Т. 5.
23. *Stefan J.* // Annal. Phys. 1886. V. 29. P. 655.
24. *Пинес Б.Я.* // Журн. физ. химии. 1949. V. 23. С. 625.
25. *Пинес Б.Я.* // Журн. техн. физики. 1952. Т. 22. С. 1908.
26. *Гегузин Я.Е., Пинес Б.Я.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. С. 387.
27. *Гегузин Я.Е., Пинес Б.Я.* // Журн. физ. химии. 1951. Т. 25. С. 1228.
28. *Белогуров Б.В.* // Там же. 1961. Т. 35. С. 2717.
29. *Рыков В.Н., Яковлева Г.С., Антоненко Т.Н.* Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1971. С. 19.
30. *Щукин Е.Д., Ющенко В.С.* // Физико-химическая механика материалов. 1966. Т. 2. С. 133.
31. *Ребиндер П.А., Щукин Е.Д.* // Успехи физ. наук. 1972. Т. 3. С. 108.
32. *Эйнштейн А.* Собрание сочинений. В 4-х т. М.: Наука, 1965.
33. *Ибрагимов Х.И.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 170.
34. *Guggenheim E.A.* Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland, 1959.
35. *Бачинский А.И.* // Изв. Физ. ин-та при Московском научном ин-те. 1922. Т. 11. С. 60.
36. *Sugden S.* // J. Chem. Soc. 1924. V. 125. P. 1177.
37. *Antonow G.* // J. Chem. Phys. 1907. V. 5. P. 327.
38. *Antonow G.* // Kolloid Zs. 1932. B. 59. S. 7.
39. *Antonow G.* // Kolloid Zs. 1933. B. 64. S. 336.
40. *Жуков И.И.* Коллоидная химия. I. Суспензоиды. Л.: Изд-во Ленинградск. ун-та, 1949.
41. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981.
42. *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Сумм Б.Д.* // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. С. 1040.
43. *Сумм Б.Д., Абрамзон А.А.* // Там же. 1980. Т. 53. С. 2545.
44. *Rehbinder P.* // Zs. Phys. Chem. 1926. B. 121. S. 103.
45. *Ребиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.:Наука, 1978.
46. *Фридман Я.Б.* Механические свойства металлов. I. Деформация и разрушение. М.: Машиностроение, 1974.

47. *Лурье А.И.* Статика тонкостенных упругих оболочек. М.: Гостехиздат, 1947.
48. *Magnussen O.M., Ocko B.M., Regan M.J. et al.* // Phys. Rev. Let. 1995. V. 74. P. 4444.
49. *Wu X.Z., Ocko B.M., Sirota E.B. et al.* // Science. 1993. V. 261. P. 1018.
50. *Ocko B.M., Wu X.Z., Sirota E.B. et al.* // Phys. Rev. Let. 1994. V. 72. P. 242.
51. *Regan M.J., Kawamoto E.H., Lee S. et al.* // Ibid. 1995. V. 75. P. 2498.
52. *Deutsch M., Wu X.Z., Sirota E.B. et al.* // Europhysics Let. 1995. V. 30. P. 283.
53. *Wu X.Z., Sirota E.B., Sinha S.K. et al.* // Phys. Rev. Let. 1993. V. 70. P. 958.
54. *Wu X.Z., Ocko B.M., Tang H. et al.* // Ibid. 1995. V. 75. P. 1332.
55. *Hollomon J.H., Turnbull D.* // Progress in Met. Physics. 1953. C. 4. P. 333.
56. *Чалмерс Б.* Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968.
57. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
58. Book Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
59. *Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н.* Литий. М.: Энергоатомиздат, 1991.
60. *Сумм Б.Д.* // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. С. 284.
61. *Сумм Б.Д., Ильичев Е.Ю.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 291.
62. *Сумм Б.Д.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. С. 400.
63. *Хабаров В.Н., Русанов А.И., Кочурова Н.Н.* // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. С. 92.
64. *Хабаров В.Н., Русанов А.И., Кочурова Н.Н.* // Там же. 1975. Т. 37. С. 407.
65. *Хабаров В.Н., Русанов А.И., Кочурова Н.Н.* // Там же. 1976. Т. 38. С. 120.
66. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
67. *Krotov V.V., Rusanov A.I.* Physicochemical hydrodynamics of capillary systems. London, Imperial College Press, 1999.
68. *Жаботинский А.М.* Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974.
69. *Волькенштейн М.В.* Биофизика. М.: Наука, 1981.
70. де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
71. *Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.* Физическая химия. М.: Металлургия, 1976.
72. *Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г.* // Докл. АН СССР. 1949. Т. 66. С. 211.
73. Физическое металловедение. Т. II. Фазовые превращения. Металлография. М.: Мир, 1968.
74. *Сумм Б.Д.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2002. Т. 43. С. 44.
75. *Маэно Н.* Наука о льде. М.: Мир, 1988.
76. *Габуда С.П.* Связанная вода. Факты и гипотезы. Новосибирск: Наука, 1982.
77. *Сумм Б.Д.* // Российский хим. журн. 1994. Т. 38. С. 19.
78. *Сумм Б.Д.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. С. 59.
79. *Ehrenfest P.* // Ann. Phys. 1920. V. 61. P. 440.
80. *Горелик Г.Е.* Почему пространство трехмерно? М.: Наука, 1982.
81. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. С. 111.
82. *Тарасов В.В.* // Докл. АН СССР. 1945. Т. 46. С. 22.
83. *Тарасов В.В.* // Там же. 1947. Т. 58. С. 577.
84. *Лифшиц И.М.* // Журн. эксперим. и теоретич. физики. 1952. Т. 22. С. 471.
85. *Лифшиц И.М.* // Там же. 1952. Т. 22. С. 475.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 213–218

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49:(546.47+547.7)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ Zn^{2+} И Co^{2+} С НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2005 г. Т. Д. Орлова, В. П. Васильев

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 28.07.2003 г.

Калориметрическим методом определены теплоты образования ML^- и ML_2^{4-} ($L - N-(CH_2COO)_3^{3-}$; $M - Zn^{2+}$ и Co^{2+}) при нескольких температурах. Рассчитаны термодинамические характеристики процессов образования этих комплексов и дана их интерпретация.

Изменения энтальпии в реакциях образования комплексов Zn^{2+} и Co^{2+} с нитрилотриуксусной кислотой (НТА, L) приведены в [1, 2] при нескольких значениях ионной силы и 298 K. Цель настоящей работы – экспериментальное определение тепловых эффектов реакций комплексообразования Zn^{2+} и Co^{2+} с НТА при нескольких температурах, исследование влияния температуры на термодинамические характеристики процессов комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрилотриуксусную кислоту марки "ч.". Для очистки она была переосаждена из щелочного раствора соляной кислотой. Растворы нитрата кобальта и цинка готовили из перекристаллизованного препарата марки "х. ч.". Концентрацию кобальта и цинка в растворе определяли комплексонометрически. Для создания ионной силы использовали нитрат калия марки "х. ч.".

Экспериментально измерены теплоты взаимодействия растворов $Co(NO_3)_2$ (концентрации 0.8502 моль/кг раствора) или $Zn(NO_3)_2$ (концентрации 0.7015 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором НТА, имеющим заданное значение pH. Также измерены теплоты разведения растворов $Co(NO_3)_2$ или $Zn(NO_3)_2$ в растворах фонового электролита. Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой [1] при 308 и 318 K и значениях ионной силы 0.5, 1.0, 1.5(KNO_3). Проведен спектрофотометрический анализ растворов кобальта при разных значениях pH. Анализ показал, что спектр поглощения исследуемых растворов кобальта остается неизменным в течение длительного времени (сутки и более) после смешения исходных веществ. Это указывает на отсутствие процессов окисления Co^{2+} до Co^{3+} и других побочных процессов.

Экспериментальные результаты приведены в табл. 1 и 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При обработке экспериментальных данных по программе RRSU [3] на ЭВМ учитывали протекание следующих процессов:

$$M^{2+} + L^{3-} = ML^-, \quad (1)$$

$$M^{2+} + 2L^{3-} = ML_2^{4-}, \quad (2)$$

$$M^{2+} + L^{3-} + OH^- = MOHL^{2-}, \quad (3)$$

$$M^{2+} + H_2O = MOH^+ + H^+, \quad (4)$$

$$M^{2+} + 2H_2O = M(OH)_2 + 2H^+, \quad (5)$$

$$M^{2+} + 3H_2O = M(OH)_3^- + 3H^+, \quad (6)$$

$$M^{2+} + 4H_2O = M(OH)_4^{2-} + 4H^+, \quad (7)$$

$$L^{3-} + H^+ = HL^{2-}, \quad (8)$$

$$L^{3-} + 2H^+ = H_2L^-, \quad (9)$$

$$L^{3-} + 3H^+ = H_3L, \quad (10)$$

$$H_2O - H^+ = OH^-. \quad (11)$$

Для расчета использованы константы кислотно-основного взаимодействия НТА [4, 5] и комплексообразования Zn^{2+} и Co^{2+} с НТА [1, 2]. Гидролиз ионов Zn^{2+} и Co^{2+} учитывали по данным [6]. Значения констант кислотно-основного взаимодействия НТА и комплексообразования Zn^{2+} и Co^{2+} с НТА пересчитаны по уравнению изобары

Таблица 1. Тепловые эффекты взаимодействия 0.02 M раствора НТА с раствором $Zn(NO_3)_2$ (0.7015 моль/кг раствора, m – навеска)

I	m, г	$c^\circ_{Zn} \times 10^3$	$c^\circ_L \times 10^2$	$c^\circ_H \times 10^2$	$-\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$
		моль/л			кДж/моль	
			T = 308 K, pH < 9.5			
0.5	0.5007	8.768	2.040	1.485	8.62	3.00 ± 0.15
	0.5009	8.771	2.040	1.485	8.83	
	0.5011	8.775	2.040	1.485	8.54	
1.0	0.5000	8.756	2.040	1.484	7.50	3.90 ± 0.25
	0.5003	8.761	2.040	1.484	7.44	
	0.5005	8.764	2.040	1.484	7.51	
1.5	0.5003	8.761	2.041	1.487	6.68	3.80 ± 0.20
	0.5007	8.768	2.041	1.487	6.66	
	0.5009	8.771	2.041	1.487	6.78	
			T = 318 K, pH < 9.5			
0.5	0.4998	8.752	2.041	1.487	10.78	3.50 ± 0.16
	0.5003	8.761	2.041	1.487	10.73	
	0.5004	8.763	2.041	1.487	11.17	
1.0	0.5007	8.768	2.041	1.487	9.67	4.08 ± 0.15
	0.5010	8.773	2.041	1.487	9.89	
	0.5011	8.775	2.041	1.487	9.74	
1.5	0.5001	8.757	2.041	1.487	9.06	4.19 ± 0.20
	0.5013	8.778	2.041	1.487	8.95	
	0.5016	8.784	2.041	1.487	9.13	
			T = 308 K, pH 9.5–10.5			
0.5	0.1312	2.297	2.040	8.295	21.92	4.27 ± 0.21
	0.1313	2.299	2.040	8.295	21.88	
	0.1313	2.299	2.040	8.295	22.88	
	0.1316	2.304	2.040	8.295	21.88	
1.0	0.1304	2.283	2.041	8.324	24.39	4.30 ± 0.15
	0.1309	2.292	2.041	8.324	24.69	
	0.1311	2.296	2.041	8.324	25.18	
	0.1312	2.297	2.041	8.324	24.89	
1.5	0.1301	2.278	2.040	8.295	27.03	4.39 ± 0.20
	0.1303	2.285	2.040	8.295	26.82	
	0.1314	2.301	2.040	8.295	26.69	
			T = 318 K, pH 9.5–10.5			
0.5	0.1301	2.278	2.041	8.315	22.30	4.48 ± 0.20
	0.1305	2.285	2.041	8.315	22.38	
	0.1310	2.294	2.041	8.315	22.09	
	0.1311	2.296	2.041	8.315	22.34	
1.0	0.1304	2.283	2.041	8.303	25.19	4.60 ± 0.21
	0.1309	2.292	2.041	8.303	24.56	
	0.1311	2.296	2.041	8.303	25.44	
1.5	0.1306	2.287	2.040	8.285	26.15	4.20 ± 0.17
	0.1308	2.290	2.040	8.285	26.27	
	0.1314	2.301	2.040	8.285	25.98	

Таблица 2. Тепловые эффекты взаимодействия 0.02 M раствора НТА с раствором $Co(NO_3)_2$ (0.8502 моль/кг раствора, m – навеска)

I	m, г	$c^\circ_{Co} \times 10^3$	$c^\circ_L \times 10^2$	$c^\circ_H \times 10^2$	$-\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$
		моль/л			кДж/моль	
		T = 308 K, pH 8.8–9.0				
0.5	0.2268	4.813	2.033	1.575	2.22	2.59 ± 0.21
	0.2275	4.828	2.033	1.575	2.43	
	0.2321	4.926	2.033	1.575	1.80	
	0.2336	4.958	2.033	1.575	1.84	
1.0	0.2337	4.960	2.034	1.578	3.01	3.60 ± 0.25
	0.2355	4.998	2.034	1.578	3.35	
	0.2361	5.011	2.034	1.578	3.22	
	0.2363	5.015	2.034	1.578	3.02	
1.5	0.2300	4.881	2.030	1.566	5.73	4.02 ± 0.25
	0.2317	4.917	2.030	1.566	5.44	
	0.2323	4.930	2.030	1.566	5.65	
		T = 318 K, pH 8.8–9.0				
0.5	0.2293	4.866	2.032	1.572	1.97	2.93 ± 0.17
	0.2294	4.868	2.032	1.572	2.00	
	0.2329	4.943	2.032	1.572	2.34	
1.0	0.2235	4.749	2.031	1.568	4.94	3.52 ± 0.25
	0.2240	4.754	2.031	1.568	4.52	
	0.2267	4.811	2.031	1.568	4.64	
1.5	0.2298	4.877	2.030	1.566	5.19	3.76 ± 0.25
	0.2308	4.898	2.030	1.566	4.94	
	0.2317	4.917	2.030	1.566	5.10	
		T = 308 K, pH 10.3–10.5				
0.5	0.4640	9.847	2.002	0.1136	21.00	3.10 ± 0.20
	0.4664	9.898	2.002	0.1136	20.84	
	0.4692	9.958	2.002	0.1136	20.50	
	0.4698	9.970	2.002	0.1136	20.79	
1.0	0.4680	9.932	2.000	0.1089	23.00	3.70 ± 0.20
	0.4692	9.958	2.000	0.1089	22.50	
	0.4694	9.962	2.000	0.1089	22.30	
	0.4731	10.040	2.000	0.1089	22.63	
1.5	0.4623	9.811	2.002	0.1136	23.64	3.80 ± 0.15
	0.4675	9.911	2.002	0.1136	22.72	
	0.4691	9.922	2.002	0.1136	22.89	
	0.4791	9.956	2.002	0.1136	22.72	
		T = 318 K, pH 10.3–10.5				
0.5	0.4638	9.843	2.018	0.1612	19.71	3.26 ± 0.15
	0.4643	9.854	2.018	0.1612	19.66	
	0.4695	9.964	2.018	0.1612	19.75	
1.0	0.4681	9.934	2.032	0.2034	20.58	3.85 ± 0.25
	0.4689	9.951	2.032	0.2034	20.75	
	0.4710	9.996	2.032	0.2034	20.63	
	0.4732	10.040	2.032	0.2034	20.58	
1.5	0.4664	9.898	2.032	0.2034	21.46	3.89 ± 0.20
	0.4680	9.932	2.032	0.2034	21.21	
	0.4690	9.953	2.032	0.2034	21.75	

Таблица 3. Тепловые эффекты диссоциации нитрилотриуксусной кислоты при различных температурах (Дж/моль)

Процесс	T, K	I = 0.5	I = 1.0	I = 1.5
$H_2L^- = HL^{2-} + H^+$	298 [5]	160 ± 30	520 ± 20	830 ± 20
	308*	–1640 ± 80	–1020 ± 80	–340 ± 80
	318*	–2720 ± 80	–2220 ± 80	–1380 ± 80
$HL^{2-} = L^{3-} + H^+$	298 [5]	22780 ± 410	23970 ± 180	25440 ± 320
	308*	22130 ± 310	23670 ± 300	25170 ± 280
	318*	21550 ± 350	23390 ± 210	24890 ± 350

* Тепловые эффекты диссоциации нитрилотриуксусной кислоты при 308 и 318 K определены в нашей лаборатории Кочергиной Л.А. и Грошевой С.Г. (неопубликованные данные).

на 308 и 318 K и на фиксированные значения ионной силы по уравнению [7]

$$\lg\beta = \lg\beta_0 + \Delta z^2 A\frac{I^{1/2}}{1+1.6I^{1/2}} + bI. \qquad (12)$$

Расчет равновесного состава показал, что при pH < 9.0 протекают процессы (1), (8), (9), (11), ион металла связан в комплекс на 98–99%. Изменение энтальпии в процессе (1) рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H = \alpha_1\Delta H_{ML^-} + \alpha_{HL^{2-}}\Delta H_{HL^{2-}} + \alpha_{H_2L^-}\Delta H_{H_2L^-} + \alpha_{OH^-}\Delta H_w, \qquad (13)$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект взаимодействия 0.02 M раствора НТА, нейтрализованного до pH 8.8, с растворами $Co(NO_3)_2$ или $Zn(NO_3)_2$, кДж/моль; $\Delta_{dil}H$ – теплота разведения растворов $Co(NO_3)_2$ или $Zn(NO_3)_2$ в растворах KNO_3, кДж/моль; α_1 – полнота протекания (1); $\alpha_{HL^{2-}}\Delta H_{HL^{2-}}$, $\alpha_{H_2L^-}\Delta H_{H_2L^-}$, $\alpha_{OH^-}\Delta H_w$ – поправки на тепловые эффекты процессов (8), (9), (11) соответственно.

При pH 10.0–10.5 ионы металла связаны в комплекс ML_2^{4-} на 80–85%. При расчете тепловых эффектов (2) учитывали поправки на тепловые эффекты процессов (1), (8), (11). Изменение энтальпии в (2) рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H = \alpha_1\Delta H_{ML^-} + \alpha_2\Delta H_{ML_2^{4-}} + \alpha_{HL^{2-}}\Delta H_{HL^{2-}} + \alpha_{OH^-}\Delta H_w, \qquad (14)$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект взаимодействия 0.02 M раствора НТА, нейтрализованного до pH 10.5, с растворами $Co(NO_3)_2$ или $Zn(NO_3)_2$, кДж/моль; $\Delta_{dil}H$ – теплота разведения растворов $Co(NO_3)_2$ или $Zn(NO_3)_2$ в растворах KNO_3, кДж/моль; α_1 и α_2 – полнота протекания процесса (1) и (2) соответственно; $\alpha_{HL^{2-}}\Delta H_{HL^{2-}}$, $\alpha_{OH^-}\Delta H_w$ – поправки на тепловые эффекты процессов (8) и (11) соответственно.

Значения $\Delta H_{HL^{2-}}$; $\Delta H_{H_2L^-}$ приведены в табл. 3. Значения ΔH_w взяты из работ [8], [9]. Вклад каждого процесса в измеряемый эффект определяли на основе строгого расчета ионных равновесий до и после проведения калориметрических опытов. Расчет тепловых эффектов комплексообразования проводили по программе HEAT [10]. Полученные значения ΔH приведены в табл. 4 и 5.

Тепловые эффекты при фиксированных значениях ионной силы были экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению [7]

$$\Delta H - \Delta z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \qquad (15)$$

где ΔH и ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при I = 0 соответственно; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически [7]. Результаты расчета термодинамических характеристик при I = 0 приведены в табл. 4 и 5.

Изменения энтропии при образовании обоих комплексов положительны, уменьшаются с ростом ионной силы и увеличиваются с ростом температуры. Такая зависимость характерна для образования многих комплексов. Абсолютная величина теплового эффекта образования нитрилотриацетатных комплексов кобальта и цинка увеличивается с ростом ионной силы и уменьшается с ростом температуры. Температурная зависимость изменения энтальпии в реакциях образования обоих комплексов линейна

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta C_p T. \qquad (16)$$

Значения ΔC_p, рассчитанные по МНК, положительны и мало меняются от ионной силы раствора (табл. 4 и 5).

Из табл. 4 и 5 видно, что тепловой эффект образования комплексов ML^- невелик (до 10 кДж/моль).

Таблица 4. Термодинамические характеристики образования комплексов Zn^{2+} с НТА при различных температурах

T, K	I	$-\Delta G°$	$\Delta H°$	$\Delta S°$	$\Delta C_p°$
		кДж/моль		Дж/моль K	
		$Zn^{2+} + L^{3-} = ZnL^-$			
298*	0	68.6 ± 0.6	−1.05 ± 0.38	226 ± 2	
	0.5	58.0 ± 0.6	−5.19 ± 0.30	177 ± 2	
	1.0	57.2 ± 0.6	−6.44 ± 0.30	170 ± 2	
	1.5	57.2 ± 0.6	−6.82 ± 0.30	169 ± 2	
308	0	70.8 ± 0.6	3.39 ± 0.40	240 ± 2	400 ± 20
	0.5	59.7 ± 0.6	−1.88 ± 0.22	188 ± 2	310 ± 10
	1.0	58.9 ± 0.6	−2.99 ± 0.25	181 ± 2	280 ± 10
	1.5	58.9 ± 0.6	−4.10 ± 0.21	178 ± 2	260 ± 10
318	0	73.3 ± 0.6	7.06 ± 0.45	250 ± 2	
	0.5	61.6 ± 0.6	1.00 ± 0.32	197 ± 2	
	1.0	60.7 ± 0.6	−0.77 ± 0.20	188 ± 2	
	1.5	60.7 ± 0.6	−1.59 ± 0.25	185 ± 2	
		$Zn^{2+} + 2L^{3-} = ZnL_2^{4-}$			
298*	0	86.0 ± 0.60	−13.97 ± 0.42	241 ± 2	45 ± 20
	0.5	80.2 ± 0.60	−17.99 ± 0.30	209 ± 2	18 ± 10
	1.0	79.9 ± 0.60	−20.75 ± 0.35	198 ± 2	15 ± 10
	1.5	79.9 ± 0.60	−22.76 ± 0.25	192 ± 2	20 ± 10
308	0	87.8 ± 0.6	−13.50 ± 0.40	240 ± 2	
	0.5	82.4 ± 0.6	−17.80 ± 0.20	210 ± 2	
	1.0	81.8 ± 0.6	−20.50 ± 0.30	200 ± 2	
	1.5	81.8 ± 0.6	−22.46 ± 0.20	193 ± 2	
318	0	90.2 ± 0.6	−12.94 ± 0.40	240 ± 2	
	0.5	84.3 ± 0.6	−17.63 ± 0.25	210 ± 2	
	1.0	83.8 ± 0.6	−20.45 ± 0.30	200 ± 2	
	1.5	83.7 ± 0.6	−22.37 ± 0.25	193 ± 2	

* Термодинамические характеристики образования комплексов Zn^{2+} с НТА приведены в [2].

Таблица 5. Термодинамические характеристики образования комплексов Co^{2+} с НТА при различных температурах

T, K	I	$-\Delta G°$	$\Delta H°$	$\Delta S°$	$\Delta C_p°$
		кДж/моль		Дж/моль K	
		$Co^{2+} + L^{3-} = CoL^-$			
298*	0	66.9 ± 1.1	2.22 ± 0.38	232 ± 4	130 ± 20
	0.5	56.3 ± 1.1	−2.26 ± 0.25	181 ± 4	50 ± 15
	1.0	55.6 ± 1.1	−3.43 ± 0.25	175 ± 4	44 ± 20
	1.5	55.5 ± 1.1	−4.35 ± 0.25	172 ± 4	35 ± 10
308	0	69.2 ± 1.2	3.26 ± 0.40	235 ± 4	
	0.5	58.2 ± 1.2	−1.88 ± 0.30	183 ± 4	
	1.0	57.4 ± 1.2	−3.05 ± 0.35	176 ± 4	
	1.5	57.3 ± 1.2	−3.89 ± 0.25	173 ± 4	
318	0	73.5 ± 1.2	4.81 ± 0.33	240 ± 4	
	0.5	60.0 ± 1.2	−1.26 ± 0.25	185 ± 4	
	1.0	59.2 ± 1.2	−2.55 ± 0.20	178 ± 4	
	1.5	59.0 ± 1.2	−3.68 ± 0.20	174 ± 4	
		$Co^{2+} + 2L^{3-} = CoL_2^{4-}$			
298*	0	85.6 ± 0.6	−16.11 ± 0.40	233 ± 2	88 ± 20
	0.5	80.2 ± 0.6	−18.79 ± 0.33	206 ± 2	54 ± 15
	1.0	79.8 ± 0.6	−19.66 ± 0.33	202 ± 2	38 ± 15
	1.5	79.7 ± 0.6	−20.67 ± 0.33	198 ± 2	50 ± 10
308	0	87.4 ± 0.6	−15.35 ± 0.40	234 ± 2	
	0.5	82.3 ± 0.6	−18.28 ± 0.33	208 ± 2	
	1.0	81.8 ± 0.6	−19.62 ± 0.30	202 ± 2	
	1.5	81.7 ± 0.6	−20.25 ± 0.25	200 ± 2	
318	0	86.9 ± 0.6	−14.35 ± 0.40	228 ± 2	
	0.5	84.4 ± 0.6	−17.70 ± 0.20	210 ± 2	
	1.0	83.8 ± 0.6	−18.91 ± 0.33	204 ± 2	
	1.5	83.6 ± 0.6	−19.62 ± 0.20	201 ± 2	

* Термодинамические характеристики образования комплексов Co^{2+} с НТА приведены в [1].

Ранее было показано [7], что если тепловой эффект комплексообразования при 298 K невелик (5–10 кДж/моль), то происходит изменение знака теплового эффекта с ростом температуры. Действительно, рост температуры от 298 до 318 K приводит к значительному уменьшению экзотермичности процесса (1), особенно при образовании комплекса CoL^-, и изменению знака теплового эффекта.

Температуру Θ, при которой $\Delta H = 0$, можно рассчитать по уравнению [7]

$$\Theta = 298.15 - \Delta H_{298}/\Delta C_p. \quad (17)$$

Мы рассчитали температуру Θ для комплекса CoL^- и получили при $I = 0$, 0.5, 1.0 и 1.5 следующие значения 300, 315, 321 и 324 K соответственно. Видно, что с ростом концентрации "фонового"

электролита изменение знака ΔH происходит в области более высоких температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васильев В.П., Орлова Т.Д.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 6. С. 1526.
2. *Васильев В.П., Орлова Т.Д., Горелов И.П.* // Там же. 1995. Т. 40. № 10. С. 1680.
3. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
4. *Martell A.E., Smith R.M.* Critical Stability Constants. N.Y. – L. 1975. V. 1.
5. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Грошева С.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 1187.
6. *Назаренко В.А., Антанович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979.
7. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
8. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 1969. Т. 12. С. 740.
9. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. С. 2669.
10. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Там же. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 219–223

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.979.733:541.1

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИ- И ТЕТРАПИРРОЛОВ

© 2005 г. Е. В. Румянцев, Г. Б. Гусева, Е. В. Антина

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: eva@isc-ras.ru

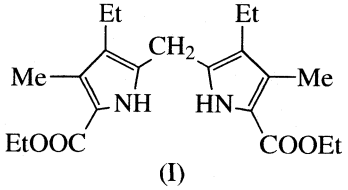
Поступила в редакцию 14.01.2004 г.

С использованием метода дифференциального термического анализа твердых образцов исследованы особенности процессов термоокислительной деструкции природного биладиена-*a,c* (билирубин), дигидробромидов ряда синтетических алкилзамещенных биладиенов-*a,c*, 4,4'-диметил-3,3'-диэтил-5,5'-этокси-2,2'-дипирролилметана и 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетрабутилпорфина. Проанализировано влияние молекулярной структуры, в том числе природы периферийных заместителей, макроциклического эффекта и солеобразования на термическую устойчивость и специфику протекания процессов термодеструкции линейных и циклических ди- и тетрапирролов. Рассчитаны энтальпии испарения HBr из солей биладиенов-*a,c* и рассмотрена их зависимость от величин сродства к протону лигандов в газовой фазе.

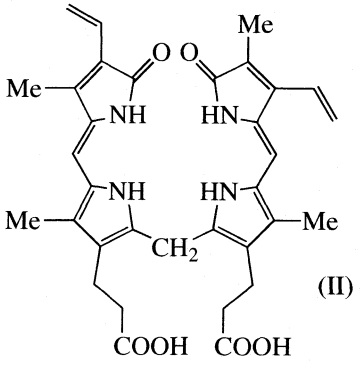
Значительный интерес к изучению физико-химических свойств олигопиррольных соединений вызван рядом причин. Во-первых, линейные и циклические олигопирролы играют важную роль в живой природе в качестве простетических групп сложных белков – хромопротеинов (гемоглобин, хлорофиллы, цитохромы, фикобилипротеины и др.) и самостоятельных субстратов и продуктов метаболизма (желчные пигменты) [1]. В настоящее время доказана уникальная биологическая роль тетрапиррольных желчных пигментов – биладиенов и билатриенов в качестве регуляторов генной активности [2], эффективных естественных антиоксидантов, защитная роль которых продемонстрирована при различных патологиях [3].

Кроме того, вследствие высокой хелатирующей способности по отношению к ионам переходных металлов, многие ди- и тетрапиррольные природные пигменты, а также их синтетические аналоги находят применение в фармакологии, в том числе в хелатотерапии заболеваний, вызванных концентрированием ионов токсичных металлов в живых организмах [4]. И, наконец, подавляющее число современных методик препаративного синтеза порфиринов базируется на использовании в качестве исходных и промежуточных субстратов линейных ди- и тетрапирролов в виде соответствующих солей с бромистоводородной кислотой, поскольку в составе гидробромидов фото- и термоустойчивость указанных хромофорных лигандов значительно выше, чем для свободных оснований [5].

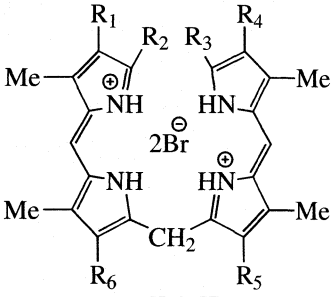
Однако имеющиеся в настоящее время данные по термодеструкции линейных и циклических олигопирролов весьма ограничены, что не позволяет провести корректный анализ взаимосвязи их термоустойчивости (в атмосфере кислорода) с молекулярной структурой. В связи с этим нами термогравиметрическим методом исследованы процессы термоокислительной деструкции ряда соединений, включая замещенный 2,2'-дипирролилметан (I), природный биладиен-*a,c* – билирубин (II), его синтетические аналоги – алкилзамещенные биладиена-*a,c* в виде солей с бромистоводородной кислотой (III–VII), а также синтетический порфирин (VIII):



(I)



(II)



(III–VII)

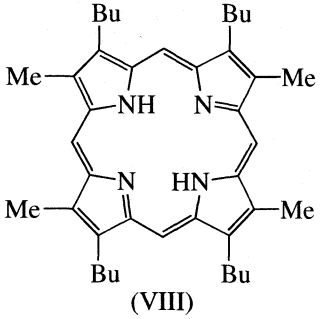
III: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = Me$,

IV: $R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = Me$, $R_1 = R_4 = Et$,

V: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = Me$, $R_5 = R_6 = Et$,

VI: $R_1 = R_4 = Me$, $R_2 = R_3 = H$, $R_5 = R_6 = Et$,

VII: $R_1 = R_4 = R_5 = R_6 = Bu$, $R_2 = R_3 = Me$.



(VIII)

Это позволило обсудить влияние различных структурных факторов: ароматичности пиррольных фрагментов, природы алкильных заместителей, протяженности, степени сопряжения и циклизации полипиррольной цепи на термоустойчивость и особенности процессов термоокислительной деструкции указанных соединений. Кроме того, с целью анализа влияния солеобразования на термоустойчивость хромофора в составе дигидробромидов биладиенов-*a,c* из термогравиметрических данных рассчитаны энтальпии испарения HBr и оценены энергетические параметры кислотно-основных взаимодействий в солях III–VII в зависимости от природы и расположения алкильных заместителей на периферии органического лиганда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе 4,4'-диметил-3,3'-диэтил-5,5'-этокси-2,2'-дипирролилметан (I), дигидробромиды 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметилбиладиена-*a,c* (III), 1,3,7,8,12,13,17,19-октаметил-2,18-диэтилбиладиена-*a,c* (IV), 1,2,3,7,13,17,18,19-октаметил-8,12-диэтилбиладиена-*a,c* (V), 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-диэтилбиладиена-*a,c* (VI), 1,3,7,13,17,19-гексаметил-2,8,12,18-тетрабутилбиладиена-*a,c* (VII) и 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетрабутилпорфин (VIII) синтезировали, очищали и идентифицировали в соответствии с [5, 6]. Препарат билирубина ("Aldrich", США) использовали без дополнительной очистки.

Перед проведением эксперимента кристаллические образцы соединений I–VI измельчали и высушивали до постоянной массы при пониженном давлении. Термогравиметрические исследования образцов массой 15–40 мг проводили на дериватографе 1000 D (MOM, Венгрия) в неизотермическом режиме со скоростью нагрева массы образца 0.6, 1.25 или 5 K/мин в температурном интервале 15–1000°C. При выбранных условиях записи первичных экспериментальных данных (температуры в интервале от 15 до 1000°C и изменения массы до 100 мг на 250 мм шкалы) погрешность в определении температуры и убыли массы образца составляла ±1 K и ±0.2 мг соответственно. Воспроизводимость дериватограмм для каждого соединения контролировали пятикратным повторением исследования при одной скорости нагрева и повторением исследований при разных скоростях нагрева образцов. При этом расхождения в значениях температур экстремальных точек, представленных в таблице, не превышали указанной выше погрешности.

В качестве теоретической базы для расчета энтальпий испарения HBr из твердых солей биладиенов-*a,c* использовали подход, подробно изложенный в [7, 8] и основанный на функциональной зависимости скорости испарения и давления насыщенного пара газообразного компонента, находящегося в квазиравновесии с твердой фазой образца соли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты обработки дериватограмм соединений I–VIII представлены в таблице, типичные дериватограммы приведены на рис. 1, 2. Механизмы окислительных реакций с участием моно- и олигопиррольных соединений в последние годы привлекают значительное внимание в связи с исследованиями процессов фото- и термоокисления желчных пигментов. Как известно [9], пиррол уже при стоянии на воздухе и свету подвергается окислению с образованием окрашенных продуктов, которые, в зависимости от условий, могут представлять собой оксопирролины, а также ди- и тримерные пигменты, вероятно, образующиеся при нуклеофильном присоединении пиррола к оксопирролинам. Скорость окисления пиррола возрастает при наличии в его ароматическом кольце алкильных заместителей. Незамещенные дипирролилметаны и их простые алкилпроизводные также не очень устойчивы и чувствительны к действию кислорода воздуха, однако, в присутствии одной или более электроноакцепторной группы и при наличии симметрии в расположении периферийных заместителей устойчивость значительно возрастает.

Термоокислительная деструкция соединений I–VIII

Соединение	Процесс испарения HBr из солей биладиенов-*a*, *c*				Термоокислительная деструкция органического лиганда			
	t, °C	$\Delta_{исп}H$, кДж/моль	$\Delta^т$, %	$\Delta^э$, %	$t_н$, °C	$t_{max\,1}$, °C	$t_{max\,2}$, °C	$t_к$, °C
I					240	330	518–520	600
II					190	290	535	630
III	195	145 ± 4	26.9	26.1	220	260	520	540
IV	190	97 ± 3	25.7	25.2	235	405	550	580
V	165	114 ± 3	25.7	24.9	210	265	532	560
VI	150	81 ± 2	26.9	26.3	200	270	550	575
VII [10]	110	75 ± 2	21.0	20.3	270	430	530	600
VIII [10]					400	–	530	620

Обозначения: t – начальная температура удаления HBr, $\Delta_{исп}H$ – изменение энтальпии в процессе испарения HBr, $\Delta^т$ и $\Delta^э$ – теоретическое и экспериментальное значения убыли массы образца при удалении HBr из соли, $t_н$ – температура начала процесса, $t_{max\,1}$ и $t_{max\,2}$ – температуры максимальных экзоэффектов, $t_к$ – температура окончания процесса.

Полученные нами экспериментальные данные согласуются с изложенными выше представлениями: 2,2'-дипирролилметан (I), молекула которого содержит симметрично расположенные алкильные заместители, в том числе две электроноакцепторные этоксигруппы, отличается сравнительно высокой термической устойчивостью (таблица, рис. 1). Процесс термодеструкции I начинается при 240°C и проявляется в виде двух (первый узкий, второй размытый) экзопиков на кривой ДТА. При температуре 129°C на кривой ДТА термограммы I регистрируется эндопик, не сопровождающийся убылью массы образца (кривые ТГ и ДТГ), что свидетельствует о протекании при данной температуре процесса плавления.

Наиболее низкой термической устойчивостью в ряду изученных соединений характеризуется билирубин (таблица, рис. 2), термодеструкция которого начинается при 190°C и проявляется на кривой ДТА в виде двух экзопиков с максимумами при 290 и 535°C. Сопоставление молекулярных структур I и II позволяет предположить, что понижение термической устойчивости II по сравнению с I может быть обусловлено наличием двойных связей в *a*,*c*-метиновых мостиках и кетогрупп в пиррольных фрагментах биладиеновой структуры билирубина. Дополнительным подтверждением этого вывода служит существенное понижение (на 50–100 K) термической устойчивости органического лиганда, наблюдаемое при переходе от I к его структурным аналогам 2,2'-дипирролилметенам [10], в молекулах которых, как и в дипиррольных фрагментах биладиена, пиррольные кольца соединены метиновыми мостиками.

Как известно, термическая устойчивость лигандов линейных ди- и тетрапирролов значительно повышается в составе солей с минеральными кислотами [1, 4]. Например, как было показано ранее [10], термическая устойчивость лигандов симметрично замещенных алкилпроизводных 2,2'-дипирролилметенов возрастает в составе солей с

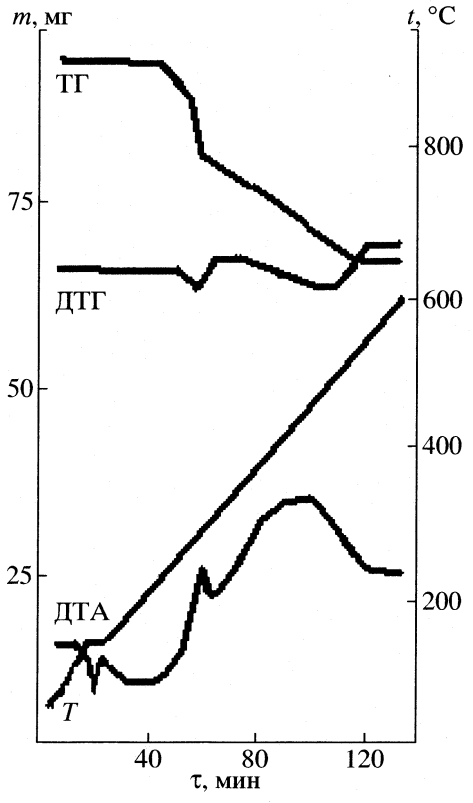


Рис. 1. Дериватограмма 4,4'-диметил-3,3'-диэтил-5,5'-этокси-2,2'-дипирролилметана (I); ТГ – термогравиметрия, ДТГ – дифференциальная термогравиметрия, ДТА – дифференциальный термический анализ, T – температура.

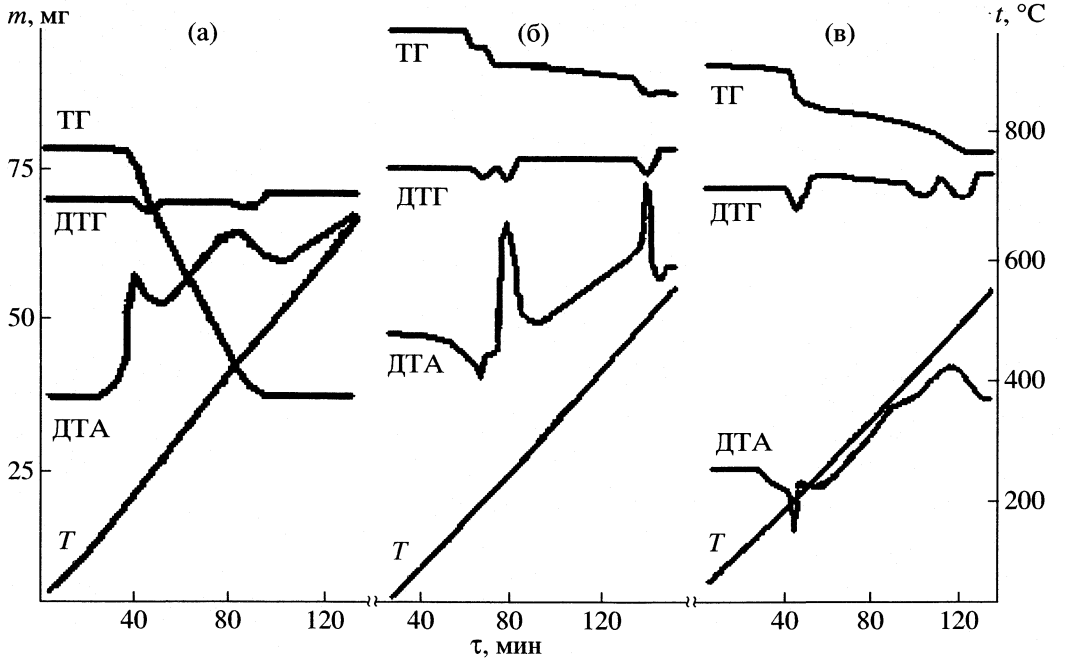


Рис. 2. Дериватограммы: а – билирубина (II), б – дигидробромида (III), в – дигидробромида (IV). Обозначения см. рис. 1.

HBr по сравнению со свободным основанием на 120–160 K, При этом деструкция хромофора в составе солей начинается в диапазоне 300–318°C практически сразу после удаления (при 200–255°C) из твердого образца газообразного HBr. Процессы термоокислительной деструкции дигидробромидов биладиенов-*a*,*c* (III–VII) также характеризуются двумя стадиями (рис. 2). На первой стадии дигидробромиды подвергаются термическому разрушению с отрывом и удалением HBr, что проявляется в виде эндотермического пика на кривой ДТА и убыли массы образца (кривые ТГ, ДТГ), экспериментальное значение которой хорошо согласуется с теоретическим уменьшением массы соли (таблица) в процессе:

$$L \cdot 2HBr(тв) \xrightarrow{t} L(тв) + 2HBr(г),$$

где L – соответствующий биладиен-*a*,*c*, присутствующий в соединениях III–VII. При этом температура начала данного процесса для солей III–VII значительно ниже (110–195°C), чем для гидробромидов симметрично замещенных 2,2'-дипирролилметенов. Например, увеличение длины полипиррольной цепи в 2 раза при переходе от 3,3',4,4',5,5'-гексаметил-2,2'-дипирролилметена [10] к 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметилбиладиену-*a*,*c* приводит к снижению температуры испарения HBr из соли на 60 K. Это свидетельствует о понижении сродства к протону иминных атомов азота пиррольных колец в составе алкилпроизводных биладиена-*a*,*c* по сравнению с соответствующими дипирролилметенами.

Сразу после удаления HBr, т.е. на второй стадии процесса, протекает термоокислительная деструкция свободных оснований алкилзамещенных биладиена-*a*,*c*, которая на кривых ДТА термограмм соединений III,V,VI (рис. 2) отражается в виде двух интенсивных узких экзопиков, а соединений IV,VII – в виде двух менее интенсивных, перекрывающихся экзопиков (рис. 2). При этом значения t_{max1} для первой группы биладиенов значительно (на 145–160 град) ниже, чем для второй.

Термическая устойчивость лигандов синтетических производных биладиена-*a*,*c* в составе дигидробромидов на 10–80 K выше, чем для свободного лиганда природного биладиена-*a*,*c* (II). Однако в данном случае различия не столь значительны, чем наблюдаемые при сопоставлении температур начала деструкции дипирролилметенов в виде свободных оснований и в составе гидробромидов. Все это позволяет предположить наличие взаимосвязи между эффектом термической стабилизации хромофора за счет солеобразования и сродством к протону свободных лигандов биладиена-*a*,*c* [11]. Как известно, сродство к протону (*PA*) характеризует σ-электронную донорность молекулы [12] и рассчитывается по закону Гесса как алгебраическая разность энтальпий образования $\Delta_f H°$ исходных и конечных продуктов процесса протонирования, т.е. в случае биладиена-*a*,*c* следующей реакции:

$$2H^+(г) + B(г) = H_2B^{2+}(г).$$

Для сравнительной оценки энергетических характеристик кислотно-основных взаимодействий протонов с пирролениновыми атомами азота молекулы биладиена-*a*,*c* в исследованных дигидроб-

ромидах нами с использованием предложенного ранее в [7] подхода рассчитаны энтальпии испарения HBr ($\Delta_{исп}H$) из солей III–VII на первой стадии их деструкции. Как видно из таблицы, увеличение длины углеродной цепи ряда алкильных заместителей или замещение их на водород приводит к понижению значений энтальпий испарения HBr, а, следовательно, и энергии донорно-акцепторного взаимодействия протон–основание.

Данный экспериментальный факт, очевидно, обусловлен уменьшением +*I*-индукционного эффекта этильных и бутильных групп или атома водорода по сравнению с метильными группами, что вызывает понижение электронной плотности в пиррольных фрагментах и основности лигандов биладиенов-*a,c*. Полученный вывод подтверждается наличием хорошей корреляции (рис. 3) между энтальпиями испарения HBr из солей III–VII, определенными из термогравиметрических данных, и величинами сродства к протону *PA*, рассчитанными в работе [11] с использованием метода молекулярной механики для соответствующих алкилзамещенных биладиенов-*a,c* в газовой фазе. Обнаруженная корреляционная зависимость:

$$\Delta_{исп}H = 3.088(PA) - 1622 \quad (R^2 = 0.997, n = 5)$$

может иметь предсказательный характер для оценки энергетики кислотно-основных взаимодействий в солях биладиенов-*a,c* с различной степенью алкильного замещения, исходя из данных нетрудоемкого компьютерного эксперимента [13].

Переход от линейной к циклической молекулярной тетрапиррольной структуре, который наглядно можно проследить на примере соединений VII и VIII (таблица), сопровождается максимальным увеличением термической устойчивости хромофора. Полученные данные подтверждают выдвинутое ранее предположение [14] о том, что высокая устойчивость молекул порфиринов к термоокислительной деструкции обусловлена наличием протяженного ароматического контура сопряженных π-связей в макроцикле, т.е. макроциклическим эффектом. Близкие значения $t_{max\,2}$ для всех изученных в данной работе и ранее [6, 10] олигопирролов свидетельствуют об однотипности протекающих на заключительной стадии деструкции процессов, вероятно, обусловленных размыканием и горением пиррольных циклов, образующих молекулярный остов соединений данного класса.

В заключение отметим, что выявленные особенности и закономерности процессов термоокисления хромофорных молекул полипиррольной природы могут быть полезны для изучения и понимания фундаментальной взаимосвязи "структура–свойство–биофункция" для природных линейных и циклических олигопирролов. Кроме того, представленные в работе данные могут найти практическое применение при оптимизации условий синтеза порфиринов из дигидробромидов биладиенов-*a,c*, хранения и транспортировки лекарственных препаратов на основе ди- и тетрапиррольных соединений, а также при изучении окислительно-восстановительных свойств билирубина в присутствии кислорода в неизотермических условиях.

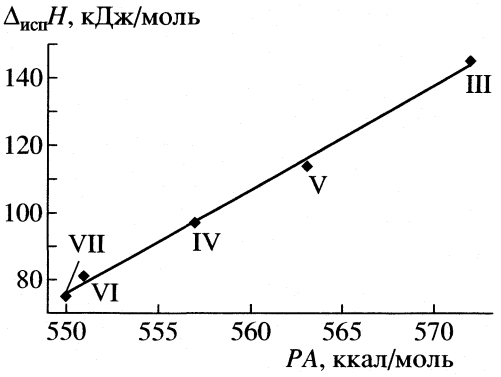


Рис. 3. Зависимость энтальпий испарения HBr из твердых образцов солей III–VII от величин сродства к протону (*PA*) лигандов биладиенов-*a,c* в газовой фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R.* // The Porphyrin Handbook. N.Y. etc.: Acad. Press., 2003. V. 13. P. 211.
2. *De Matties F., Dawson S.J., Boobis A.R.* // Mol. Pharmacol. 1991. № 1. V. 40. P. 686.
3. *Дудник Л.Б., Цюпко А.Н., Хренов А.В., Алесенко А.В.* // Биохимия. 2001. Т. 66. № 9. С. 1252.
4. *Sheldrick W.S.* // Israel J. Chemistry. 1983. V. 23. P. 155.
5. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др.* Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. С. 282.
6. *Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 1. С. 135.
7. *Баранников В.П., Антина Е.В., Вьюгин А.И., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 700.
8. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
9. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Т. 8. Азотсодержащие гетероциклы / Под ред. П.Г. Сэммса. М.: Химия, 1985. С. 332.
10. *Лебедева Н.Ш., Антина Е.В., Березин М.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1165.
11. *Румянцев Е.В., Шейнин В.Б., Антина Е.В.* // М., 2003. – Деп. в ВИНИТИ 07.07.03. № 1302 – В2003.
12. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
13. *Кларк Т.* Компьютерная химия / Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 383 с.
14. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978. 280 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 224–227

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.75

МОДИФИЦИРОВАННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ КЛАУЗИУСА ДЛЯ ОДНОРОДНОЙ ФАЗЫ ВЕЩЕСТВА

© 2005 г. И. П. Базаров, П. Н. Николаев

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

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

Поступила в редакцию 27.01.2004 г.

Предложен новый метод построения термодинамики однородной фазы вещества в рамках приближения Клаузиуса. Данное приближение использовано как регуляризирующий фактор для согласования поведения системы при больших и малых плотностях. В результате получено уравнение состояния, описывающее всю диаграмму однородной фазы вещества с высокой степенью точности.

Глобальное описание однородной фазы вещества существенно сложнее описания кристаллической фазы, где достаточно просто выбрать нулевое приближение, гарантирующее сходимость рядов теории возмущений в широкой области изменения температуры и давления. Для однородной фазы такого основного приближения, позволяющего создать количественную теорию глобального уравнения состояния до настоящего времени нет. Вместе с тем для отдельных областей фазовой диаграммы существуют теории, хорошо описывающие экспериментальные данные [1, 2]. Поэтому актуальна проблема обобщения этих результатов в единую теорию. Особое значение это имеет при изучении состояния веществ, состоящих из микрочастиц сложной структуры [3]. Определяющим в данном случае является простота и точность основного приближения. В настоящей работе строится термодинамика однородной фазы вещества на основе использования приближения Клаузиуса [4]. Р.Клаузиус предложил подход, который существенно улучшил метод Ван-дер-Ваальса. Но основные его преимущества оказалось возможным оценить лишь после значительного увеличения наших знаний об аналитических свойствах термодинамических функций.

Попытки построить единое уравнение состояния для однородной фазы вещества предпринимались давно. Главная проблема связана здесь с наличием критической точки. Для температур, близких к критической, достаточно сложно построить теорию возмущений, которая оставалась бы справедливой для широкой области изменения плотности и температуры. Чтобы решить данную задачу, было предложено большое число уравнений состояния, среди которых наиболее известным является уравнение Ван-дер-Ваальса [5]. Первоначально оно было трехпараметрическим и относительно хорошо описывало поведение фазовой диаграммы вещества в окрестности критической точки [4].

После того, как сформировалось представление об идеальном газе, в уравнении Ван-дер-Ваальса осталось два свободных параметра. В результате это уравнение не стало описывать точного положения критической точки, но оказалось более приемлемым при малых плотностях. В целом же оно приобрело чисто качественный характер, описывая основные особенности фазового перехода жидкость–газ [5]. Ситуация изменилась после получения практически точного уравнения состояния системы твердых сфер [1]. Теперь, если использовать в качестве приближения при высоких плотностях вместо ван-дер-ваальсовской аппроксимации уравнение состояния для твердых сфер, получим лучшие результаты.

Среди большого числа других предложенных уравнений состояния однородной фазы вещества выделяется уравнение Клаузиуса [4], которое, как и уравнение Ван-дер-Ваальса, допускает обобщение в виде разложения по степеням плотности. Будучи вначале четырехпараметрическим, оно по указанным выше причинам в настоящее время является трехпараметрическим. Данное уравнение выгодно отличается от уравнения Ван-дер-Ваальса тем, что точно описывает положение критической точки. Его структура наиболее оптимальна для построения глобальной теории однородной фазы. Данное уравнение можно свести к двухпараметрическому виду, потребовав точного воспроизведения второго вириального коэффициента. В этом случае критические параметры воспроизводятся с точностью порядка уравнения Дитеричи [6] при относительной простоте выражения и значительно лучшей асимптотике при малых плотностях.

В настоящей работе мы будем использовать структуру уравнения Клаузиуса для построения глобальной термодинамической теории однородной фазы.

ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Рассмотрим случай системы из N одинаковых молекул, заключенных в некотором макроскопическом объеме V и взаимодействующих посредством сил, характеризуемых взаимным потенциалом $\Phi(q_i, q_j)$, где q_i – радиус-вектор, описывающий положение i-ой молекулы ($i = \overline{1, N}$). В дальнейшем рассмотрении выбор типа потенциала взаимодействия не играет существенного значения.

Для описания статистической системы мы будем исходить из канонического распределения Гиббса

$$D_N = D(1, 2, \ldots, N) = Z_N^{-1} \exp\{-H_N/\theta\},$$

где D_N представляет N-частичный оператор матрицы плотности, H_N – гамильтониан системы

$$H_N = \sum_{i=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_{1 \le i \le j \le N} \Phi(q_i, q_j),$$

Z_N – статистическая сумма

$$Z_N = \underset{1, \ldots, N}{Tr} \exp\{-H_N/\theta\}.$$

Энергия Гельмгольца рассматриваемой системы определится как

$$F = -\theta \ln Z. \qquad (1)$$

Выберем в качестве нулевого приближения систему с потенциалом взаимодействия $\Phi^\circ(q_i, q_j)$. Разлагая (1) в ряд термодинамической теории возмущений, имеем

$$F = F_0 + \\ + (1/2) \underset{1,2}{Tr} \{\Phi(q_1, q_2) - \Phi^\circ(q_1, q_2)\} R_2^0(1, 2) + \ldots, \qquad (2)$$

где

$$F_0 = -\theta \ln Z_N^0,$$

$$Z_N^0 = \underset{1, \ldots, N}{Tr} \exp\{-H_N^0/\theta\},$$

$$H_N^0 = \sum_{i=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_{1 \le i < j \le N} \Phi^\circ(q_i, q_j),$$

$$R_2^0 = N(N-1) \underset{3, \ldots, N}{Tr} \exp\{-H_N^0/\theta\}/Z_N^0.$$

Для вычислений по (2) необходимо выбрать H_N^0 в виде, позволяющим найти наряду с F_0, по крайней мере, еще первый поправочный член. Поэтому в качестве базовой системы мы выбираем систему с потенциалом взаимодействия вида

$$\Phi^\circ(q_i, q_j) = \begin{cases} \Phi_{i,j}(|q_i - q_j|), & |q_i - q_j| \le \sigma \\ 0, & |q_i - q_j| > \sigma, \end{cases}$$

где $\Phi_{ij}(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ – потенциал взаимодействия Леннард-Джонса.

Несмотря на относительную сложность потенциала основного приближения асимптотическое поведение энергии Гельмгольца для него вычисляется без труда как для низких, так и для высоких температур [7]. Это является определяющим при построении глобального уравнения состояния. Данное замечание справедливо и по отношению к вычислению операторов комплексов числа частиц [8].

Выражение для энергии Гельмгольца (2) может быть представлено в виде

$$F = F_0 + F_1, \qquad (3)$$

где F_0 определяется базовой системой, то есть отталкивающей частью потенциала. Оно характеризует поведение системы при больших плотностях и произвольных температурах, а также при высоких температурах и произвольных плотностях. Что касается

$$F_1 = (1/2) \underset{1,2}{Tr} \{\Phi(q_1, q_2) - \Phi^\circ(q_1, q_2)\} \times \\ \times R_2^0(1, 2) + \ldots,$$

то оно, определяемое в основном притягивающей частью потенциала взаимодействия, корректирует результат до точного значения при малых плотностях и произвольных температурах. Центральную часть фазовой диаграммы можно описать лишь при использовании всего выражения (3), что и составляет главную проблему.

Функцию F_1 нельзя в общем случае вычислить точно. В обобщенном ван-дер-ваальсовском подходе F_1 ищется в виде разложения в ряд по степеням плотности. Если перед этим проведено разложение в ряд термодинамической теории возмущений, то это означает суммирование всех диаграмм, соответствующих определенным степеням плотности. Аналогичным образом обобщенный подход Клаузиуса можно определить как разложение вида

$$F/\theta N = \frac{\varphi_2(\theta)}{(\nu + c)} + \frac{\varphi_3(\theta)}{2(\nu + c)^2} + \ldots, \qquad (4)$$

где $\nu = V/N$, c – положительно определенная постоянная, т.е. это параметр, выбираемый из условия лучшего совпадения теоретических и экспериментальных данных.

В подходе Клаузиуса параметр c играет роль "демпфирующего" фактора для ряда F_1 при высоких плотностях и, таким образом, регуляризирует сходимость ряда (4). По существу Клаузиус предложил более последовательный способ построения интерполяционного уравнения состояния через оригинальный метод "сшивки" решений при малых и больших плотностях.

В нашем подходе мы полагаем c произвольной положительно определенной функцией плотности $\rho = 1/v$, которая определяется из условия точного воспроизведения положения критической точки. Для этого достаточно трех параметров. Наиболее простой вид $c(\rho)$, всегда допускающий решение, будет

$$c(\rho) = (c_0 + c_1\rho + c_2\rho^2)^2. \quad (5)$$

Из условия точного воспроизведения положения критической точки для определения величин c_0, c_1 и c_2 имеем систему уравнений

$$\rho_0 = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T_0,\rho_0},$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T_0,\rho_0} = 0, \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\right)_{T_0,\rho_0} = 0,$$

где p_0, T_0, ρ_0 – давление, температура и плотность в критической точке соответственно.

Для нахождения $\varphi_i(\theta)$ ($i = 2, 3, ...$) воспользуемся тем, что для системы с потенциалом Леннард-Джонса известны первые пять вириальных коэффициентов [1]. При этом для второго и третьего известно квазиклассическое разложение, и мы можем учесть квантовые поправки, существенные при низких температурах. Хотя для температур выше температуры тройной точки эти поправки малы, в ряде случаев для количественного описания кривой фазового равновесия они существенны, так как их вклад составляет несколько процентов.

При $\rho \longrightarrow 0$ или $v \longrightarrow \infty$ согласно (3) и (4) имеем

$$F = F_0^0 + \theta N\left(\frac{\varphi_2 + B_2^0}{v} + \frac{\varphi_3 + B_3^0 - 2\varphi_2 c_0^2}{2v^2} + \ldots\right), \quad (7)$$

где F_0^0 – энергия Гельмгольца идеального газа, B_i^0 ($i = 2, 3, \ldots$) – вириальные коэффициенты базовой системы с гамильтонианом H_0. С другой стороны,

$$F = F_0^0 + \theta N\left(\frac{B_2}{v} + \frac{B_3}{2v^2} + \ldots\right). \quad (8)$$

Сравнивая (7) и (8), имеем систему уравнений для вычисления функций φ_i ($i = 2, 3, 4, 5$):

$$\varphi_2 = B_2 - B_2^0,$$

$$\varphi_3 = B_3 - B_3^0 + 2\varphi_2 c_0^2, \quad (9)$$

.....

Соотношения (2), (4)–(6) и (9) позволяют полностью определить свободную энергию системы, т.е. все ее термодинамические свойства.

Термическое уравнение состояния

Согласно соотношениям (4) и (5) термическое уравнение состояния системы имеет вид

$$p_0 = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\theta = p_1 + \frac{p_2}{(v+c)^2} + \frac{p_3}{(v+c)^3} + \ldots, \quad (10)$$

где

$$p_1 = -\left(\frac{\partial F_0}{\partial V}\right)_\theta,$$

$$p_i = \varphi_i\left(1 + \frac{dc}{dv}\right),$$

$i = 2, 3, 4$ .... Здесь p_1 определяется выбранной базовой системой, а p_i – определяется по предлагаемой теории возмущений.

При $c = 0$ соотношение (10) переходит, в зависимости от выбора F_0, в один из вариантов термодинамической теории возмущений ван-дер-ваальсовского типа. Положительно определенная функция "демпфирует" члены разложения в ряд теории возмущений при больших плотностях, где главную роль должна играть функция p_1. При малых плотностях c стремится к постоянному значению и ее влияние не существенно.

Таким образом, мы получили уравнение состояния, которое воспроизводит все известные асимптотики для давления $p(\theta, v)$. Что касается критической точки, то полученное уравнение состояния, как и уравнение Клаузиуса, точно воспроизводит ее положение. Расчеты показывают, что с увеличением числа учитываемых точно известных асимптотических членов улучшается описание уравнения состояния в окрестности критической точки.

Отметим, что (10) совместно с уравнением для упорядоченной фазы [9] дает хорошие результаты при вычислении параметров тройной точки. Следовательно, удается описать наиболее сложную часть фазовой диаграммы однородной фазы – жидкости.

Таким образом, предложенный в работе метод позволил построить статистическую термодинамику однородной фазы вещества. Удалось точно воспроизвести положение критической точки и асимптотику уравнения состояния при малых и больших плотностях и высоких температурах.

Данный подход дает возможность последовательно учитывать квантовые эффекты. Он допу-

скает обобщение на объекты более сложной структуры.

Отметим, что функции $\varphi_i(\theta)$ определялись при критической температуре. Второй точкой, хорошо установленной для большинства веществ, является тройная. Не представляет труда вычислить $\varphi_i(\theta)$ в тройной точке из условия ее точного воспроизведения в рамках развиваемого подхода. В результате получаем $\varphi_i(\theta)$, которые мало отличаются от найденных при критической температуре. Это говорит о том, что предложенная процедура построения уравнения состояния является устойчивой. Можно реализовать подход, в рамках которого точно воспроизводятся и тройная, и критическая точки. Для этого следует ввести интерполяционную функцию $\varphi_i(\theta)$. Настоящий метод дает широкий выбор для получения уравнений состояния широкого класса веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* Новые методы в теории систем многих частиц. М.: Изд-во МГУ, 1995. 112 с.
2. *Barrat J.-L., Hansen J.P.* Basic concepts for simple and complex liquids. N.Y.: Cambridge U. Press, 2003. 296 p.
3. *Hasegava M., Nishidate K., Katayama M., Inaoka T.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 1386.
4. *Вукалович М.И., Новиков И.И.* Уравнение состояния реальных газов. М.-Л.: Изд-во ГЭИ, 1948. 339 с.
5. *Ландау Л.Д., Лившиц И.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
6. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1983. 344 с.
7. *Николаев П.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. физика, астрон. 1996. № 5. С. 25.
8. *Николаев П.Н.* // Там же. 2002. № 5. С. 31.
9. *Bazarov I.P., Nikolaev P.N.* // Rus. J. of Physical Chemistry. 2001. V. 75. Suppl. 1. P. S159.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 228–232

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.134

ЭНТРОПИИ СОЛЬВАТАЦИИ И ПЕРЕНОСА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ИОНОВ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА–ЭТАНОЛ ПРИ 298.15 K

© 2005 г. В. Н. Соколов, В. А. Кобенин, В. Н. Горелов

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 05.02.2004 г.

По результатам измерений начальных и стационарных температурных коэффициентов напряжения термогальванических цепей с хлорсеребряными и хингидронными электродами в системе HCl–H_2O–C_2H_5OH определены энтропийные характеристики сольватации и переноса индивидуальных ионов в водных растворах этанола. Проведен анализ влияния состава смешанного растворителя и природы ионов на полученные величины.

В ранее проведенных исследованиях [1–3] нами определены энтропийные характеристики сольватации и переноса индивидуальных ионов водорода, щелочных металлов и галогенид-ионов в водно-метанольных растворах. В данной работе представлены результаты определения указанных характеристик в бинарном растворителе вода–этанол при 298.15 K, полученные из результатов измерений начальных и стационарных температурных коэффициентов напряжения (ТКН) термоэлектрохимических систем (ТЭХС) с хлорсеребряными и хингидронными электродами в водно-этанольных растворах хлористого водорода

$$\underset{\leftarrow T+\Delta T/2\rightarrow}{\mathrm{Cu|Pt|Ag|AgCl|HCl}(m),\ \mathrm{H_2O}(1-x)\text{–}\mathrm{C_2H_5OH}(x)}\underset{\leftarrow T\rightarrow}{\mathrm{|AgCl|Ag|Pt|Cu}}, \qquad \text{(I)}$$

$$\underset{\leftarrow T+\Delta T/2\rightarrow}{\mathrm{Cu|Pt|Q,\ H_2Q,\ HCl}(m),\ \mathrm{H_2O}(1-x)\text{–}\mathrm{C_2H_5OH}(x)}\underset{\leftarrow T\rightarrow}{\mathrm{,\ H_2Q,\ Q|Pt|Cu}}, \qquad \text{(II)}$$

$$\underset{\leftarrow T+\Delta T\rightarrow}{}\qquad\qquad\qquad\qquad\underset{\leftarrow T+\Delta T/2\rightarrow}{}$$

где Q – хинон $C_6H_4O_2$; H_2Q – гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$.

Измерения выполнены в интервале моляльных концентраций электролита $m \sim 0.001$–0.05 моль/кг и состава смешанного растворителя $x = 0$–1 мол. долей C_2H_5OH. Градиент температуры ΔT составлял 6 ± 0.02 K, средняя температура $T + \Delta T/2 = 298.15 \pm 0.02$ K. Погрешность определения ТКН не превышала $\pm 5 \times 10^{-5}$ В/K. Методики обработки первичных экспериментальных данных, очистки используемых растворителей и приготовления растворов, а также конструкции измерительных ячеек подробно описаны в [1–4].

В ТЭХС (I), (II) протекают одни и те же электродные реакции, но при разных температурах и в противоположных направлениях

$$\mathrm{AgCl(кр)} + \bar{e} \rightleftharpoons \mathrm{Ag(кр)} + \mathrm{Cl^-(р\text{-}р)},$$

$$0.5\mathrm{Q(р\text{-}р)} + \mathrm{H^+(р\text{-}р)} + \bar{e} \rightleftharpoons 0.5\mathrm{H_2Q(р\text{-}р)}.$$

Величины ТКН термогальванических элементов зависят от времени и изменяются от своего начального значения ($\varepsilon_{нач}$) при $\tau = 0$ до стационарного ($\varepsilon_{стац}$) при $\tau \longrightarrow \infty$, при котором эффект термодиффузии электролита компенсируется эффектом обычной диффузии.

Согласно общей теории термогальванических процессов в растворах [5] начальное и стационарное состояния любой симметричной ТЭХС, в которой протекает электродная реакция

$$\sum_0^n \lambda_j A_j + \sum_r \lambda_r A_r + \bar{e} = 0 \qquad (1)$$

описывается уравнениями

$$F\varepsilon_{нач} = F\varepsilon_{стац} + \sum_0^n (\lambda_j - \omega_j) S_j^*, \qquad (2)$$

$$F\varepsilon_{стац} = -\sum_0^n \lambda_j \bar{\bar{S}}_j - \sum_r \lambda_r S_r - \bar{\bar{S}}_e, \qquad (3)$$

в которых символом λ обозначены стехиометрические коэффициенты компонентов (A) электродной реакции; индекс j относится к ионным и молекулярным компонентам электродной реак-

Таблица 1. Стандартные значения функций начальных и стационарных ТКН (Дж/моль K) в системе HCl–H_2O–C_2H_5OH при 298.15 K

x, мол. доли	$-\Phi^\circ_{нач}$	$\Phi^\circ_{стац}$	$\Phi^\circ_{нач}$	$\Phi^\circ_{стац}$
	ТЭХС(I)		ТЭХС(II)	
0.00	10.9 ± 0.2	25.1 ± 0.3	–19.7 ± 0.4	–26.9 ± 0.6
	(10.8 ± 0.7 [7])	(25.5 ± 0.4 [8])	(–18.8 ± 1.3 [9])	(–27.2 ± 0.9 [9])
0.10	16. ± 0.5	18.3 ± 0.7	–36.9 ± 0.7	–47.0 ± 1.3
0.30	37.7 ± 0.8	–2.1 ± 0.3	–42.0 ± 0.9	–51.0 ± 1.9
0.50	61.5 ± 1.2	–10.9 ± 0.8	–30.9 ± 0.8	–36.0 ± 0.7
0.70	80.8 ± 1.9	–48.2 ± 0.9	–17.1 ± 0.2	–19.8 ± 0.6
0.90	93.6 ± 2.3	–69.2 ± 1.1	9.6 ± 0.2	15.0 ± 0.4
1.00	68.2 ± 0.8	–65.7 ± 0.8	24.0 ± 0.3	20.9 ± 0.6

ции; индекс r – к компонентам, фазовое состояние которых отличается от фазового состояния раствора; ω_j – ионное число переноса Уошборна; S_j^* – энтропия переноса ионных и молекулярных частиц; $\bar{\bar{S}}_e$ – энтропия движущегося электрона в концевой фазе измерительной цепи (обычно в медном или платиновом проводнике); S_r – энтропия частиц вида r; $\bar{\bar{S}}_j$ – энтропия движущейся в растворе ионной или молекулярной частицы, равная сумме ее парциальной молярной энтропии $\bar{S}_j$ и энтропии переноса S_j^*.

Известно, что характеристики ионного транспорта (предельные ионные подвижности, теплоты и энтропии переноса и т.п.) определяются не величиной ω_j, а значениями числа переноса Гитторфа (t_j). Поэтому в (2) можно, по нашему мнению, вместо ω_j использовать величину t_j, равную доле электрического тока, переносимого ионными компонентами раствора.

После несложных преобразований (2), (3) получим выражения для начальных и стационарных ТКН цепей (I), (II)

$$F\varepsilon_{нач} = S_{Ag} - S_{AgCl} - \bar{\bar{S}}_{e(Cu)} + \bar{S}_{Cl^-} - t_{Cl^-}S^*_{Cl^-} - t_{H^+}S^*_{H^+}, \quad (4)$$

$$F\varepsilon_{стац} = S_{Ag} - S_{AgCl} - \bar{\bar{S}}_{e(Cu)} + \bar{S}_{Cl^-} - S^*_{Cl^-}, \quad (5)$$

$$F\varepsilon_{нач} = -0.5(\bar{S}_Q - \bar{S}_{H_2Q}) - \bar{\bar{S}}_{e(Cu)} - \bar{S}_{H^+} - t_{Cl^-}S^*_{Cl^-} - t_{H^+}S^*_{H^+}, \quad (6)$$

$$F\varepsilon_{стац} = -0.5(\bar{\bar{S}}_Q - \bar{\bar{S}}_{H_2Q}) - \bar{\bar{S}}_{e(Cu)} - \bar{S}_{H^+} - S^*_{H^+}. \quad (7)$$

Используя известное из классической термодинамики выражение для парциальной энтропии иона в растворе

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^\circ - R\ln(\gamma_i m_i) - RT(\partial \ln\gamma_i/\partial T)_{p,T}$$

получим удобные для экстраполяции на нулевую ионную силу уравнения концентрационной зависимости ТКН систем (I), (II)

$$F\varepsilon_{нач} + R\ln m_{Cl^-} = F\varepsilon^\circ_{нач} - R\ln\gamma_{Cl^-} - RT\left(\frac{\partial \ln\gamma_{Cl^-}}{\partial T}\right)_{p,T}, \quad (8)$$

$$F\varepsilon_{стац} + R\ln m_{Cl^-} = F\varepsilon^\circ_{стац} - R\ln\gamma_{Cl^-} - RT\left(\frac{\partial \ln\gamma_{Cl^-}}{\partial T}\right)_{p,T}, \quad (9)$$

$$F\varepsilon_{нач} - R\ln m_{H^+} = F\varepsilon^\circ_{нач} + R\ln\gamma_{H^+} + RT\left(\frac{\partial \ln\gamma_{H^+}}{\partial T}\right)_{p,T}, \quad (10)$$

$$F\varepsilon_{стац} - R\ln m_{H^+} = F\varepsilon^\circ_{стац} + R\ln\gamma_{H^+} + RT\left(\frac{\partial \ln\gamma_{H^+}}{\partial T}\right)_{p,T}, \quad (11)$$

в которых произведения $F\varepsilon^\circ$ включают в себя стандартные значения величин, приведенных в правых частях уравнений (4)–(7).

Стандартизацию экспериментальных данных проводили на основе второго приближения теории Дебая–Хюккеля по рекомендованному в [6] экстраполяционному уравнению

$$\Phi = \Phi^\circ + am_i^{1/2} + bm_i, \quad (12)$$

где $\Phi = F\varepsilon + R\ln m_i$ – функция ТКН; m_i – моляльная концентрация потенциалопределяющего иона; a и b – эмпирические коэффициенты. Результаты

Таблица 2. Стандартные энтропийные характеристики ионов водорода и хлора (Дж/(моль K) в системе $HCl–H_2O–C_2H_5OH$ при 298.15 K

x, мол. доли	$-\bar{S}^\circ_{H^+}$	$S^{*\circ}_{H^+}$	$\bar{S}^\circ_{Cl}$	$S^{*\circ}_{Cl^-}$	$\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2O}$	$t^\circ_{H^+}$	$t^\circ_{Cl^-}$
0.00	20.0 ± 0.5	41.1 ± 0.9	76.6 ± 1.7	1.9 ± 0.6	11.6 ± 0.1	0.821	0.179
	(19.6 [15])	(40.2 [9])	(73.3 [7])	(0.8 [6])	[14]		
0.10	10.0 ± 0.3	51.4 ± 2.1	77.7 ± 2.3	–6.0 ± 0.8	13.4 ± 0.2	0.821	0.179
0.30	17.8 ± 0.7	42.8 ± 0.7	49.6 ± 1.1	1.8 ± 0.5	52.6 ± 0.6	0.780	0.220
0.50	21.7 ± 0.4	34.4 ± 0.9	22.4 ± 0.5	20.2 ± 0.9	47.0 ± 0.4	0.718	0.282
0.70	27.7 ± 0.9	21.3 ± 0.5	–8.7 ± 0.9	14.0 ± 0.4	52.8 ± 0.7	0.633	0.367
0.90	43.9 ± 0.6	1.3 ± 0.3	–33.3 ± 1.3	17.8 ± 0.9	55.5 ± 0.8	0.674	0.326
1.00	61.9 ± 1.0	8.7 ± 0.8	–9.0 ± 0.8	–3.2 ± 0.7	64.8 ± 0.9	0.741	0.259

экстраполяции концентрационных зависимостей начальных и стационарных ТКН представлены в табл. 1. В скобках приведены имеющиеся в литературе значения аналогичных характеристик для водных растворов. Данные для других составов системы $H_2O–C_2H_5OH$ получены впервые.

Анализ уравнений (4)–(11) показывает, что по результатам измерений начальных и стационарных ТКН с электродами, обратимыми только к одному иону исследуемого электролита, может быть определена величина энтропии движущегося иона в растворе $\bar{\bar{S}}_i = \bar{S}_i + S^*_i$. Определение других энтропийных характеристик индивидуальных ионов возможно только с привлечением модельных или внетермодинамических предположений относительно разделения на ионные составляющие либо суммарной энтропии переноса электролита, либо его парциальной молярной энтропии в растворе. Чаще всего при обработке результатов термоэлектрохимических исследований используют модель Эйгара [5], согласно которой энтропии переноса ионов электролита пропорциональны их числам переноса Гитторфа. Однако подобных допущений можно избежать, проведя экспериментальное определение начальных и стационарных ТКН термогальванических цепей с электродами, обратимыми как к катионам, так и к анионам исследуемого электролита. В нашем исследовании реализован именно этот подход. В этом случае задача определения стандартных энтропийных характеристик индивидуальных ионов сводится к решению системы четырех уравнений (8–11) с четырьмя неизвестными ($\bar{S}^\circ_{Cl^-}$, $\bar{S}^{*\circ}_{Cl^-}$, $\bar{S}^\circ_{H^+}$ и $\bar{S}^{*\circ}_{H^+}$). Предлагаемый способ, насколько известно авторам, ранее не применялся при аналогичных исследованиях.

Необходимые для расчета указанных характеристик значения S°_{Ag}, S°_{AgCl} и $\bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)}$ заимствованы из справочной литературы [10, 11]. Предельные числа переноса $t^\circ_{H^+}$ и $t^\circ_{Cl^-}$ рассчитывали по результатам измерений данных величин в 0.01*m* водноэтанольном растворе HCl [12] с использованием уравнений расширенной теории электропроводности Фуосса–Онзагера [13]. Значения $(\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q})$ рассчитывали по результатам собственных измерений ЭДС концентрационных цепей без переноса, состоящих из стеклянного электрода с водородной функцией ЭСЛ 4307 и хингидронного электрода при 293.15–308.15 K

СЭ(H)|HCl(*m*), $H_2O(1-x)$–$C_2H_5OH(x)$, H_2Q|Q|Pt|Cu

в интервале концентраций электролита ~0.0005–0.02 моль/кг.

Разность энтропий $(\bar{\bar{S}}^\circ_Q - \bar{\bar{S}}^\circ_{H_2Q})$ принимали равной $(\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q})$, поскольку, согласно данным [9, 12], различия между двумя указанными выражениями не превышают общей погрешности определения начальных и стационарных ТКН. Результаты определения энтропийных характеристик индивидуальных ионов водорода и хлора с использованием предлагаемого метода приведены в табл. 2. Здесь же представлены величины чисел переноса ионов и значения $(\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q})$, рассчитанные нами вышеуказанными способами.

Как следует из приведенных данных, полученные в работе величины для водных растворов вполне удовлетворительно согласуются с результатами других методов исследований [6, 7, 9, 13, 15]. Аномально высокие значения энтропии переноса иона водорода $S^{*\circ}_{H^+}$ в системах с преобладающим содержанием воды, несомненно, обусловлены дви-

жением иона гидроксония в растворе по эстафетному механизму

$$H_3O^+ + nH_2O \rightleftharpoons (n-1)H_2O + H_3O^+. \qquad (13)$$

Минимальное значение $S^{*\circ}_{H^+}$ при составе бинарной системы $x \sim 0.9$ мол. доли, по-видимому, означает, что при данном составе смешанного растворителя перенос заряда по указанной схеме затруднен вследствие обширных разрушений структуры воды молекулами этанола. Дальнейшее увеличение содержания этанола в смешанном растворителе приводит к возрастанию величины $S^{*\circ}_{H^+}$. Это можно объяснить тем, что, с одной стороны, становится заметным образование ионов этилоксония

$$H_3O^+ + nC_2H_5OH \rightleftharpoons (n-1)H_2O + C_2H_5OH_2^+, \qquad (14)$$

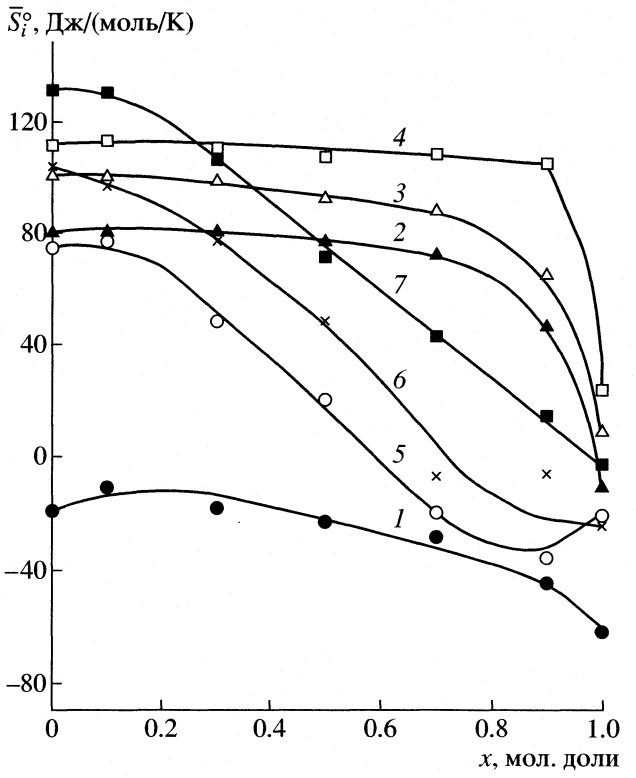
а с другой, – преобладание в растворителе структуры спирта делает возможным перенос ионов этилоксония через молекулы этанола

$$C_2H_5OH_2^+ + nC_2H_5OH \rightleftharpoons \rightleftharpoons (n-1)C_2H_5OH + C_2H_5OH_2^+. \qquad (15)$$

Однако, судя по значению $S^{*\circ}_{H^+}$ в безводном этаноле, эффективность данного процесса существенно ниже, чем перенос по схеме (13).

Из данных табл. 2 следует, что зависимость стандартной парциальной молярной энтропии $\bar{S}^\circ_{Cl^-}$ от состава бинарной системы H_2O–C_2H_5OH имеет минимум при $x \approx 0.9$ мол. доли, обусловленный, вероятно, наибольшей стабилизацией растворителя хлорид-ионами в данной области. Отрицательные значения $\bar{S}^{*\circ}_{Cl^-}$ при малых ($x \approx 0.1$ мол. доли) и высоких ($x \approx 0.9$–0.1 мол. доли) содержаниях этанола свидетельствуют о переносе хлорид-иона в направлении от "холодной" к "горячей" областям раствора.

Полученные в работе величины стандартных парциальных молярных энтропий $\bar{S}^\circ_{H^+}$ и $\bar{S}^\circ_{Cl^-}$ и имеющиеся в литературе [16] данные по термодинамическим характеристикам переноса ряда электролитов из воды в водно-этанольные смеси позволили рассчитать стандартные парциальные молярные энтропии ионов водорода, щелочных металлов и галогенид-ионов в системе H_2O–C_2H_5OH. Результаты расчета приведены на рисунке. Как видно из приведенных данных, значения $\bar{S}^\circ_i$ возрастают в рядах катионов и анионов с ростом их кристаллографического радиуса, что обусловлено уменьшением эффективной плотности заряда при увеличении размера ионов и, соответственно, ослаблением интенсивности их взаимодействия с растворителем.



Зависимости стандартной парциальной молярной энтропии ионов при 298.15 K от состава системы вода–этанол: *1* – H^+, *2* – K^+, *3* – Rb^+, *4* – Cs^+, *5* – Cl^-, *6* – Br^-, *7* – I^-.

Величины $\bar{S}^\circ_i$ в целом более положительны в воде, чем в системах, содержащих добавки этанола. Следует отметить, что для всех представленных катионов не наблюдается существенного снижения $\bar{S}^\circ_i$ при увеличении мол. доли спирта до ≈0.7–0.9. По-видимому, данное обстоятельство обусловлено тем, что при увеличении концентрации этанола до определенного предела сохраняется пространственная сетка водородных связей воды с включенными в нее молекулами спирта и даже происходит ее упрочение вследствие гидрофобной гидратации. Дальнейшее увеличение содержания C_2H_5OH в смешанном растворителе вызывает разрушение водородных связей воды и образование линейной структуры водородных связей этанола, приводящее к снижению упорядоченности растворителя и, следовательно, к уменьшению значений $\bar{S}^\circ_i$. Зависимости $\bar{S}^\circ_i$ от состава бинарной системы H_2O–C_2H_5OH существенно отклоняются от аддитивных значений, что свидетельствует об отличии состава сольватных оболочек ионов от состава растворителя в целом. Для катионов эти отклонения положительны при всех значениях x, следовательно, можно полагать, что соотношение компонентов бинарного растворителя в соль-

ватной оболочке катионов смещено в сторону воды. Для анионов аналогичные зависимости имеют более сложный характер. Для ионов Cl^- и Br^- зависимости $\bar{S}_i^\circ$ от содержания этанола имеют положительные отклонения от аддитивности до $x \sim 0.4$ мол. доли, что указывает на их преимущественную гидратацию. При содержании этанола >0.4 мол. доли сольватные оболочки данных ионов обогащены молекулами спирта. Изменения $\bar{S}_{I^-}^\circ$ от состава растворителя характеризуется положительными отклонениями от аддитивности во всем интервале значений x, т.е. ионы I^- преимущественно гидратированы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-96447).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кобенин В.А., Усачева И.В., Соколов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 393.
2. *Sokolov V.N., Kobenin V.A., Usatchova I.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 2985.
3. *Кобенин В.А., Соколов В.Н., Усачева И.В.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 9. С. 1070.
4. *Львов С.Н., Рахмилевич Я.Д., Дибров И.А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 11. С. 2896.
5. *Agar J.N.* // Rev. Pure Appl. Chem.1958. V. 8. P.1.
6. *Lin J.L.* // J. Solution Chem.1979. V. 8. № 2. P. 125.
7. *Рахмилевич Я.Д., Супрун М.М., Львов С.Н.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 554.
8. *Рахмилевич Я.Д., Дибров И.А., Львов С.Н.* // Там же. 1987. Т. 61. № 9. С. 2391.
9. *Breck W., Cadenhead G., Hammerli M.* // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 37.
10. Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко. АН СССР, 1972. Т. 1. Вып. 6. 360 с.
11. *Темкин М.И., Хорошин А.В.* // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. № 4. С. 500.
12. *Lin J.L., DeHaven J.J.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 6. P. 805.
13. *Fuoss R.M., Onsager L.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 668.
14. *Harned H.S., Wright D.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 4849.
15. *Conway B.E.* // J. Solution Chem. 1978. V. 7. № 10. P. 721.
16. *Feakins D.* Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents / Ed. by F. Franks. London, 1967. P. 71.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 233–238

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.122:536.123:546.654'73'56'21

ТЕРМОДИНАМИКА ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В МЕДЬСОДЕРЖАЩЕМ КОБАЛЬТИТЕ ЛАНТАНА $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.3$)

© 2005 г. А. Н. Петров, А. Ю. Зуев, А. И. Вылков

Уральский государственный университет, Екатеринбург

E-mail: alexander.petrov@usu.ru

Поступила в редакцию 16.02.2004 г.

В диапазонах температур 1123–1273 K и давлений кислорода 10^{-3}–0.21 атм измерены удельная электропроводность и коэффициент термо-ЭДС перовскитоподобного медьсодержащего кобальтита лантана $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$. Показано, что исследуемый оксид обладает заметной кислородной нестехиометрией ($0.02 \le \delta \le 0.12$), металлическим характером проводимости ($300 < \sigma$, $Ом^{-1}\ см^{-1} < 500$) и небольшими положительными значениями коэффициента термо-ЭДС ($20 \le$ мкВ $K^{-1} \le 25$). Посредством совместного анализа термодинамики процессов образования равновесных дефектов, зависимостей термо-ЭДС и электропроводности от параметров среды (температура, парциальное давление кислорода) установлено, что электроперенос в $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ осуществляется по смешанному механизму поляронами большого и малого радиуса, причем в качестве поляронов большого радиуса выступают квазисвободные дырки $h^{\cdot}$, а локализованные на атомах меди электроны Cu'_{Co} являются соответственно поляронами малого радиуса. Для обоих типов носителей заряда определены числа переноса, теплоты переноса и их подвижности.

В последнее время все большее применение находят функциональные материалы на основе перовскитоподобных кобальтитов и манганитов редкоземельных элементов редкоземельных элементов (РЗЭ). Целевые свойства этих оксидов (электронно-ионная проводимость, магнитное сопротивление и магнитные переходы, энергия выхода электрона, каталитическая активность и др.) во многом определяются их реальной (дефектной) структурой. Известно, что целенаправленное изоморфное замещение кобальта или марганца на другие 3*d*-металлы (Fe, Ni, Cu) может существенно улучшить свойства катодов топливных элементов [1] и кислородных мембран [2], повысить каталитическую активность оксидов [3] и кардинально изменить диффузионные и электротранспортные свойства [4]. Однако сведения о систематическом изучении химии дефектов таких оксидов и их связи с электрофизическими свойствами крайне ограничены.

В [5–8] нами представлены результаты исследования термодинамики кислородной нестехиометрии медьсодержащего кобальтита лантана $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ [6], $x = 0.3$ [7]). Было показано, что внедряемая в подрешетку кобальта медь становится акцептором электронов Cu'_{Co} и облегчает появление положительно заряженных кислородных вакансий $V_O^{\cdot\cdot}$. Были предложены альтернативные модели образования равновесных электронных дефектов [8]. Первая модель предусматривает, что наряду с образованием Cu'_{Co} и $V_O^{\cdot\cdot}$ в электронной структуре оксида присутствуют также и квазисвободные дырки $h^{\cdot}$. Согласно второй, – дырки локализованы на атомах кобальта $Co^{\cdot}_{Co}$. Было показано, что обе предложенные модели дефектообразования удовлетворительно описывают экспериментальные зависимости кислородной нестехиометрии $\lg(p_{O_2})_{T=\text{const}} = f(\delta)$, но не позволяют однозначно определить природу электронного разупорядочения в $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$.

Настоящая работа продолжает эти исследования, цель ее – установление природы электронного разупорядочения и определение механизма электропереноса в $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.3$) на основе совместного анализа результатов измерений электропроводности, термо-ЭДС и термодинамики процессов образования электронных дефектов в зависимости от температуры T и парциального давления кислорода p_{O_2}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Медьсодержащий кобальтит лантана $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ синтезировали по стандартной керамической технологии [5]. Полученные порошки были рентгенографически однофазными

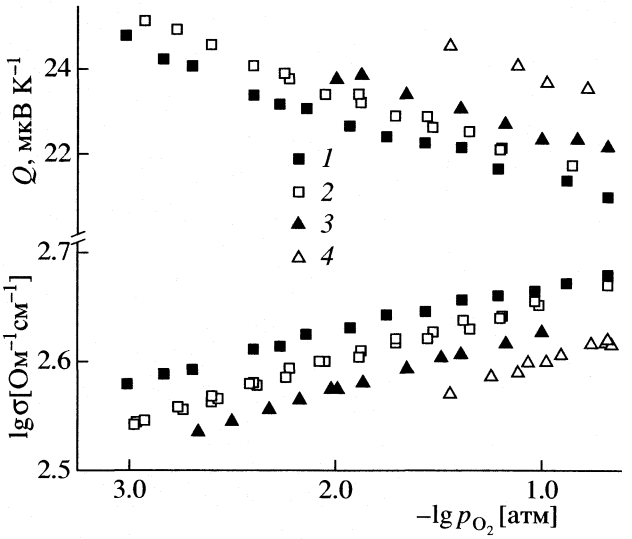


Рис. 1. Изотермические зависимости удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС от равновесного давления кислорода над $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$; *1* – 1123, *2* – 1173, *3* – 1223, *4* – 1273 K.

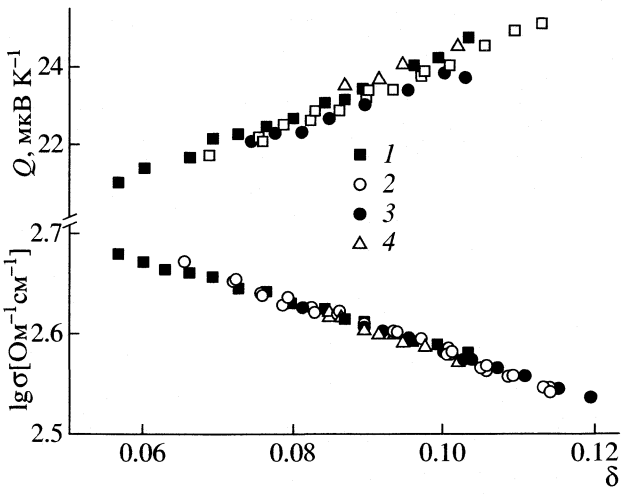


Рис. 2. Зависимости электропроводности и коэффициента термо-ЭДС от величины кислородной нестехиометрии $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$; *1–4* – см. рис. 1.

(пространственная группа $R\bar{3}c$) и имели параметры $a = 5.472(2)$ Å, $c = 13.135(3)$ Å и $V_a = 340.57(17)$ Å^3 (в гексагональной установке). Образцы для исследования электрических свойств получали прессованием в виде брусков, которые затем отжигали при 1323 K на воздухе в течение 24 ч. Плотность шлифованных керамических образцов (2 × 4 × 25 мм) составляла не менее 90% от теоретической.

Электропроводность образцов измеряли четырехзондовым методом на установке, позволяющей задавать и контролировать парциальное давление кислорода в автоматическом режиме электрохимическим насосом и датчиком из $ZrO_2(Y_2O_3)$. Значения термо-ЭДС определяли при температурном градиенте ~10 K/см. Получаемые экспериментальные значения термо-ЭДС корректировали с учетом термо-ЭДС платиновых токоподводов [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 представлены барические зависимости удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС. Как видно, $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ обладает металлическим характером проводимости, на что указывают падение удельной электропроводности с повышением температуры и небольшие значения термо-ЭДС. Положительный наклон зависимостей $\lg\sigma - \lg p_{O_2}$ и положительный знак термо-ЭДС свидетельствуют о преимущественном дырочном типе проводимости.

По мере изменения температуры и парциального давления кислорода в окружающей атмосфере состав исследуемого оксида $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ меняется по кислороду [7, 8]. Это затрудняет интерпретацию измеряемых электрических свойств. Совместный анализ изотермических зависимостей $\lg\sigma - \lg p_{O_2}$, $Q - \lg p_{O_2}$ и данных по кислородной нестехиометрии $\delta - \lg p_{O_2}$, полученных ранее [7, 8], позволяет устранить неопределенность, связанную с изменением состава образца по кислороду. На рис. 2 представлены результаты такой совместной обработки экспериментальных данных. Как видно, удельная электропроводность уменьшается с ростом дефицита кислорода в оксиде. При этом все изотермы электропроводности в интервале 1123–1273 K сливаются практически в одну зависимость. Значения коэффициента термо-ЭДС с ростом кислородной нестехиометрии увеличиваются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе предложенной ранее [8] модели образования точечных дефектов и металлического характера проводимости в исследуемом оксиде можно предположить поляронный (прыжковый) механизм переноса электронов и дырок. Пусть доля переноса зарядов кислородными вакансиями по сравнению с поляронами пренебрежимо мала (число переноса кислорода $t_{V_O^{\cdot\cdot}} < 0.01$). Электроны, локализованные на более электроотрицательных атомах меди Cu'_{Co}, являются отрицательными поляронами малого радиуса. В качестве положительных носителей заряда могут выступать и квазисвободные $h^{\cdot}$ и/или локализованные на атомах кобальта дырки $Co^{\cdot}_{Co}$ (положительные поляроны

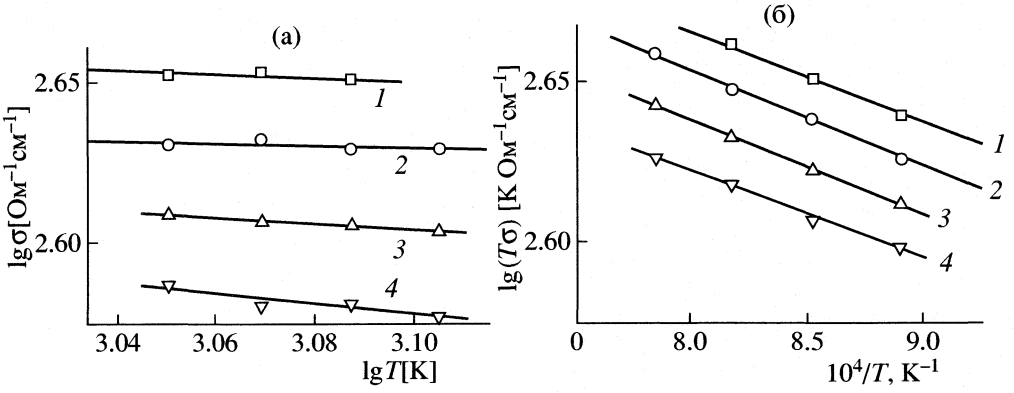


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности в координатах $\lg\sigma - \lg T$ (а) и $\lg(T\sigma) - 1/T$ (б) при $\delta = 0.07$ (*1*), 0.08 (*2*), 0.09 (*3*) и 0.10 (*4*).

большого и/или малого радиуса). Задача настоящей работы – установление одного из этих двух механизмов.

При повышенных температурах рассеивание поляронов большого радиуса происходит на оптических фононах, и, согласно квантовой теории, их подвижность слабо зависит от температуры и в первом приближении описывается степенной функцией [10]

$$\sigma = BT^b \quad \text{или} \quad \ln\sigma \approx D + b\ln T, \tag{1}$$

где показатель степени b лежит в интервале $-0.5 \le b \le +0.5$. Перенос поляронов малого радиуса более чувствителен к температуре и электропроводность будет описываться выражением

$$\sigma = \frac{B}{kT}\exp\left(-\frac{E_\pm}{kT}\right) \quad \text{или} \quad \ln(\sigma T) \approx D - \frac{E}{kT}. \tag{2}$$

Здесь E – энергия активации полярона, величина которой для данного механизма переноса может составлять $0.05 \le E$, эВ ≤ 0.5 [10]. На рис. 3 в соответствующих координатах представлены температурные зависимости удельной электропроводности $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ (при фиксированных значениях кислородной нестехиометрии). Вычисленные из угловых наклонов данных графиков значения b и E представлены в табл. 1. Как видно, полученные значения коэффициентов лежат в допустимых интервалах для переноса поляронов как большого радиуса ($-0.041 \le b \le -0.15$), так и малого ($0.086 \le E$, эВ ≤ 0.094). По-видимому, действительно в исследуемом медьсодержащем кобальтите имеет место смешанный поляронный механизм переноса зарядов.

Более детальную информацию можно получить из анализа суммарного коэффициента термо-ЭДС, который можно представить следующим соотношением [10]:

$$Q = t_e Q_e + t_h Q_h = \frac{nQ_e + ApQ_h}{n + Ap}. \tag{3}$$

Здесь Q_h и Q_e – парциальные значения коэффициента термо-ЭДС; t_h, t_e и v_h, v_e – числа переноса и подвижности поляронов, $A = v_h/v_h$; p и n – долевые концентрации дырок и электронов. В модели локализованных электронов (поляронов малого радиуса) парциальные вклады в суммарный коэффициент термо-ЭДС определяются соотношениями [10]

$$Q_e = -\frac{k}{|e|}\left[\ln\left(\frac{1-n}{n}\right) + \frac{H_e^*}{kT}\right],$$
$$Q_h = \frac{k}{|e|}\left[\ln\left(\frac{1-p}{p}\right) + \frac{H_h^*}{kT}\right]. \tag{4}$$

Здесь H_h^* и H_e^* – теплоты переноса дырок и электронов.

В модели квазисвободных дырок парциальные вклады определяются соотношением

$$Q_{h/e} = \pm\frac{k}{|e|}\left[\ln\left(\frac{N_{h/e}^*}{c_{h/e}}\right) + r_{h/e} + 2\right]. \tag{5}$$

Таблица 1. Значения показателя степени b в уравнении (1) и энергии активации E (см. (2))

δ	$-b$	Δb	E, эВ	ΔE, эВ
0.07	0.051	0.013	0.088	0.002
0.08	0.041	0.017	0.094	0.002
0.09	0.093	0.006	0.093	0.001
0.10	0.157	0.049	0.086	0.005

Здесь $N^*_{h/e} = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$ – эффективное число состояний электронов (дырок); $c_{h/e} = Np(n)/V_a$ – число дырок (электронов) в элементарной ячейке; $r_{h/e}$ – параметр, характеризующий зависимость длины свободного пробега носителей от их энергии; N – число формульных единиц; e, m^*, k и h – заряд электрона, его масса покоя, постоянные Больцмана и Планка; (для $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ в гексагональной установке, $N = 6$, $V_a = 340.57 \times 10^{-30}$ м^3).

Ранее [8] нами были предложены две модели образования равновесных дефектов в $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$. Обе основываются на том, что в оксиде образуются ионизированные вакансии кислорода по уравнению:

$$O_O^{\times} + 2Cu_{Co}^{\times} = (1/2)O_2 + V_O^{\cdot\cdot} + 2Cu_{Co}^{'}. \qquad (6)$$

Атомы меди являются акцепторами электронов и компенсируют положительный заряд вакансий. Первая модель учитывает наличие в структуре оксида квазисвободных дырок, образующихся при ионизации допанта

$$Cu_{Co}^{\times} = Cu_{Co}^{'} + h^{\cdot}. \qquad (7)$$

Вторая отличается от первой тем, что дырки в ней рассматриваются локализованными на атомах кобальта

$$Cu_{Co}^{\times} + Co_{Co}^{\times} = Cu_{Co}^{'} + Co_{Co}^{\cdot}. \qquad (8)$$

Условия электронейтральности кристалла имеют вид:

модель I – квазисвободные дырки и локальные электроны

$$p + 2[V_O^{\cdot\cdot}] = [Cu_{Co}^{'}],$$

модель II – локализованные дырки и электроны

$$[Co_{Co}^{\cdot}] + 2[V_O^{\cdot\cdot}] = [Cu_{Co}^{'}].$$

Для каждой из моделей получены соответствующие решения для концентраций электронных дефектов [8]:

модель I:

$$p = (-2\delta - K_7 + D^{1/2})/2 = f_h(K_7, \delta), \qquad (9)$$

$$[Cu_{Co}^{'}] = 0.3K_7/(K_7 + p) = f_e(K_7, \delta), \qquad (10)$$

модель II:

$$[Co_{Co}^{\cdot}] = \frac{(0.5-\delta)K_8 + \delta - 0.1C^{1/2}}{(K_8 - 1)} = f'_e(K_8, \delta), \qquad (11)$$

$$[Cu_{Co}^{'}] = \frac{0.5(K_8 - 2\delta(1-K_8) - 0.2C^{1/2})}{(K_8 - 1)} = f'_e(K_8, \delta). \qquad (12)$$

Здесь K_7 и K_8 – константы равновесия соответствующих реакций образования дефектов (7) и (8)

$$C = K_8^2(4 + 100\delta + 40\delta) - K_8(200\delta^2 + 40\delta - 21) + 100\delta^2,$$

$$D = 4\delta^2 - 4\delta K_7 + K_7^2 + 1.2K_7.$$

Коэффициент термо-ЭДС для рассматриваемых моделей переноса можно выразить следующими соотношениями:

модель I

$$Q_f, (\text{мкВ K}^{-1}) = \frac{86.25}{Ap + [Cu_{Co}^{'}]} \times \left\{ A\left[\ln\left(\frac{0.27388 \times 10^{-6} T^{1.5}}{p}\right) + r_h + 2\right]p - \left[\ln\left(\frac{0.3 - [Cu_{Co}^{'}]}{[Cu_{Co}^{'}]}\right) - \frac{H_e^*}{8.625 \times 10^{-5} T}\right][Cu_{Co}^{'}]\right\}, \qquad (13)$$

модель II

$$Q_e, (\text{мкВ K}^{-1}) = \frac{86.25}{Ap + [Cu_{Co}^{'}]} \times \left\{ A\left[\ln\left(\frac{0.7 - [Co_{Co}^{\cdot}]}{[Co_{Co}^{\cdot}]}\right) + \frac{H_h^*}{8.625 \times 10^{-5} T}\right][Co_{Co}^{\cdot}] - \left[\ln\left(\frac{0.3 - [Cu_{Co}^{'}]}{[Cu_{Co}^{'}]}\right) - \frac{H_e^*}{8.625 \times 10^{-5} T}\right][Cu_{Co}^{'}]\right\}. \qquad (14)$$

В уравнении (14) принято, что положительный полярон (дырка $Co_{Co}^{\cdot}$) перемещается по позициям кобальта, атомная доля которых в $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ равна 0.7. Отрицательным зарядам доступны только позиции, занятые атомами меди $Cu_{Co}^{'}$ (их доля в формульных единицах равна 0.3). Концентрации дырок и электронов в изотермических условиях определяются уравнениями (9)–(12), подставляя которые в (13) и (14), получаем[1] изотермические зависимости коэффициента термо-ЭДС от величины кислородной нестехиометрии оксида:

для модели I: $(Q_f)_T = f(K_7, A, r_h, H_e^*, \delta)_T$,

для модели II: $(Q_e)_T = f(K_8, A, H_h^*, H_e^*, \delta)_T$.

В изотермических условиях величины K_7, K_8, A, r_h, H_e^* и H_h^* являются постоянными. Значения констант K_7 и K_8 определены нами ранее [8] на ос-

[1] Все алгебраические преобразования выполняли с помощью математического пакета программ Maple 9.

Таблица 2. Значения постоянных в уравнениях (13)–(14) для $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$

T, K	K_7 [8]	A	H_e^*, эВ	r_h	R	$\bar{S}^2$
			Модель I			
1123	0.0090	30.360 ± 1.38	0.1522 ± 0.0037	–0.865 ± 0.024	0.8009	0.3116
1173	0.0283	18.661 ± 0.72	0.2172 ± 0.0037	0.0168 ± 0.021	0.7634	0.2615
1223	0.0808	8.515 ± 0.64	0.251 ± 0.0078	0.6304 ± 0.042	0.9480	0.0333
1273	0.2123	5.683 ± 1.54	0.3207 ± 0.0287	1.1695 ± 0.18	0.9676	0.0195
			Модель II			
1123	0.0128	33.25 ± 1.56	0.1501 ± 0.0038	–0.3073 ± 0.0025	0.7770	0.3489
1173	0.0438	15.00 ± 0.58	0.2208 ± 0.0036	–0.2080 ± 0.0023	0.8712	0.1523
1223	0.1358	7.40 ± 0.55	0.2490 ± 0.0074	–0.1326 ± 0.0049	0.9442	0.0357
1273	0.3848	4.86 ± 1.23	0.3129 ± 0.0249	–0.0664 ± 0.0216	0.9667	0.0201

Примечание. В случае модели II во втором столбце приведены значения K_8, а в четвертом – H_h^*; R – коэффициент корреляции, $\bar{S}^2$ – среднеквадратичное отклонение $Q_{теор}$ от экспериментальных значений.

новании гравиметрических измерений кислородной нестехиометрии (см. табл. 2). Остальные три величины определяли сглаживанием[2] экспериментальных зависимостей $Q_T = f(\delta)_T$ по формулам (13) и (14). Результаты расчетов представлены в табл. 2. Из двух рассматриваемых моделей переноса, по-видимому, приемлемой является первая, поскольку физический смысл получаемых в модели II отрицательных значений теплоты переноса H_h^* дырок $Co_{Co}^{\cdot}$ непонятен. Получаемая в рамках первой модели величина параметра r в интервале температур 1173–1273 K имеет реальные значения $0 \le r \le 1.17$.

Действительно, в случае невырожденного электронного газа статистическая теория для теплоты переноса электронов (дырок) дает выражение $Q^* = (r + 0.5)kT$, где значение параметра r зависит от механизма рассеяния носителей и лежит в интервале $0 \le r \le 2$ [10]. Следовательно, в высокотемпературном интервале (1173–1273 K) для медьсодержащего кобальтита лантана $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ можно считать обоснованной принятую модель смешанного переноса поляронов большого ($h^{\cdot}$) и малого (Cu'_{Co}) радиусов (модель I). Полученные значения теплот переноса отрицательных зарядов Cu'_{Co} лежат в интервале $0.15 \le H_e^*$, эВ ≤ 0.32, что согласуется с модельными представлениями о движении поляронов малого радиуса [10].

[2] Корреляционный анализ экспериментальных данных выполняли с помощью пакета программ Microcal Origin 7.1.

Вычисленные значения параметра $A = (v_h/v_e)_T$, характеризующего отношение изотермических подвижностей дырок и электронов, позволяют оценить числа переноса

$$t_h = 1 - t_e = \frac{p}{0.3[Cu'_{Co}]} A / \frac{p}{0.3[Cu'_{Co}]}(A + 1).$$

Полученные значения чисел переноса электронных носителей в зависимости от величины кислородной нестехиометрии исследуемого образца представлены на рис. 4. По мере возрастания кис-

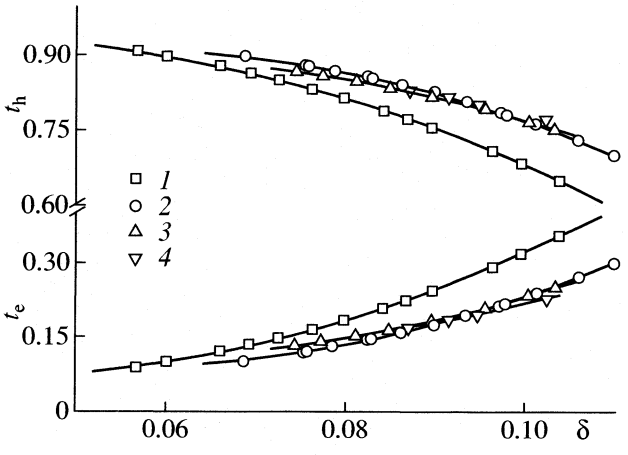


Рис. 4. Изотермические зависимости чисел переноса электронов и дырок от кислородной нестехиометрии $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$; *1–4* – см. рис. 1.

Таблица 3. Значения подвижностей (v_i, $см^2 В^{-1} с^{-1}$) носителей зарядов в $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$, вычисленные по уравнениям (23) и (24), $\delta = 0.06–0.11$

T, K	v_h	v_e
1173	7.58 ± 1.76	0.0356 ± 0.0082
1223	3.47 ± 0.64	0.0357 ± 0.0066
1273	2.19 ± 0.27	0.375 ± 0.047

лородной нестехиометрии числа переноса дырок уменьшаются.

Из совместного анализа полученных данных по термо-ЭДС и суммарной электропроводности была сделана оценка подвижностей поляронов:

$$v_h = \frac{t_h \sigma V_a}{Nep}, \quad v_e = \frac{t_e \sigma V_a}{0.3 Ne[Cu'_{Co}]}.$$

Результаты расчетов приведены в табл. 3. Полученные значения подвижности дырок и их температурный характер свидетельствуют о том, что исследуемый медьсодержащий кобальтит является "плохим" металлом. В анализируемом интервале температур (1173–1273 K) величины подвижностей дырок (поляронов большого радиуса) и электронов (поляронов малого радиуса) лежат в интервалах значений $2 \le v_h$, $см^2 В^{-1} с^{-1} \le 7$ и $0.35 \le v_e$, $см^2 В^{-1} с^{-1} \le 0.37$ соответственно, что вполне согласуется с принятой смешанной моделью прыжкового полярного переноса зарядов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32118), Министерства Образования РФ по фундаментальным исследованиям в области естественных наук грант № E02-5.0-221 и Фонда CRDF, США (гранты № REC-005, EK-005-XI).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kostogloudis G.Ch., Ftikos Ch.* // Solid State Ionics. 1998. № 109. P. 43.
2. *Kovalevsky A., Kharton V., Naumovich E. et al.* // Ed. by N. Orlovskaya, N. Browning; Dordrecht, L: Kluwer Academic Publishers Boston, 2004. P. 103.
3. *Isupova L.A., Sadykov V.A., Ivanov V.P. et al.* // React. Kinet. Catal. 1997. № 62. V. 1. P. 129.
4. *Carter S., Selcuk A., Chater R.J. et al.* // Solid State. Ionics, 1992. № 53–56. P. 597.
5. *Тихонова И.Л., Бахтин А.В., Зуев А.Ю. и др.* // Журнал физ. химии. 1999. № 73. Т. 3. С. 435.
6. *Zuev A.Yu., Petrov A.N., Pankov D.V.* // Solid Oxide Fuel Cells. / Ed. by S.C. Singhal, M. Dokia. N.J.: The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, 1999. V. 99–19. P. 424.
7. *Петров А.Н., Зуев А.Ю., Панков Д.В. и др.* // Журн. физ. химии, 2004. № 78. Т. 1. С. 36.
8. *Петров А.Н., Зуев А.Ю., Панков Д.В.* // Там же. В печати.
9. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
10. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 239–246

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.614.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ И ЭНЕРГИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АДАТОМА И ПОВЕРХНОСТНОЙ ВАКАНСИИ ГЦК-МЕТАЛЛОВ

© 2005 г. Ю. Я. Андреев

Московский государственный институт стали и сплавов

E-mail: yuandr@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.02.2004 г.

Предложен квазихимический метод расчета поверхностной энергии низкоиндексных граней ГЦК-металла и энергий образования адатома и поверхностной вакансии на этих гранях. Для обоснования метода рассмотрены два термодинамических цикла переходов атома: по возможным местам его локализации (кинк, адатом и вакансия) в поверхностной фазе кристалла и по маршруту "объем (кристалл)–поверхностная фаза–объем". Из условия равновесия между поверхностной фазой и объемом определена энергия разрушения единичной атомной связи в этой фазе $\varepsilon_s = \Delta H^f_{v(b)}/6$ ($\Delta H^f_{v(b)}$ – энтальпия образования вакансии в объеме кристалла), что позволяет исходя из координационного числа адатома $Z_{ad}(hkl)$ рассчитать избыточную энтальпию его образования на низкоиндексной грани $\Delta H^f_{ad}(hkl) = Z_{ad}\varepsilon_s$. Избыточная энтальпия образования поверхностной вакансии рассчитана исходя из координационного числа атома на поверхности $Z_s(hkl)$ и в объеме $Z_0 = 12$ как $\Delta H^f_{v(s)} = (12 - Z_s)\varepsilon_s$, а избыточная поверхностная энергия $\Delta U_s(hkl)$ численно равна величине $\Delta H^f_{v(s)}$. Рассчитаны избыточные энтальпии образования адатома, поверхностной вакансии и поверхностной энергии для низкоиндексных граней Ag, Au и Cu. Получено удовлетворительное, а в случае Ag полное согласие расчетных величин с известными результатами модельного расчета в физике поверхности из первых принципов для $T = 0$ K. В результате расчета зависимости концентрации адатомов и поверхностной вакансии от температуры установлено, что при предплавильной температуре их мольная доля достигает $\sim 10^{-2}$.

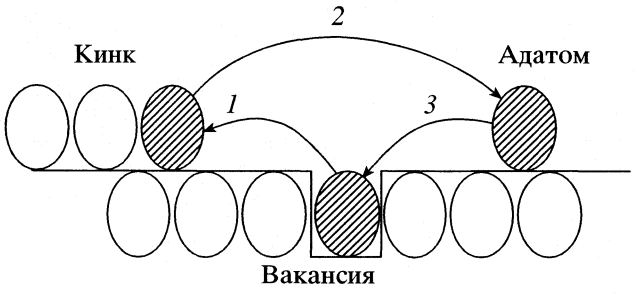
Известные модели для расчета поверхностной энергии металлов можно примерно классифицировать как: полуэмпирические модели, использующие для расчета поверхностного натяжения σ твердого металла его жидкое состояние [1, 2]; полуэмпирические модели, в которых устанавливается связь между величиной σ и энергией атомизации (сублимации) металлов [3–5]; модели расчета σ из первых принципов [6–12] анализа электронной плотности металлов.

Используя квазихимический подход [13], вакансионная термодинамическая модель (ВТМ) поверхности позволяет установить полуэмпирическую связь между поверхностной энергией образования ΔU_s ($T = 0$) низкоиндексной грани металлов с кубической структурой и энтальпией образования моновакансий $\Delta H^f_{v(b)}$ в объеме металла [14, 15]. В данной работе предлагается использовать квазихимические термодинамические циклы для определения энергии переходов атома между объемом ГЦК-металла и его поверхностью, а также в самом поверхностном слое, что повышает надежность результатов расчета.

Квазихимические термодинамические циклы

Суть ВТМ поверхности металлов составляет идея самопроизвольной эволюции первоначально идеального и бесконечного кристалла в конечный кристалл с вакансиями и с поверхностью, обладающей дефектами (кинк, адатом и вакансия). В конечном состоянии поверхностная фаза с внутренней энергией U_s находится в равновесии как с объемной фазой кристалла с энергией U', так и с паровой фазой U''. Согласно законам сохранения энергии и массы в этой изолированной системе в результате эволюции исходного кристалла происходит перераспределение энергии $\Delta U' + \Delta U'' + \Delta U_s = 0$ и массы. Это означает возможность применения к поверхности кристалла термодинамического цикла, аналогично циклу Борна–Хабера для расчета энергии образования кристалла в целом, но с учетом условий локализации атома в объеме и в поверхностной фазе кристалла.

В самой поверхностной фазе предполагают равновесный термический беспорядок [16], который характеризуется энергетической разнородностью ее структурных элементов. Особый инте-



Термодинамический цикл перехода атома в поверхностной фазе ГЦК-металла: *1* – из первого слоя к месту кинка, *2* – из места кинка в положение адатома, *3* – возвращение атома в первый слой и заполнение вакансии.

рес представляет энергия образования кинков, адатомов и поверхностных вакансий (ПВ), с существованием которых связывают быструю поверхностную диффузию и протекание процессов кристаллизации и разрушения поверхности металлов. Составим термодинамический цикл для перехода атома в поверхностной фазе кристалла (рисунок). Используя метод разорванных связей, мы будем фиксировать изменение энтальпии ΔH_i в атомном i-ом переходе, в котором происходит изменение числа его связей – в первом приближении – с ближайшими соседями, т.е. – изменение его координационного числа ΔZ_i [13, 17]

$$\Delta H_i = \Delta Z_i \varepsilon_c, \qquad (1)$$

где ε_c – энергия когезии для одной (единичной) атомной связи. Строго, следовало бы использовать изменение величины внутренней энергии связи $\Delta U_i = \Delta H_i + p\Delta V_i$, но изменение $p\Delta V_i$ в этих переходах при обычном давлении достаточно мало и им можно пренебречь.

При определении знака энергии единичной связи ε_c используют понятие энергии когезии с величиной $E_c < 0$ как меры термодинамической устойчивости межатомных связей в кристалле. Ее принимают равной по величине и противоположной по знаку стандартной энтальпии сублимации $\Delta H^\circ_{sub} = -E_c$, являющейся мерой поглощения энергии при разрушении этих связей. В объеме ГЦК-кристалла однократный учет энергии когезии атома со своими 12 соседями дает величину

$$\varepsilon_c = E_c/6 = -\Delta H^\circ_{sub}/6 \qquad (2)$$

относительно нулевой энергии атома в паровой фазе. Эту характеристику объема кристалла вместе с тем используют в теории как меру прочности связи поверхностных атомов. Как будет показано ниже, ее использование в качестве исходной характеристики необходимо и полезно, но для поверхностной фазы следует искать другую – энергию единичной связи атома ε_s со своими соседями. При этом предстоит определить величину этой энергии в двух системах отсчета: в первой – относительно нулевой энергии атома в паровой фазе, обозначаемой ε°_s, а во второй – относительно объема кристалла ε_s (без верхнего индекса). Первая ε°_s – величина отрицательная, она характеризует термодинамическую прочность единичной связи атома в поверхностной фазе. Вторая ε_s – величина положительная – характеризует избыточную энергию этой связи относительно объема. В дальнейшем мы используем приближение, при котором величины ε°_s и ε_s не зависят от величины Z_i.

С учетом этих предварительных замечаний рассмотрим, используя первую систему отсчета, следующие стадии цикла (рисунок):

1 – выход атома из первого слоя, где он имеет Z_s связей и его присоединение к месту кинка (Z_k), что соответствует образованию ПВ с энтальпией

$$\Delta H^{f,k}_{v(s)} = (Z_k - Z_s)\varepsilon^\circ_s \qquad (3)$$

относительно энергии когезии атома с кинком $\Delta H^{f,\circ}_k = Z_k\varepsilon^\circ_s$;

2 – переход атома из места кинка в положение адатома с Z_{ad} связями, что соответствует образованию адатома с энтальпией

$$\Delta H^{f,k}_{ad} = (Z_{ad} - Z_k)\varepsilon^\circ_s \qquad (4)$$

относительно энергии отрыва атома от кинка – $\Delta H^{f,\circ}_k$;

3 – возвращение атома в первый слой, в форме перехода адатом ⟶ ПВ с энтальпией

$$\Delta H^{f,k}_{av} = (Z_s - Z_{ad})\varepsilon^\circ_s. \qquad (5)$$

Величина энтальпии для этой стадии, взятая со знаком "минус", равна энтальпии образования пары ПВ/адатом

$$\Delta H^{f,k}_{va} = \Delta H^{f,k}_{v(s)} + \Delta H^{f,k}_{ad} = (Z_{ad} - Z_s)\varepsilon^\circ_s. \qquad (5a)$$

Очевидно, сумма (3), (4) и (5) в этом цикле должна дать нулевое изменение энергии

$$\sum \Delta H_i = \\ = [(Z_k - Z_s) + (Z_{ad} - Z_k) + (Z_s - Z_{ad})]\varepsilon^\circ_s = 0. \qquad (6)$$

Для граней (111), (100) и (110) ГЦК-металлов число Z_{ad} соответственно равно 3, 4 и 5 (один атом находится в несколько большем удалении, чем остальные 4), а для атома в заполненной плоскости соответственно Z_s равно 9, 8 и 7, т.е. для любой сингулярной грани справедливо

$$Z_{ad} + Z_s = 12. \qquad (7)$$

Число ближайших соседей атома в месте кинка принимаем как среднюю величину $Z_k = 6$, что совпадает с числом оборванных связей для полукристалла $Z_k = Z_0/2$. Из анализа уравнений (3) и (4) следует, что различие между $\Delta H^{f,k}_{v(s)}$ и $\Delta H^{f,k}_{ad}$, связанное с разной величиной Z_{ad} и Z_s, теряется при сравнении их энергии с энергией связи атома в кинке, поэтому из термодинамического цикла следует равенство энтальпий образования адатома и поверхностной вакансии $\Delta H^{f,k}_{ad} = \Delta H^{f,k}_{v(s)}$.

Рассмотренный цикл, который относится к изолированной поверхностной фазе, оказывается недостаточным. Действительно, образование как адатома, так и ПВ с затратой энергии представляется термодинамически маловероятным. В развитие концепции о равновесии между поверхностной и объемной фазами рассмотрим второй цикл переходов атома по маршруту "объем–поверхностная фаза–объем" для образования адатома. Этот цикл включает следующие стадии:

1. Переход атома из объема ($Z_0 = 12$) и его присоединение к кинку с энтальпией

$$\Delta H_1 = (Z_k - 12)\varepsilon_s^\circ. \qquad (8)$$

2. Переход атома из места кинка в положение адатома

$$\Delta H_2 = (Z_{ad} - Z_k)\varepsilon_s^\circ. \qquad (9)$$

3. Возвращение атома в объем кристалла

$$\Delta H_3 = (12 - Z_{ad})\varepsilon_s^\circ. \qquad (10)$$

Сумма энтальпий для этих стадий будет

$$\sum \Delta H_i = \\ = [(Z_k - 12) + (Z_{ad} - Z_k) + (12 - Z_{ad})]\varepsilon_s^\circ = 0 \qquad (11)$$

Из данного цикла видно, что образование адатома может быть реализовано двумя энергетически равноценными путями: первым – из объема через промежуточное присоединение к кинку и вторым – непосредственным переходом атома из объема, т.е. $\Delta H_1 + \Delta H_2 = -\Delta H_3$. Поэтому из (11) с учетом $Z_k = 6$ следует

$$(6 - 12)\varepsilon_s^\circ + (Z_{ad} - 6)\varepsilon_s^\circ = (Z_{ad} - 12)\varepsilon_s^\circ. \qquad (12)$$

Равенством (12) устанавливается соотношение между энергиями образования адатома из объема (правая часть равенства) и из кинка (второе слагаемое – левой части). Проблемой является неизвестная величина энергии единичной связи ε_s° атома со своими соседями в кинке и в других структурных элементах поверхностной фазы.

Мера энергии межатомной связи в поверхностной фазе

Для определения искомой величины ключевой является квазихимическая равновесная реакция между объемом и поверхностью полукристалла металла

$$Me(Z_0 = 12) = Me(Z_k = 6) + V_{(b)}, \qquad (13)$$

в которой атом из объема переходит на поверхность и присоединяется к кинку, а при этом переходе образуется вакансия $V_{(b)}$ в объеме.

Вначале, определим условия самопроизвольной эволюции идеального полукристалла в конечный полукристалл с равновесными вакансиями. Обозначим внутреннюю энергию первого из них как $\Delta\tilde{U} = \Delta\tilde{G} + T\Delta\tilde{S} - p\Delta\tilde{V}$, а второго – как $\Delta U = \Delta G + T\Delta S - p\Delta V$. В замкнутой системе $\Delta\tilde{U} = \Delta U$, но в самой системе идет процесс перераспределения энергии за счет самопроизвольного образования вакансий и, следовательно

$$\Delta G - \Delta\tilde{G} + T(\Delta S - \Delta\tilde{S}) = 0, \qquad (14)$$

так как изменение объема $\delta(\Delta V)$ существенно лишь для высоких давлений. В квазихимическом подходе для изолированного кристалла причиной образования вакансий является рост конфигурационной энтропии [18–21]. Применительно к реакции (13) рамки изолированной системы расширяются, и теперь она включает наряду с объемом также и поверхность полукристалла. В этом смысле реакция (13) согласуется с механизмом Шоттки, при котором вакансия образуется в результате выхода атома на поверхность, где он достраивает решетку кристалла. Нулевой энергетический баланс в уравнении (14) определяется вторым началом термодинамики: изменение энтропии достигает максимума, а энергии Гиббса – минимума, вплоть до величины равной энергии образования вакансий $\Delta G^f_{v(b)}$, при которой она становится равной энтропийному выигрышу энергии за счет роста мольной доли вакансий $\Delta N_{v(b)}$ в объеме кристалла

$$-RT\ln N_{v(b)} = \Delta G^f_{v(b)}. \qquad (15)$$

Обычно используют приближение $\Delta G^f_{v(b)} = \Delta H^f_{v(b)}$ для $T = 0$ K. С точки зрения реакции (13) для ее протекания требуются затраты энергии $\Delta H = (Z_k - 12)E_c/6r$ на разрушение атомных связей, которые компенсируются при установлении равновесия выигрышем энергии за счет роста энтропии, численно равным $\Delta H^f_{v(b)}$, так что

$$(Z_k - 12)E_c/6r = \Delta H^f_{v(b)}, \qquad (16)$$

где r – некоторый полуэмпирический коэффициент, который определяется из самого уравнения (16) с учетом $Z_k = 6$ и уравнения (2) как

$$r = \Delta H^{\circ}_{sub}/\Delta H^{f}_{v(b)}. \quad (17)$$

Ранее [14] он был назван коэффициентом релаксации энергии атомных связей при образовании вакансии. Его физический смысл определяется исходя из представления [18] о релаксации энергии ΔU_r в окрестности вакансии, образующейся при сублимации атома из объема, с энергией $\Delta H^{f}_{v(b)} = \Delta H^{\circ}_{sub} - \Delta U_r$. В феноменологическом аспекте энтальпия $\Delta H^{f}_{v(b)}$ характеризует оставшуюся часть энергии атомной связи после энтропийного рассеяния энергии в кристалле при образовании вакансий. Более подробно соотношение (17) обсуждается ниже.

Вернемся к реакции (13) и уравнению (16). Эта реакция обеспечивает повторяющийся акт выхода атома из объема и его присоединение к кинку, что сопровождается каждый раз образованием вакансий в объеме, т.е. ее можно представить как

$$\text{кинк} + \text{атом} = \text{кинк} + V_{(b)}. \quad (18)$$

С другой стороны, из уравнения (16) видно, что величина ΔH^{f}_{k} есть избыточная (относительно объема) энтальпия связи атома с кинком, равная с учетом $E_c/6 = \varepsilon_c$

$$\Delta H^{f}_{k} = (Z_k - 12)\varepsilon_c/r = \Delta H^{f}_{v(b)}. \quad (19)$$

Если же измерять энергию связи атома с кинком относительно нулевой энергии атома в паровой фазе, то энергия этой связи будет определяться из следующего выражения

$$\Delta H^{f,\circ}_{k} = (Z_k - 0)\varepsilon_c/r. \quad (20)$$

Уравнение (19) дает возможность определить величину избыточной энергии единичной связи атома с кинком как

$$\varepsilon_k = \Delta H^{f}_{k}/6 = \Delta H^{f}_{v(b)}/6. \quad (21)$$

Разумно допустить, что такую же, или близкую к ней, величину избыточной энергии единичной связи ε_s имеет атом, участвующий в образовании других структурных элементов поверхности, т.е. положить

$$\varepsilon_s = \varepsilon_k = \Delta H^{f}_{v(b)}/6. \quad (22)$$

Это допущение предполагает независимость величины ε_s от координационного числа атома в поверхностной фазе. Такое же допущение относится к величине ε°_{s}, определяемой из (20) и из (16) как $\varepsilon^{\circ}_{s} = \varepsilon^{\circ}_{k} = H^{f}_{v(b)}/6$, так что

$$\varepsilon_s = -\varepsilon^{\circ}_{s} = \Delta H^{f}_{v(b)}/6. \quad (23)$$

Формула (23) устанавливает меру энергии межатомной связи в обеих принятых системах отсчета энергии. В рассмотренных циклах атомных переходов использована только величина ε°_{s}. Она характеризует величину энергии межатомной связи в поверхностной фазе относительно нулевой энергии атома в паровой фазе. Для равновесия поверхностной фазы с объемом важно знать избыточные характеристики не только поверхностной энергии, но и энергий образования структурных элементов поверхности. В частности, избыточную энергию образования адатома формально определяем через величину избыточной энергии единичной связи ε_s

$$\Delta H^{f}_{ad} = Z_{ad}\varepsilon_s = Z_{ad}(\Delta H^{f}_{v(b)}/6). \quad (24)$$

С другой стороны, заменяя ε°_{s} на ε_s в соотношении (12), получим равенство

$$\Delta H^{f}_{ad} = Z_{ad}\varepsilon_s = \Delta H^{f}_{v(b)} + (Z_{ad} - 6)\Delta H_{v(b)}/6, \quad (25)$$

из которого следует, что хотя образование адатома из кинка происходит с затратой энергии (второе слагаемое – справа), эти затраты перекрываются выигрышем энергии при образовании вакансии в объеме. В целом, образование адатома является самопроизвольным процессом, несмотря на положительную величину $\Delta H^{f}_{ad} > 0$.

Избыточную энергию образования ПВ определяем как разницу между энергией образования вакансии в первом слое поверхности и в объеме, исходя из координационного атома на поверхности Z_s и в объеме $Z_0 = 12$, т.е. как

$$\Delta H^{f}_{v(s)} = (Z_s - 12)\varepsilon^{\circ}_{s} = (12 - Z_s)\varepsilon_s. \quad (26)$$

С учетом, что для низкоиндексных плоскостей $Z_s = 12 - Z_{ad}$, из сравнения формул (24) и (26) следует равенство избыточных энергий образования ПВ и адатома

$$\Delta H^{f}_{v(s)} = \Delta H^{f}_{ad} = Z_{ad}(\Delta H^{f}_{v(b)}/6). \quad (27)$$

В химии поверхности металлов [17] величину избыточной поверхностной энергии ΔU_s обычно связывают с меньшей величиной координационного числа Z_s атома на поверхности по сравнению с его числом Z_0 в объеме металла, т.е. для ГЦК-металла она будет равна

$$\Delta U_s = (Z_s - 12)\varepsilon^{\circ}_{s} = Z_{ad}(\Delta H^{f}_{v(b)}/6). \quad (28)$$

Из сравнения (28) и (27) следует определение: избыточная поверхностная энергия грани ГЦК-кри-

сталла численно равна избыточной энергии образования пары адатом/ПВ. Для металлов с ГЦК- и ОЦК-структурой ($Z_0 = 8$) можно предложить общую формулу

$$\Delta U_s = Z_{ad}\frac{2\Delta H^f_{v(b)}}{Z_0}, \qquad (29)$$

которая устанавливает связь между поверхностной энергией металлов и энергией образования вакансий в объеме этих металлов. Ее достоверность подтверждается сравнением с опытом [14, 15], а для ГЦК-металлов, как показано ниже – также сравнением с результатами расчетов ΔU_s по физическим моделям из первых принципов.

Прежде всего, отметим, что полученные (в рамках квазихимического метода) результаты имеют подтверждение в физике поверхности. С позиций локального атомного окружения принято приближение [22–24], при котором суммарная энергия связи атома со своими соседями $U \sim \sum (Z_l)^{1/2}$ (Z_l – координационное число соседнего атома в l-положении). В теории образования поверхности как процесса перехода атома из объема на поверхность (теория поверхностной атомизации [4]) используется формула Heine [23] для коэффициента, определяющего изменение энергии атома при его переходе из объема (Z_b) в первый слой (Z_l) относительно его энергии в объеме

$$\alpha = (Z_b^{1/2} - Z_1^{1/2})/Z_b^{1/2}. \qquad (30)$$

Используя эту формулу применительно к реакции (13), получим $\alpha = 0.293$, где α характеризует изменение энергии атома при переходе его из объема ($Z_b = 12$) в положение кинка ($Z_l = Z_k = 6$). Сравнивая с уравнением (16), получим

$$\alpha = 1/r = \Delta H^f_{v(b)}/(-E_c). \qquad (31)$$

Doyama и Koehler [25] анализировали связь между опытными величинами $\Delta H^f_{v(b)}$ и $E_c = -\Delta H^\circ_{sub}$ для 18 металлов, в основном с кубической структурой и получили следующую зависимость

$$\Delta H^f_{v(b)} = -0.29E_c. \qquad (32)$$

Очевидно величина α, рассчитанная по формуле (30), совпадает с опытной в [25]. Однако, зависимость (32) в [25] является среднестатистической и не учитывает индивидуальных свойств металла. Действительно наш расчет величины r_{Me} по уравнению (17) для Ag, Au, Cu, Ni и Pt дает соответственно 2.71, 4.19, 3.03, 3.19 и 4.34 по сравнению со средней $r = 1/\alpha = 3.45$. Таким образом, речь идет не просто о количественном изменении энергии атома при его переходе из объема на поверхность как это следует из (33), а о качественном скачке этой энергии, определяемом образованием вакансий в объеме индивидуального металла с характерной величиной коэффициента релаксации r_{Me}. Она отличается от релаксации атомов в самом верхнем слое поверхности, которую обычно учитывают в расчете поверхностной энергии, как по своей природе, так и по величине (первая существенно больше).

Таблица 1. Результаты расчета энтальпии образования адатомов из кинка ($\Delta H^{f,k}_{ad}$) и пары адатом/поверхностная вакансия $\Delta H^{f,k}_{va}$ для Ag, Au, Cu в сравнении с расчетом [33] из первых принципов

Me (*hkl*)	$\Delta H^{f,k}_{ad}$, эВ/ат		$\Delta H^{f,k}_{va}$, эВ/ат	
	(33)	[33]	(5a)	[33]
$\Delta H^f_{v(b)}$ = 1.09 эВ/ат [27]				
Ag(111)	0.55	0.555	1.09	1.027
Ag(100)	0.36	0.364	0.72	0.694
Ag(110)	0.18	0.163	0.36	0.327
$\Delta H^f_{v(b)}$ = 0.94 эВ/ат [28]				
Au(111)	0.47	0.568	0.94	1.009
Au(100)	0.31	0.307	0.62	0.556
Au(110)	0.16	0.162	0.36	0.273
$\Delta H^f_{v(b)}$ = 1.17 [30], 1.33 эВ/ат [31, 32]				
Cu(111)	0.59	0.714	1.17	1.329
	(0.67)		(1.33)	
Cu(100)	0.39	0.507	0.78	0.984
	(0.44)		(0.88)	
Cu(110)	0.20	0.239	0.40	0.466
	(0.22)		(0.44)	

Расчет энергий образования адатомов, поверхностных вакансий и поверхностной энергии Ag, Au и Cu

В этом методе успех в расчете поверхностных характеристик металлов связан с надежностью знания исходной величины $\Delta H^f_{v(b)}$ для данного металла. Этим объясняется выбор металлов Ag, Au и Cu, для которых получено много данных по величине $\Delta H^f_{v(b)}$ [21, 26]. При выборе этой величины для использования в расчете (табл. 1) предпочтение отдавалось тем из них, которые были получены в условиях, близких к равновесным (методы дифференциальной дилатометрии и позитронной аннигиляции). В частности, данные для Ag и Au, полученные первым из них [27, 28], получили подтверждение в методе позитронной

Таблица 2. Результаты расчета избыточных энтальпий образования адатомов ($\Delta H_{ad}^{f,k}$), поверхностной вакансии ($\Delta H_{v(s)}^{f} = \Delta H_{ad}^{f}$), а также поверхностной энергии (ΔU_s) и σ для Ag, Au, Cu

Me (*hkl*)	ΔH_{ad}^{f} эВ/ат	ΔU_s, эВ/ат			σ, Дж/м^2	
		(28)	[8]	[9]	Расчет	Опыт
		$\Delta H_{v(b)}^{f}$ = 1.09 эВ/ат [27]				
Ag(111)	0.55	0.55	0.553	0.55	1.21	(1.20)
Ag(100)	0.72	0.72	0.653	0.63	1.39	
Ag(110)	0.91	0.91	0.953	0.93	1.23	
		$\Delta H_{v(b)}^{f}$ = 0.94 эВ/ат [28]				
Au(111)	0.47	0.47	0.611	–	1.05	(1.41)
Au(100)	0.63	0.63	0.895		1.19	
Au(110)	0.78	0.78	1.321		1.06	
		$\Delta H_{v(b)}^{f}$ = 1.33 эВ/ат [31, 32]				
Cu(111)	0.67	0.67	0.707	–	1.66	(1.52)
Cu(100)	0.89	0.89	0.906		1.90	
Cu(110)	1.11	1.11	1.323		1.69	

Приечание. Молярная площадь поверхности металлов была рассчитана, используя величины плотности упаковки атомов для граней (*hkl*) [17]. Значения в скобках – рекомендованные величины при $T \approx (0.7–0.9)T_m$ [39].

аннигиляции [29]. Менее надежными в свете последующих изучений представляются данные для Cu [30]. Поэтому в расчетах для Cu использовали две величины $\Delta H_{v(b)}^{f}$: экспериментальную [30] и расчетную, полученную из первых принципов [31, 32].

В табл. 1 приведены результаты расчета величины энтальпий адатомов $\Delta H_{ad}^{f,k}$ из кинка и пары адатом/ПВ ($\Delta H_{av}^{f,k}$) в сравнении с расчетом Stolze [33] (в наших обозначениях). При расчете $\Delta H_{ad}^{f,k}$ использовано уравнение (4), в котором произведена замена ε_s° на ε_s согласно уравнению (23), что дает

$$\Delta H_{ad}^{f,k} = (6 - Z_{ad})\Delta H_{v(b)}^{f}/6. \quad (33)$$

По уравнению (5а) с той же самой заменой произведен расчет энтальпии образования пары адатом/ПВ. Сравнение результатов расчета с данными [33] показывает их удовлетворительную близость, в том числе и для Cu, если использовать величину $\Delta H_{v(b)}^{f}$, полученную расчетом в [31, 32]. В табл. 2 приведены результаты расчета избыточной величины энтальпии образования адатома ΔH_{ad}^{f}, а также поверхностной энергии для сингулярных граней, которые показывают удовлетворительную близость этих величин для Ag и Cu с расчетом из первых принципов [8, 9].

Принципиально важным результатом квазихимического метода является соотношение (27), которое устанавливает, что энергия образования ПВ, составляя долю от энергии образования объемной вакансии, возрастает в ряду граней (111), (100), (110). В том же направлении, т.е. при переходе от более компактной атомной плоскости (111) к более рыхлой (110), возрастает их поверхностная энергия (табл. 2). Таким образом, мера прочности межатомной связи в поверхностном слое (поверхностная энергия) определяется его способностью образовать ПВ. Из табл. 2, в частности, следует, что для грани (111) с минимальной энергией ΔU_s, будет также минимальна энергия образования как ПВ, так и адатома, а это является важным показателем для оценки скорости поверхностной диффузии [19, 34]. Наибольшие расхождения имеются для золота (табл. 2), для которого расчет поверхностной энергии наталкивается на известные трудности, связанные, в основном, с поверхностным загрублением при высоких температурах [35, 36]. При этом расчетные величины удельной поверхностной энергии σ для Au при T = 0 K оказываются намного ниже экспериментальных. Далее с позиций квазихимической вакансионной модели рассматриваются причины этого расхождения. Влияние температуры на поверхностную

энергию Гиббса грани ГЦК металла оценивали, используя уравнение (28), формулой

$$\Delta G_s(T) = Z_{ad}\frac{\Delta H^f_{v(b)}}{6} - T\Delta S_s. \quad (34)$$

Рост связанной энергии $T\Delta S_s$ происходит вследствие роста как T, так и поверхностной энтропии ΔS_s металла. В точке плавления $T = T_m$ принимали, что $\Delta S_s = \Delta S_m$ (ΔS_m – энтропия плавления), т.е. $\Delta S_s(T = T_m) = L_m/T_m$ (L_m – теплота плавления). Такое допущение имеет основание в работе Джексона [37], установившего связь энтропийного фактора $\alpha = L_m/RT_m$ с атомным загрублением поверхности. Используя условие равенства химического потенциала в твердой и жидкой фазах в виде равенства энергий Гиббса образования этих фаз

$$\Delta G_s(T = T_m) = \Delta G_s(l), \quad (35)$$

где $\Delta G_s(l)$ – поверхностная энергия Гиббса жидкого металла при $T = T_m$, получили для предплавильной температуры $T \longrightarrow T_m$ приближение [14]

$$Z'_{ad} = 6\frac{\Delta G_{s(l)} + L_m}{\Delta H^f_{v(b)}}, \quad (36)$$

где Z'_{ad} – координационное число адатома на поверхности грани при $T \longrightarrow T_m$. Расчет дает для Ag, Cu и Ni величину Z'_{ad} соответственно 2.88, 2.99 и 3.33, а для Au и Pt соответственно 4.19 и 4.34. Очевидно, эти результаты относятся к реконструкции поверхности металлов при высоких температурах. Можно предположить, что в случае Ag, Cu и Ni образуются вицинальные поверхности, близкие к грани (111), а в случае Au и Pt , вероятно, имеет место фасетирование этой грани [35, 36]. Можно полагать, что скачок величины $Z_{ad} \longrightarrow Z'_{ad}$ для Au происходит при $T \ll T_m$ и относится к температуре загрубления T_R, определяя тем самым согласно уравнению (34) скачок величины $\Delta G_s(T)$. Это объясняет существенную разницу между нашим расчетом σ ($T = 0$ K) и экспериментальной величиной σ ($T = 0.9\ T_m$) для золота.

Если сравнить величины Z'_{ad} и r_{Me} (выше) для ГЦК-металлов, то оказывается, что $r_{Me} \approx Z'_{ad}$ [14], (а для ОЦК-металлов $r_{Me} \approx 1.5Z'_{ad}$ [15]). Имея в виду, что $r_{Me} = \Delta H^\circ_{sub}/\Delta H^f_{v(b)}$, и используя (29) для высоких температур получим приближение для металлов с кубической структурой

$$\Delta U_s \approx Z'_{ad}\frac{2\Delta H^\circ_{sub}}{6} = \frac{\Delta H^\circ_{sub}}{6}, \quad (37)$$

которое совпадает с эмпирической корреляцией Overbury с соавт. [3] $\Delta U_s \approx 0.16\Delta H^\circ_{sub}$, полученной для высоких температур. Существенно, что метод позволяет рассчитать, используя (34) и (27), мольную долю адатомов N_{ad} и равную ей величину $N_{v(s)}$ для низкоиндексных граней кубических металлов в зависимости от температуры

$$N_{ad} = N_{v(s)} = \frac{\Delta S_s}{R}\exp\left(-\frac{2Z_{ad}}{Z_0}\frac{\Delta H^f_{v(b)}}{RT}\right). \quad (38)$$

С учетом равенства (35) при предплавильной температуре $T = T_m$ величины N_{ad} и $N_{v(s)}$ достигают предельной величины

$$\bar{N}_{ad} = \bar{N}_{v(s)} = \exp(-\Delta G_{s(l)}/RT_m). \quad (39)$$

Расчет по уравнению (39) с использованием табличных значений $\Delta G_s(l)$ для любого металла с кубической структурой дает величину $\bar{N}_{ad} = \bar{N}_{v(s)} \sim 10^{-2}$, т.е. примерно на два порядка выше предельной концентрации вакансий (при $T = T_m$) в объеме металла.

Образование атомных вакансий с более низкой энергией образования, чем в объеме можно ожидать не только в первом слое, но и в нижележащих слоях поверхности [14]. С позиции этой модели такое понижение энергии образования вакансий связано с влиянием адсорбционного поля адатомов на нижележащий поверхностный слой [38]. Вопрос о толщине этого слоя до сих пор не решен, хотя в некоторых моделях, например, в [5] прогнозируют его возрастание с температурой до 4–10 атомных слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tyson W.R., Miller W.A.* // Surf. Sci. 1977. V. 62. P. 267.
2. *Miedema A.R., Z. Metallk* // Z. Metallkunde. 1978. B. 69. S. 287.
3. *Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjui G.A.* // Chem. Rev. 1975. V. 75. P. 547.
4. *Mezey L.Z., Giber J.* // Jap. J. Appl. Phys. 1982. V. 21. P. 1569.
5. *Kristyan S., Olsen J.A.* // Surf. Sci. 1991. V. 255. P.L562.
6. *Зенгуил Э.* / Физика поверхности. М.: Мир, 1990.
7. *Desjonquères M.C., Spanjaard D.* // Concepts in Surface Physics. Springer. Berlin. 1993.
8. *Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L., Kollar J.* // Surf. Sci. 1998. V. 411. P. 186.
9. *Methfessel M., Henning D., Scheffler M.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 4816.
10. *Wojciechowski K.F.* // Surf. Sci. 1998. V. 437. P. 285.
11. *Takeuchi N., Chan C.T., Ho K.M.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 13899.
12. *Weinert M., Watson R.E., Davenport J.W., Fernando G.W.* // Ibid. B. 1989. V. 39. P. 12585.
13. *Свелин Р.А.* Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968.
14. *Андреев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 529.

15. *Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е.* // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 609.
16. *Barton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* // Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1951. V. 243. P. 299.
17. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл–газ. М.: Мир, 1981.
18. *Дамаск А., Динс Дж.* Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966.
19. *Бокштейн Б.С.* Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978.
20. *Varotsos P.A., Alexopoulos K.D.* // Thermodynamics of Point Defects and Their Relation with Bulk Properties. North – Holland. 1986.
21. *Kraftmakher Y.* // Phys. Rep. 1998. V. 299. P. 79.
22. *Lannoo M., Friedel P.* // Atomic, Electronic Structure of Surfaces. Springer. Berlin, 1991.
23. *Heine V.* // Proc. Roy. Soc. London. 1972. V. A331. P. 307.
24. *Robertson I.J., Paine M.C., Heine V.* // Europhys. Lett. 1991. V. 15. P. 301.
25. *Doyama M., Koehler J.S.* // Acta Met. 1976. V. 24. P. 871.
26. *Shultz H., Erhard P.* // Atomic Defects in Metals, edit. by H. Ultmaier, Landolt – Börnstein, New Series, Group III. Springer. Berlin. 1991.
27. *Simmons R.O., Ballufi R.W.* // Phys. Rev. 1960. V. 119. P. 600.
28. *Simmons R.O., Ballufi R.W.* // Ibid. 1962. V. 125. P. 862.
29. *Schaffer H.E.* // Phys. Stat. Sol. 1987. V. A102. P. 47.
30. *Simmons R.O., Ballufi R.W.* // Phys. Rev. 1963. V. 129. P. 1553.
31. *Korhonen T., Puska M.J., Nieminen R.M.* // Ibid. 1995. V. B51. P. 9526.
32. *Korzhavyi P.A., Abrikosov I.A., Johanson B.* // Ibid. 1999. V. B59. P. 11693.
33. *Stoltze P.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 9495.
34. *Schlößer D., Morgenstern K., Verheij L.K. et al.* // Surf. Sci. 2000. V. 465. P. 19.
35. *Conrad E.H., Engel T.* // Ibid. 1994. V. 299. P. 391.
36. *Bilalbegović G., Ercolessi F., Tosatti E.* // Ibid. 1991. V. 258. P. L676.
37. *Jackson K.A.* // J. Cryst. Growth. 1974. V. 24/25. P. 130.
38. *Andreev Yu.Ya.* // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. P. 2627.
39. *Kumikov V.K., Khokonov Kh.B.* // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 1346.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 247–252

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.979.733

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ФЛЮИДА ДЛЯ ВСЕГО ИНТЕРВАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2005 г. А. И. Русанов

Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: rusanov@AR1047.spb.edu

Поступила в редакцию 26.02.2004 г.

Сформулированная ранее теория уравнения состояния, основанная на анализе исключенного объема, распространена на весь интервал плотностей путем реализации приближений более высокого порядка. Уравнения выведены с требованием максимальной простоты и содержат только один параметр подгонки, находимый по данным численного моделирования флюида твердых шаров. Точность уравнения состояния доведена до 0.7% во всем интервале плотности. Попутно воспроизведены наиболее известные современные уравнения состояния для твердых шаров и определено их место в иерархии приближений.

В работах [1, 2] была сформулирована теория уравнения состояния, основанная на анализе исключенного объема. Новый подход относился к отталкивательной части уравнения состояния, связанной с собственным объемом частиц, и не затрагивал дальнодействующей части, так что теория может применяться к системам частиц любой природы (молекул, ионов или наночастиц). Основное производящее уравнение теории может быть записано в безразмерной форме как

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

где $\tilde{p} \equiv pv_0/k_BT$ – безразмерное давление (p – давление, v_0 – собственный объем частицы, k_B – постоянная Больцмана, T – температура), φ – объемная доля вещества в системе, f – фактор исключения и $\tilde{p}_l$ – дальнодействующая часть уравнения состояния, вид которой зависит от природы частиц. Фактор исключения определяется как отношение исключенного объема v^{ex} к собственному объему частицы

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

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

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

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

где x_i – мольная доля i-того компонента. Для сил Ван-дер-Ваальса $\tilde{p}_l$ дается выражением

$$\tilde{p}_l = -\sum_{i,k} a'_{ik}\varphi_i\varphi_k, \qquad (5)$$

где $a'_{ik} \equiv a_{ik}v_0/k_BTv_{i0}v_{k0}$ – безразмерный образ постоянной притяжения a_{ik} для взаимодействия частиц сортов i и k. В однокомпонентной системе (5) сводится к

$$\Delta\tilde{p} = -a'\varphi^2. \qquad (6)$$

Как видно из (1), чтобы найти отталкивательную часть уравнения состояния, достаточно задать зависимость фактора исключения от объемной доли вещества. По мере повышения плотности вещества фактор исключения f уменьшается от своего предельного значения f_0 ($8 \geq f_0 \geq 2$) для разреженной газовой системы до значения $f_\infty \geq 1$ для наиболее плотного конденсированного состояния. Чрезвычайно узкий интервал изменения фактора исключения (при изменении давления в неограниченных пределах) и делает эту величину удобным параметром аппроксимации при построении уравнения состояния.

Ранее было проанализировано три первых приближения (номера приближений будем указывать в верхнем индексе соответствующей величины). В нулевом приближении $f^{(0)} = \text{const}$ и

$$\tilde{p}^{(0)} = -\frac{\ln(1 - f^{(0)}\varphi)}{f^{(0)}} + \tilde{p}_l. \qquad (7)$$

При $f^{(0)} = f_0$ выражение (7) имеет смысл газового уравнения и, в частном случае однокомпонентного газа, воспроизводит уравнение состояния Планка [3]

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

В первом приближении используется линейная функция

$$f^{(1)} = f_0 - k_1\varphi, \quad (9)$$

где k_1 – постоянный коэффициент, от выбора которого зависит вид уравнения состояния. На этом этапе вводится требование максимальной простоты, приводящее к значению $k_1 = (f_0/2)^2$. Тогда из (1) и (9) следует

$$\tilde{p}^{(1)} = \frac{\varphi}{1-(f_0/2)\varphi} + \tilde{p}_l. \quad (10)$$

При выражении $\tilde{p}_l$ по (5) (10) представляет собой обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса, переходящее в однокомпонентном случае к своему традиционному виду

$$\tilde{p}^{(1)} = \frac{\varphi}{1-4\varphi} - \alpha'\varphi^2. \quad (11)$$

Во втором приближении изменение фактора исключения аппроксимируется функцией

$$f^{(2)} = \frac{f_0 - k_1\varphi}{1+k_2\varphi}, \quad (12)$$

где k_1 и k_2 – две положительные постоянные, связь между которыми находится из условия начального отрицательного наклона $-K$ кривой $f(\varphi)$, определяемого вириальным разложением. Уравнение состояния во втором приближении имеет вид

$$\tilde{p}^{(2)} = \left(1+\frac{k}{\beta}\right)\frac{\varphi}{1-\beta\varphi} + \frac{k}{\beta^2}\ln(1-\beta\varphi) + \tilde{p}_l, \quad (13)$$

где $k \equiv k_2$ и $\beta \equiv f_0 - K^{1/2}$. Для однокомпонентной системы $f_0 = 8$, $K = 34$, $\beta \approx 2.169$ и $k_2 \approx 3.662$, и уравнение (13) принимает вид

$$\tilde{p}^{(2)} = 2.688\frac{\varphi}{1-2.169\varphi} + 0.778\ln(1-2.169\varphi) + \tilde{p}_l, \quad (14)$$

очень напоминающий комбинацию уравнений Ван-дер-Ваальса и Планка при выражении $\tilde{p}_l$ по (6). Хотя (14) намного точнее своих "прародителей", оно ограничено интервалом $0 \le \varphi \le 0.461$ и все-таки остается газовым уравнением. Дальнейшее развитие теории и анализ более высоких приближений должны привести к уравнению состояния для всего интервала плотности, что и является целью настоящего сообщения. При этом ставится задача вывода наиболее простых и точных уравнений состояния.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ ШАРОВ

В системе твердых шаров дальнодействие отсутствует, и уравнение (1) принимает свою простейшую форму при $\tilde{p}_l = 0$. Введем фактор сжимаемости $Z \equiv pv/k_BT = \tilde{p}/\varphi$ и, для удобства сравнения с другими уравнениями состояния, запишем производящее уравнение для системы твердых шаров как

$$Z = \frac{1}{\varphi}\int_0^{\varphi}\frac{d\varphi}{1-f\varphi}. \quad (15)$$

Соответственно газовые уравнения состояния (8), (11) и (14) принимают вид

$$Z^{(0)} = -\ln(1-8\varphi)/8\varphi, \quad (16)$$

$$Z^{(1)} = 1/(1-4\varphi), \quad (17)$$

$$Z^{(2)} = \frac{2.688}{1-2.169\varphi} + \frac{0.778}{\varphi}\ln(1-2.169\varphi). \quad (18)$$

При переходе от газовых уравнений к уравнениям для систем любой плотности меняется способ расчета коэффициентов. Если раньше мы привязывались к значениям вириальных коэффициентов, то теперь нам требуются стандартные данные для всего интервала плотности. В качестве таковых воспользуемся классическими данными молекулярно-динамического моделирования системы твердых шаров [4], послужившими в свое время мощным толчком к развитию уравнения состояния. До настоящего времени наиболее точным считается уравнение Карнахэна–Старлинга [5]

$$Z = \frac{1+\varphi+\varphi^2-\varphi^3}{(1-\varphi)^3}, \quad (19)$$

но еще раньше появились уравнения Перкуса–Йевика [6–8]

$$Z = \frac{1+\varphi+\varphi^2}{(1-\varphi)^3}, \quad (20)$$

$$Z = \frac{1+2\varphi+3\varphi^2}{(1-\varphi)^2} \quad (21)$$

(в вариантах уравнений сжимаемости и давления соответственно) и уравнение Гуггенгейма [9]

$$Z = \frac{1}{(1-\varphi)^4}. \qquad (22)$$

Известны и более сложные уравнения состояния (аппроксиманты Паде [10], уравнения Ле-Февра [11], Вудкока [12] и другие), но мы не приводим их здесь, поскольку не собираемся создавать подобные. Приведенные же простые уравнения будет полезно иметь перед глазами.

При выводе первого и второго приближений теории исключенного объема немаловажную роль сыграл выбор максимальной простоты решения, который состоял в том, что после подстановки постулируемого выражения для f знаменатель подынтегрального выражения в (1) приводился к виду целой степени разности. Именно такой прием привел к уравнению Ван-дер-Ваальса и уравнению (13), и мы сохраним его в дальнейшем. Более высокие приближения будем строить путем последовательного добавления к числителю выражения (12) членов более высокого порядка малости. Поясним процедуру на примере третьего приближения. Вместо (12) теперь имеем (k_3 – еще одна константа)

$$f^{(3)} = \frac{f_0 - k_1\varphi + k_3\varphi^2}{1 + k_2\varphi} \qquad (23)$$

и, подставив (23)в (15), получаем

$$Z^{(3)} = \frac{1}{\varphi}\int_0^{\varphi} \frac{(1 + k_2\varphi)d\varphi}{1 - (f_0 - k_2)\varphi + k_1\varphi^2 - k_3\varphi^3}. \qquad (24)$$

Положив $k_1 = 3k^2$, $k_2 = f_0 - 3k$ и $k_3 = k^3$ приводим знаменатель к виду $(1 - k\varphi)^3$, где k – новая, пока еще неизвестная постоянная. Выполнив интегрирование, находим уравнение состояния в третьем приближении

$$Z^{(3)} = \frac{1 + (f_0/2 - 2k)\varphi}{(1 - k\varphi)^2}. \qquad (25)$$

Легко видеть, что в однокомпонентном случае ($f_0 = 8$) при $k = 1$ выражение (25) представляет собой усеченную форму уравнения Перкуса–Йевика (21).

Аналогичную процедуру вывода можно проделать для четвертого и других приближений.

Таблица 1. Значения коэффициента k и квадрата смешанной корреляции R^2 для различных приближений (№ – номер приближения) уравнения состояния (26)

№	k	R^2
3	1.283681	0.997342
4	1.070709	0.999457
5	0.918766	0.999847
6	0.805259	0.999945
7	0.717260	0.999946
8	0.563023	0.998591

Общая форма уравнения состояния в n-ом приближении ($n \geq 3$) имеет вид

$$Z^{(n)} = \frac{1}{(1-k\varphi)^{n-1}}\left\{1 + \frac{f_0 - 2k(n-1)}{(n-1)(n-2)k^2\varphi} \times \right.$$
$$\left. \times [(1-k\varphi)^{n-1} - 1 + (n-1)k\varphi]\right\}. \qquad (26)$$

Легко проверить, что уравнение (26) дает правильное значение второго вириального коэффициента независимо от величины k, и, таким образом, применимость уравнения (26) к газу твердых шаров гарантируется при любом выборе постоянной k. Проанализируем теперь некоторые конкретные уравнения для однокомпонентного случая ($f_0 = 8$). Кроме третьего приближения, для сравнения с имеющимися аналогами представляют интерес четвертое и пятое приближения

$$Z^{(4)} = \frac{1 + (4 - 3k)\varphi + k(k - 4/3)\varphi^2}{(1 - k\varphi)^3}, \qquad (27)$$

$$Z^{(5)} = \frac{1 + (2/3)(1-k)(6\varphi - 4k\varphi^2 + k^2\varphi^3)}{(1 - k\varphi)^4}. \qquad (28)$$

При $k = 1$ уравнение (27) близко к уравнению Карнахэна–Старлинга (19) и уравнению Перкуса–Йевика (20), а уравнение (28) переходит в уравнение Гуггенгейма.

Применительно к однокомпонентной системе (все шары одного размера) постоянную k можно также использовать как параметр подгонки к результатам численного эксперимента [4] (они приводятся ниже), и это самый верный способ уточнения уравнений (26). В табл. 1 приведены значения k для каждого приближения, найденные таким путем, а также квадрат смешанной корреляции R^2,

характеризующий качество компьютерной подгонки. Значения последнего свидетельствуют, что наивысшая точность уравнения (26) достигается в седьмом приближении. Переходить к более высоким приближениям не имеет смысла, так как, начиная с восьмого приближения, результат подгонки при использовании лишь одного параметра быстро ухудшается. Что касается диапазона плотности, то уже в третьем приближении область формально допустимого изменения объемной доли $0 \le \varphi \le 0.779$ превышает реальную область $0 \le \varphi \le 0.74$ для твердых шаров, что гарантирует охват всех возможных плотностей.

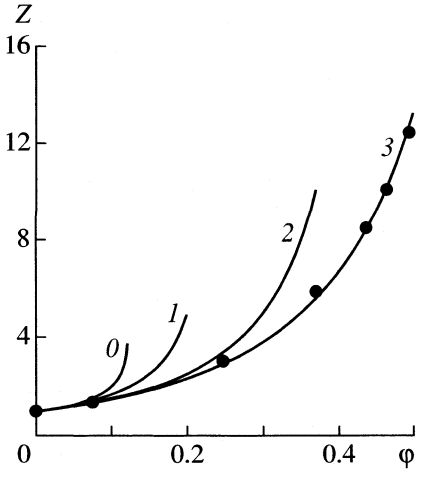
На рисунке показаны изотермы фактора сжимаемости согласно уравнениям состояния нулевого (уравнение Планка), первого (уравнение Ван-дер-Ваальса), второго (уравнение (18)) и третьего (уравнение (25)) приближений теории исключенного объема. Видно, что уже в третьем приближении кривая проходит по всем точкам молекулярно-динамического моделирования [4]. Кривые для более высоких приближений были бы неразличимыми на глаз. Здесь речь идет уже о прецизионности, и сравнение приближений, начиная с третьего, проводится в табл. 2. Для сравнения в восьмой колонке табл. 2 представлены данные численного эксперимента [4], а в девятой – данные Карнахэна и Старлинга [5].

Особого обсуждения заслуживает шестое приближение уравнения (26) для однокомпонентного случая, которое, при указанном в табл. 1 значении k, имеет численную форму

$$Z^{(6)} = \frac{1 - 0.026(\varphi - 0.805\varphi^2 + 0.324\varphi^3 - 0.052\varphi^4)}{(1 - k\varphi)^5}. \qquad (29)$$

Ввиду малости коэффициента 0.026 все, что следует после единицы в числителе, можно отбросить. Сделав это, повторяем процедуру подгонки и получаем слегка видоизмененное значение $k = 0.803025293$ при квадрате смешанной корреляции 0.999952 выше, чем в любом из случаев табл. 1. Ограничиваясь величиной $k = 0.803$, получаем еще одно точное уравнение состояния для системы твердых шаров

$$Z = (1 - 0.803\varphi)^{-5}. \qquad (30)$$



Изотермы фактора сжимаемости согласно уравнениям состояния: *0* – нулевого (уравнение Планка), *1* – первого (уравнение Ван-дер-Ваальса), *2* – второго (уравнение (18)) и *3* – третьего (уравнение (25)) приближений теории исключенного объема. Точками показаны данные молекулярно-динамического моделирования [4].

Уравнение (30) табулировано в последней колонке табл. 2. Сравнивая отклонения от истинных значений (восьмая колонка) для (30) и уравнения Карнахэна–Старлинга (4) (девятая колонка), находим, что уравнение (30) все-таки точнее. Что касается внешней простоты, то разве что уравнение Гуггенгейма может конкурировать с уравнением (30), при этом сильно проигрывая ему в точности. Таким образом, можно констатировать, что в данной работе предложено самое простое и самое точное (по отношению к данным [4]) уравнение состояния для системы твердых шаров. Процедура может быть повторена для любого другого набора стандартных данных, так что значение коэффициента в (30), как и в (26), может уточняться.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ЧАСТИЦ С ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

Получив выражения для отталкивательной части, сконструируем теперь полные уравнения состояния для частиц с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Используя (5), запишем общее уравнение состояния, соответствующее (26), как

$$\tilde{p}^{(n)} = \frac{1}{(1 - k\varphi)^{n-1}}\left\{\varphi + \frac{f_0 - 2k(n-1)}{(n-1)(n-2)k^2} \times \right.$$
$$\left. \times [(1 - k\varphi)^{n-1} - 1 + (n-1)k\varphi]\right\} - \sum_{i,k} a'_{ik}\varphi_i\varphi_k. \qquad (31)$$

Таблица 2. Численное представление уравнения состояния (26) в сравнении с данными численного моделирования [4] (Z^{AW}), уравнением Карнахэна–Старлинга (Z^{CS}) и уравнением (15) ($Z_0^{(6)}$)

v/v_∞	φ	$Z^{(3)}$	$Z^{(4)}$	$Z^{(5)}$	$Z^{(6)}$	$Z^{(7)}$	Z^{AW}	Z^{CS}	$Z_0^{(6)}$
1.5	0.494	12.72	12.60	12.53	12.49	12.46	12.5	12.43	12.48
1.6	0.463	10.09	10.16	10.19	10.21	10.22	10.17	10.16	10.21
1.7	0.436	8.36	8.49	8.56	8.60	8.63	8.59	8.56	8.60
2	0.370	5.56	5.70	5.78	5.83	5.86	5.89	5.83	5.84
3	0.247	2.90	2.96	2.99	3.01	3.03	3.05	3.03	3.02
10	0.074	1.35	1.35	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36

В случае однокомпонентной системы уравнение (31) упрощается к виду

$$\tilde{p}^{(n)} = \frac{1}{(1-k\varphi)^{n-1}}\left\{\varphi + \frac{8-2k(n-1)}{(n-1)(n-2)k^2}\times\right.$$
$$\left.\times\left[(1-k\varphi)^{n-1} - 1 + (n-1)k\varphi\right]\right\} - a'\varphi^2, \qquad (32)$$

и в нем могут быть использованы значения k, указанные в табл. 1. Выражение (32) допускает фазовый переход первого рода и критическое состояние, параметры которого можно определить, приравнивая нулю первую и вторую производную от правой части (32) по φ. Для любого приближения критическая объемная доля φ_c находится как положительный корень уравнения

$$nk(8-nk)\varphi_c^2 + (n+1)k\varphi_c - 1 = 0, \qquad (33)$$

а критическое значение безразмерной постоянной α' (величина, обратно пропорциональная критической температуре) записывается выражением

$$\alpha'_c = \frac{8 + (n-1)(8-nk)k\varphi_c}{2(1-k\varphi_c)^{n+1}}. \qquad (34)$$

В табл. 3 приведены рассчитанные таким образом критические параметры уравнения (32). С увеличением номера приближения критические объем, давление и температура снижаются (для температуры это видно по повышению α'_c). Отношение α'_c/α'_B ($\alpha'_B = 4$ – значение безразмерной постоянной α' для точки Бойля), равное отношению температуры Бойля к критической температуре T_B/T_c, закономерно увеличивается с повышением приближения, но все же не достигает экспериментального значения 2.75. В этом отношении (32) уступает газовому уравнению (14), дающему $\alpha'_c/\alpha'_B = 2.74$, но зато превосходит его по самому "капризному" показателю – фактору сжимаемости (для уравнения (14) $Z_c = 0.366$), хотя последний все-таки остается завышенным (такая же ситуация и с уравнением Карнахэна–Старлинга). Таким образом, табл. 3 демонстрирует улучшение критических показателей уравнения состояния (32) с повышением приближения. Уравнение (30) нашло себе место между шестым и седьмым приближением.

Заключая данную работу, отметим следующее. Предложенный выше алгоритм построения приближений не является единственно возможным, его можно варьировать в рамках современного состояния теории исключенного объема. Однако сделанные оценки позволяют высоко оценить возможности этой теории для установления уравнения состояния флюида во всем интервале плотности.

Таблица 3. Критические параметры уравнения (32) для высоких приближений

n	φ_c	α'_c	$\alpha'_c/\alpha'_B = T_B/T_c$	$\tilde{p}_c$	Z_c
3	0.1366	10.226	2.557	0.04936	0.3617
4	0.1337	10.386	2.596	0.04820	0.3606
5	0.1312	10.481	2.620	0.04753	0.3602
6 (29)	0.1309	10.543	2.636	0.04710	0.3599
6 (30)	0.1308	10.565	2.641	0.04706	0.3598
7	0.1301	10.587	2.647	0.04681	0.3597

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32134) и грантов Президента РФ для ведущих научных школ (код проекта № 789.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1764.
2. *Русанов А.И.* // Там же. 2004. Т. 78. № 2. С. 171.
3. *Planck M.* // Stizungsber. Preuss. Akad. Wiss. 1908. № 32. P. 633.
4. *Alder B.J., Wainwright T.E.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 1439.
5. *Carnahan N.F., Starling K.E.* // Ibid. 1969. V. 51. № 2. P. 635–636.
6. *Reiss H., Frisch H.L., Lebovitz J.L.* // Ibid. 1959. V. 31. P. 369.
7. *Thiele E.* // Ibid. 1963. V. 39. P. 474.
8. *Wertheim M.S.* // Phys. Rev. Letters. 1963. V. 10. P. E501.
9. *Guggenheim E.A.* // Mol. Phys. 1965. V. 9. P. 199.
10. *Ree F.H., Hoover W.G.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 46. P. 4181.
11. *Le Fevre E.J.* // Nature (Phys. Sci). 1972. V. 20. P. 235.
12. *Woodcock L.V.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. P. 731.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 253–257

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КОБАЛЬТАТЫ ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ С ПЕРОВСКИТНОЙ И СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

© 2005 г. Е. В. Макшина, Л. В. Боровских, А. Л. Кустов, Г. Н. Мазо, Б. В. Романовский

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

Поступила в редакцию 03.03.2004 г.

Полученные методом криосинтеза сложные оксиды состава $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (x = 0, 0.3 и 0.5) и $LaSrCoO_4$ с перовскитоподобной структурой исследованы как катализаторы окисления CH_3OH при 200°C. Установлено, что парциальное окисление метанола до формальдегида протекает по стадийному механизму с участием структурносвязанного кислорода; полное окисление спирта до диоксида углерода реализуется через диссоциативную адсорбцию молекулярного кислорода.

Несмотря на более чем 30-летнюю историю исследования смешанных оксидов с перовскитной структурой, интерес к ним как катализаторам окисления не ослабевает, поскольку в целом ряде случаев их активность приближается к таковой для Pt-содержащих систем [1–2], используемых в нейтрализаторах автомобильных выхлопов [3]. Принято считать, что каталитическая активность перовскитов типа $LnMO_3$ (Ln = РЗЭ, M – 3*d*-элемент) в окислении определяется природой переходного металла, а функция атомов РЗЭ состоит в стабилизации структуры [4]. При исследовании каталитических свойств перовскитов состава $LaMO_3$ (M = V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni) было показано, что наибольшая скорость окисления CO наблюдается на манганитах, кобальтитах и никелатах, а в окислении метана наиболее активны стронций-замещенные манганиты и кобальтиты лантана [5].

Известно, что состав продуктов окисления определяется природой активной формы кислорода, участвующего в окислительном процессе, и прочностью его связи с катализатором [6]. В случае органических веществ слабосвязанный кислород, обладающий высокой реакционной способностью, реализует полное окисление субстрата до CO_2 и H_2O, в парциальном же окислении до кислородсодержащих продуктов участвует кислород, прочно связанный с катализатором. Каталитическую активность простых и смешанных оксидов в окислении обычно связывают с участием адсорбированных на их поверхности молекул O_2 и (или) атомов кислорода кристаллической решетки [7], причем наличие этих форм вполне однозначно идентифицируется методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [8–11]. Альтернативное участие разных форм кислорода в окислительном катализе предполагает протекание реакции по двум различным механизмам – Ленгмюра–Хиншельвуда (супраповерхностному) или Марса–Ван Кревелена (интраповерхностному) соответственно. В первом случае структурносвязанный кислород непосредственно не принимает участие в каталитической реакции, во втором – происходит попеременное окисление и восстановление поверхности катализатора.

Центрами адсорбции молекул O_2 на поверхности перовскитов являются, как полагают, кислородные вакансии, концентрация которых и подвижность структурного кислорода взаимосвязаны [7]. В перовскитной структуре образованию анионных вакансий способствует, например, гетеровалентное замещение лантана на стронций. При этом образуются твердые растворы состава $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (рис. 1а), для которых характерна высокая подвижность структурного кислорода [12]. С другой стороны, изменить связанность кислорода в перовскитной структуре можно введением дополнительного слоя La(Sr)O (структура типа K_2NiF_4 – рис. 1б). В этом случае образуются соединения состава $La_{2-x}Sr_xCoO_{4\pm\delta}$, в структуре которых появляются уже два типа кислородных атомов (O1 и O2) с разной подвижностью.

В связи с изложенным несомненный интерес представляет исследование каталитических свойств кобальтатов лантана-стронция с перовскитной и перовскитоподобной структурой в превращениях низших спиртов, в частности, метанола, который может подвергаться как парциальному, так и полному окислению. Следует также заметить, что в отличие от окисления углеводородов и монооксида углерода, которые обычно используют в качестве модельных реакций при исследовании каталитических свойств перовскитов [4, 13], метанол окисляется при невысоких температурах, когда скорость диффузии кислородных вакансий в объем невелика, и участие в каталитическом процессе только поверхностного (адсорбированного) и (или) структурного кислорода может быть про-

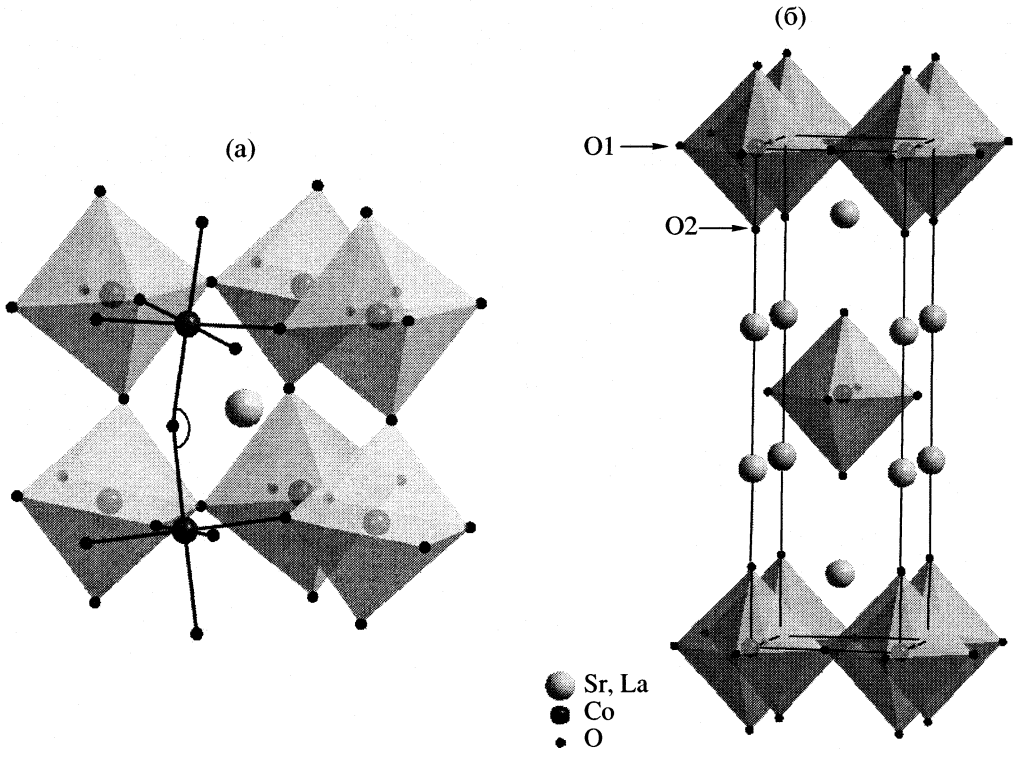


Рис. 1. Перовскитная (а) и слоистая (б) структуры кобальтатов.

слежено в "чистом виде". Однако работы по окислительным превращениям метанола на перовскитах крайне немногочисленны [12, 14]; сопоставление же каталитических свойств тройных оксидов La, Sr и Co, близких по своему ионному составу, но принадлежащих к разным структурным типам, вообще не проводилось.

В настоящей работе нами синтезированы лантан-стронциевые кобальтаты с перовскитной и слоистой структурой, которые исследованы как катализаторы окислительных превращений метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез смешанных оксидов. Кобальтаты лантана-стронция получали методом криохимического синтеза [13], который обеспечивает получение материалов, имеющих удельную поверхность порядка нескольких $м^2/г$ и узкое распределение частиц материала по размерам. Водные растворы нитратов La, Sr и Co, содержащие катионы в необходимом соотношении, с общей концентрацией ионов ~0.1 M распыляли в жидкий азот. Полученные криогранулы подвергали сублимационной сушке в вакууме при медленном нагревании от –50 до +40°C в течение 48 ч. Далее солевые соединения-предшественники нагревали на воздухе со скоростью 0.5 K/мин до 600°C и выдерживали при этой температуре в течение 10 ч. Затем тщательно перетертые оксидные соединения-предшественники в виде порошка или спрессованных таблеток отжигали при 800°C на воздухе в течение 40 ч. Кроме того, керамический образец кобальтата лантана-стронция получали спеканием таблетированных оксидных соединений-предшественников при 1350°C в течение 5 ч.

Определение структуры и состава смешанных оксидов. Структуры полученных материалов идентифицировали с использованием трехкадровой фокусирующей камеры высокого разрешения FR-552 Enraf Nonius Delft ($CuK_{\alpha 1}$-излучение) и дифрактометра STADI-P Stoe ($CuK_{\alpha 1}$-излучение). Рентгенограммы и дифрактограммы обрабатывали с помощью пакетов программ Powder2 и WinXPOW соответственно. Фазовый анализ образцов проводили с использованием базы данных JCPDS. Среднюю степень окисления кобальта определяли иодометрически после разложения навески образца в разбавленной соляной кислоте в присутствии избытка иодида калия с последующим титрованием полученного раствора тиосульфатом натрия [15].

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на сорбтометре ASAP 2000 Micromeritics. Обработку полученных изотерм проводили с помощью пакета программ фирмы Micromeritics. Средний размер частиц полученных материалов оценивали по микрофотографиям образцов, полу-

Состав, структура и текстура исследованных кобальтатов

№	Образец	Условия обработки	δ	$D_{ср}$, нм	s_g, м^2/г	$d_{пор}$, нм
1	$LaCoO_{3-\delta}$	I	0.01(1)	325	1.4(1)	46
2	$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$	I	0.04(2)	225	1.9(1)	47
3	$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$	II	0.09(2)	225	1.9(1)	47
4	$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$	III	–	225	1.9(1)	47
5	$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$	IV	–	225	1.9(1)	47
6	$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$	I	0.08(2)	125	2.8(2)	48
7	$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$	II	0.12(2)	125	2.8(2)	48
8	$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$	III	–	125	2.8(2)	48
9	$LaSrCoO_{4-\delta}$	I	0.00(2)	125	2.6(1)	28
10	$LaSrCoO_{4-\delta}$	II	0.03(2)	125	2.6(1)	28
11	$LaSrCoO_{4-\delta}$	III	–	125	2.6(1)	28

Примечание. Структура образцов 1–8 – перовскитная, 9–11 – слоистая. Условия обработки: I – отжиг при 800°C, II – отжиг при 800°C + обработка в Ar при 400°C, III – отжиг при 800°C + обработка в Ar при 400°C + отжиг в O_2 при 400°C; IV – отжиг при 800°C + обработка в H_2 при 400°C; δ – нестехиометрия по кислороду (см. текст), $D_{ср}$ – средний размер частиц, s_g – удельная поверхность, $d_{пор}$ – средний диаметр пор.

ченным на электронном микроскопе JEM-2000FXII; их распределение по размерам – методом седиментационного анализа на приборе Frizch Analyzette-20.

Исследование каталитических свойств. Превращение метанола изучали в проточной системе при 200°C в режиме дифференциального реактора при степенях превращения не более 15%, что позволяло одновременно получать данные по парциальному и полному окислению спирта. Перед опытом образец нагревали в токе воздуха при 200°C в течение 2 ч. Затем в реактор подавали смесь метанола с воздухом (концентрация спирта ~3.5 об. %). Состав продуктов реакции определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Анализ на кислородсодержащие соединения (метанол, диметиловый эфир и формальдегид) проводили на хроматографе "М-3700" с пламенно-ионизационным детектором и набивной колонкой длиной 3 м с Карбоваксом-20М при 50°C; газ-носитель – азот. Анализ на CO_2 проводили в режиме программирования температуры на хроматографе CHROM-5 с колонкой длиной 5 м с Porapak и детектором по теплопроводности; газ-носитель – гелий. Запись и обработку хроматограмм проводили при помощи программно-аппаратного комплекса "Экохром".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристики синтезированных в работе кобальтатов лантана-стронция приведены в таблице. Все синтезированные образцы, по данным рентгенофазового анализа, имеют перовскитоподобную структуру и не содержат примесных фаз. Результаты электронно-микроскопического исследования свидетельствуют, что частицы порошкообразных образцов представляют собой агломераты мелких (таблица) кристаллитов, объединенных в более крупные ансамбли. Величины удельной поверхности хорошо согласуются с такой морфологией образцов.

В ряду перовскитных образцов (1, 2 и 6, таблица) увеличивается содержание стронция, что приводит, по данным иодометрического титрования, к росту формальной степени окисления иона кобальта (от +2.98 для $LaCoO_{2.99}$ до +3.34 для $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.92}$), т.е. полученные образцы имеют анионные вакансии. В образцах состава $LaSrCoO_4$ со слоистой структурой (образцы 9–11, таблица) присутствует только Co^{3+}, но учитывая высокую степень замещения La^{3+} на Sr^{2+}, для них также характерна высокая концентрация вакансий в анионной подрешетке.

Следует, однако, иметь в виду, что благодаря высокой подвижности структурных атомов O^{2-} в кобальтатах [16] концентрация вакансий в объеме материала и в поверхностных слоях может значительно различаться, а их соотношение существенным образом зависеть от условий предварительной термовакуумной или окислительно-восстановительной обработки образцов [4]. Такая зависимость делает кобальтаты "биографически чувствительными" каталитическими системами.

Данные по каталитической активности образцов приведены на рис. 2–4. Следует отметить, что на изученных катализаторах превращение метилового спирта протекает только в направлении окисления: ни на одном из образцов не было отмечено образования диметилового эфира – продукта дегидратации метанола. В то же время на кобальтатах лантан-стронция, которые были отожжены

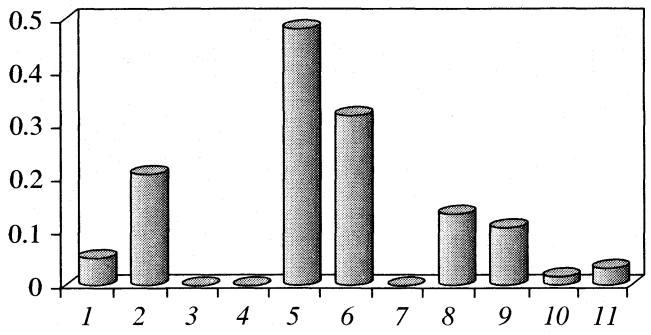


Рис. 2. Общая скорость превращения (мкмоль/(с м^2) метанола на кобальтатах; номера образцов соответствуют их обозначениям в таблице).

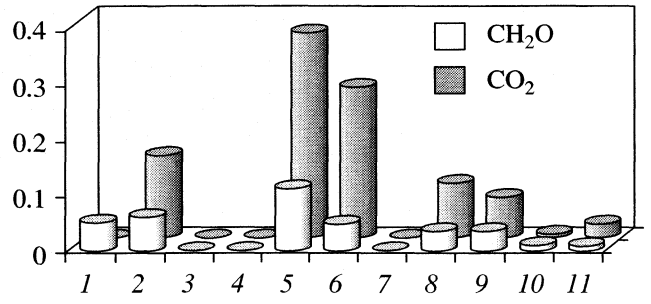


Рис. 3. Скорость образования формальдегида и диоксида углерода на кобальтатах, мкмоль/(с м^2); *1–11* – см. таблицу.

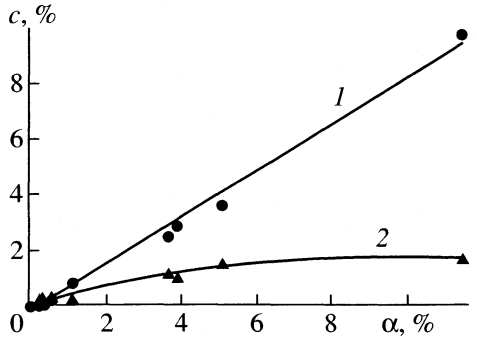


Рис. 4. Кривые селективности образования продуктов парциального (*1*) и полного (*2*) окисления метанола на кобальтатах; *c* – выход продукта, α – общая конверсия метанола.

на воздухе при 800°C, образуются продукты как парциального (формальдегид), так и полного (диоксид углерода) окисления метанола (см. рис. 2 и 3). При этом важно отметить, что различия в составе и структуре изученных кобальтатов не приводят к изменению механизма окисления метанола. Об этом свидетельствуют кривые селективности (рис. 4), на которые ложатся точки для всех исследованных образцов как перовскитной, так и слоистой структур.

Одновременное протекание на кобальтатах и парциального, и полного окисления метилового спирта можно было бы традиционно связать с участием двух форм кислорода – структурного и хемосорбированного соответственно. Однако это объяснение не подтверждается экспериментально: на кобальтатах, которые были выдержаны в атмосфере высокочистого Ar при 400°C в течение 6 ч (образцы 3 и 7) ни парциальное, ни полное окисление метанола не протекает. Очевидно, что такая обработка приводит к удалению с поверхности кобальтата не только *всего* молекулярного, но и *части* структурного кислорода, причем ни та, ни другая форма не восстанавливается в условиях каталитической реакции при 200°C. В то же время реокисление образца, отожженного в аргоне, путем пропускания тока воздуха при 400°C в течение 4 ч частично восстанавливает каталитическую активность в парциальном и полном окислении (образец 8). С другой стороны, восстановительная обработка образца 2 в чистом H_2 при 400°C в течение 8 ч заметно усиливает эффективность кобальтата в окислении (образец 5).

Результаты, полученные для образцов со слоистой структурой (образцы 9–11), показывают, с одной стороны, что кобальтаты этого структурного типа имеют более низкую, чем перовскиты, активность как в парциальном, так и в полном окислении метанола при 200°C. С другой стороны, они менее чувствительны к термообработке в Ar, что, по-видимому, связано с различной подвижностью структурного кислорода в этих двух структурах.

Все приведенные экспериментальные факты позволяют составить представление о природе каталитических центров кобальтатов лантана-стронция, которые ответственны за парциальное и полное окисление метанола, а также о некоторых стадиях этого сложного процесса. Поскольку La^{3+} и Sr^{2+} не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, то активные центры кобальтатов как катализаторов этих процессов, очевидно, связаны с подрешеткой кобальта. В перовскитных и слоистых структурах ее основным мотивом являются октаэдры CoO_6. В перовскитах все атомы кислорода в структуре идентичны, в слоистых же кобальтатах четыре из шести атомов кислорода являются общими, а два других остаются неразделенными; поэтому в них есть два типа структурного кислорода с различной прочностью связи.

Исходя из структурно-химических особенностей кобальтатов лантан-стронция можно предполагать, что роль активных центров при каталитическом окислении играют находящиеся на поверхности кобальт-кислородные октаэдры. В перовскитной структуре каждый из таких поверхностных октаэдров имеет пять общих и один неразделенный атом кислорода (см. рис. 1). Формально его

участие в реакции окисления, протекающей по стадийному механизму, может быть представлено следующим образом.

Поскольку Co^{4+} менее устойчив, чем Co^{3+}, то происходит восстановление поверхности путем потери кислорода, которое приводит к образованию кислородной вакансии. В то же время появляющийся на этой стадии кислород переносится от катализатора на субстрат-восстановитель. На последующих стадиях возникающие вакансии "залечиваются" либо за счет диффузии кислорода из объема образца, что является менее вероятным процессом, вследствие невысокой температуры, либо путем диссоциативной адсорбции молекул субстрата-окислителя, т.е. O_2. Будучи высоко реакционноспособным, атомарный кислород окисляет как исходный субстрат-восстановитель, так и продукт его окисления до диоксида углерода.

Таким образом, продукт полного окисления CO_2 образуется по последовательно-параллельной схеме, что подтверждается полученными кривыми селективности. Действительно, из рис. 4 видно, что кривая для CO_2 имеет ненулевую производную в начале координат и обращена вогнутостью вниз. Такой характер кривой селективности показывает [17], что диоксид углерода образуется как первичный продукт прямого окисления метанола и как вторичный продукт при окислении формальдегида.

Обнаруженный нами эффект полной дезактивации кобальтата после термообработки в Ar позволяет предполагать, что лишь поверхностные кобальт-кислородные октаэдры, включающие атомы кобальта в высшей степени окисления, ответственны за каталитическую реакцию окисления. В то же время роль поверхностных дефектов, связанных с дефицитными кобальт-кислородными октаэдрами не вполне ясна. Хотя именно эти вакансии являются наиболее вероятными центрами хемосорбции молекул O_2, увеличение их концентрации в результате термообработки кобальтатов в инертной среде сопровождается не повышением каталитической активности, как можно было бы ожидать, а напротив – ее снижением. С другой стороны, термообработка кобальтата в восстановительной среде приводит к увеличению его активности в окислении, что, по-видимому, связано с иным механизмом удаления части структурного кислорода, идущим через гидроксилирование поверхности [18].

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-97346, № 01-03-32142), а также в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3), грантов Правительства Москвы и Международной Соросовской программы образования в области точных наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arai H., Yamada T., Eguchi K., Seiyama T.* // Appl. Catal. 1986. V. 26. P. 265.
2. *Arai H., Machida M.* // Appl. Catal. A. 1996. V. 138. P. 161.
3. *Kummer J.T.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 4752.
4. *Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D.* // Adv. Catal. 1989. V. 36. P. 237.
5. *Tascon J.M.D., Tejuca L.G.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 15. P. 185.
6. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 304 с.
7. *Ferri D., Forni L.* // Appl. Catal. B. 1998. V. 16. P. 119.
8. *Marchetti L., Forni L.* // Ibid. 1998. V. 15. P. 179.
9. *Yamazoe N., Teraoka Y., Seiyama T.* // Chem. Lett. 1981. P. 1767.
10. *Lombardo E.A., Tanaka K., Toyoshima I.* // J. Catal. 1983, V. 80. P. 340.
11. *Tanaba K., Matsumoto I., Kihiki S.* // J. Mater. Sci. 1987. V. 44. P. 3037.
12. *Nakamura T., Misono M., Yoneda Y.* // J. Catal. 1983. V. 83. P. 151.
13. *Borovskikh L., Mazo G., Kemnitz E.* // Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 409.
14. *Arakawa T., Tsuchi-ya Sh., Shiokawa J.* // J. Catal. 1982. V. 74. P. 317.
15. *Боровских Л.В., Мазо Г.Н., Иванов В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. С. 373.
16. *Hagenmuller P., Pouchard M., Grenier J.C.* // Solid State Ionics. 1990. V. 43. P. 7.
17. *Best D., Wojciechowski B.W.* // J. Catal. 1977. V. 47. P. 11.
18. *Matsumoto Y., Sato E.* // Electrochim. Acta. 1979. V. 24. P. 421.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 258–262

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 542.934:577.112.34

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С КРИСТАЛЛАМИ ПРОЛИНА И ОКСИПРОЛИНА

© 2005 г. Д. Л. Котова, Е. А. Головина, Т. А. Крысанова, Е. Г. Давыдова, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

E-mail: kris_SL_TN@mail.ru

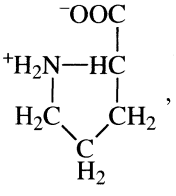
Поступила в редакцию 15.01.2004 г.

Изучены закономерности взаимодействия молекул воды, различающихся своей активностью, с твердыми образцами аминокислот. Установлено, что наблюдаемые различия в характере взаимодействия молекул воды с пролином и оксипролином и их гидратационной способности обусловлены строением бокового радикала и участием функциональных групп в образовании внутри- и межмолекулярных связей в структуре аминокислот. Определены изопиестические моляльности водного раствора пролина, и выявлена зависимость активности воды от концентрации аминокислоты.

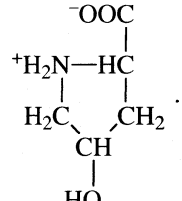
Аминокислоты относятся к важнейшим биологически активным соединениям. Особенности гидратации простых структурных элементов во многом определяют гидратацию и биологическую активность более сложных биосистем. Установлено [1, 2], что присутствие воды значительно влияет на структуру и свойства биомолекул. Однако детально о состоянии воды возле поверхности биологически активных соединений известно мало. Метод изопиестирования позволяет изучить закономерности взаимодействия воды с аминокислотами в твердом состоянии и установить зависимость, отражающую связь структуры и строения бокового радикала с гидратационной способностью биомолекул. В работе [3] рассмотрены закономерности поглощения воды в широком интервале ее активности алифатическими аминокислотами. В данной работе приводятся результаты исследования методом изопиестирования закономерностей взаимодействия воды с гетероциклическими аминокислотами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны гетероциклические аминокислоты: пролин (Pro) и оксипролин (Hyp):



(Pro)



(Hyp)

В работе использовали образцы фирмы "Reanal" (Венгрия). Растворимость в воде при 298 K составляет для пролина 162.3 г/100 мл и оксипролина 36.1 г/100 мл. Изучение закономерностей взаимодействия воды с твердыми образцами аминокислот проводили методом изопиестирования при температуре 295 ± 1 K в интервале активности паров воды (a_w) 0.110–0.990. Аминокислоты массой 0.100 г приводили в изопиестическое равновесие с насыщенными растворами солей, для которых известна активность молекул воды в паре [4]. Время, в течение которого устанавливалось изопиестическое равновесие, зависело от активности растворителя и составляло от 2 до 74 суток. Определение количества поглощенной воды и контроль над установлением равновесия в исследуемой системе осуществляли методом гравиметрии по изменению массы препарата. В качестве критерия достижения равновесия служило установление постоянной массы образца, а в случае образования раствора аминокислоты – сходимость концентраций для серии из пяти параллельных измерений в идентичных условиях проведения эксперимента. Представленные в работе экспериментальные результаты обработаны методами математической статистики при доверительной вероятности 0.95 с привлечением критерия Стьюдента. Воспроизводимость результатов – $S_r = 4.21 \times 10^{-3}$.

В качестве контрольных методов применяли ИК-спектроскопию, термогравиметрический и рентгенофазовый анализ. ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Specord 75-IR" в интервале частот 400–4000 $см^{-1}$. Для расшифровки ИК-спектров использовали литературу [5–7]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4-04 в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1 и временем экспозиции в каждой точке 1 с на CoK_α-излучении. Межплоскостные расстояния (d) и интенсивность (I) дифракционных линий оценивали по специальным программам [8]. Ошибка метода составила 5%. Термогравиметри-

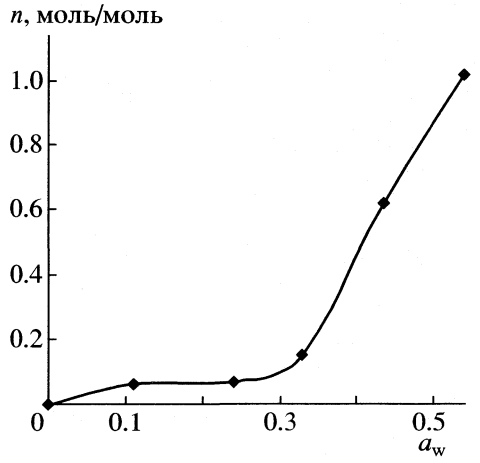


Рис. 1. Изотерма поглощения молекул воды пролином в интервале активности воды 0.110–0.530 при 298 K.

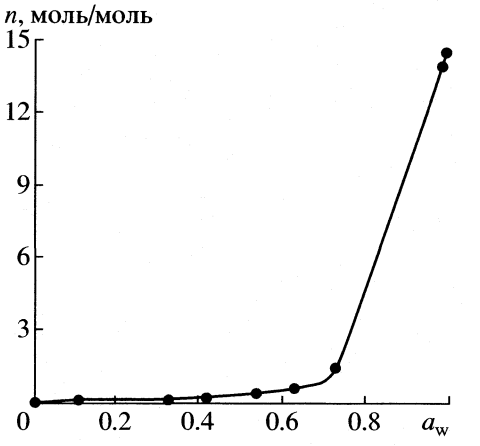


Рис. 2. Изотерма поглощения молекул воды оксипролином в интервале активности воды 0.110–0.990 при 298 K.

ческий анализ проводили на дериватографе системы "Паулик, Паулик, Эрдеи" (Венгрия) по методике [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты ИК-спектроскопии исходных образцов аминокислот указывают на наличие полос поглощения для пролина при 1609, 1643 и 3174 $см^{-1}$ и при 1625 и 3152 $см^{-1}$ для оксипролина, что подтверждает литературные данные [10] об образовании связей $COO^-\cdots NH_2^+$ в структуре аминокислот. Об участии OH-группы в образовании водородных связей в системе упаковки молекул в кристалле оксипролина свидетельствуют полосы поглощения при 3194 и 2455 $см^{-1}$.

Экспериментально установлено, что аминокислоты взаимодействуют с водой во всем исследуемом интервале активности паров воды (a_w). На рис. 1 и 2 приведены изотермы поглощения растворителя пролином и оксипролином, представляющие собой зависимость количества молекул воды, взаимодействующих с аминокислотой (n, моль/моль) от активности растворителя (a_w). Эти изотермы имеют различный вид, что обусловлено различиями в доступности структуры аминокислот для проникновения растворителя к реакционному центру.

Для пролина изотерма имеет S-образный вид (рис. 1). В области низкой активности воды (<0.330) наблюдается незначительное поглощение растворителя аминокислотой. Об адсорбции молекул воды на поверхности пролина в этом интервале активности растворителя свидетельствуют полосы поглощения в ИК-спектрах при 3693 и 3739 $см^{-1}$.

В интервале средних значений a_w (0.400–0.530) характерно резкое увеличение гидратационной способности аминокислоты. При активности воды, равной 0.530, количество поглощенного растворителя составляет одну молекулу воды на молекулу пролина. Для этого образца аминокислоты на спектрограмме характерно появление максимумов поглощения при 3467 и 2947 $см^{-1}$, указывающих соответственно на образование водородных связей $NH_2^+\cdots H_2O$ и $COO^-\cdots H_2O$ в структуре пролина.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что поглощение одной молекулы воды кристаллами пролина не приводит к изменению молекулярной структуры аминокислоты. Параметры кристаллической решетки остаются неизменными. Выявлено, что при активности растворителя 0.580 пролин образует насыщенный раствор. При $a_w > 0.580$ аминокислота, взаимодействуя с молекулами воды, переходит в растворимое состояние. Изотерма поглощения воды оксипролином имеет форму, выпуклую по отношению к оси абсцисс (рис. 2). Такой вид изотермы предполагает слабое взаимодействие молекул воды с аминокислотой [11]. В интервале активности воды 0.110–0.700 Нур незначительно поглощает растворитель. На адсорбцию воды на поверхности аминокислоты указывает появление полос поглощения при 3740 и 3842 $см^{-1}$.

При активности растворителя равной 0.740 оксипролин взаимодействует с одной молекулой воды, локализованной у OH-группы аминокислоты. Доказательством участия OH-группы аминокислоты в образовании связи $ROH\cdots H_2O$ является появление максимума поглощения при 3300 $см^{-1}$. Резкое возрастание гидратационной способности оксипролина отмечается при $a_w > 0.740$. При этом на ИК-спектрах характерно появление полос поглощения при 3370 и 3429 $см^{-1}$, свидетельствующих о размещении молекул воды вблизи цвитте-

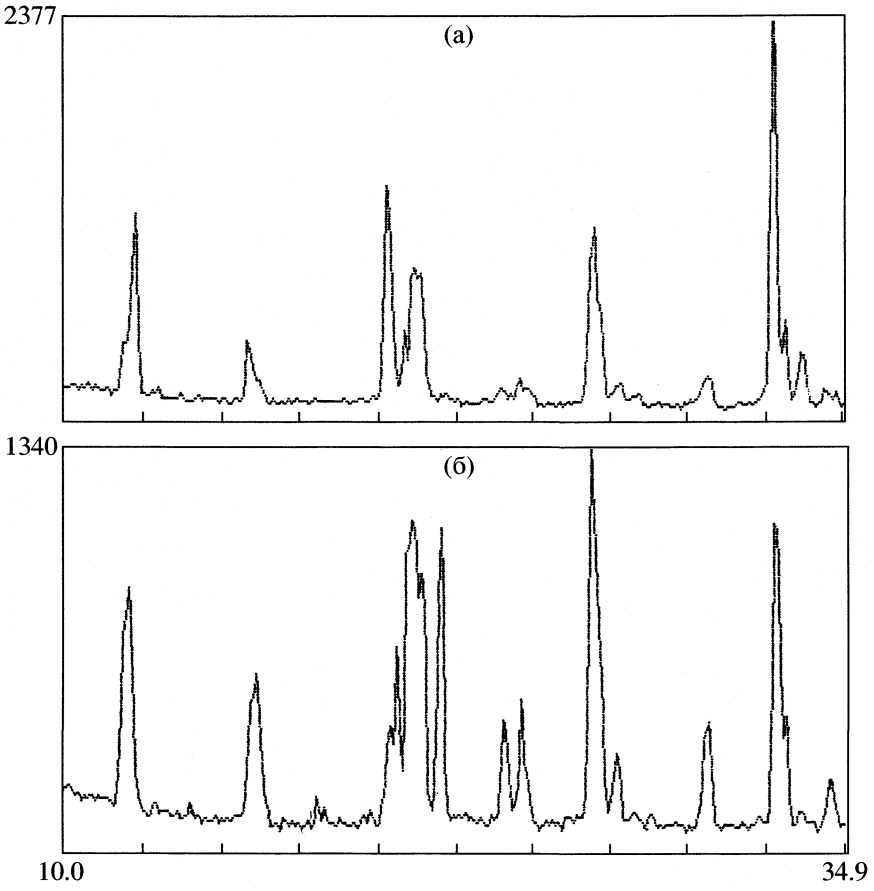


Рис. 3. Дифрактограммы: а – исходного образца оксипролина, б – Нур · H_2O.

рионной группировки аминокислоты. На образование связей "вода–вода" и наличие одиночных молекул воды в структуре биомолекулы указывают полосы поглощения при 3478 и 3740 $см^{-1}$.

Высокое содержание молекул воды в кристаллической структуре оксипролина способствует образованию трехмерной сетки водородных связей, в которую включены цвиттер-ионная группировка и ОН-группа аминокислоты. Оксипролин при высокой активности воды взаимодействует с ~15 молекулами воды. Таким образом, можно предположить, что в гидратном комплексе молекулы оксипролина связаны между собой водородными связями через молекулы воды. Следует отметить, что оксипролин, в отличие от пролина, взаимодействуя с водой при ее высокой активности, не переходит в растворимое состояние, что объясняется наличием водородных связей в кристалле оксипролина.

Поглощение молекулы воды оксипролином приводит к изменению вида дифрактограммы (рис. 3) и параметров его кристаллической решетки (таблица). Различия в характере взаимодействия молекул воды с образцами пролина и оксипролина, вероятно, определяются наличием ОН-группы в структуре оксипролина, а также пространственным расположением полярных и заряженных групп в структуре аминокислот [1]. Согласно полученным экспериментальным данным для оксипролина возможно образование кристаллогидрата оксипролина. Образование Нур · H_2O связано с тем, что в данной молекуле аминокислоты силы межмолекулярного взаимодействия преобладают над силами внутримолекулярного взаимодействия в отличие от молекулы пролина.

Из данных по изотермам поглощения воды аминокислотами при постоянстве температуры и давления было рассчитано изменение энергии Гиббса (ΔG_{hydr}) по уравнению Гиббса–Дюгема [12]

$$\Delta G_{hydr} = -RT\int_0^{n_w} \ln a_w dn_w,$$

где n_w – количество молей воды на моль аминокислоты, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Изменение энергии Гиббса в процессе взаимодействия молекул растворителя с образцами аминокислот определяет химическое сродство между молекулами воды и различными центрами в биомолекулах.

Результаты рентгенодифракционного анализа оксипролина и гидрата оксипролина

2θ, град	D_{Hyp}, Å	$I/I_{max\ (Hyp)}$	2θ, град	$D_{Hyp \cdot H_2O}$, Å	$I/I_{maxHyp \cdot H_2O}$
12.30	7.20	0.51	12.10	7.31	0.66
15.80	5.61	0.19	14.00	6.33	0.12
16.20	5.47	0.10	16.10	5.50	0.44
20.20	4.40	0.58	18.00	4.93	0.14
20.80	4.27	0.22	18.20	4.87	0.11
21.10	4.21	0.38	20.30	4.37	0.31
21.30	4.17	0.37	20.50	4.33	0.51
23.90	3.72	0.08	21.00	4.23	0.82
24.50	3.63	0.10	21.30	4.17	0.69
26.90	3.31	0.48	21.90	4.06	0.81
27.80	3.21	0.09	24.00	3.71	0.29
28.40	3.14	0.07	24.50	3.63	0.38
30.50	2.93	0.11	26.80	3.33	1.00
32.60	2.75	1.00	27.60	3.23	0.24
33.00	2.71	0.25	30.50	2.93	0.32
33.50	2.67	0.17	32.60	2.75	0.81
34.40	2.62	0.08	34.40	2.61	0.18

Рассчитанная из экспериментальных данных, величина энергии процесса взаимодействия аминокислот с одной молекулой воды составляет $-16.91 \pm \pm 0.32$ кДж/моль для пролина и -2.84 ± 0.12 кДж/моль для оксипролина. Наблюдаемые различия в значениях энергии Гиббса (ΔG_{hydr}) для исследуемых аминокислот могут быть обусловлены наличием гидрофильной группы в структуре оксипролина, а также либо разницей в энтальпии процесса поглощения воды аминокислотами, либо изменениями в структуре аминокислот, отражающимися в величине энтропии.

Согласно литературным данным [2] величины энтальпии растворения положительны (за исключением пролина). Это свидетельство того, что энергия, требуемая для разрушения электростатических связей не компенсируется взаимодействиями между ионами аминокислоты и растворителем. Действительно, проникновение молекул воды в кристаллическую решетку пролина требует меньше энергетических затрат, так как энергия, необходимая для разрушения электростатических связей цвиттерионов значительно меньше энергии взаимодействия между ионами аминокислоты и водой.

Большие по абсолютным значениям величины энергии Гиббса поглощения воды пролином указывают на усиление в его структуре связи "вода–аминокислота".

Применение метода изопиестирования позволило рассмотреть процесс поглощения воды пролином до полного его растворения и рассчитать моляльные концентрации аминокислоты в растворе, образующемся при высокой активности воды. На рис. 4 приведена зависимость активности воды от моляльной концентрации аминокислоты. Обнаружено, что в области концентраций 0.20–1.30 моль/кг наблюдается пропорциональное уменьшение активности воды с ростом концентрации аминокислоты, что свидетельствует о влиянии биомолекулы на структуру воды. Умень-

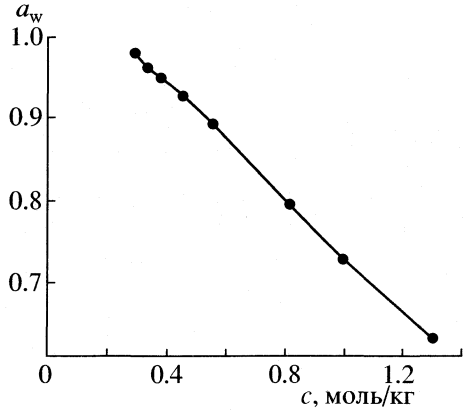


Рис. 4. Зависимость активности воды от концентрации пролина.

шение активности растворителя в этом интервале концентраций указывает на существование положительной гидратации в растворе пролина [13–15].

Таким образом, наблюдаемые различия в характере взаимодействия молекул воды с пролином и оксипролином, их гидратационной способности обусловлены строением бокового радикала и участием функциональных групп в образовании внутри- и межмолекулярных связей в структуре аминокислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Привалов П.Л.* // Биофизика. 1968. Т. 13. Вып. 1. С. 163.
2. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / Под ред. В.К. Абросимова, А.В. Агафонова, Р.В. Чумакова и др. М.: Наука, 2001. 403 с.
3. *Котова Д.Л., Виноградова О.А., Калинина Л.М.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2247.
4. *Киргинцев А.Н.* Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. С. 201.
5. *Чиргадзе Ю.Ч.* Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. М.: Наука, 1965. 136 с.
6. *Казицина Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979. С. 204.
7. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
8. *Уманский Я.С.* Рентгенография металлов и полупроводников. М. Металлургия, 1969. 496 с.
9. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф.* Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. 156 с.
10. *Гурская Г.В.* Структура аминокислот. М.: Наука, 1966. 159 с.
11. *Грег Г., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. С. 306.
12. *Харнед Г., Оуэн Б.Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: ИНЛИТ, 1952. 628 с.
13. *Fraga S.* // J. Mol. Struct. 1983. V. 94. № 3–4. P. 251.
14. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
15. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. С. 596.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 263–269

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 554.6.124/128

РЕАКЦИИ ПРОТОНИРОВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ ЗАМЕЩЕННОГО ТРИТИАДИАЗОЛТРИПИРРОЛМАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

© 2005 г. Т. Н. Ломова*, Е. Е. Суслова*, Е. А. Данилова, М. К. Исляйкин****

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

***ГОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет"*

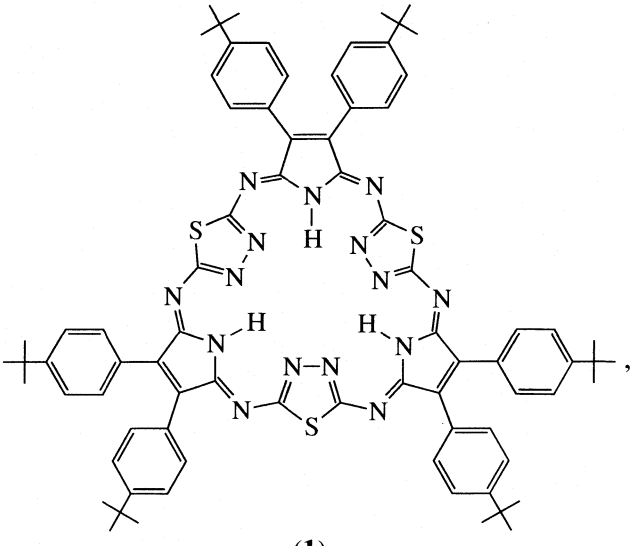
E-mail: isl@isuct.ru

Поступила в редакцию 16.02.2004 г.

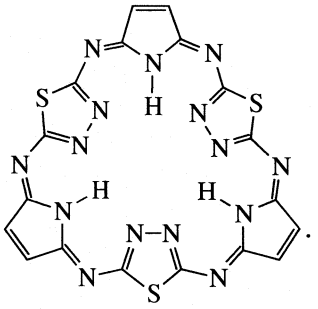
Экспериментально исследованы кислотно-основные реакции и химическая устойчивость макрогетероциклического соединения, построенного из шести последовательно чередующихся фрагментов тиадиазола и 3,4-бис(4-*трет*-бутилфенил)пиррола, соединенных шестью аза-мостиками (McH_3). Методом спектрофотометрического титрования найдены константы ступенчатого протонирования McH_3 в среде бензол–AcOH, равные 0.36 и 1.3 л/моль при 321 K, и термодинамические параметры реакции для первой ступени однопротонного переноса: ΔH° = 31.6 кДж/моль, ΔS° = –90.2 Дж/(моль K). Спектрофотометрическим методом получены константы скорости, энергии и энтропии активации реакции деструкции McH_3, дана трактовка кинетического уравнения и предполагаемый механизм элементарной лимитирующей стадии деструкции. С применением полуэмпирического метода AM1 рассчитаны термодинамические характеристики и определены вероятные направления моно- и дипротонирования McH_3.

Развитие препаративных методов органической химии способствует постоянному нарастанию количества публикаций, посвященных синтезу новых аналогов порфина, содержащих остатки пиррола, изоиндола, триазола и других гетероциклов [1–3]. Макрогетероциклические соединения на основе тиадиазола представляют особый интерес, так как допускают широкую структурную модификацию по периферии макроцикла и центральному ядру, что позволяет получить макроциклические системы, обладающие различной по составу и размерам координационной полостью [4, 5]. Данное обстоятельство предполагает проявление интересных координационных свойств, например, способности к селективной сорбции ионов тяжелых металлов из разбавленных растворов [6]. Кроме того, присутствие тиадиазольных ядер, входящих в состав фармакофоров многих лекарственных препаратов [7], позволяет отнести макрогетероциклические соединения на основе тиадиазола к перспективным (с точки зрения поиска новых веществ с интересными биологическими свойствами). Мы синтезировали макрогетероциклические соединения нового класса [8], построенные из шести последовательно чередующихся фрагментов тиадиазола и пиррола или изоиндолина, соединенных шестью аза-мостиками (McH_3). Параллельно и не зависимо от нас эти соединения были получены группой Кобаяши [9]. Однако до настоящего времени остаются не изученными фундаментальные свойства этих макрогетероциклических соединений – основность и устойчивость макроцикла. Настоящая работа выполнена в указанной области химии макроциклов.

Представлены результаты экспериментального исследования кислотно-основных реакций и химической устойчивости макрогетероциклического соединения, построенного из шести последовательно чередующихся фрагментов тиадиазола и 3,4-бис(4-*трет*-бутилфенил)пиррола, соединенных шестью аза-мостиками (McH_3)



(1)



(**2**)

Природа протонированных форм подтверждена квантово-химическими расчетами методом AM-1 с полной оптимизацией геометрических параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **1** синтезировано по методике [8] конденсацией эквимолекулярных количеств 3,4-бис-(4-*трет*-бутилфенил)пирролин-2,5-диимина и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола в среде 2-этоксиэтанола при 80°C в течение 2 ч, а затем при температуре кипения в течение 24 ч. После отгонки растворителя продукт очищали на хроматографической колонке (силикагель, дихлорэтан); ЭСП (хлороформ), λ_{max}, нм ($\lg\varepsilon$): 265 (4.45), 328 (4.28), 428 (4.69), 452 (4.69), 515 (ин), 552 (3.73).

Процесс протонирования McH_3 в протонодонорной среде бензол–AcOH при разных температурах и кислотностях (H_0 = 4.44–6.61) изучен методом спектрофотометрического титрования. Константы протонирования K_1 и K_2 найдены по методу наименьших квадратов с использованием программы Microsoft Excel по уравнению закона действующих масс

$$K = \frac{(A_p - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_p - A_0)/(A_\infty - A_0)} \times \times \frac{1}{(H_0 - C^0_{McH_3}(A_p - A_0)/(A_\infty - A_0))^n}, \quad (1)$$

(где n – число протонов, присоединяемых за одну стадию) составленному для трехкомпонентной равновесной системы с учетом пропорциональности концентраций и оптических плотностей (A_0, A_∞ и A_p) нейтральной и протонированной форм McH_3 и их равновесных смесей на рабочей длине волны 449 нм.

Численные значения K и n находили, оптимизируя прямолинейную зависимость в координатах приведенного к линейному виду уравнения (1) $\lg(A_p - A_0)/(A_\infty - A_p) - H_0$, коэффициент корреляции ρ = 0.9–0.99. Термодинамические характеристики протонирования определяли из температурной зависимости K.

Кинетику деструкции McH_3 исследовали спектрофотометрическим методом в смешанном растворителе H_2O–H_2SO_4 переменного состава. Эксперимент проводили в стеклянной кювете, установленной в термостатируемой ячейке на приборе СФ-26. Погрешность при определении температуры составляла ±0.1 K. Изменение оптической плотности раствора фиксировали на рабочей длине волны 528 нм. Расчет эффективных констант скорости деструкции ($k_{эф}$, л/(моль с)), проводимой в условиях значительного избытка сольватированных протонов по отношению к макроциклу (концентрация последнего не превышала (2–5) × × 10^{-6} моль/л), осуществляли по уравнению второго порядка:

$$k_{эф} = \left(\frac{1}{A_\tau - A_\infty} - \frac{1}{A_0 - A_\infty}\right)\frac{1}{\tau}. \quad (2)$$

Порядок реакции по протонодонорной частице и значения истинных констант скорости находили оптимизацией прямолинейных зависимостей в координатах $\lg k_{эф} - \lg[H_3O^+]$ уравнения

$$\lg k_{эф} = \lg k + n\lg[H_3O^+]. \quad (3)$$

Для расчетов использовали данные по равновесным концентрациям H_3O^+ и H_2SO_4 в водной серной кислоте при 298 K [10] и по значениям функции кислотности H_0 при T > 300 K [11]. Энергии активации (E) реакции деструкции рассчитывали по уравнению Аррениуса, энтропии активации ($\Delta S^{\neq}$) – по основному уравнению теории переходного состояния, преобразованному к виду

$$\Delta S^{\neq} = 19.1\lg k^T + E/T - 19.1\lg T - 205. \quad (4)$$

Численное значение $\Delta S^{\neq}$ определяли как среднее арифметическое из $\Delta S^{\neq}$, рассчитанных для каждой из исследованных температур. Ошибка в определении E – от 9 до 11%, $\Delta S^{\neq}$ – от 1 до 3%.

В работе использовали реактивы марки "х. ч."; 100%-ную уксусную кислоту готовили дробным размораживанием ледяной AcOH. Содержание воды в индивидуальных растворителях не превышало 0.02–0.03%. Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на приборах Specord M-400 и Specol-1100.

Квантово-химические расчеты проводили с помощью полуэмпирического метода AM-1 [12] с полной оптимизацией геометрических параметров. Оптимизированные структуры проверялись на соответствие критическим условиям [13].

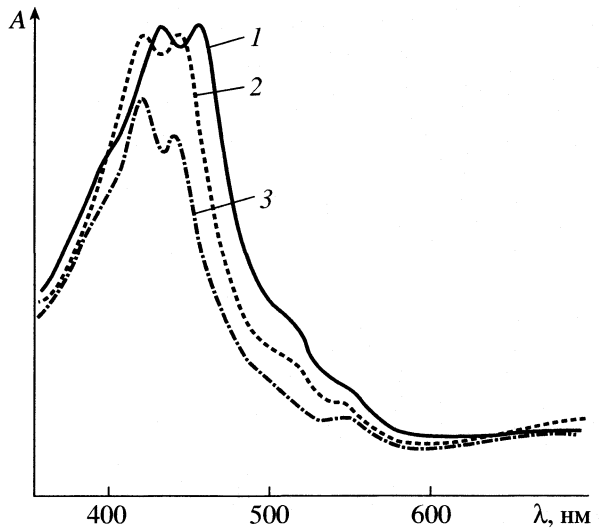


Рис. 1. Электронные спектры поглощения McH_3 в среде бензол–AcOH; c_{AcOH}, %: *1* – 5, *2* – 95, *3* – 100; $c_{McH_3} = 1.47 \times 10^{-6}$ моль/л.

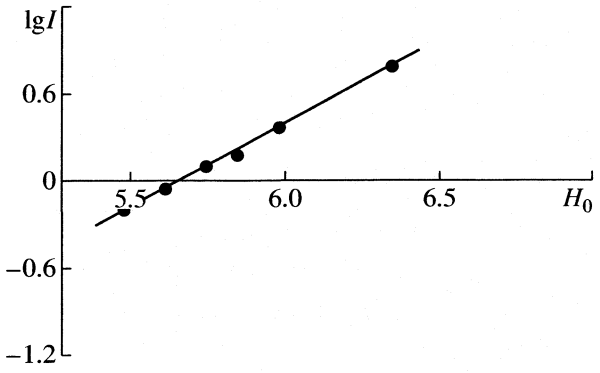


Рис. 3. Зависимость $\lg I - H_0$ для McH_3 в системе бензол–уксусная кислота (коэффициент корреляции составляет 0.99, $\mathrm{tg}\alpha = 1.15$).

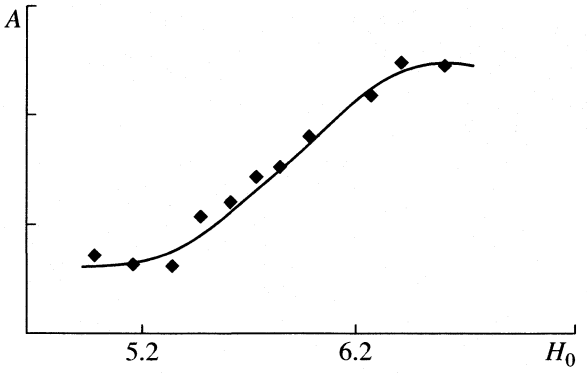


Рис. 2. Кривая спектрофотометрического титрования McH_3 в бензоле уксусной кислотой при 298 K, первая ступень, рабочая длина волны 449 нм.

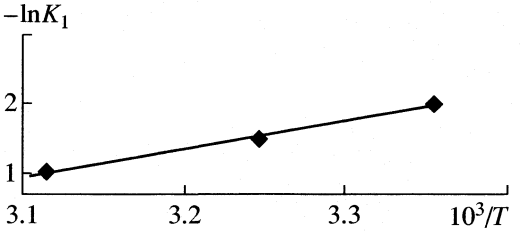


Рис. 4. Зависимость $-\ln K_1 - 1/T$ для реакции McH_3 в смеси бензол–уксусная кислота на первой стадии (коэффициент корреляции 0.99).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Благодаря присутствию шести 4-*трет*-бутилфенильных заместителей, соединение **1** растворяется в неполярных органических растворителях, образуя истинные растворы с концентрацией $(0.1–10) \times 10^{-5}$ моль/л. При переходе от нейтральных органических растворителей к индивидуальным и смешанным протолитическим растворителям в ЭСП соединения **1** наблюдаются заметные изменения, зависящие от концентрации кислоты (рис. 1). Экспериментально разбавлением растворов по кислоте показано, что эти изменения в среде бензол–AcOH обратимы. По зависимости длин волн максимумов поглощения McH_3 в системе бензол–AcOH в полном диапазоне составов (от чистого бензола до 100%-ной AcOH) установлено, что процесс протонирования проходит в две равновесные стадии: в диапазоне концентраций AcOH от 0 до 95 и от 95 до 100%. При увеличении концентрации кислоты в первом из указанных диапазонов наблюдается постепенное гипсохромное смещение полос в ЭСП, во втором концентрационном диапазоне – изменение соотношения интенсивности полос поглощения без заметного их смещения (рис. 1). Спектрофотометрическое титрование проведено для обоих диапазонов, пример кривой титрования приведен на рис. 2. Количество присоединяемых протонов на первой и второй ступенях протонирования близко к 1 во всех изученных случаях (рис. 3) (на рис. 3 $I = (A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)$). Величины ступенчатых констант равновесия реакции протонирования McH_3 в смешанном растворителе бензол–уксусная кислота при различных температурах представлены ниже: K_1, л/моль (T, K) = 0.14 (298), 0.23 (308), 0.36 (321); K_2 = 1.3 л/моль при 321 K.

Из рассмотренных данных с учетом того, что AcOH выступает в отношении бензола как неэлектролит, можно записать уравнения ступенчатого протонирования соединения **1**

$$McH_3 + AcOH \Leftrightarrow (McH_3)H^+ \cdot AcO^-, \quad (5)$$

$$(McH_3)H^+ + AcOH \Leftrightarrow (McH_3)H_2^{2+} \cdot AcO^-. \quad (6)$$

Таблица 1. Эффективные константы скорости ($k_{эф}$), энергия (E) и энтропия ($\Delta S^{\#}$) активации реакции деструкции McH_3 в концентрированной H_2SO_4

$c_{H_2SO_4}$, моль/л	$k_{эф} \times 10^3$, л/(с моль)			E, кДж/моль	$\Delta S^{\#}$, Дж/(моль K)
	324.2 K	333 K	343 K		
17.1	0.50 ± 0.05	3.7 ± 0.4	19.0 ± 0.2	179*	234*
17.4	0.37 ± 0.02	3.1 ± 0.3	13 ± 1	175*	224*
18.1	0.080 ± 0.007	0.52 ± 0.05	2.4 ± 0.2	146*	121*
17.1–18.1	$k \times 10^5$, л^4/(с моль^4)			168	157
	0.189	1.32	5.74		

* Эффективные значения E и $\Delta S^{\#}$ при фиксированной концентрации H_2SO_4.

Термодинамические параметры реакции (5), определенные по данным рис. 4, равны: $\Delta H° = 31.6$ кДж/моль, $\Delta S° = -90.2$ Дж/(моль K). Анализ значений констант равновесий (табл. 1) и термодинамических параметров показывает, что соединение **1** можно отнести к слабым основаниям, всего лишь на один порядок превосходящим амфотерную H_2O и на 10 порядков уступающим NH_3 (pK_1 при 298 K соответственно равны 0.85, 1.7 [14] и –9.5 [14]). Реакция протонирования McH_3 по первой ступени в среде бензола представляет собой эндотермический процесс, характеризующийся не слишком высоким отрицательным значением $\Delta S°$. Последнее соответствует реакции образования заряженных более сольватированных по сравнению с исходными ассоциированных частиц (5).

В отличие от тетрапиррольных макроциклов – порфиринов, McH_3 не образует в водной H_2SO_4 устойчивых протонированных форм. Лишь при концентрациях, выше 17 моль/л при 298 K наблюдается новая протонированная форма $(McH_3)H_n^{n+}$ ($n > 2$) с дополнительной размытой полосой в ЭСП с $\lambda_{max} = 521$ нм, что подтверждается видом ЭСП в хлороформе после переосаждения McH_3 из серной кислоты. При концентрациях кислоты меньших 17 моль/л проходит процесс деструкции McH_3 в ходе его растворения, что также подтверждается анализом продуктов перекристаллизации из среды H_2SO_4. Низкая устойчивость $(McH_3)H_n^{n+}$ не позволяет количественно изучить равновесие протонирования и определить, сколько протонов присоединяется дополнительно при переходе от

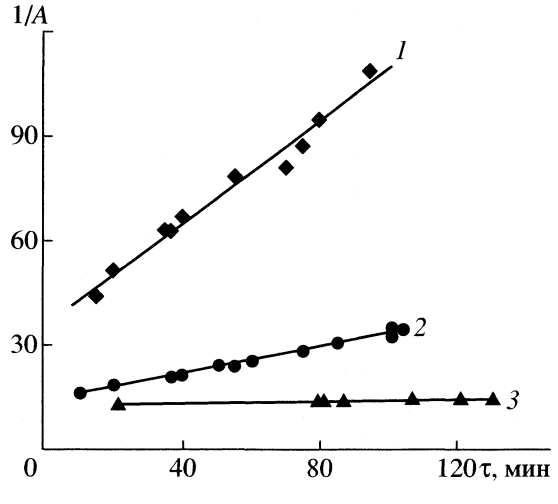


Рис. 5. Зависимости $1/A$ от времени (τ) для McH_3; T, K: 343 (*1*), 333 (*2*); 324.2 (*3*); $c^0_{H_2SO_4}$, моль/л: 17.1 (*2*), 17.4 (*1*, *3*).

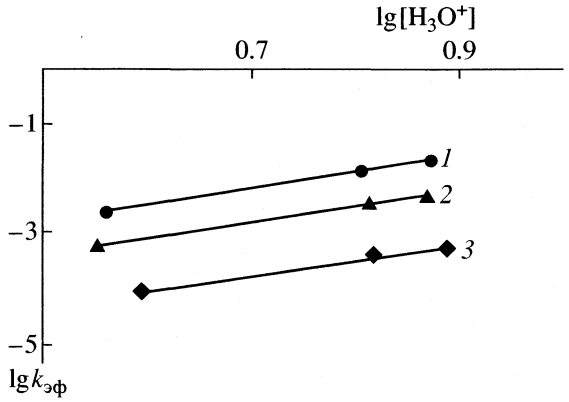


Рис. 6. Зависимости логарифма эффективных констант скорости деструкции McH_3 от $lg[H_3O^+]$; T, K: 343 (*1*), 333 (*2*), 324.2 (*3*) ($tg\alpha = 3$).

AcOH к H_2SO_4. Однако, можно предположить, что в сернокислом растворе для $(McH_3)H_n^{n+}$ величина $n = 3$ (для раствора в AcOH – $n = 2$), так как вплоть до 100%-ной H_2SO_4 ЭСП с полосой 521 нм не претерпевает изменений, т.е. новых протонированных форм не наблюдается.

Кинетика деструкции $(McH_3)H_n^{n+}$ исследована количественно в H_2SO_4 с концентрацией 17.1–18.1 моль/л при 324–343 K. Порядок реакции по концентрации McH_3 равен 2, прямолинейный характер зависимости оптической плотности от времени наблюдается в координатах уравнения второго порядка $1/A - \tau$ ($\rho = 0.96$–0.99) (рис. 5). Константы $k_{эф}$ (табл. 1) линейно коррелируют с $[H_3O^+]$ в логарифмических координатах (рис. 6) с тангенсом угла наклона прямых, близким к 3 ($\rho = 0.96$–0.99). Истинные кинетические параметры реакции деструкции представлены в табл. 1. Таким образом, полное кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$-dc_{McH_3}/d\tau = kc^2_{McH_3}c^3_{H_3O^+}. \quad (7)$$

В качестве модели ступенчатых реакций, находящей экспериментальное подтверждение в виде уравнения (7), могут быть рассмотрены элементарные равновесные реакции депротонирования $(McH_3)H_3^{3+}$

$$(McH_3)H_3^{3+} + H_2O \overset{K_3}{\rightleftharpoons} (McH_3)H_2^{2+} + H_3O^+, \quad (8)$$

протонирования воды

$$H_2O + H_2SO_4 \overset{K_4}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + HSO_4^-, \quad (9)$$

и необратимая деструкция макроцикла

$$(McH_3)H_3^{3+} + H_3O^+ + H_2SO_4 \xrightarrow{k_1} \longrightarrow \text{производные тиадиазола и пиррола.} \quad (10)$$

Для лимитирующей стадии (10) уравнение скорости запишется в виде:

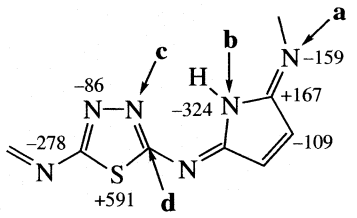
$$-dc_{(McH_3)H_3^{3+}}/d\tau = k_1 c_{(McH_3)H_3^{3+}} c_{H_2SO_4} c_{H_3O^+}. \quad (11)$$

После подстановки концентраций $(McH_3)H_3^{3+}$ и H_2SO_4 из уравнений для констант равновесий K_3 и K_4, уравнение (11) можно преобразовать к виду

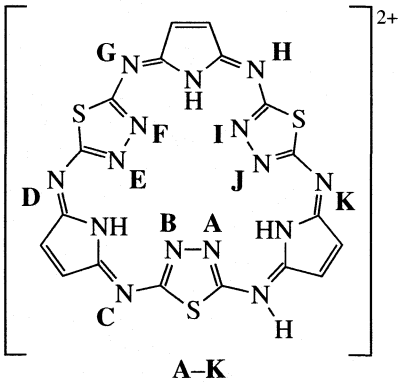
$$-dc_{(McH_3)H_3^{3+}}/d\tau = k_1K_3^{-1}c^2_{(McH_3)H_2^{2+}}c^2_{H_3O^+}K_4^{-1}c_{H_3O^+} = k_1K_3^{-1}K_4^{-1}c^3_{H_3O^+}c^2_{(McH_3)H_2^{2+}}, \quad (12)$$

что тождественно уравнению скорости (7). Экспериментальная константа скорости k выразится как $k = k_1K_3^{-1}K_4^{-1}$. С учетом результатов исследования кислотно-основных свойств и места локализации протонов по результатам расчетов, излагаемым ниже, можно предположить следующее. В переходном состоянии лимитирующей стадии (10), протонированный, вероятнее всего, по двум противоположным наиболее основным *мезо*-атомам N, и находящийся в равновесии со своей трехкратно протонированной формой $(McH_3)H_3^{3+}$, подвергается дальнейшей атаке протонодонорных частиц, в качестве которых выступают не только H_3O^+, но и незаряженная молекула H_2SO_4. Взаимодействие с последней для протонированного McH_3 электростатически более выгодно и ее равновесная концентрация в несколько раз выше концентрации H_3O^+. Трудность расщепления отвечающего правилу ароматичности макроцикла выражается в очень высокой энергии активации (табл. 1), в два раза превышающей таковую для фталоцианина [15], и отсутствии содействия сольватационных эффектов процессу деструкции. Скорость деструкции McH_3 при стандартной температуре на несколько порядков ниже по сравнению с ароматическим фталоцианином. Так, в 17.1 M H_2SO_4 величина $k_{эф}$ соответственно равна 0.17×10^{-5} $с^{-1}$ л/(с моль) (найдена экстраполяцией по данным табл. 1) и 0.122×10^{-3} $с^{-1}$ [15].

Исследование кислотно-основных взаимодействий соединения **1** с использованием квантово-химических методов, принимая во внимание достаточно большой размер молекулы **1**, проводили на полуэмпирическом уровне (метод AM1). В качестве модельной была использована структура **2**, полностью воспроизводящая макроциклическую систему **1** и не содержащая боковых заместителей. Данное упрощение представляется вполне оправданным, так как *п*-(*трет*-бутил)фенильные группы не принимают непосредственного участия в процессах протонирования. С целью выявления наиболее вероятных мест присоединения протона проведены квантово-химические расчеты модельных структур (табл. 2), соответствующих моно- (**a**–**d**) и дипротонированным (**A**–**K**) формам. Особенности пространственного и электронного строения макрогетероциклических соединений (3 + 3) были рассмотрены нами ранее в статье [16], а распределение зарядов в молекуле **2** приведено на молекулярной диаграмме **2a**



2a



A–K

Как следует из молекулярной диаграммы **2a**, наибольший отрицательный заряд локализован на атоме азота пиррольного цикла. Затем следуют атом углерода тиадиазольного ядра и экзоциклический атом азота. Однако распределение зарядов в данном случае, по-видимому, не может служить критерием реакционной способности, так как не отражает распределения электронной плотности в пространстве. В связи с этим было использовано приближение, где предварительно оптимизированная структура **2** и протон помещались на расстоянии 10 Å друг от друга. Полученная "супермолекула" оптимизировалась, при этом из оптимизации исключался параметр, определяющий расстояние между реагентами. Затем процедура повторялась с шагом 1–2 Å. Направления сканирования обозначены буквами **a**, **b**, **c**, **d** (табл. 2).

Установлено, что в исследованном конфигурационном пространстве присутствует одна критическая точка, отвечающая минимуму поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что показано на рис. 7 на примере реакционных систем **a** и **c**. Конфигурации, отвечающие минимумам ППЭ для **a**–**d**, вычислены с полной оптимизацией геометрических параметров, а их соответствие критическим условиям подтверждено анализом вторых производных [13]. Наиболее предпочтительным с термодинамической точки зрения оказалась атака по экзоциклическому атому азота (направление **a**). Атака по атому углерода тиадиазольного цикла (направление **d**) представляется мало вероятной (табл. 2).

В связи с тем, что в эксперименте зафиксировано образование дважды протонированной формы, с целью выяснения наиболее вероятного места вступления второго протона проведены квантово-химические расчеты катионов **A**–**K**. Расчеты проводились в соответствии с методикой, приведенной выше для монопротонирования. Основные результаты расчетов приведены в табл. 2. Как и следовало ожидать, присоединение второго протона по одному из наиболее удаленных от центра первого протонирования атомов азота является наиболее энергетически выгодным (**G** < **D** = **H**).

Анализ распределения зарядов показал, что в случае моно- и дипротонированных форм на атоме углерода пирроленинового цикла, связанном непосредственно с экзоциклическим атомом азота, несущим протон, локализован значительный положительный заряд 0.267 и 0.281 ед. зар. для моно- и дипротонированных форм соответствен-

Таблица 2. Основные термодинамические характеристики (метод AM1, 297K) моно-(**a**–**d**) и дипротонированных (**A**–**K**) форм **2**

Структура	$\Delta_f H$, ккал/мол	$\Delta_f H_{отн}$, ккал/мол	ΔS, кал/(мол K)	ΔG, ккал/мол	$-\Delta\Delta_f H$, ккал/мол
2	426.0	–	177.7	373.1	–
Монопротнированные формы					
a	571.3	0.0	185.0	516.3	169.6
b	576.1	4.8	181.9	522.0	164.8
c	573.5	2.2	184.1	518.8	167.4
d	590.0	18.7	185.1	535.0	150.9
Дипротонированные формы					
A	789.9	23.2	179.4	736.6	96.3
B	781.9	15.2	178.2	729.0	104.3
C	772.4	5.7	179.6	719.1	113.8
D	769.1	2.4	179.4	715.8	117.1
E	771.8	5.1	178.3	718.8	114.4
F	770.6	3.9	177.7	717.8	115.6
G	766.7	0.0	178.4	713.7	119.5
H	769.1	2.4	179.4	715.8	117.1
I	778.9	12.2	178.7	725.8	107.3
J	788.3	21.6	178.3	735.3	97.9
K	793.7	27.0	180.9	740.0	92.5

Примечание. **2a** – распределения зарядов (ед. зар $\times 10^3$) в молекуле (фрагмент) **2**; **a**, **b**, **c**, **d** – направления присоединения протона; ΔG – вычислено по формуле $\Delta G = \Delta_f H - \Delta ST$; $\Delta\Delta_f H$ – тепловой эффект протонирования вычислен для монопротонирования: $\Delta\Delta_f H = \Delta_f H(\mathbf{2H}^+) - [\Delta_f H(\mathbf{2}) + \Delta_f H(H^+)]$, для дипротонирования: $\Delta\Delta_f H = \Delta_f H(\mathbf{2H}_2^{2+}) - [\Delta_f H(\mathbf{2H}^+) + \Delta_f H(H^+)]$, где $\Delta_f H(H^+) = 314.9$ ккал/мол.

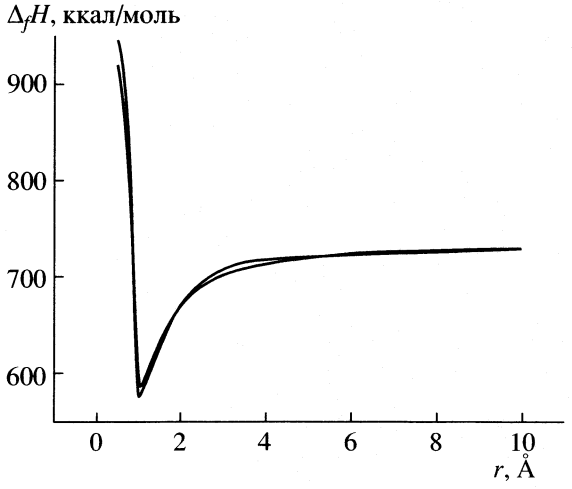


Рис. 7. Изменение теплоты образования в зависимости от расстояния (r) N–H.

но. Углеродный атом может рассматриваться как электрофильный центр способный взаимодействовать с молекулой воды или гидросульфат-ионом в составе H_3O^+ или H_2SO_4, что приводит в конечном итоге к разрыву мостика по связи $N{=}C_{пирр}$.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Министерства образования РФ по фундаментальным исследованиям в области технических наук (код проекта Т02-09-3-2010) и гранта Президента РФ (код проекта № МК-531.2003.03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rodriguez-Morgade M.S., Gema de la Torre, Torres T.* Design and Synthesis of Low-Symmetry Phthalocyanines and Related Systems. In Porphyrin Handbook. V. 15. / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. N.Y.: Academic Press, 2003. Chapter 99. P. 125–160.
2. *Sessler J.L., Seidel D.* // Angew. Chemie. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 5134.
3. *Islyaikin M.K., Rodriguez-Morgade M.S., Torres T.* // Eur. J. Org. Chem. 2002. № 15. P. 2460.
4. *Кудрик Е.В., Исляйкин М.К., Смирнов Р.П.* // ЖОрХ. 1997. Т. 33. Вып. 7. С. 1107.
5. *Кудрик Е.В., Исляйкин М.К., Смирнов Р.П.* // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 9. С. 1564.
6. *Кудрик Е.В., Исляйкин М.К., Смирнов Р.П., Кузьмиченко А.В.* 5.36:18.23-диимино-7.10:13.16:25.28:31.34-тетратио-[*c*,*s*]-1,6,8,9,14,15,17,22,24,25,30,31-додека-за-11,12,27,28-тетратиоциклотриаконтен для избирательного поглощения ионов стронция и свинца из водных растворов // Патент РФ № 2134270. Б.И. 1999. № 22.
7. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. Пособие по фармакотерапии для врачей: в 2 ч. Вильнюс. 1993. Т. 1. 544 с. Т. 2. 528 с.
8. *Islyaikin M.K., Danilova E.A., Yagodarova L.D. et al.* // Org. Lett. 2001. V. 3. № 14. P. 2153.
9. *Kobayashi N., Inagaki S., Nemykin V.N., Nonomura T.A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. № 14. P. 2710.
10. *Майоров В.Д., Либрович Н.Б.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 9. С. 2298.
11. *Гельбштейн А.И., Щеглова Т.Т., Темкин М.И.* // Докл. АН СССР. 1956. Т. 107. № 1. С. 108.
12. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
13. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986. 248 с.
14. *Белл Р.* Протон в химии. М.: Мир, 1977. 381 с.
15. *Березин Б.Д.* Исследование физико-химических свойств комплексных соединений фталоцианина: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Киев: ИОНХ АН УССР, 1966. 56 с.
16. *Исляйкин М.К., Данилова Е.А., Ягодарова Л.Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 2. С. 3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 270–277

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8,541.67,532.77,537.226,532.74

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ. ПРОСТЕЙШАЯ МОДЕЛЬ ГРЕБЕНЧАТОЙ АССОЦИАЦИИ

© 2005 г. В. А. Дуров, М. Н. Артёмов

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

Поступила в редакцию 11.03.2004 г.

Развита модель структуры жидкости, состоящей из цепочечных и разветвленных надмолекулярных агрегатов. Изложены результаты для простейшей модели цепочечных агрегатов произвольной длины с ответвлениями единичной длины. Рассмотрены аналитические методы расчета концентраций ассоциатов, их функций распределения по размерам и числам специфических связей, образованных молекулами. Получены выражения для дипольных моментов агрегатов и дипольного фактора корреляции. Исследована зависимость фактора корреляции, степени ассоциации и функций распределения молекул по числам образуемых ими водородных связей от соотношения констант ответвления и линейного роста цепи в приложении к одноатомным спиртам.

Развитие моделей надмолекулярной организации и физико-химических свойств жидких систем представляет интерес как для разработки новых методов анализа надмолекулярной структуры неупорядоченных конденсированных систем, выявления роли дальних корреляций молекул за пределами ближайших координационных сфер, так и для приложений этих результатов к основам жидкофазного материаловедения. Особый интерес представляют жидкие системы с нековалентными направленными межмолекулярными взаимодействиями типа водородных связей, в которых имеет место образование лабильных надмолекулярных структур различной топологии и состава. Анализ основных направлений исследований надмолекулярной организации и ее проявлений в макроскопических свойствах жидких систем выполнен в [1–4].

Развитые в последние годы подходы, опирающиеся на обобщенные квазихимические модели свойств веществ и протекающих в них явлений, позволяют дать единое описание термодинамических, диэлектрических, оптических и кинетических свойств жидкостей и растворов (см. обзоры [1–4]). На их основе развиты методы изучения надмолекулярной структуры жидкостей, включая и дальние корреляции молекул, которые трудны для изучения дифракционными методами, поскольку получаемая из этих экспериментов радиальная функция распределения $F_2(R) = g(R)$ содержит информацию в основном о локальных корреляциях молекул в пределах ближайших координационных сфер [1–4].

Анализ структурных и термодинамических параметров надмолекулярной организации жидких систем по данным о статической диэлектрической проницаемости ε_s, проводится на основании уравнения Онсагера–Кирквуда–Фрелиха для однокомпонентных жидкостей [5], и его обобщении для растворов [6]:

$$\frac{9kT(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)V_M}{4\pi N_A \varepsilon_s (\varepsilon_\infty + 2)^2} = \langle \mu^2 \rangle = g^d \mu^2, \quad (1)$$

где ε_∞ – деформационная диэлектрическая проницаемость, V_M – мольный объем, μ – дипольный момент молекулы в вакууме, $\langle \mu^2 \rangle$ – статистическое среднее квадрата дипольного момента молекулы в жидкой фазе, g^d – дипольный фактор корреляции.

Выражение для среднего квадрата дипольного момента молекулы в жидкости имеет вид [2, 3, 7, 8]

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_n \frac{c_n}{c^0} \langle M_n^2 \rangle, \quad (2)$$

где суммирование ведется по мономерным молекулам и ассоциатам, которые перечисляет индекс n, c_n – число ассоциатов типа n в единице объема, c^0 – общее число молекул жидкости в единице объема в расчете на мономерные единицы, $\langle M_n^2 \rangle$ – средний квадрат дипольного момента ассоциата типа n, усреднение проводится по внутренним структурным степеням свободы ассоциата, в частности по углам поворота молекул относительно связывающих их водородных связей. Из уравнений (1) и (2) следует

$$g^d = \frac{1}{\mu^2} \sum_n \frac{c_n}{c^0} \langle M_n^2 \rangle. \quad (3)$$

Анализ структуры жидких фаз проводится посредством сравнения фактора корреляции g^d, рассчитанного по уравнению (1) и по уравнению (3) на основании модели надмолекулярной организации жидкости. Расчет дипольного фактора корреляции индивидуальных жидкостей для модели цепочечной структуры ассоциатов с учетом нескольких возможных способов образования водородных связей в ассоциатах (состояний связей) был выполнен в работе [7]. К жидкостям с надмолекулярными образованиями преимущественно цепочечного вида относятся одноатомные спирты, N-монозамещенные амиды и т.п. В [9] выполнен анализ ряда *н*-алканолов в рамках модели цепочечной структуры ассоциатов и обоснована модель ассоциатов с коррелированными коллективными состояниями Н-связей в них.

Методы численного эксперимента (Монте-Карло и молекулярной динамики) позволяют проводить моделирование достаточно простых ассоциированных жидкостей, например, таких как метанол [10–12]. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что ассоциаты метанола имеют преимущественно цепочечное строение, поскольку доля молекул, связанных тремя водородными связями, составляет по разным оценкам от 9 до 14%. Компьютерное моделирование метанола [10, 11] позволило модифицировать модель цепочечной ассоциации метанола дополнением циклических тетрамеров спирта [2–4, 13–15]. Отметим, что в чистом метаноле роль циклических тетрамеров невелика, поскольку доля входящих в них молекул составляет ≈2 мас. %, однако их роль становится весьма существенной в растворах спиртов [2–4, 13–15].

Настоящая работа посвящена оценке влияния разветвлений в цепочечных ассоциатах на дипольный фактор корреляции жидкости g^d. Рассматривается простейшая модель, включающая цепочечные ассоциаты произвольного размера и ассоциаты, содержащие любое количество ответвлений единичной длины в главной цепи (кроме первой и последней молекулы в цепи). Примеры рассматриваемых ассоциатов представлены на рис. 1. Существование двух неподеленных пар у атомов кислорода в молекулах спирта приводит к двум возможным состояниям Н-связей между молекулами [7, 8], что и является причиной образования разветвленных ассоциатов.

Рассмотрим сначала модель, в которой существование двух состояний Н-связей учитывается формальным образом без учета реальной структуры ассоциата. Перенумеруем молекулы, входящие в состав ассоциатов. Учтем, что в любом нециклическом ассоциате существует только одна молекула (апирта), содержащая атом водорода, не участвующий в образовании водородной связи. Нумерацию молекул в нециклических ассоциатах начнем с этой молекулы, перечисляя далее молекулы вдоль главной цепи и затем ответвления, начиная с "головы" цепи. Таким образом, мы единообразным способом нумеруем молекулы в ассоциатах и, следовательно, перечисляем ассоциаты рассматриваемого типа.

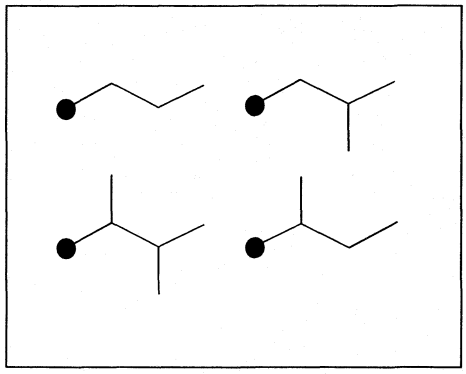


Рис. 1. Цепочечные и простейшие гребенчатые ассоциаты с длиной главной цепи 4. Точкой обозначена молекула, с которой начинается нумерация.

Примем, что константы равновесия реакций линейного роста цепи не зависят от длины цепи и равны K, а константы равновесия реакций ветвления не зависят от структуры ассоциата и равны $K_в$. Определим величину c^0 – общую молярную концентрацию жидкости в расчете на мономерные молекулы:

$$c^0 = c_1 + \sum_{n=2}^{\infty}\sum_{i=0}^{n-2}(n+i)c_{n,i}, \qquad (4)$$

где суммирование ведется по всем ассоциатам и включает мономерные молекулы. Здесь c_1 – концентрация мономеров, $c_{n,i} = C_{n-2}^{i}(Kc_1)^{n-1}(K_в c_1)^i c_1$ – суммарная молярная концентрация ассоциатов любого строения с длиной главной цепи n, содержащих i единичных ответвлений, и где C_{n-2}^{i} – биномиальный коэффициент. После преобразований для суммы (4) получаем

$$c^0 = c_1 + \frac{Kc_1^2(2-Kc_1)}{(1-Kc_1-KK_в c_1^2)^2}. \qquad (5)$$

Определим $\bar{n}$ – среднюю степень ассоциации:

$$\bar{n} = c^0 \Big/ \left(c_1 + \sum_{n=2}^{\infty}\sum_{i=0}^{n-2} c_{n,i}\right) =$$

$$= \left(c_1 + \sum_{n=2}^{\infty}\sum_{i=0}^{n-2}(n+i)c_{n,i}\right)\Big/\left(c_1 + \sum_{n=2}^{\infty}\sum_{i=0}^{n-2} c_{n,i}\right) = \qquad (6)$$

$$= \frac{c^0(1-Kc_1-KK_в c_1^2)}{c_1 - KK_в c_1^3}.$$

Степень ассоциации $\bar{n}$ определяет среднее число молекул в надмолекулярных агрегатах, включая мономерные молекулы, и является одной из интегральных характеристик ассоциации. При отсутствии разветвлений в цепи, когда $K_в = 0$, формулы для брутто-концентрации c^0 (5) и степени ассоциации $\bar{n}$ (6) переходят в выражения, полученные в работе [7] для ассоциатов цепочечного строения:

$$c^0 = c_1 \frac{1}{(1 - Kc_1)^2} = c_1 \bar{n}_0^2, \quad \bar{n}_0 = \frac{1}{1 - Kc_1}. \qquad (7)$$

Перейдем к нахождению фактора корреляции для рассматриваемой модели жидкости, состоящей из цепочечных и гребенчатых ассоциатов с ответвлениями единичной длины. Для вычисления дипольных моментов ассоциатов с длиной главной цепи n и i ответвлениями в ней воспользуемся формулами [7]:

$$\mathbf{M}_{n,i,j} = \left(\sum_{k=1}^{n+i} \boldsymbol{\mu}_k\right)_j, \quad (\mathbf{M}_{n,i,j})^2 = \tilde{\mathbf{M}}_{n,i,j}\mathbf{M}_{n,i,j} = \\ = \sum_{k=1}^{n+i} \mu_k^2 + 2\sum_{1 \le k < m \le n+i} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_k \boldsymbol{\mu}_m, \qquad (8)$$

где индекс j перечисляет разветвленные структуры с различными положениями ответвлений в главной цепи, характеризуемыми одинаковыми значениями n и i, а знак "~" обозначает операцию транспонирования матриц.

Для дальнейших преобразований представим дипольные моменты ассоциатов (8) в виде:

$$\mathbf{M}_{n,i,j} = \mathbf{M}_{n,0} + \left(\sum_{k=1}^{i} \boldsymbol{\mu}_k\right)_j, \qquad (9)$$

$$\mathbf{M}^2_{n,i,j} = \tilde{\mathbf{M}}_{n,i,j}\mathbf{M}_{n,i,j} = \\ = \mathbf{M}^2_{n,0} + 2\tilde{\mathbf{M}}_{n,0}\left(\sum_{k=1}^{i} \boldsymbol{\mu}_k\right)_j + \left(\sum_{k=1}^{i} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_k\right)_j \left(\sum_{k=1}^{i} \boldsymbol{\mu}_k\right)_j, \qquad (10)$$

где $\mathbf{M}_{n,0} = \mathbf{M}_{n,0,1}$ – дипольный момент цепочечного ассоциата с длиной цепи n.

Для дипольного фактора корреляции (3) имеем

$$g^d = \frac{c_1}{c^0} + \frac{1}{\mu^2 c^0} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=1}^{C^i_{n-2}} c_{n,i,j} \langle \mathbf{M}^2_{n,i,j} \rangle, \qquad (11)$$

где $c_{n,i,j}$ – концентрация ассоциата с длиной главной цепи n и i единичными ответвлениями, причем j перечисляет различные структуры с фиксированными значениями n и i, а $\langle \mathbf{M}^2_{n,i,j} \rangle$ – средний квадрат дипольного момента соответствующего агрегата (см. (10)). Вынесем в выражении (11) величину $c_{n,0,1} = c_{n,0}$ – концентрацию линейных ассоциатов длины n за скобки:

$$g^d = \frac{c_1}{c^0} + \frac{1}{\mu^2 c^0} \sum_{n=2}^{\infty} c_{n,0} \sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=1}^{C^i_{n-2}} \frac{c_{n,i,j}}{c_{n,0}} \langle \mathbf{M}^2_{n,i,j} \rangle, \qquad (12)$$

где $c_{n,i,j}/c_{n,0} = (K_в c_1)^i$, i – число ответвлений в ассоциате, причем, в силу сделанных предположений, это отношение не зависит от индекса j.

Преобразуем сумму (12). Обозначим матрицы перехода между системами координат соседних молекул в главной цепи ассоциата через $\mathbf{T}$, а матрицы перехода между системами координат молекулы, образующей ветвление и молекулы, входящей в главную цепь – $\mathbf{T}_в$. Используя представление (10), перегруппируем слагаемые в формуле (12):

$$\sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=1}^{C^i_{n-2}} \frac{c_{n,i,j}}{c_{n,0}} \langle \mathbf{M}^2_{n,i,j} \rangle = \sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=1}^{C^i_{n-2}} (K_в c_1)^i \langle \mathbf{M}^2_{n,i,j} \rangle = \\ = A(n) + B(n) + C(n), \qquad (13)$$

где

$$A(n) = \sum_{k=0}^{n-2} C^k_{n-2} (K_в c_1)^k (\langle \mathbf{M}^2_{n,0} \rangle + k\mu^2), \qquad (14)$$

$$B(n) = 2(K_в c_1)\left(\sum_{k=0}^{n-3} C^k_{n-3} (K_в c_1)^k\right) \times \\ \times \sum_{m=2}^{n-1} \langle \tilde{\mathbf{M}}_{n,0} \mathbf{T}^{m-1} \mathbf{T}_в \boldsymbol{\mu} \rangle, \qquad (15)$$

$$C(n) = 2(K_в c_1)^2\left(\sum_{k=0}^{n-4} C^k_{n-4} (K_в c_1)^k\right) \times \\ \times \sum_{2 \le l < m \le n-1} \tilde{\boldsymbol{\mu}} \langle \tilde{\mathbf{T}}_в \mathbf{T}^{m-l} \mathbf{T}_в \rangle \boldsymbol{\mu}. \qquad (16)$$

Слагаемые $A(n)$, $B(n)$ и $C(n)$ определяют вклады в дипольный фактор корреляции ассоциатов соответственно при отсутствии корреляций между молекулами в главной цепи и ее ответвлениями, корреляции диполя главной цепи и ответвлений, а также корреляции диполей ответвлений.

После подстановки выражений (13) и (14)–(16) формула (11) примет вид:

$$g^d = g_A + g_B + g_C = \frac{1}{\mu^2 c^0}\left[\left(c_1\mu^2 + \sum_{n=2}^{\infty} c_{n,0} A(n)\right) + \right. \\ \left. + \sum_{n=3}^{\infty} c_{n,0} B(n) + \sum_{n=4}^{\infty} c_{n,0} C(n)\right]. \qquad (17)$$

Суммирование в выражении (17) в слагаемом, отвечающем вкладу g_B, начинается с ассоциатов с длиной главной цепи $n = 3$, поскольку ответвления в главной цепи возможны, начиная с тримеров, а в выражении для g_C суммирование начинается с $n = 4$, поскольку это есть минимальная длина цепи, при котором существуют два ответвления, и, следовательно, необходимо рассматривать корреляции между ними.

Найдем выражение для слагаемого g_A в формуле (17). Имеем

$$A(n) = \langle \mathbf{M}_{n,0}^2 \rangle (1 + K_в c_1)^{n-2} + \\ + \mu^2 (K_в c_1)(1 + K_в c_1)^{n-3}(n-2). \quad (18)$$

Выражение для $\langle \mathbf{M}_{n,0}^2 \rangle$ в (18) было найдено в работе [7]:

$$\langle \mathbf{M}_{n,0}^2 \rangle = n\mu^2 + 2\tilde{\boldsymbol{\mu}}[n\langle \mathbf{T} \rangle (\mathbf{E}_3 - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-1} - \\ - \langle \mathbf{T} \rangle (\mathbf{E}_3 - \langle \mathbf{T} \rangle^n)(\mathbf{E}_3 - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-2}]\boldsymbol{\mu}, \quad (19)$$

где $\mathbf{E}_3$ – единичная матрица третьего порядка; $\langle \mathbf{T} \rangle$ – матрица перехода, усредненная по внутренним структурным степеням свободы ассоциатов. При этом ориентационные движения молекул относительно связей считались независимыми:

$$\left\langle \prod_{i=1}^{n-1} \mathbf{T}_i \right\rangle = \prod_{i=1}^{n-1} \langle \mathbf{T}_i \rangle = (\langle \mathbf{T} \rangle^n),$$

а вектор $\boldsymbol{\mu}$ в (19) записан в системе координат, связанной с молекулой [7]. Тогда

$$A(n) = \\ = \mu^2 \left[n(1 + K_в c_1)^{n-2} + (n-2)K_в c_1 (1 + K_в c_1)^{n-3} \right] + \\ + 2(1 + K_в c_1)^{n-2} \tilde{\boldsymbol{\mu}}[n\langle \mathbf{T} \rangle (\mathbf{E}_3 - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-1} - \\ - \langle \mathbf{T} \rangle (\mathbf{E}_3 - \langle \mathbf{T} \rangle^n)(\mathbf{E}_3 - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-2}]\boldsymbol{\mu}. \quad (20)$$

Обозначим

$$\mathbf{W} = [\mathbf{E}_3 - Kc_1(1 + K_в c_1)\langle \mathbf{T} \rangle]^{-1}, \quad (21)$$

после преобразований получаем

$$g_A = 1 + \frac{2Kc_1^2}{c^0 \mu^2 (1 - Kc_1 - KK_в c_1^2)^2} \tilde{\boldsymbol{\mu}} \langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W} \boldsymbol{\mu}. \quad (22)$$

Найдем выражение для g_B. Поскольку

$$\mathbf{M}_{n,0} = \sum_{j=1}^{n} \mathbf{T}^{j-1} \boldsymbol{\mu},$$

пользуясь ортогональностью неусредненной матрицы $\mathbf{T}$, получаем

$$\left\langle \tilde{\mathbf{M}}_{n,0} \sum_{i=2}^{n-1} \mathbf{T}^{i-1} \mathbf{T}_в \boldsymbol{\mu} \right\rangle = \tilde{\boldsymbol{\mu}} \left\langle \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=2}^{n-1} \mathbf{T}^{i-j} \mathbf{T}_в \right\rangle \boldsymbol{\mu}. \quad (23)$$

Считая ориентационные движения относительно водородных связей в ассоциатах как в главной цепи, так и в ее ответвлениях, независимыми [7], имеем $\langle \mathbf{T}^{i-j} \mathbf{T}_в \rangle = \langle \mathbf{T} \rangle^{i-j} \langle \mathbf{T}_в \rangle$. Далее, поскольку

$$\sum_{j=1}^{n} \sum_{i=2}^{n-1} \mathbf{T}^{i-j} = \sum_{j=2}^{n-1} (n-j)\mathbf{T}^{j-1} + \\ + \sum_{j=2}^{n-1} (n-j)(\mathbf{T}^{-1})^{j-1} + (n-2)\mathbf{E}_3,$$

то

$$B(n) = 2(K_в c_1)(1 + K_в c_1)^{n-3} \times \\ \times \tilde{\boldsymbol{\mu}} \{ \langle \tilde{\mathbf{T}}_в \rangle [(n-2)\langle \mathbf{T} \rangle - (n-1)\langle \mathbf{T} \rangle^2 + \langle \mathbf{T} \rangle^n] \times \\ \times (\mathbf{E}_3 - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-2} + [(n-2)\langle \mathbf{T} \rangle - (n-1)\langle \mathbf{T} \rangle^2 + \langle \mathbf{T} \rangle^n] \times \\ \times (\mathbf{E}_3 - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-2} \langle \mathbf{T}_в \rangle + (n-2)\langle \mathbf{T}_в \rangle \} \boldsymbol{\mu}. \quad (24)$$

В итоге имеем

$$g_в = \frac{2K^2 K_в c_1^4}{\mu^2 c^0 (1 - Kc_1 - KK_в c_1^2)^2} \times \\ \times \tilde{\boldsymbol{\mu}} (\langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W} + \tilde{\mathbf{W}} \langle \tilde{\mathbf{T}} \rangle + \mathbf{E}_3) \langle \mathbf{T}_в \rangle \boldsymbol{\mu}. \quad (25)$$

Здесь первое слагаемое соответствует корреляциям ответвления с теми молекулами главной цепи, которые расположены в цепи правее ответвлений, второе слагаемое – случаям, когда ответвление расположено правее молекул главной цепи, а третье – корреляциям ответвлений с молекулой, на которой они расположены.

Найдем, наконец, выражение для g_C. Преобразуем слагаемое $C(n)$:

$$C(n) = 2(K_в c_1)^2 (1 + K_в c_1)^{n-4} \times \\ \times \tilde{\boldsymbol{\mu}} [\langle \tilde{\mathbf{T}}_в \rangle ((2-n)\langle \mathbf{T} \rangle^2 + (n-3)\langle \mathbf{T} \rangle + \langle \mathbf{T} \rangle^{n-1}) \times \\ \times (\mathbf{E}_3 - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-2} \langle \mathbf{T}_в \rangle] \boldsymbol{\mu}. \quad (26)$$

После подстановки выражения (26) в формулу (16) имеем

$$g_C = \frac{2K^3 K_в^2 c_1^6}{\mu^2 c^0 (1 - Kc_1 - KK_в c_1^2)^2} \tilde{\boldsymbol{\mu}} \langle \tilde{\mathbf{T}}_в \rangle \langle \tilde{\mathbf{T}} \rangle \mathbf{W} \langle \mathbf{T}_в \rangle \boldsymbol{\mu}. \quad (27)$$

Таким образом, уравнения (21), (25), (27) определяют все три слагаемых в формуле (17) для фактора корреляции g^d. При $K_в = 0$, что соответствует отсутствию ответвлений в главной цепи,

$g_B = g_C = 0$, и фактор корреляции $g^d = g_A$ совпадает с выражением, полученным в работе [7] для модели цепочечных ассоциатов:

$$g_A = 1 + \frac{2Kc_1}{\mu^2}\tilde{\boldsymbol{\mu}}[\langle\mathbf{T}\rangle(\mathbf{E}_3 - Kc_1\langle\mathbf{T}\rangle)^{-1}]\boldsymbol{\mu} =$$
$$= 1 + \frac{2}{\mu^2}\left(\frac{\bar{n}_0 - 1}{\bar{n}_0}\right)\tilde{\boldsymbol{\mu}}\left\{\langle\mathbf{T}\rangle\left[\mathbf{E}_3 - \left(\frac{\bar{n}_0 - 1}{\bar{n}_0}\right)\langle\mathbf{T}\rangle\right]^{-1}\right\}\boldsymbol{\mu}. \quad (28)$$

Рассмотрим более общий случай. Как отмечалось, каждая связь в ассоциате может быть образована несколькими способами, отличающимися ориентацией соседних молекул в ассоциате и названными состояниями связи [7, 8]. Так, атом кислорода в молекулах одноатомных спиртов имеет две неподеленные пары электронов, вследствие этого связь O–H···O может осуществляться двумя способами. Это приводит, в частности, к поливариантности структур ассоциатов в рамках одного топологического типа их строения, которая отражает различные типы корреляций состояний H-связей в ассоциатах. В работе [7] было найдено общее выражение для фактора корреляции с учетом различных состояний связей в цепочечных ассоциатах.

Основными фрагментами структуры жидких алканолов, как показывает анализ [8], являются цепочечные ассоциаты с одинаковыми коррелированными "состояниями" H-связей. В этой модели существуют два типа ассоциатов, описываемых совокупностями индексов $\{n, 1, 1, 1, \ldots, 1\}$ и $\{n, 2, 2, 2, \ldots, 2\}$, которые при соответствующих углах поворота относительно H-связей являются зеркальными отражениями друг друга (энантиомерами). Потому далее будем рассматривать модель ассоциатов спирта с двумя состояниями связей, в которой константы равновесия последовательного образования связей есть $K_{11} = K_{22} = K$ и $K_{12} = K_{21} = 0$ [7], причем именно последнее условие и задает отсутствие "чередования" состояний H-связей в ассоциатах. Константу димеризации обозначим K, константу линейного роста цепи, начиная с тримеров, K', а константу ветвления – $K_в$.

Для этой модели, где в главных цепях ассоциатов "состояния" всех связей одинаковы, а ответвления возникают при образовании связи, отвечающей второму возможному ее "состоянию", для брутто-концентрации c^0 находим

$$c^0 = c_1 + \frac{2Kc_1^2(2 - K'c_1)}{(1 - K'c_1 - K'K_вc_1^2)^2}. \quad (29)$$

Для степени ассоциации имеем:

$$\bar{n} = c^0/\left[c_1 + \frac{2Kc_1^2}{1 - K'c_1 - K'K_вc_1^2}\right]. \quad (30)$$

В рассматриваемой модели в приложении к одноатомным спиртам мы будем использовать матрицы перехода систем координат молекул в ассоциатах в зависимости от состояний связей, полученные для спиртов в работе [8] $\mathbf{T}_1$ и $\mathbf{T}_2$, где нижний индекс означает одно из двух возможных состояний связи. Иными словами, мы рассматриваем ассоциаты двух типов: 1) молекулы главной цепи связаны H-связями в состоянии "1", и их взаимные ориентации описываются матрицами $\mathbf{T}_1$, а ответвления – матрицами $\mathbf{T}_2$; 2) молекулы в главной цепи описываются матрицами перехода $\mathbf{T}_2$, а ориентации ответвлений с молекулами главной цепи – $\mathbf{T}_1$.

Отметим, что возможность описания взаимных ориентаций молекул в данной модели лишь двумя типами матриц обусловлена внутренней симметрией ассоциатов спиртов и H-связей в них; в общем случае при двух состояниях H-связей в главной цепи потребовалось бы четыре матрицы $\mathbf{T}_1$, $\mathbf{T}_{1,в}$ и $\mathbf{T}_2$, $\mathbf{T}_{2,в}$. В окончательных выражениях фигурируют матрицы, усредненные по внутренним ориентационным степеням свободы ассоциатов.

Для данной модели фактор корреляции имеет вид (см. (16)):

$$g_A = \frac{c_1}{c^0} + \frac{1}{\mu^2 c^0}\sum_{n=2}^{\infty} c_{n,0}A_1(n) + \frac{1}{\mu^2 c^0}\sum_{n=2}^{\infty} c_{n,0}A_2(n), \quad (31)$$

где $A_1(n)$ соответствует формуле (24) с $\langle\mathbf{T}\rangle = \langle\mathbf{T}_1\rangle$ и $\langle\mathbf{T}_в\rangle = \langle\mathbf{T}_2\rangle$, а $A_2(n)$ соответствует формуле (24) с $\langle\mathbf{T}\rangle = \langle\mathbf{T}_2\rangle$ и $\langle\mathbf{T}_в\rangle = \langle\mathbf{T}_1\rangle$ (аналогичное правило действует и для выражений $B_i(n)$ (14) и $C_i(n)$ (15)).

Используя симметрию ассоциатов, после преобразований находим

$$g_A = 1 + \frac{4Kc_1^2}{\mu^2 c^0(1 - K'c_1 - K'K_вc_1^2)^2}\tilde{\boldsymbol{\mu}}[\langle\mathbf{T}_1\rangle\mathbf{W}_1]\boldsymbol{\mu}, \quad (32)$$

где $\mathbf{W}_1 = [\mathbf{E}_3 - K'c_1(1 + K_вc_1)\langle\mathbf{T}_1\rangle]^{-1}$.

Для слагаемого g_B имеем выражение:

$$g_B = \frac{1}{\mu^2 c^0}\sum_{n=3}^{\infty} c_{n,0}B_1(n) + \frac{1}{\mu^2 c^0}\sum_{n=3}^{\infty} c_{n,0}B_2(n), \quad (33)$$

которое после преобразований принимает вид

$$g_B = \frac{4KK'K_вc_1^4}{\mu^2 c^0(1 - K'c_1 - K'K_вc_1^2)^2} \times$$
$$\times\tilde{\boldsymbol{\mu}}[\langle\mathbf{T}_1\rangle\mathbf{W}_1 + \tilde{\mathbf{W}}_1\langle\tilde{\mathbf{T}}_1\rangle + \mathbf{E}_3]\langle\mathbf{T}_2\rangle\boldsymbol{\mu}. \quad (34)$$

Наконец, для третьего слагаемого g_C имеем

$$g_C = \frac{1}{\mu^2 c^0}\sum_{n=4}^{\infty} c_{n,0}C_1(n) + \frac{1}{\mu^2 c^0}\sum_{n=4}^{\infty} c_{n,0}C_2(n), \quad (35)$$

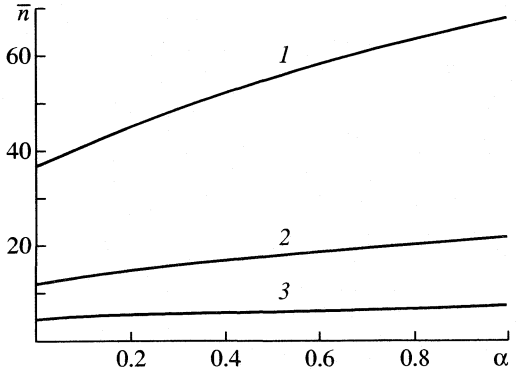


Рис. 2. Зависимости средней степени ассоциации $\bar{n}$ от параметра $\alpha = K_в/K$ при K = 100 (*1*), 10 (*2*) и 1 (*3*).

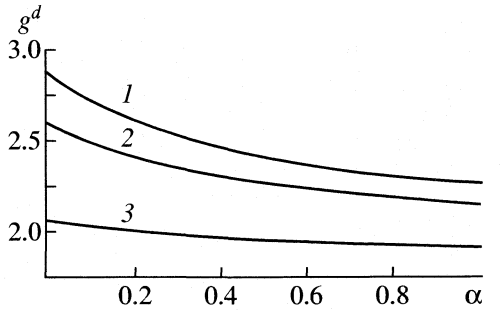


Рис. 3. Зависимости фактора корреляции g^d (*1*) от параметра α, *1–3* – см. рис. 2.

и в окончательной форме

$$g_C = \frac{4KK'K_в^2c_1^6}{\mu^2c^0(1-K'c_1-K'K_вc_1^2)^2}\times \quad (36)$$
$$\times\tilde{\boldsymbol{\mu}}[\langle\tilde{\mathbf{T}}_2\rangle\langle\mathbf{T}_1\rangle\mathbf{W}_1\langle\mathbf{T}_2\rangle]\boldsymbol{\mu}.$$

Таким образом, уравнения (32), (34) и (36) определяют выражение для фактора корреляции в виде

$$g^d = g_A + g_B + g_C =$$
$$= 1 + \tilde{\boldsymbol{\mu}}[f(K, K_в, K', \langle\mathbf{T}_1\rangle, \langle\mathbf{T}_2\rangle, c_1)]\boldsymbol{\mu}.$$

Это уравнение, совместно с уравнением (29), определяющим брутто-концентрацию молекул, позволяет анализировать ассоциированные жидкости на основе рассматриваемой модели, учитывающей наличие разветвлений единичной длины в цепочечных ассоциатах.

Рассмотрим подробней упрощенную модель, в которой константа димеризации полагается равной константе дальнейшего роста цепи: $K = K'$. Матрицы перехода между молекулами в ассоциатах спиртов выписаны в работе [8]:

$$\langle\mathbf{T}_{bb}^{(1,2)}\rangle = \begin{pmatrix} 0.346-0.259\eta_{1,2}\mp0.551\beta_{1,2} & -0.334-0.268\eta_{1,2}\mp0.571\beta_{1,2} & \pm0.793\eta_{1,2}-0.373\beta_{1,2} \\ 0.021-0.624\eta_{1,2}\pm0.306\beta_{1,2} & -0.020-0.646\eta_{1,2}\pm0.316\beta_{1,2} & \mp0.440\eta_{1,2}-0.898\beta_{1,2} \\ \pm0.630\pm0.163\eta_{1,2}+0.292\beta_{1,2} & \mp0.609\pm0.169\eta_{1,2}+0.302\beta_{1,2} & -0.421\eta_{1,2}\pm0.235\beta_{1,2} \end{pmatrix}, \quad (37)$$

где для метанола усредненные ориентационные параметры $\eta_1 = \eta_2 = 0.27$, $\beta_1 = \beta_2 = 0$.

По порядку величины константа равновесия $K \approx 100$ при ≈300 K [4]. В развитой модели также фигурирует параметр $\alpha = K_в/K$, описывающий отношение констант ответвления и линейного роста цепи. Предельный случай $\alpha \longrightarrow 0$ соответствует модели цепочечных ассоциатов. Допустимыми значениями параметра α будем считать $0 \le \alpha \le 1$.

На рис. 2 представлена зависимость средней степени ассоциации от величины α при фиксированном значении брутто-концентрации c^0 = 25 моль/л, соответствующей метанолу при ≈300 K. При α = 0 (цепочечные структуры) степени ассоциации равны 4, 12 и 36 для значений констант цепочечной ассоциации K = 100, 10 и 1 соответственно. Как следует из проведенных расчетов, степень ассоциации увеличивается симбатно с ростом параметра α, причем скорость этого роста увеличивается при увеличении степени ассоциации (константы равновесия роста главной цепи K) (рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости фактора корреляции g^d от параметра α, которые характеризуются следующим предельным поведением: при $\alpha \longrightarrow 0$ значение $g^d \longrightarrow 2.9$, 2.6 и 2.04 соответственно при K = 100, 10 и 1. В гипотетическом случае $\alpha \gg 1$ величины $g^d \longrightarrow 1.5$ для любых значений K. Дипольный фактор корреляции монотонно убывает при увеличении степени ассоциации (константы равновесия роста главной цепи K) (рис. 3).

На рис. 4 приведены зависимости фактора корреляции g^d и его составляющих g_A, g_B, g_C (уравнения (31)–(36)) от параметра α. Основной вклад в величину g^d вносит составляющая g_A (31), (32); вклад величин g_B (33), (34) и g_C (35), (36) относительно невелик, и более того, эти величины отрицательны.

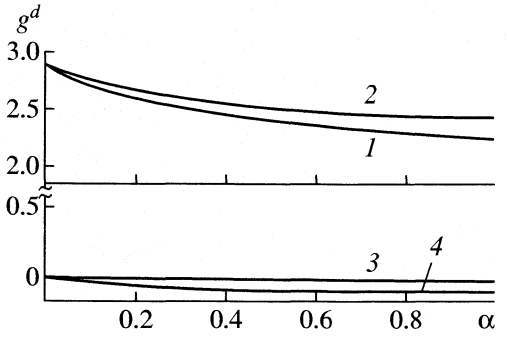


Рис. 4. Зависимости фактора корреляции g^d (*1*) и его составляющих g_A (*2*), g_B (*3*), g_C (*4*) от параметра α при $K = 100$.

Важной дифференциальной характеристикой строения ассоциатов является распределение молекул по числам образуемых ими водородных связей. Величина f_0 дает долю свободных, не участвующих в образовании Н-связей молекул; f_1 соответствует концевым молекулам ассоциатов, участвующим в образовании только одной Н-связи, f_2 – внутренним молекулам цепочечных ассоциатов с двумя Н-связями и, наконец, f_3 – доля молекул с тремя водородными связями в ассоциатах. Эти величины даются соотношениями

$$f_3 = 2\frac{c_1}{c^0}\sum_{n=3}^{\infty} Kc_1(K'c_1)^{n-2}\left[\sum_{i=0}^{n-2} iC_{n-2}^{i}(K_в c_1)^i\right]. \quad (38)$$

В выражении (38) для f_3 множитель 2 обусловлен наличием двух состояний связи. Указанную сумму (38) можно преобразовать, и конечное выражение имеет вид:

$$f_3 = \frac{2KK'K_в c_1^4}{c^0(1 - K'c_1 - K'K_в c_1^2)^2}. \quad (39)$$

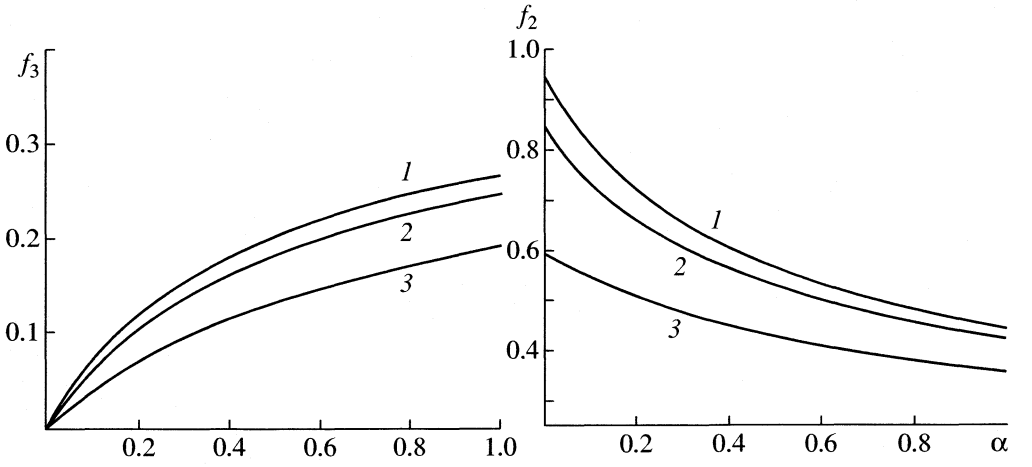


Рис. 5. Зависимости доли молекул с тремя (а) и двумя (б) водородными связями от параметра α, *1–3* – см. рис. 2.

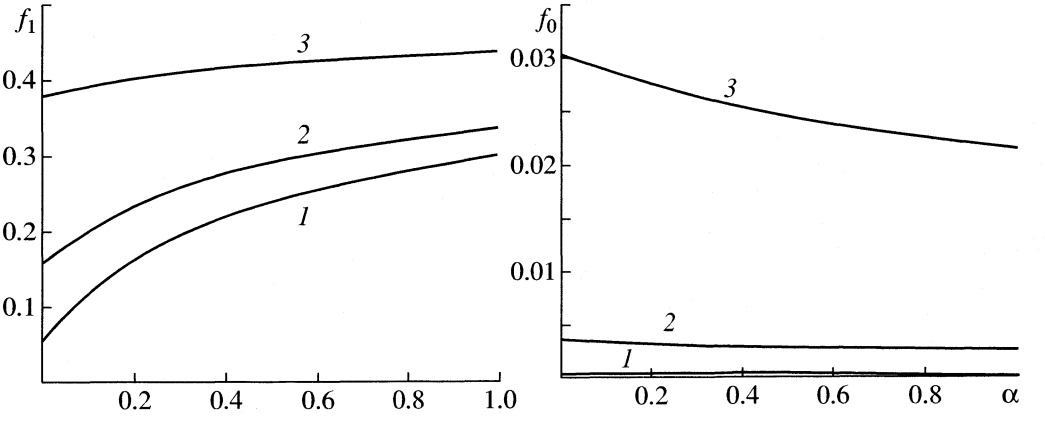


Рис. 6. Зависимости доли молекул с одной водородной связью f_1 (а) и молекул без водородных связей f_0 (б) от параметра α; *1–3* – см. рис. 2.

Аналогичным образом можно получить выражения:

$$f_1 = \frac{2Kc_1^2(2 - 2K'c_1 - K'K_в c_1^2)}{c^0(1 - K'c_1 - K'K_в c_1^2)^2}, \quad (40)$$

$$f_2 = \frac{2KK'c_1^3}{c^0(1 - K'c_1 - K'K_в c_1^2)^2}, \quad (41)$$

$$f_0 = c_1/c^0, \quad (42)$$

причем $f_0 + f_1 + f_2 + f_3 = 1$. Результаты расчетов величин f_i (i = 0–3) в зависимости от параметра α при фиксированных K и c^0 = 25 моль/л представлены на рис. 5, 6.

Из результатов расчетов следует, что доли молекул с различными числами образуемых ими связей весьма сильно зависят от значений параметра $\alpha = K_в/K$, характеризующего степень разветвления главной цепи. При этом величины f_3 и f_1 монотонно возрастают при увеличении α, и напротив, f_2 и f_0 – убывают. Увеличение величин f_3, f_1 с ростом α связано с ростом числа ответвлений и долей молекул в единичных ответвлениях, теми же причинами обусловлено убывание f_2 и f_1.

Отметим, что в данной модели значения f_3 в принципе ограничены сверху (f_3 < 50%), причем это предельное значение соответствует полностью разветвленной цепочке, объединяющей все молекулы, и достигается, когда константа роста главной цепи K стремится к нулю, а константа ветвления $K_в$ стремится к бесконечности.

Оценки, полученные методом Монте-Карло [15], дают для жидкого метанола $f_3 \approx 10\%$. Из проведенных расчетов следует, что доля молекул, образующих три водородные связи, достигается при физически разумном значении параметра $\alpha = 0.16$.

Работа поддержана Государственной программой поддержки ведущих научных школ (проект № 1275.2003.3) и Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32819).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дуров В.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 290.
2. *Durov V.A.* // J. Mol. Liqwuids. 2003. V. 103–104. № 1. P. 41.
3. *Дуров В.А.* Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002. С. 170–254.
4. *Durov V.A.* // Pure and Appl. Chem. 2004. V. 76. № 1. P. 1.
5. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
6. *Дуров В.А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1587.
7. *Дуров В.А.* // Там же. 1981. Т. 55. № 11. С. 2833.
8. *Дуров В.А.* // Там же. 1982. Т. 56. № 2. С. 384.
9. *Дуров В.А., Усачева Т.М.* // Там же. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
10. *Shilov I.Yu., Rode B.M., Durov V.A.* // Chem. Phys. 1999. V. 241. № 1. P. 75.
11. *Veldhuizen R., de Leeuw S.W.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 7. P. 2828.
12. *Kostzolanyi T., Bako I., Palinkas G.* // Ibid. 2003. V. 118. P. 4546.
13. *Durov V.A., Tereshin O.G.* // Fluid Phase Equil. 2003. V. 210. № 1. P. 91.
14. *Дуров В.А., Терешин О.Г.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 270.
15. *Durov V.A., Shilov I.Yu.* // J. Mol. Liquids. 2001. V. 92. № 1. P. 165.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 278–284

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.854.4:(548.5+543.544)

СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА

© 2005 г. С. П. Иванов*, К. А. Лысенко, О. А. Колядина*, З. А. Старикова**, Ю. И. Муринов***

Российская академия наук

**Уфимский научный центр, Институт органической химии*

E-mail: murinov@anrb.ru

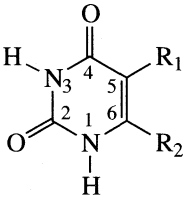
***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

E-mail: star@xray.ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 26.06.2003 г.

Методом рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая фаза 5-гидрокси-6-метилурацила, выделенная из водных растворов. Установлено, что элементарным звеном в структуре 5-гидрокси-6-метилурацила является димер. Предположено, что в результате самоассоциации сначала образуются димеры, затем тетрамеры, а дальнейшая самосборка приводит к ассоциации тетрамеров; при этом образуется сеточная структура с чередующимися гидрофильными и гидрофобными полостями. Установлено, что молекула оксиметилурацила имеет три бидентатных центра "распознавания", два из которых участвуют в образовании тетрамера, а один – в ассоциации последних. Способность 5-гидрокси-6-метилурацила вступать в гидрофильные и гидрофобные взаимодействия оценена методом обращенной газовой хроматографии на примере сорбции *н*-алканов (C_6H_{14}–$C_{10}H_{22}$) и *н*-спиртов (CH_3OH–C_4H_9OH). Найдено, что дисперсионные свойства поверхности адсорбента зависят от температуры, уменьшаясь с ее увеличением. Отмечено, что спирты практически не образуют Н-связи с 5-гидрокси-6-метилурацилом, а некоторое увеличение адсорбции с ростом числа углеродных атомов объясняется преобладанием гидрофобного взаимодействия между молекулами спирта и поверхностью адсорбента.

Известно, что кристаллические структуры производных урацила в большинстве случаев представляют собой слои ассоциатов молекул ленточного или сеточного типа, образующихся посредством водородных связей между N–H– и C=O-группами пиримидинового кольца [1]



$R_1 = R_2 = H$ – урацил; $R_1 = F$; $R_2 = H$ – 5-фторурацил;
$R_1 = CH_3$; $R_2 = H$ – тимин; $R_1 = Cl$; $R_2 = H$ – 5-хлорурацил;
$R_1 = H$; $R_2 = CH_3$ – 6-метилурацил; $R_1 = Br$; $R_2 = H$ – 5-бромурацил;
$R_1 = OH$; $R_2 = CH_3$ – 5-гидрокси-6-метилурацил (оксиметилурацил).

Анализируя структуры более 30 производных урацила, авторы [1] пришли к выводу, что урацил может образовать максимум четыре водородных связи за счет N1–H-, C2=O-, N3–H- и C4=O-групп, при отсутствии заместителей в пятом и шестом положениях пиримидинового кольца, способных к образованию водородной связи.

В структурах производных урацила (без учета структур N-алкилзамещенных производных) на тип образующихся ассоциатов влияет размер заместителя и его положение при двойной связи. Если сам урацил образует Н-сетку сеточного типа [2], тимин – только ленточный тип ассоциатов, то 6-метилурацил [3] может образовать ассоциаты как ленточного, так и сеточного типа. В [3] показано, что способ ассоциации молекул 6-метилурацила в твердой фазе влияет на его биологическую активность. О зависимости типа ассоциата от размера заместителя свидетельствуют данные для 5-галогензамещенных производных урацила: 5-фторурацил [4] образует ассоциат сеточного типа, а 5-хлорурацил и 5-бромурацил – ленточного [5].

Знания о механизмах самосборки производных урацила и влиянии природы заместителей на этот процесс необходимы для направленного синтеза супрамолекулярных архитектур с заданными свойствами, в связи с чем представляет интерес изучение самосборки биологически активного [6]

5-гидрокси-6-метилурацила (ОМУ), имеющего в своем составе дополнительный, по сравнению с урацилом, центр образования водородных связей (центр "распознавания"), из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов ОМУ проводился на дифрактометре "CAD4 Enraf-Nonius" при 293 K (λMoK_α-излучение, $2\theta_{max}$ = 49.94 град). Параметры элементарной ячейки: a = 9.538(3) Å, b = = 13.350(4) Å, c = 9.536(2) Å, β = 92.03(3) град, V = = 1213.5(6) Å^3, пространственная группа $P2_1/c$, Z = 8, $D_{выч}$ = 1.556 г/см^3. После усреднения эквивалентных отражений получено 2345 независимых отражений (R(int) = 0.0171), которые использованы для расшифровки и уточнения структуры. Структура решена прямым методом, все атомы локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены по F^2_{hkl} в анизотропном приближении (атомы водорода уточнены в изотропном приближении). Окончательное значение факторов недостоверности: $R1$ = 0.0350 (вычислен по F_{hkl} для 1797 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $wR2$ = 0.0980 (вычислен по F^2_{hkl} для всех 2117 отражений, участвовавших в уточнении на последнем этапе), GOOF = = 0.958, 229 уточняемых параметров. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS 5 [7]. Координаты атомов приведены в табл. 1, некоторые геометрические параметры молекулы – в табл. 2, 3.

Структура содержит две кристаллографически независимые молекулы, объединенные за счет водородных связей в димер (рис. 1), который можно рассматривать в качестве элементарного звена структуры. Димер имеет плоское строение – двугранный угол между плоскостями молекул составляет 6.3 град.

Кристалл ОМУ представляет собой супрамолекулярное соединение, в котором молекулы объединены в гофрированные слои за счет прочных водородных связей (рис. 2, 3). Геометрические параметры водородных связей приведены в табл. 2, 3. Между слоями наблюдается специфическое стэкинг-взаимодействие.

ОМУ синтезирован в ИОХ УНЦ РАН по методике [8]. Чистота ОМУ по данным элементного и титриметрического анализов составила не менее 99%.

Газовая хроматография. Дисперсионные и специфические взаимодействия ОМУ с *н*-алканами и *н*-спиртами изучены в области температур 35–124°C с использованием хроматографа "Хром-5" (детектор по теплопроводности, газ-носитель –

Таблица 1. Координаты атомов ($\times 10^4$), эквивалентные (для неводородных атомов) и изотропные (для атомов водорода) температурные факторы в структуре 5-гидрокси-6-метилурацила

Атом	x	y	z	$B_{экв}/B_{изо}$, Å^2
O1	8732(1)	578(1)	994(1)	49(1)
O2	6534(1)	–1428(1)	4053(1)	49(1)
O3	7926(1)	–3124(1)	3073(1)	48(1)
N1	9282(1)	–1081(1)	1045(1)	35(1)
C2	8579(2)	–274(1)	1487(2)	36(1)
N3	7677(1)	–440(1)	2542(1)	37(1)
C4	7390(2)	–1361(1)	3123(2)	35(1)
C5	8141(2)	–2190(1)	2556(2)	35(1)
C6	9070(2)	–2050(1)	1540(1)	33(1)
C7	9898(2)	–2865(1)	914(2)	43(1)
O1'	4144(1)	1144(1)	288(1)	45(1)
O2'	6062(1)	3808(1)	–1873(1)	54(1)
O3'	7610(1)	2555(1)	–3601(1)	48(1)
N1'	5736(1)	865(1)	–1389(1)	39(1)
C2'	4949(2)	1463(1)	–598(1)	35(1)
N3'	5072(1)	2463(1)	–861(1)	36(1)
C4'	5973(2)	2894(1)	–1780(2)	36(1)
C5'	6755(2)	2197(1)	–2605(2)	36(1)
C6'	6624(2)	1205(1)	–2401(2)	38(1)
C7'	7366(3)	428(2)	–3217(3)	60(1)
H1N	9843(19)	–982(13)	401(19)	42(5)
H3N	7140(20)	90(19)	2800(20)	67(6)
H3O	7220(20)	–3111(16)	3570(20)	60(6)
H71	9290(30)	–3460(30)	610(30)	116(10)
H72	10080(40)	–2760(30)	70(40)	118(11)
H73	10430(30)	–3180(20)	1400(30)	119(12)
H1'N	5740(20)	269(18)	–1200(20)	71(7)
H3'N	4622(18)	2849(14)	–334(18)	38(4)
H3'O	7690(30)	3210(20)	–3510(20)	81(7)
H71A	7900(30)	–40(30)	–2640(30)	113(10)
H72A	8060(30)	720(20)	–3840(30)	103(9)
H73A	6820(30)	60(20)	–3690(30)	102(10)

Таблица 2. Длины связей и некоторые валентные углы в структуре 5-гидрокси-6-метилурацила

Длины связей, Å			
O1–C2	1.245(3)	O1'–C2'	1.246(3)
O2–C4	1.225(3)	O2'–C4'	1.230(3)
O3–C5	1.371(3)	O3'–C5'	1.359(3)
N1–C2	1.351(3)	N1'–C2'	1.342(3)
N1–C6	1.390(3)	N1'–C6'	1.387(3)
C2–N3	1.362(4)	C2'–N3'	1.367(3)
N3–C4	1.379(3)	N3'–C4'	1.374(3)
C4–C5	1.440(4)	C4'–C5'	1.439(4)
C5–C6	1.332(4)	C5'–C6'	1.348(4)
C6–C7	1.497(4)	C6'–C7'	1.490(4)
Валентные углы, град			
C2–N1–C6	123.2(3)	C2'–N1'–C6'	123.9(2)
O1–C2–N1	122.8(3)	O1'–C2'–N1'	123.8(2)
O1–C2–N3	121.2(2)	O1'–C2'–N3'	120.4(2)
N1–C2–N3	116.0(2)	N1'–C2'–N3'	115.8(2)
C2–N3–C4	125.5(2)	C2'–N3'–C4'	125.3(2)
O2–C4–N3	120.1(2)	O2'–C4'–N3'	120.7(2)
O2–C4–C5	125.1(2)	O2'–C4'–C5'	123.8(2)
N3–C4–C5	114.8(3)	N3'–C4'–C5'	115.5(3)
C6–C5–O3	120.7(2)	C6'–C5'–O3'	120.1(2)
C6–C5–C4	121.1(2)	C6'–C5'–C4'	120.4(2)
O3–C5–C4	118.2(3)	O3'–C5'–C4'	119.5(2)
C5–C6–N1	119.3(2)	C5'–C6'–N1'	119.0(2)

гелий). Расход гелия поддерживали в интервале 3–10 см^3/мин.

Фракцию ситового рассева ОМУ с размером частиц 0.1–0.2 мм весом 6.375 г помещали в стальную колонку длиной 1 м, d = 0.3 см и кондиционировали в токе гелия при 150°C в течение 28 ч. Предварительными экспериментами было показано, что характеристики удерживания адсорбатов в данном рабочем интервале не зависели от объемной скорости газа-носителя, что указывает на достижение равновесной области. Вещества, используемые в качестве сорбатов, имели марку "хр. ч." и применялись без дальнейшей очистки.

Стандартное изменение мольной энергии адсорбции Гиббса, ΔG_A, характеризующей переход адсорбата из стандартного состояния в объеме в стандартное состояние на поверхности, рассчитано по формуле $\Delta G_A = -RT\ln\Gamma$ [9]. Относительная ошибка определения термодинамических параметров адсорбции не превышала 3%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 2 и 3, в твердой фазе ОМУ представляет собой слоистую структуру, образованную из супрамолекулярных систем специфического сеточного типа. Такой характер самосборки оксиметилурацила из водных растворов обусловлен наличием гидрокси-группы у пятого углеродного атома пиримидинового кольца.

По всей видимости, в результате самоассоциации, сначала образуется димер (рис. 4), в образовании которого участвуют группы C4=O, C5–OH одной молекулы и C2=O и N3–H – другой. Далее димер (рис. 1) самоассоциируется в тетрамер, который можно описать как два димера, объединенных водородными связями C2=O···H–O3 и N3–OH···O=C4. Следует заметить, что объединение молекул происходит за счет донорной и акцепторной групп, расположенных в соседних положениях пиримидинового кольца. Каждую такую пару можно рассматривать как центр "распознавания" водородных связей.

Таблица 3. Параметры водородных связей: расстояния D...A, A...H (A) и углы D–H...A (град) в структуре 5-гидрокси-6-метилурацила

D–H...A	D...A	A...H	DHA
N1–H1N...O1 [2 – x, –y, –z]	2.843(2)	2.01(2)	172(2)
N3–H3N...O2' [x, 1/2 – y, 1/2 + z]	2.737(2)	1.83(2)	174(2)
O3–H3O...O1' [1 – x, y – 1/2, 1/21/2 – z]	2.742(2)	1.99(2)	149(2)
N1'–H1'N...O1' [1 – x, –y, –z]	2.880(2)	2.08(2)	168(2)
N3'–H3'N...O2 [–x + 1, y + 1/2, –z + 1/2]	2.776(2)	1.93(2)	172(2)
O3'–H3'O...O1 [x, –y + 1/2, z – 1/2]	2.745(2)	1.97(3)	147(2)

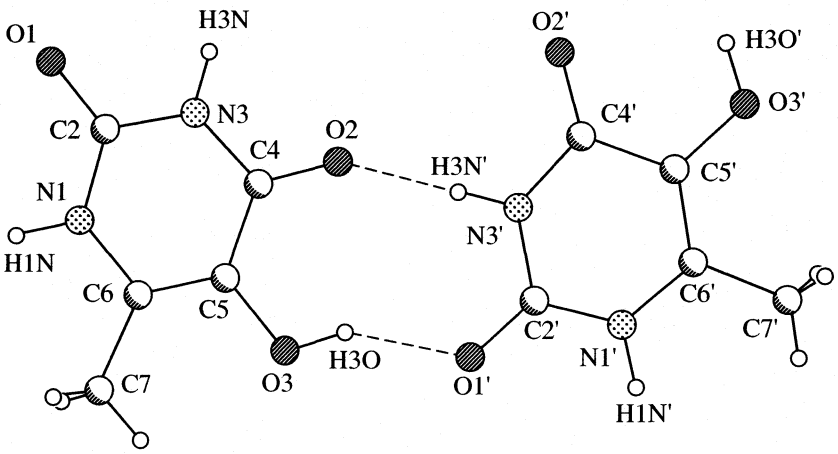


Рис. 1. Димер 5-гидрокси-6-метилурацила.

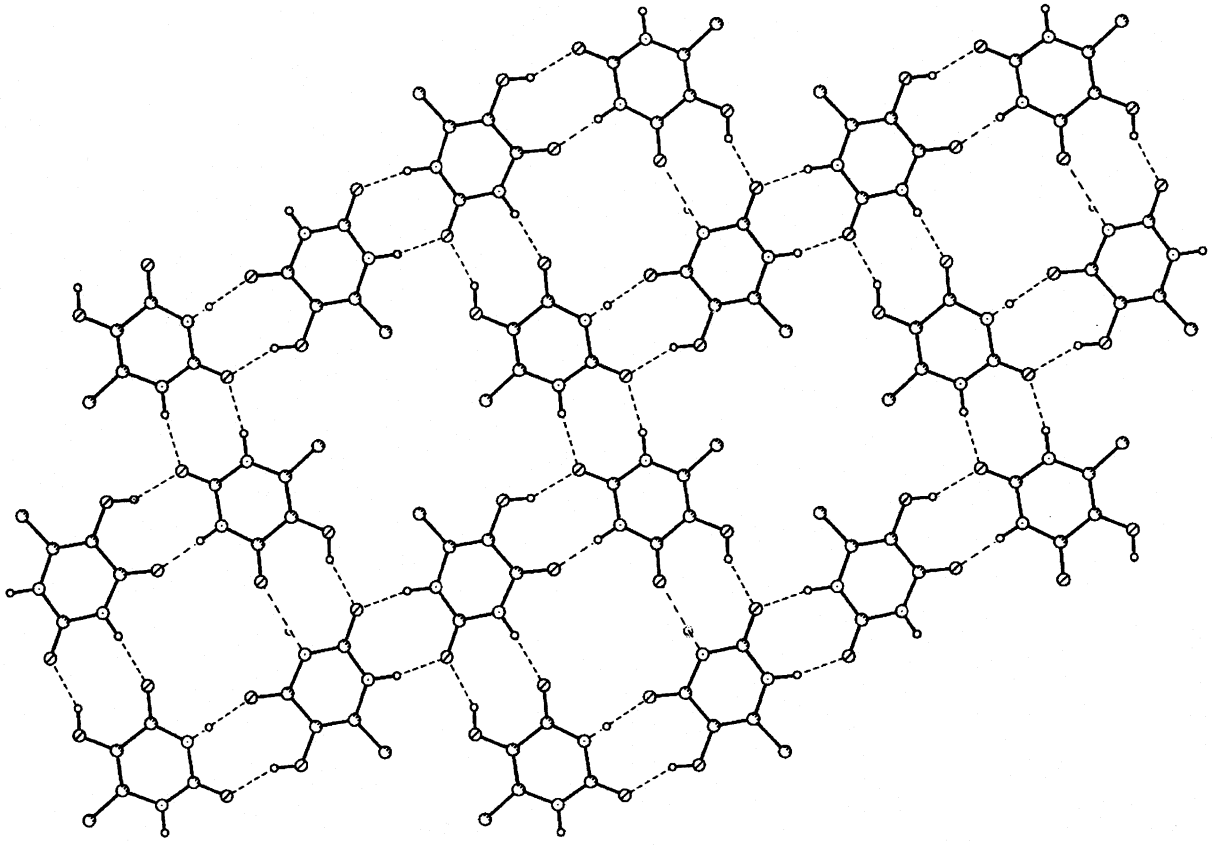


Рис. 2. Ассоциат сеточного типа в супрамолекуле 5-гидрокси-6-метилурацила.

Дальнейшая самосборка приводит к ассоциации тетрамеров через свободную от участия в водородных связей в тетрамере группу N1–H и карбонильный атом C2=O1, который образует таким образом вилочную водородную связь H(1N)···O1···H(3'O). Эта пара может рассматриваться как третий центр "распознавания". Специфика образующейся сеточной супрамолекулярной структуры состоит в наличии чередующихся гидрофильных (внутри тетрамера) и гидрофобных (между тетрамерами)

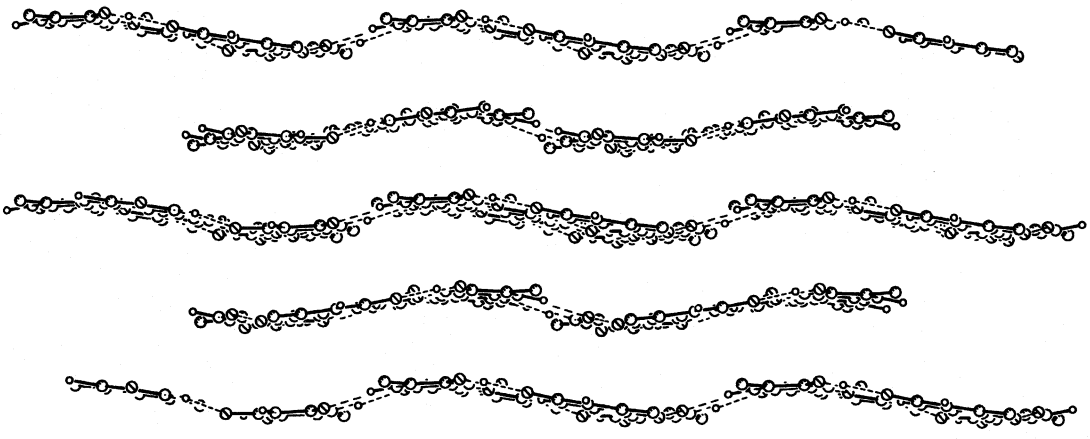


Рис. 3. Гофрированные слои в кристалле 5-гидрокси-6-метилурацила.

полостей (рис. 4).

Таким образом, молекула ОМУ имеет три бидентатных центра "распознавания" [10], два из которых участвуют в образовании тетрамера, а один – в их ассоциации.

При использовании терминологии, предложенной в [1], сетку Н-связей в структуре ОМУ можно описать графом L_3^6 (2, 4, 8), или, если не учитывать C5–OH···O=C4-связи, то L_3^4 (2, 4, 8). Сетка Н-связей с графом L_3^6 (2,4,8) для производных урацила нами описана впервые. Графом L_3^4 (2, 4, 8) характеризуется только Н-сетка 5-фторурацила, однако 5-гидрокси-6-метилурацил имеет более упорядоченную структуру из-за наличия дополнительной водородной связи C5–OH···O=C4.

Сетки, образованные водородными связями, вытянуты вдоль оси 2_1 (вдоль кристаллографического направления *b*) и располагаются параллельно диагональной кристаллографической плоскости (101). В объединении слоев важную роль играют специфические межмолекулярные стэкинг-контакты, подобные описанным в [1]. Расстояние между плоскостями перекрывающихся молекул близко к 3.2 Å, однако перекрывание молекул происходит не по стандартному типу "плоскость–на плоскость", поскольку молекулы в разных слоях смещены относительно друг друга. При наложении молекул атомы кислорода связей C4=O2 и C2'=O1' располагаются над центрами перекрывающихся пиримидиновых циклов на расстояниях 3.22 и 3.15 Å соответственно, кратчайшее расстояние между атомами циклов равно 3.226 Å (C4···C2')).

Таким образом, наличие гидроксигруппы у пятого углеродного атома пиримидинового кольца приводит к образованию ассоциатов сеточного типа, в которых молекула ОМУ выступает как обладатель трех бидентатных центров "распознавания".

Гидрофильные и гидрофобные свойства поверхности ОМУ, соответствующие дисперсионным и специфическим взаимодействиям ОМУ с адсорбентами, были оценены методом обращенной газовой хроматографии на примере сорбции *н*-алканов (C_6H_{14}–$C_{10}H_{22}$) и *н*-спиртов (CH_3OH–C_4H_9OH). Изотермы адсорбции, рассчитанные по известным формулам [11], линейны для всех адсорбатов, как показано на рис. 5 на примере *н*-гексана. Линейность изотермы адсорбции указывает на то, что величина удерживания не зависит от объема вводимой пробы адсорбата, т.е. от заполнения поверхности, а константа равновесия представляет константу равновесия Генри адсорбат–адсорбент. Различие в адсорбции *н*-алканов невелико, с увеличением температуры адсорбция уменьшается, а с увеличением числа атомов углерода увеличивается, как результат увеличения дисперсионного взаимодействия с увеличением CH_2-групп. Значения дисперсионной составляющей энергии Гиббса поверхности ОМУ, рассчитанные по уравнениям, приведенным в [12], очень низки (менее 13 мДж/м^2) и быстро уменьшаются с нагреванием.

Дисперсионная составляющая адсорбции ΔG_A^D спиртов рассчитана методом наименьших квадратов по уравнению $\Delta G_A^D = b + \mathrm{tg}\alpha\, T_{\text{кип. (спирт)}}$ (°C),

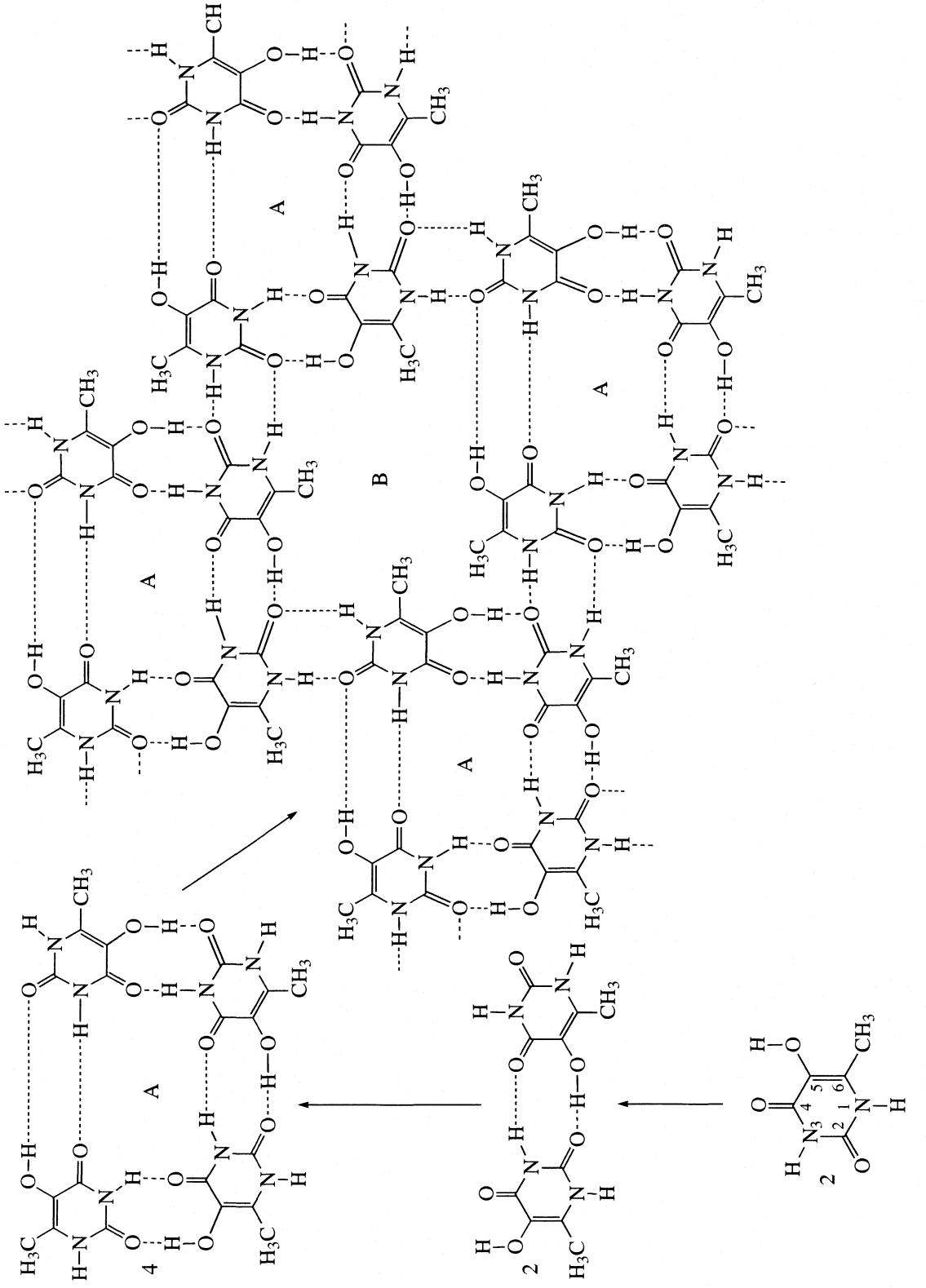


Рис. 4. Предполагаемый механизм самосборки 5-гидрокси-6-метилурацила из водных растворов.

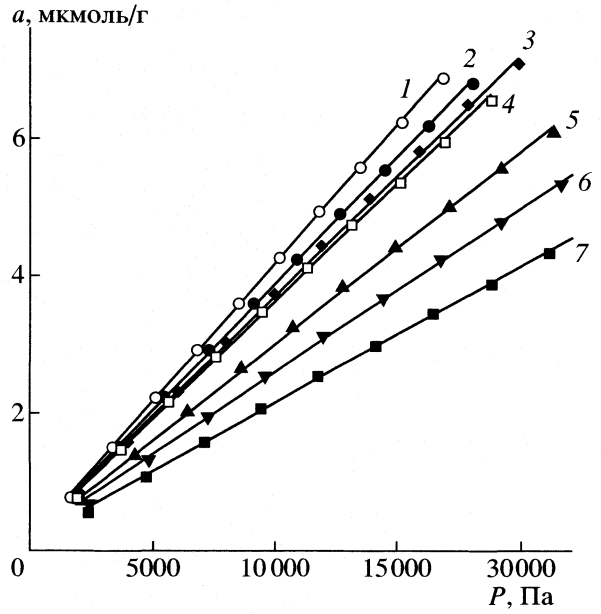


Рис. 5. Изотермы адсорбции *н*-гексана на 5-гидрокси-6-метилурациле: *1* – 35, *2* – 40, *3* – 45, *4* – 50, *5* – 74, *6* – 102, *7* – 124°C.

Таблица 4. Энергия адсорбции *н*-спиртов (ΔG_A) и ее составляющие – дисперсионная (ΔG_A^D) и специфическая (ΔG_A^S)

t, °C	Метанол	Этанол	Пропанол	Бутанол
		ΔG_A, кДж/моль		
35	0.32	0.45	−0.50	−1.84
40	0.42	0.53	−0.37	−1.64
45	0.49	0.60	−0.24	−1.43
50	0.64	0.67	−0.11	−1.23
74	1.03	1.0	0.49	−0.26
102	1.46	1.40	1.19	0.87
124	2.03	1.71	1.75	1.76
		ΔG_A^D, кДж/моль		
35	1.32	0.55	−0.52	−1.69
40	1.35	0.62	−0.38	−1.48
45	1.38	0.71	−0.23	−1.25
50	1.39	0.74	−0.14	−1.09
74	1.48	1.06	0.49	−0.14
102	1.66	1.49	1.26	1.01
124	2.02	1.95	1.85	1.76
		ΔG_A^S, кДж/моль		
35	−1.01	−0.10	0.02	−0.15
40	−0.93	−0.09	0.01	−0.16
45	−0.90	−0.11	−0.01	−0.18
50	−0.74	−0.07	0.03	−0.14
74	−0.45	−0.06	0.00	−0.12
102	−0.20	−0.09	−0.07	−0.14
124	0.01	−0.24	−0.10	0.00

где b и $\mathrm{tg}\alpha$ – отсечение и наклон прямой зависимости ΔG_A–$T_{\text{кип. (углеводород)}}$; энергия специфического взаимодействия ΔG_A^S определяется по разнице суммарной энергии адсорбции ΔG_A спирта и ее дисперсионной части ΔG_A^D.

В табл. 4 приведены значения энергии адсорбции спиртов и ее составляющих. Как видно из табл. 4, спирты практически не образуют Н-связи с ОМУ, а некоторое увеличение адсорбции с ростом числа углеродных атомов объясняется преобладанием гидрофобного взаимодействия между молекулами спирта и поверхностью ОМУ.

Таким образом, по отношению к изученным веществам 5-гидрокси-6-метилурацил ведет себя как неспецифический непористый адсорбент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Масунов А.Э., Грищенко С.И., Зоркий П.М.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 221.
2. *Stewart R.F., Jensen L.H.* // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. P. 1102.
3. *Леонидов Н.Б., Зоркий П.М., Масунов А.Э.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2464.
4. *Fallon L.* // Acta Crystallogr., B. 1973. V. 29. P. 2549.
5. *Strenglanz H., Bugg C.E.* // Biochim. Biophys. Acta. 1975. V. 378. P. 1.
6. *Мышкин В.А., Бакиров А.Б.* Оксиметилурацил (очерки экспериментальной фармакологии). Уфа: ДАР, 2001.
7. *Sheldrick, G.M.* // Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.199. SHELXTL V.5. № 10.
8. *Кривоногов В.П., Толстиков Г.А., Муринов Ю.И. и др.* // Хим.-фармацевт. журн. 1993. Т. 27. № 2. С. 38.
9. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* // Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
10. *Лен Ж.-М.* // Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука, 2000.
11. *Вигдергауз М.С.* // Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. 184 с.
12. *Dorris G.M., Gray D.G.* // J. Colloid. Interface Sci. 1979. V. 71. P. 931.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 285–291

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193+539.194:547.231+547.233

N-НИТРОЗОДИМЕТИЛАМИН: АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И НАДЕЖНОСТЬ МАСШТАБИРОВАННЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ

© 2005 г. Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, С. С. Крамаренко

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

E-mail: grikina@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 10.02.2004 г.

Квадратичное силовое поле молекулы Me_2NNO (**1**) рассчитано методами RHF и MP2(full) с базисными наборами от 6-31G(*d*) до 6-311G(3*df*,2*p*). В предположении молекулярной симметрии C_s впервые проведен полный анализ имеющихся в литературе колебательных спектров для семи изотопомеров **1** при использовании процедуры масштабирования. Обсуждена надежность масштабированного силового поля.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по колебательным спектрам Me_2NNO (**1**) (см. [1–5] и цитируемые в них публикации). Однако в интерпретации имеющихся спектров и определении силового поля сохраняется много противоречий. Это, в частности, вызвано тем, что мало данных в области частот ниже 500 $см^{-1}$, где проявляются деформационные колебания тяжелого молекулярного остова и торсионные колебания. Авторы [2, 3] отмечают ненадежность экспериментального отнесения малоинтенсивных полос, наблюдаемых в этой области спектра. Два варианта нормально-координатного анализа с использованием эмпирических силовых полей [3, 4] расходятся в отнесении частот к торсионному колебанию вокруг связи N–N и к веерному колебанию аминной группы NC_2.

Ранее нами была продемонстрирована [6–10] высокая эффективность решения обратной спектральной задачи при масштабировании квадратичных квантово-химических силовых полей методом Пулаи [11, 12]. В данной работе этот подход позволил провести более полный анализ колебательных спектров для семи изотопомеров **1** ($(CH_3)_2NNO$, *trans*- и *cis*-$CD_3(CH_3)NNO$, отличающиеся расположением дейтерированной группы относительно связи N=O, $(CD_3)_2NNO$, $(CH_3)_2{}^{15}NNO$, $(CH_3)_2N^{15}NO$, $(CH_3)_2NN^{18}O$ – соответственно **I–VII**) [1–5] и получить надежное силовое поле для плоской равновесной C_s-структуры [13]. Уточнение 13 масштабирующих множителей (табл. 1) подгонкой [14] теоретических частот к одинаковому набору более 150 экспериментальных частот выполнено для нескольких моделей квантово-химического силового поля, рассчитанных в приближениях RHF и MP2(full) с базисными наборами от 6-31G(*d*) до 6-311G(3*df*,2*p*).

Достигнутая сходимость характеризуется средней ошибкой 5–7 $см^{-1}$ (или 0.3–0.5%). Введение в соответствии с правилом Деннисона [15, 16] гармонизирующих поправок к частотам высокохарактеристичных валентных колебаний метильных групп улучшило согласие до 2–3 $см^{-1}$ (или 0.2–0.3%), существенно приблизив значения масштабирующего множителя для этих колебаний к единице. Сделанная интерпретация (табл. 2–4) подтверждается соответствием теоретических характеристик спектральных полос экспериментальным интенсивностям, степеням деполяризации и вращательным контурам ИК-полос в газовой фазе. При этом наличие в ИК-спектре газовой фазы пердейтерированного образца **IV** двух очень интенсивных полос при 1274 и 1245 $см^{-1}$ [2] удается объяснить лишь Ферми-резонансом между фундаментальным колебанием ν_{11} (тип симметрии *A'*) при ~1260 $см^{-1}$ и обертоном колебания ν_{15} (*A'*) при 633 $см^{-1}$ (табл. 3). Квантово-химические расчеты проведены с помощью программного комплекса Gaussian 98 [17] в Будапештском техническом университете (Венгрия).

Валентные колебания остова молекулы **1** в той или иной мере вносят вклад во все отвечающие типу симметрии *A'* фундаментальные полосы в области частот 600–1500 $см^{-1}$. Формы колебаний для этих полос носят сложный характер (особенно в случае дейтерированных производных, табл. 3), и для некоторых из них конкретное отнесение затруднено. То же относится к деформационному колебанию NNO (*A'*) и к веерному колебанию NC_2 (*A''*), которое проявляется в низкочастотной области. Налицо еще один пример условности и неэффективности традиционной классификации

Таблица 1. Неизбыточный набор внутренних координат локальной симметрии молекулы N-нитрозодиметиламина и масштабирующие множители для квантово-химических силовых полей

№	Обозначение	Определение координаты	Масштабирующий множитель				
			a	b	c	d	e
1, 2	NC str	NC_{trans} str ; NC_{cis} str	0.803	0.808	0.889	0.889	0.893
3	N=O str		0.651	0.655	0.915	0.905	0.920
4	NN str		0.656	0.676	0.761	0.779	0.767
5	NC_2 rock	(NNC_{trans} bend – NNC_{cis} bend)/$\sqrt{2}$	0.800	0.800	0.945	0.944	0.946
6	NC_2 wag	$NN/C_{trans}NC_{cis}$ wag	0.950	0.950	1.000	1.000	1.000
7	CNC def	(2 $C_{trans}NC_{cis}$ bend – NNC_{trans} bend – NNC_{cis} bend)/$\sqrt{6}$	0.818	0.820	0.956	0.961	0.969
8	NNO bend		0.911	0.913	1.006	1.005	1.007
9	NN tors	[C_{trans}, C_{cis}]N – N[O] tors	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
10, 11	Me tors	[N, C_{cis}]N – C_{trans}[H_{ip}, H, H'] tors	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
12, 13	Me s. str	(CH_{ip} str + CH str + CH' str)/$\sqrt{3}$					
14, 15	Me str A	(2CH_{ip} str – CH str – CH' str)/$\sqrt{3}$	0.821	0.844	0.861	0.891	0.890
16, 17	Me str B	(CH str – CH' str)/$\sqrt{2}$					
18, 19	Me s. def	(HCH' bend + H_{ip}CH' bend + H_{ip}CH bend – – NCH_{ip} bend – NCH bend – NCH' bend)/$\sqrt{6}$	0.782	0.805	0.908	0.941	0.948
20, 21	Me def A	(2 HCH' bend – H_{ip}CH' bend – H_{ip}CH bend)/$\sqrt{6}$					
22, 23	Me def B	(H_{ip}CH' bend – H_{ip}CH bend)/$\sqrt{2}$	0.778	0.806	0.873	0.922	0.918
24, 25	Me rock‖	(2 NCH_{ip} bend – NCH bend – NCH' bend)/$\sqrt{6}$					
26, 27	Me rock⊥	(NCH bend – NCH' bend)/$\sqrt{2}$	0.796	0.809	0.917	0.938	0.940

Обозначения колебаний: str – валентное; bend – деформационное для валентного угла; def – деформационное колебание локальной симметрии для метильной или аминной групп; rock – маятниковое (‖ и ⊥ – параллельное и перпендикулярное относительно плоскости симметрии молекулы); wag – веерное; tors – торсионное (сумма движений в четырехатомных фрагментах); s. – симметричное; ip – расположение атома H в плоскости симметрии молекулы. Модели силового поля: a и b – RHF с базисами 6-31G(*d*) и 6-311G(*d*,*p*); c, d и e – MP2(full) с базисами 6-31G(*d*,*p*), 6-311G (*d*,*p*) и 6-311G(3*df*,2*p*) соответственно.

частот. Квантово-химический расчет поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для молекулы **1** [18] показал, что при торсионном движении вокруг связи N–N энергия должна изменяться сильнее, чем вдоль координаты веерно-инверсионного движения NC_2, вследствие чего колебательная частота в первом случае будет выше. Это подтверждено выполненным нами спектральным анализом.

Потребность в надежных квадратичных силовых полях существует, например, в газовой электронографии, при расчетах колебательных параметров для межъядерных расстояний (а также поправок к вращательным постоянным). Особенно она возрастает при нетрадиционном проведении структурного анализа на более высоком уровне [19]. Если не принимать во внимание ангармонизм фундаментальных частот в экспериментальных

Таблица 2. Отнесение полос в ИК спектре газовой фазы незамещенного N-нитрозодиметиламина (**I**) при использовании масштабированного силового поля в приближении MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*)

№	Форма	Расчет			$\nu^{эксп}$, $см^{-1}$ [2, 5]
		ν, $см^{-1}$	РПЭ, %	*I*, км/моль	
		Тип симметрии *A'*			
1	Me(*cis*) str A	3033	81	5.2	3019 (1) *B*
2	Me(*trans*) str A	3031	79	0.7	3019 (1) *B*
3	Me(*cis*) s. str	2914	95	17.0	2912 (3)
4	Me(*trans*) s. str	2906	93	39.0	2912 (3)
5	N=O str	1495	57	175.4	1494 (9)
6	Me(*trans*) def A	1481	64	22.5	1479
7	Me(*cis*) def A	1466	59	1.7	1457 (1)
8	Me(*trans*) s. def	1415	68	10.7	1414 (2) *A*
9	Me(*cis*) s. def	1407	77	1.8	1406 (2)
10	NC_2 as. str	1324	55	12.1	1315 B
11	NN str	1303	25	109.6	1295 (7) *A/B*
	Me(*trans*) rock‖		22		
12	Me(*cis*) rock‖	1042	52	61.6	1033
13	NN str	1016	39	23.9	1015 (10) *A/B*
	Me(*trans*) rock‖		37		
14	NC_2 s. str	848	48	6.9	846 (3) *A*
	NNO bend		29		
15	NC_2 s. str	674	29	6.6	680 (1) *A*
	NNO bend		24		
16	CNC def	385	80	3.6	385 (2)
17	NC_2 rock	332	63	5.0	348
		Тип симметрии *A"*			
18	Me(*cis*) str B	2985	99	5.4	2971 пл
19	Me(*trans*) str B	2976	99	20.0	2960 (5) *C*
20	Me(*trans*) def B	1448	90	7.1	1448 (1)
21	Me(*cis*) def B	1427	90	12.3	1425 (2)
22	Me(*trans*) rock⊥	1140	65	0.8	1138 (1) *C*
23	Me(*cis*) rock⊥	1094	64	0.0	–
24	NN tors	415	87	0.0	403
25	Me(*trans*) tors	226	76	1.5	222
	NC_2 wag		23		
26	NC_2 wag	165	47	0.1	158
	Me(*cis*) tors		30		
	Me(*trans*) tors		17		
27	Me(*cis*) tors	96	70	0.5	115
	NC_2 wag		20		

Примечание. Для колебаний 24–27 приведены значения $\nu^{эксп}$ в спектрах жидкого и кристаллического вещества или его растворов. РПЭ – распределение потенциальной энергии. В скобках приведены относительные интенсивности экспериментальных полос; *A*, *B*, *C* – типы контуров полос; пл – плечо.

Таблица 3. Отнесение полос в ИК спектрах газовой фазы *trans*-$CD_3(CH_3)NNO$ (**II**), *cis*-$CD_3(CH_3)NNO$ (**III**) и $(CD_3)_2NNO$ (**IV**) при использовании масштабированного силового поля в приближении MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*)

№	Форма	Расчет			Эксперимент		
		II	**III**	**IV**	**II**	**III**	**IV**
	Тип симметрии *A'*						
1	Me(*cis*) str A	3032	2250	2251	3018(0) *B*	2265 пл *B*	2265(1) *B*
2	Me(*trans*) str A	2247	3031	2247	2265 пл *B*	3018(0) *B*	2265(1) *B*
3	Me(*cis*) s. str	2914	2090	2091	2908(3) *A/B*	2102	2104
4	Me(*trans*) s. str	2086	2906	2086	2102	2908(3) *A/B*	2089(3)
5	N=O str	1491	1480	1479	1492	1483(8) *A*	1477(8) *A*
6	Me(*trans*) def A	1053	1484	1051	1051 пл	1483(8) *A*	1054(2) *A*
7	Me(*cis*) def A	1465	1042	1039	1466	1051 пл	1041 пл
8	Me(*trans*)s. def	1102	1415	1080	1098(2) *A*	1413(1) *A*	1083
9	Me(*cis*) s. def	1408	1099	1113	1408(1) *A*	1098(2) *A*	1110(2) *A/B*
10	NC_2 as. str	1324	1320	1319	1330 пл	1318	1316
11	NN str NC_2 s. str Me(*trans*) rock|| Me(*cis*) rock||	1268	1295	1254	1266(10) *A/B*	1290(7) *A/B*	(1260)
12	Me(*cis*) rock|| Me(*trans*) rock||	1019	882	819	1025(6) *A/B*	882(2) *A*	820 пл
13	NN str Me(*trans*) rock|| Me(*cis*) rock||	857	1017	896	857 (3) *A*	1017	894 (6) *A/B*
14	NC_2 s. str NNO bend Me(*trans*) rock|| Me(*cis*) rock||	822	769	755	823 пл	774	758 (1) *A/B*
15	NC_2 s. str NNO bend	639	656	627	639(1)	655(1)	633 (1) *A/B*
16	CNC def	350	370	331	345	373	329
17	NC_2 rock	325	304	303	326	–	–
	Тип симметрии *A"*						
18	Me(*cis*) str B	2985	2212	2212	2970 пл	2227(2) *C*	2227(3) *C*
19	Me(*trans*) str B	2209	2977	2209	2209	2959(4) *C*	2215 пл
20	Me(*trans*) def B	1041	1448	1044	1033 пл	1447(1)	1041 пл
21	Me(*cis*) def B	1427	1027	1027	1424	1033 пл	1025 пл
22	Me(*trans*) rock⊥	873	1130	908	875 пл	–	900
23	Me(*cis*) rock⊥	1112	872	841	1107	875 пл	832 пл
24	NN tors	414	403	401	384	384	387
25	Me(*trans*) tors NC_2 wag	185	221	177	210	220	205
26	NC_2 wag Me(*cis*) tors Me(*trans*) tors	147	152	133	–	–	–
27	Me(*cis*) tors NC_2 wag	90	74	72	–	–	–

Примечание. Для колебаний 16, 17, 24 и 25, а также 3, 10 в **III**, **IV**, 4, 7 в **II**, 14 в **III** и 21 в **IV** приведены значения $\nu^{эксп}$ в спектрах жидкого и кристаллического вещества или его растворов. Для колебания 11 величина $\nu^{эксп}$ в спектре **IV** получена в предположении резонанса Ферми (см. текст).

Таблица 4. Отнесение полос в ИК-спектрах (ν, $см^{-1}$) газовой фазы $(CH_3)_2{}^{15}NNO$ (**V**), $(CH_3)_2N^{15}NO$ (**VI**) и $(CH_3)_2NN^{18}O$ (**VII**) при использовании масштабированного силового поля в приближении MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*)

№	Расчет			Эксперимент [2, 5]		
	V	**VI**	**VII**	**V**	**VI**	**VII**
			Тип симметрии *A'*			
1	3033	3033	3033	3019(1) *B*	3019(1) *B*	3019(1) *B*
2	3031	3031	3031	3019(1) *B*	3019(1) *B*	3019(1) *B*
3	2914	2914	2914	2912(3)	2912(3)	2912 пл
4	2906	2906	2906	2912(3)	2912(3)	2912 пл
5	1493	1460	1457	1492(9)	1463(9) *A*	1461(9) *A*
6	1480	1485	1485	1477	1480	1478
7	1464	1474	1475	1457 пл	1470	1470
8	1415	1413	1413	1416(2) *A*	1414(2) *A*	1414(3) *A*
9	1406	1404	1402	1406	1406	1405
10	1297	1323	1320	1300 пл *B*	1316	1320
11	1285	1300	1303	1279(7) *A/B*	1288(7) *A/B*	1285 *A/B*
12	1040	1042	1042	1046	1044	1049
13	1012	1006	1016	1011(10) *A/B*	1005(10) *A/B*	1012(10) *A/B*
14	846	839	844	845(3) *A*	837(3) *A*	843(2) *A*
15	673	672	663	678 *A*	678(1) *A*	666(1) *A*
16	384	384	384	–	385	377
17	331	332	325	–	343	341
			Тип симметрии *A"*			
18	2985	2985	2985	2970 пл	2971 пл	2970 пл
19	2976	2976	2976	2960(5) *C*	2960(5) *C*	2960(5) *C*
20	1448	1448	1448	1447(1)	1448 пл	1450
21	1427	1427	1427	1427	1423	1425 пл
22	1136	1140	1140	1136(1)	1138(1) *C*	1138(0) *C*
23	1094	1094	1094	–	–	–
24	414	407	410	–	400	401
25	225	226	226	–	228	228
26	164	165	164	–	–	–
27	96	96	96	–	–	–

Примечание. Форму колебаний см в табл. 2. Для колебаний 12, 24, 25, а также 6 в **VI**, **VII** и 10 в **VI** приведены значения $\nu^{эксп}$ в спектрах жидкого и кристаллического вещества или его растворов.

спектрах, масштабирование прежде всего компенсирует систематические погрешности квантово-химических данных. Одним из критериев надежности должна быть хорошая переносимость масштабирующих множителей, полученных для данного теоретического приближения расчета, среди родственных соединений [11, 12]. Другим необходимым критерием можно считать достигаемую при масштабировании степень сходства постоянных для разных квантово-химических моделей силового поля.

В случае аминопроизводных масштабирование известно лишь для нитраминов [7, 8], которые отличаются от **1** пирамидальностью аминогруппы, и, следовательно, системой использованных внутренних координат. Поэтому можно делать выводы только о хорошей переносимости множителей, достигнутой для колебаний во фрагментах $N–CH_3$. В то же время независимо от базисного набора в рамках каждого из методов расчета (RHF и MP2(full)) значения масштабирующих множителей практически неизменны (табл. 1).

Таблица 5. Масштабированные силовые постоянные во внутренних координатах для N-нитрозодиметиламина по результатам расчетов в приближениях RHF и MP2

Обозначение силовой постоянной	RHF		MP2(full)		
	6-31G(*d*)	6-311G(*d*,*p*)	6-31G(*d*,*p*)	6-311G(*d*,*p*)	6-311G(3*df*,2*p*)
NN str	**5.53**	**5.62**	**5.22**	**5.27**	**5.29**
/ NC*trans* str	0.22	0.22	0.23	0.24	0.24
/ NC_{cis} str	0.23	0.22	0.23	0.24	0.23
/ N=O str	1.81	1.90	1.09	1.23	1.26
/ CNC def	−0.33	−0.33	−0.34	−0.33	−0.35
/ NNO bend	0.72	0.74	0.69	0.71	0.71
NC(*trans*), NC(*cis*)* str	**4.98, 4.74***	**4.94, 4.69***	**5.11, 4.84***	**5.09, 4.79***	**5.13, 4.84***
/ NC_2 rock	0.26, −0.22*	0.26, −0.21*	0.29, −0.24*	0.29, −0.23*	0.30, −0.23*
/ Me s. str	0.22, 0.21*	0.22, 0.21*	0.21, 0.20*	0.22, 0.21*	0.23, 0.22*
/ Me s. def	−0.43, −0.43*	−0.43, −0.42*	−0.45, −0.44*	−0.46, −0.45*	−0.45, −0.44*
N=O str	**9.39**	**9.38**	**9.75**	**9.76**	**9.82**
/ NNO bend	0.63	0.64	0.90	0.89	0.92
CNC def	**0.81**	**0.82**	**0.81**	**0.81**	**0.81**
NC_2 wag	**0.06**	**0.06**	**0.06**	**0.05**	**0.07**
NC_2 rock	**1.10**	**1.10**	**1.13**	**1.12**	**1.11**
NNO bend	**2.54**	**2.55**	**2.59**	**2.60**	**2.57**
Me(*trans*), Me(*cis*)* s.str	**4.95, 4.99***	**4.95, 4.99***	**4.89, 4.92***	**4.91, 4.93***	**4.92, 4.93***
Me(*trans*), Me(*cis*)* str A	**4.90, 4.89***	**4.91, 4.89***	**4.93, 4.94***	**4.93, 4.94***	**4.93, 4.94***
Me(*trans*), Me(*cis*)* str B	**4.72, 4.82***	**4.72, 4.81***	**4.77, 4.82***	**4.76, 4.80***	**4.77, 4.80***
Me(*trans*), Me(*cis*)* s. def	**0.61, 0.60***	**0.61, 0.60***	**0.63, 0.62***	**0.63, 0.62***	**0.62, 0.62***
Me(*trans*), Me(*cis*)* def A	**0.55, 0.52***	**0.55, 0.53***	**0.54, 0.51***	**0.55, 0.52***	**0.54, 0.51***
Me(*trans*), Me(*cis*)* def B	**0.53, 0.52***	**0.53, 0.52***	**0.53, 0.52***	**0.53, 0.52***	**0.53, 0.52***
Me(*trans*), Me(*cis*)* rock∥	**0.77, 0.77***	**0.77, 0.77***	**0.77, 0.76***	**0.78, 0.77***	**0.77, 0.75***
Me(*trans*), Me(*cis*)* rock⊥	**0.78, 0.75***	**0.78, 0.75***	**0.78, 0.75***	**0.79, 0.75***	**0.78, 0.74***
Me(*trans*), Me(*cis*)* tors	**0.07, 0.05***	**0.07, 0.04***	**0.08, 0.04***	**0.08, 0.04***	**0.08, 0.04***
NN tors	**0.49**	**0.48**	**0.54**	**0.54**	**0.50**

Примечание. Жирным шрифтом выделены диагональные силовые постоянные. Одна из двух координат данного типа, относящихся к разным фрагментам, отмечается звездочкой, за которой следуют через косую черту постоянные взаимодействия между этой и остальными координатами. Силовые постоянные для валентных колебаний и взаимодействий между ними выражены в мдин $Å^{-1}$, для взаимодействий между валентными и деформационными колебаниями – в мдин, для деформационных колебаний всех типов и взаимодействий между ними – в мдин Å. Не приведены внедиагональные постоянные, модули которых не превышают 0.2. Обозначения колебаний см. в табл. 1.

Их скачкообразное увеличение происходит благодаря включению электронной корреляции. Это соответствует и примерному равенству масштабированных силовых постоянных между разными моделями RHF или MP2(full) квантово-химического расчета (табл. 5).

При учете электронной корреляции в 1.5 раза изменяются значительные по величине постоянные взаимодействия между внутренними координатами сопряженного фрагмента N–N=O. Использование процедуры Пулаи [11, 12] приводит вследствие этого к заметному расхождению с вариантами RHF для масштабированных диагональных силовых постоянных, относящихся к данному фрагменту. Правильная интерпретация колебательных спектров соединений с большой делока-

лизацией электронной плотности Me_2NNO_2 [7] и особенно $HN(NO_2)_2$ [8], а, следовательно, получение для них адекватного силового поля, достигаются с помощью только пост-хартрифоковских расчетов. Поэтому аналогичные модели силового поля наиболее надежны и для молекулы **1**. При использовании силовых полей RHF в подобных случаях необходимо дополнить традиционную процедуру Пулаи масштабированием наибольших внедиагональных постоянных.

Авторы признательны доктору А. Ковачу (Венгрия) за содействие в проведении квантово-химических расчетов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32106) и научно-технической программы "Университеты России" (проект УР.05.03.013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Looney C.E., Phillips W.D., Reilly E.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 6136.
2. *Rademacher P., Luttke W.* // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. P. 715.
3. *Rademacher P., Luttke W.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1974. B. 78. S. 1353.
4. *Trinquecoste C, Rey-Lafon M., Forel M.T.* // Can. J. Spectrosc. 1974. V. 19. P. 75.
5. *Levin I.W., Milne G.W.A., Axenrod T.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 6. P. 2505.
6. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Шляпочников В.А., Боггс Дж.Е.* // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 12. С. 2106.
7. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Перевозчиков В.И. и др.* // Там же. 1998. № 8. С. 1557.
8. *Khaikin L.S., Grikina O.E., Bock Ch.W.* // 17th Austin Symposium on Molecular Structure, Austin, Texas (USA). March 1998. Abstracts. S12. P. 116.
9. *Sipachev V.A., Khaikin L.S., Grikina O.E. et al.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 523. P. 1.
10. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Сипачев В.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 4. С. 616.
11. *Fogarasi G., Pulay P.* // Vibrational spectra and structure. Amsterdam: Elsevier, 1985. V. 14. P. 125.
12. *Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Boggs J.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2550.
13. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Абраменков А.В., Вилков Л.В.* // Журн. физ. химии. 2005. № 2.
14. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Там же. 1997. Т. 71. С. 497.
15. *Dennison D.M.* // Rev. Mod. Phys. 1940. V. 12. P. 175.
16. *Duncan J.L., McKean D.C., Tullini F. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1978. V. 69. P. 123.
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al.* // Gaussian 98, Revision A.11.3, Pittsburgh: Gaussian Inc., 2002.
18. *Persico M., Cacelli I., Ferretti A.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 5. P. 5508.
19. *Sipachev V.A.* // Advances in Molecular Structure Research. Greenwich: JAI, 1999. V. 5. P. 263.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 292–297

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193+539.194+539.27:547.231+547.233

ПЛОСКАЯ РАВНОВЕСНАЯ КОНФОРМАЦИЯ N-НИТРОЗОДИМЕТИЛАМИНА: СОВМЕСТНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИХ И МИКРОВОЛНОВЫХ ДАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2005 г. Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, А. В. Абраменков, Л. В. Вилков

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

E-mail:grikina@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию10.02.2004 г.

Методами RHF и MP2(full) с базисными наборами от 6-31G(*d*) до 6-311G(3*df*, 2*p*) для молекулы Me_2NNO (**1**) рассчитаны равновесная геометрия, структуры и относительные энергии переходных состояний внутреннего вращения N=O- и Me-групп, потенциальная функция веерно-инверсионного движения в аминной группе NMe_2. Решением прямой одномерной задачи определены частоты переходов для нежесткой модели этого движения. При использовании результатов проведенных расчетов выполнен совместный анализ электронографических (в рамках динамической модели движения большой амплитуды в аминной группе) и микроволновых (для 10 изотопных модификаций **1**) данных с учетом нелинейных кинематических эффектов в первом приближении теории возмущений (*h*1). Получены структурные параметры и показано, что равновесная конформация остова **1** является плоской (симметрия C_s). Достигнуто хорошее согласие всех использованных данных.

Неоднократные исследования методами газовой электронографии (ГЭ) [1, 2] и микроволновой (МВ) спектроскопии [3–5] молекулы Me_2NNO (**1**) характеризуются большими расхождениями в оценках структурных параметров. Однозначно не установлена ее равновесная конформация, включая возможную неплоскостность аминного фрагмента NMe_2, поворот группы N=O вокруг связи N–N, а также ориентацию Me-заместителей. С учетом электронной корреляции была рассчитана [6] двумерная поверхность потенциальной энергии (ППЭ) в области изменений конформационных параметров остова.

Согласно [6], плоской форме аминной группы в равновесной конформации молекулы **1** отвечает широкий минимум, допускающий движение большой амплитуды, а два переходных состояния (ПС) внутреннего вращения в *syn*- и *anti*-положениях связи N=O относительно пирамидальной аминной группы отличаются по энергии. Более низкий из рассчитанных барьеров (15.2 ккал/моль, включая поправку на нулевую колебательную энергию ΔZPE = 2.1 ккал/моль) оказался значительно меньше экспериментальной оценки энтальпии активации внутреннего вращения по данным спектров ЯМР газовой фазы ($\Delta H^{\#}$ = 19.7(11) ккал/моль) [7]. Однако авторы расчета [6] отмечают, что упрощения, касающиеся геометрии молекулы, и процедура подгонки потенциала к введенной аналитической функции могли исказить особенности ППЭ.

Для экспериментального определения структуры **1** нами выполнен совместный анализ данных ГЭ (T = 318 ± 5 K) [2] и МВ [3–5] при минимизации суммарного квадратичного функционала. Дифракционный эксперимент рассмотрен в рамках динамической модели веерно-инверсионного движения большой амплитуды в аминной группе. Исходя из данных ГЭ [2], для двух расстояний между соплом испарителя и регистрирующей фотопластинкой (длинного (l_1 = 47.85 см) и короткого (l_2 = 19.15 см)) нами отобраны по четыре экспонированных пластинки и рассчитаны усредненные кривые полной интенсивности рассеяния $I^{\Gamma}(s)$ в интервалах $1.50 \le s \le 19.75$ Å^{-1} для l_1 и $9.50 \le s \le 30.50$ Å^{-1} для l_2 (рис. 1). Данные для l_2 при $s > 30.50$ Å^{-1} имели слишком высокий уровень шума и поэтому были отброшены.

Первоначальные линии фона $I^{B}(s)$ проведены на основе результатов квантово-химического расчета структуры **1** и корректировались в ходе анализа. Для расчета теоретических кривых $sM(s)$ использованы комплексные факторы рассеяния [8]. Для связей параметры ангармоничности $a_3(ij)$ приняты равными их значениям для двухатомных молекул [9]. Включение в структурный анализ вращательных постоянных для 10 изотопомеров **1** намного уменьшило коэффициенты корреляции между уточнявшимися параметрами. Анализ выполнен с помощью программы KCED25 [10], адаптированной для РС в Будапештском универ-

ситете им. Л. Этвеша (Венгрия) и модифицированной в МГУ им. М.В. Ломоносова.

Квантово-химические расчеты методами RHF и MP2(full) с базисными наборами от 6-31G(*d*) до 6-311G(3*df*,2*p*) упростили ход исследования и повысили надежность его результатов. Анализ эксперимента предполагал симметрию C_s с плоским остовом тяжелых атомов в равновесной конформации, к которой привели оба метода расчета независимо от размеров базиса (**1a**, рис. 2; табл. 1). Использование квантово-химической потенциальной функции в качестве дополнительной информации для динамической модели структурного анализа очень эффективно, поскольку в условиях эксперимента ГЭ обычно заселены лишь низшие колебательные уровни. По результатам расчетов в анализе учтены неэквивалентности длины связей N–C, связей C–H, валентных и двугранных углов в Me-группах для равновесной конформации, а также изменения геометрии при веерно-инверсионном движении в аминной группе. Все квантово-химические данные получены с помощью программного комплекса Gaussian 98 [12] в Будапештском техническом университете (Венгрия).

Потенциальная кривая веерно-инверсионного движения $V(x)$ (в $см^{-1}$, рис. 3) построена по значениям полной энергии в приближении MP2(full)/6-311G(*d*,*p*) при оптимизировании геометрии для восьми точек x (координата $x = r(NN)\beta_{amino}$, где β_{amino} – угол в радианах между связью N–N и ее проекцией на плоскость CNC [13]). Кривая представлена отрезком степенного ряда с коэффициентами V_2 = 195.4(4.5), V_4 = 765.9(10.9), V_6 = = 150.9(7.8), V_8 = 71.3(1.6) при стандартном отклонении 0.85 $см^{-1}$. Решением прямой одномерной задачи для нежесткой модели [14] получены уровни энергии и частоты переходов. При этом функция кинетической энергии $g_{44}(x)$ [15] рассчитана по

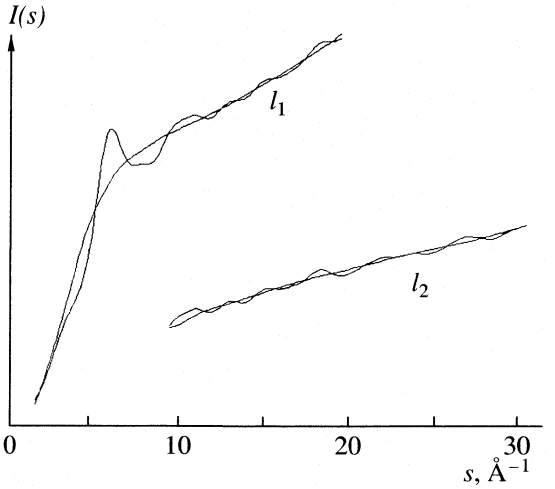


Рис. 1. Кривые полной интенсивности рассеяния $I^T(s)$ и линии фона $I^B(s)$ для двух расстояний сопло–фотопластинка (l_1 и l_2).

Таблица 1. Основные результаты совместного структурного анализа ГЭ- и МВ-данных (r_{h1}, $r^0_{h1} - r_{h1}$ и r_g) в сопоставлении с результатами расчетов методом MP2(full) для плоской равновесной конформации и переходных состояний (ПС) внутреннего вращения вокруг связи N–N (длины связей, Å; углы, град)

Параметр	r_{h1}	$r^0_{h1} - r_{h1}$	r_g [2]	Равновесная конформация					$ПС_{syn}$	$ПС_{anti}$
				6-31G (*d*)	6-31G (*d*,*p*)	6-311G (*d*,*p*)	6-311++G (*d*,*p*)	6-311G (3*df*,2*p*)	6-311G (*d*,*p*)	6-311G (*d*,*p*)
N–N	1.335(3)	–0.0004	1.344(2)	1.335	1.336	1.333	1.329	1.323	1.504	1.494
N=O	1.229(3)	0.0001	1.235(2)	1.248	1.247	1.232	1.235	1.229	1.197	1.193
N–C(*trans*)	1.455(3)	–0.0005	1.461(2)	1.447	1.445	1.445	1.448	1.438	1.463	1.465
N–C(*cis*)	1.459(3)	–0.0006	1.461(2)	1.450	1.448	1.449	1.451	1.441	1.463	1.465
NNO	114.6(1)	–	113.6(2)	113.4	113.3	113.9	114.1	114.0	113.0	111.4
NNC(*trans*)	116.4(1)	–	116.4(3)	116.7	116.8	116.8	117.0	117.0	107.4	103.6
NNC(*cis*)	119.8(1)	–	120.3(4)	120.0	120.0	120.2	120.5	120.0	107.4	103.6
CNC	123.8(1)	–	123.2(2)	123.2	123.2	122.9	122.5	123.0	110.8	109.4
μ, D	4.22(2) [3]	–		4.31	4.31	4.28	4.53	4.12	2.14	2.75
ΔE, ккал/моль	19.7(11) [7]	–		0	0	0	0	0	24.2	21.9
ΔZPE, ккал/моль		–		0	0	0	0	0	–1.2	–1.1

Примечание. Для значений r_{h1} в скобках даны погрешности, включающие стандартное отклонение МНК и масштабную ошибку [11]. Данные [2] приведены для симметрии C_1, остальные – для C_s.

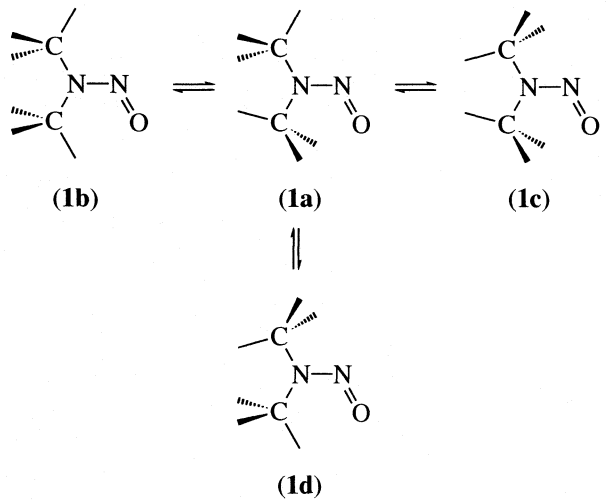


Рис. 2. Равновесная конформация (**1a**) и переходные состояния внутреннего вращения Me-групп (**1b–1d**) для Me_2NNO. Полученные в приближении RHF/6-31G(*d*) относительные энергии ΔE = 0.78, 1.88 и 2.67 ккал/моль, поправки на энергию нулевых колебаний ΔZPE = –0.21, –0.14 и –0.42 ккал/моль для **1b**, **1c** и **1d** соответственно.

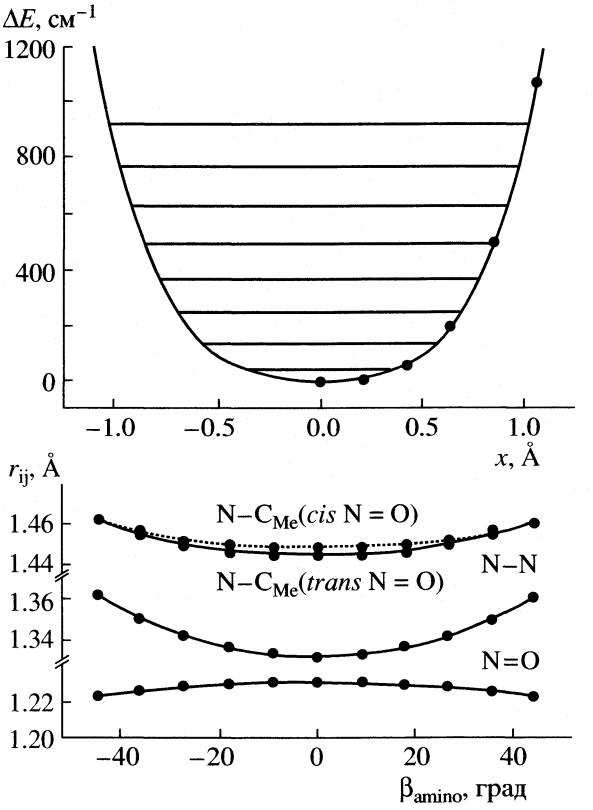


Рис. 3. Потенциальная функция инверсии $V(x)$ и зависимость длин связей от угла инверсии β_{amino}.

квантово-химическим структурным данным. Судя по распределению уровней (частота перехода 0–1 ~95 $см^{-1}$), это движение может легко происходить при нормальных условиях.

Согласно нашим расчетам в приближении RHF/6-31G(*d*), барьеры внутреннего вращения неэквивалентных Me-заместителей в *cis*- и *trans*-положениях относительно связи N=O существенно отличаются (переходные состояния **1b** и **1c**, рис. 2). Высота барьера для *cis*-Me-группы сопоставима со средней тепловой энергией *RT* при комнатной температуре. Симметрия C_s и плоский остов тяжелых атомов характеризуют все возникающие при вращении Me-групп стационарные состояния **1a–1d**.

Легкость вращения *cis*-Me-группы и изменения конфигурации аминной группы близ минимума ППЭ, а также их большая зависимость от угла поворота группы N=O вокруг связи N–N (φ) объясняют осложнение, возникшее при расчете одномерной потенциальной функции внутреннего вращения $V(\varphi)$, выполненном нами в приближении MP2(full)/6-311G(*d*,*p*). Оказалось невозможным оптимизировать геометрию *anti*-подобной конфигурации $N{=}O/NMe_2$ при фиксированных отклонениях угла $\varphi < 40°$ от его значения в минимуме ППЭ. Благодаря указанным выше факторам, *anti*-подобная конфигурация в процессе оптимизирования преобразуется к *syn*-подобной с заметным понижением полной энергии. В окрестности равновесной конформации, в отличие от результата [6], зависимость энергии от координат φ и β_{amino} может не быть симметричной относительно секущей плоскости, отвечающей равновесному значению угла φ. Следует отметить, что при фиксировании *anti*-подобной конфигурации (путем закрепления дополнительного параметра) при значениях угла $\varphi < 40°$ получена ориентация Me-групп, близкая найденной для переходного состояния вращения *cis*-Me-группы (**1b**, рис. 2). Более низкий из барьеров внутреннего вращения вокруг связи N–N в точке $ПС_{anti}$ (с учетом ΔZPE) в приближении MP2(full)/6-311G(*d*,*p*) хорошо соответствует оценке $\Delta H^{\#}$ из эксперимента [7] (табл. 1). Пирамидализация аминной группы в обоих ПС сопровождается значительным удлинением связи N–N (до 0.2 Å), что свидетельствует о ее эластичности.

Средние амплитуды и поправки на эффект сокращения для межъядерных расстояний рассчитаны с учетом нелинейных кинематических эффектов в первом приближении теории возмущений ($h1$) [16, 17]. В приближении $h1$ рассчитаны также поправки на колебания и колебательно-вращательное взаимодействие к экспериментальным вращательным постоянным (B_0), позволяющие получить параметры B_0^{corr} [18], наиболее близкие к найденным из ГЭ постоянным B_{h1}^0 (r_{h1}^0-структура отвечает T = 0 K). Основная часть колебатель-

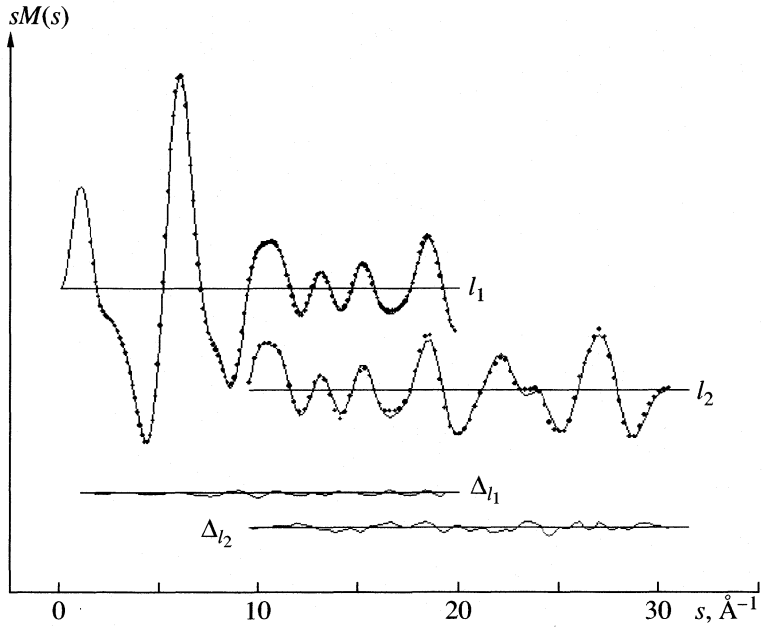


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$, Δ – разностные кривые между ними для двух расстояний сопло–фотопластинка (l_1 и l_2).

ной поправки возникает вследствие того, что в приближении $h1$ средние значения декартовых смещений атомов при колебаниях не равны нулю, в отличие от смещений для внутренних координат. Эта компонента на порядок превышает величину традиционной поправки, учитывающей только кориолисово взаимодействие [18]. Поправки на центробежное искажение рассчитаны по методике [19]. Для расчета колебательных характеристик межъядерных расстояний, а также поправок к экспериментальным вращательным постоянным, использовано масштабированное квантово-химическое силовое поле [20].

Соответствие теории эксперименту, достигнутое при совместном анализе, характеризуется значениями R-фактора, равными 3.85 и 0.06% для ГЭ- и МВ-частей суммарного функционала. Экспериментальные кривые молекулярной составляющей интенсивности $sM^{exp}(s)$ и радиального распределения $f^{exp}(r)$ сопоставлены с теоретическими кривыми на рис. 4 и 5. Полученные геометрические r_{h1} (r^0_{h1})-параметры равновесной C_s-конформации **1** сравнены в табл. 1 с результатами квантово-химических расчетов. Данные табл. 2 демонстрируют согласие в случае вращательных постоянных для различных изотопомеров **1**. Оно особенно убедительно для постоянных C, отвечающих вращению вокруг главной оси, перпендикулярной плоскости симметрии. При уточнении большинство средних амплитуд изменяется в пределах ошибки определения (±0.003 Å), включающей масштабную погрешность [11]. Лишь для расстояний между атомами в первом окружении N_{amino} увеличение амплитуд по сравнению с расчетом достигает 0.006 Å. Высокая степень согласия между данными всех использованных методов свидетельствует о надежности полученных результатов.

Авторы признательны профессору С. Самдалу (Норвегия) за предоставление экспериментальных интенсивностей рассеяния и доктору А. Ковачу

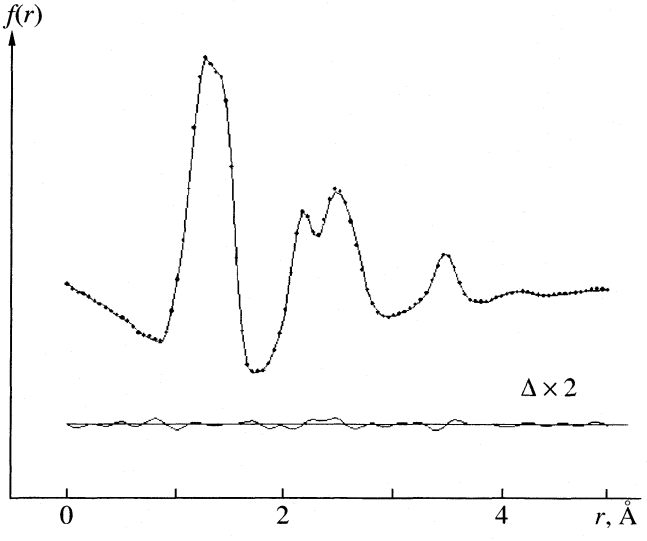


Рис. 5. Экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) кривые радиального распределения $f(r)$, Δ – разностная кривая между ними. Постоянная искусственного фактора затухания равна 0.0025 Å^2.

Таблица 2. Экспериментальные МВ (B_0), модифицированные (B_0^{corr}) и рассчитанные по ГЭ-параметрам (B_{h1}^0) вращательные постоянные (МГц)

Молекула	Тип постоянной	B_0 [3–5]	B_0^{corr}	B_{h1}^0
$(CH_3)_2NNO$	*A*	9052.89(8)	8986.8(33)	8985.2(19)
	B	4613.77(4)	4594.5(10)	4590.9(5)
	C	3170.46(3)	3161.75(44)	3162.96(25)
trans-$CD_3(CH_3)NNO$	*A*	8371.49(9)	8310.7(30)	8309.9(18)
	B	4086.57(7)	4069.6(9)	4065.7(5)
	C	2890.26(6)	2882.11(41)	2883.47(26)
cis-$CD_3(CH_3)NNO$	*A*	7551.09(6)	7499.2(26)	7491.8(16)
	B	4464.10(4)	4444.9(10)	4450.7(7)
	C	2960.59(4)	2952.26(42)	2951.54(26)
$(CD_3)_2NNO$	*A*	7022.61(4)	6974.4(24)	6970.3(15)
	B	3976.07(6)	3959.1(9)	3961.7(6)
	C	2710.55(5)	2702.75(39)	2702.82(36)
$(CH_3)_2{}^{15}NNO$	*A*	9053.47(3)	8987.6(33)	8985.2(19)
	B	4606.48(1)	4587.3(10)	4583.4(5)
	C	3167.15(1)	3158.53(43)	3159.43(25)
$(CH_3)_2N^{15}NO$	*A*	8962.71(7)	8897.7(33)	8895.3(20)
	B	4595.68(3)	4576.7(10)	4573.5(5)
	C	3150.85(3)	3142.25(43)	3143.53(25)
$(CH_3)_2{}^{15}N^{15}NO$	*A*	8963.17(7)	8898.4(32)	8895.2(20)
	B	4588.68(3)	4569.7(9)	4565.8(5)
	C	3147.59(3)	3139.08(43)	3139.89(25)
$(CD_3)_2{}^{15}N^{15}NO$	*A*	6957.07(2)	6909.7(24)	6903.8(15)
	B	3957.48(2)	3940.7(8)	3943.2(6)
	C	2692.24(2)	2684.62(38)	2684.20(35)
trans-$^{13}CH_3(CH_3)NNO$	*A*	8987.54(4)	8922.2(33)	8923.6(18)
	B	4495.49(3)	4477.0(9)	4471.3(5)
	C	3106.33(3)	3097.88(42)	3098.33(25)
cis-$^{13}CH_3(CH_3)NNO$	*A*	8724.20(13)	8662.1(31)	8654.4(19)
	B	4609.73(6)	4590.5(10)	4587.7(5)
	C	3127.32(5)	3118.80(43)	3119.51(26)

Примечание. В скобках приведены оценки погрешности: для B_0 в виде стандартных отклонений при анализе МВ данных, для B_0^{corr} – в виде тех же стандартных отклонений с добавлением 5% от внесенной поправки [9] и для B_{h1}^0 – в виде стандартных отклонений при совместном анализе ГЭ- и МВ-данных.

(Венгрия) за содействие в проведении квантово-химических расчетов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32106) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ (проект № НШ-1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вилков Л.В., Назаренко И.И.* // Журн. структур. химии. 1968. Т. 9. С. 887.
2. *Rademacher P., Stolevik R.* // Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. P. 660.
3. *Scappini F., Guarnieri A., Dreizler H., Rademacher P.* // Z. Naturforsch. 1972. B. 27A. S. 1329.
4. *Guarnieri A., Rohwer F., Scappini F.* // Ibid. 1975. B. 30A. S. 904.
5. *Guarnieri A., Nicolaisen R.* // Ibid. 1979. B. 34A. S. 620.
6. *Persico M., Cacelli I., Ferretti A.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 5. P. 5508.
7. *Chauvel J.P., Leung D.S.Y., True N.S.* // J. Mol. Struct. 1984. V. 116. P. 67.
8. *Ross A.W., Fink M., Hilderbrandt R.H.* // International tables for crystallography, International Union of Crystallography. Boston: Kluwer, 1992. V. 4. P. 245.
9. *Kuchitsu K., Nakata M., Yamamoto S.* // Stereochemical applications of gas phase electron diffraction, Part A, Electron diffraction technique. N.Y.: VCH, 1988. Ch. 7. P. 227.
10. *Gundersen G., Samdal S., Seip H.M.* // Least squares structural refinement program based on gas electron diffraction data. Oslo: University of Oslo, 1981.
11. *Hedberg K., Iwasaki M.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 589.
12. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al.* // Gaussian 98, Revision A.11.3, Pittsburgh: Gaussian Inc., 2002.
13. *Laane J., Harthcock M.A., Killough P.M. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 91. P. 286.
14. *Абраменков А.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1048.
15. *Harthcock M.A., Laane J.* // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 91. P. 300.
16. *Sipachev V.A.* // Advances in Molecular Structure Research. Greenwich: JAI, 1999. V. 5. P. 263.
17. *Sipachev V.A.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 567–568. P. 67.
18. *Kuchitsu K., Cyvin S.J.* // Molecular Structures and Vibrations. Amsterdam: Elsevier, 1972. Ch. 12. P. 183.
19. *Iwasaki M., Hedberg K.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2961.
20. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Крамаренко С.С.* // Журн. физ. химии. 2005. № 2.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 298–303

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192:620.181

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СМЕШАННЫХ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ СИСТЕМАХ С КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИ НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМИ ПОДРЕШЕТКАМИ

© 2005 г. М. А. Иванов*, А. С. Лахтин**, Н. К. Ткачев***, А. Я. Фишман**

*Национальная академия наук Украины, Институт металлофизики, Киев

Российская академия наук, Уральское отделение

**Институт металлургии, Екатеринбург

***Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург

E-mail: fishman@ural.ru

Поступила в редакцию 29.12.2003 г.

Исследованы фазовые диаграммы смешанных кристаллических систем с орбитально вырожденными ионами, которые могут размещаться в двух неэквивалентных кристаллографических позициях. Показано, что ян-теллеровское взаимодействие между ионами может оказывать существенное влияние на характер распределения катионов по неэквивалентным подрешеткам; соответствующая энергия предпочтения определяется эффектом стабилизации вырожденных электронных состояний в кооперативной низкотемпературной фазе. Установлено, что тип фазовых состояний рассматриваемых систем, температуры фазовых превращений (структурных и фазового распада), топология фазовых границ и областей абсолютной несмешиваемости в значительной мере зависят от характера и условий перераспределения смешиваемых катионов между кристаллическими подрешетками при изменениях температуры и состава системы.

Фазовые диаграммы смешанных конденсированных систем с ограниченной растворимостью компонентов характеризуются большим топологическим разнообразием [1, 2]. Проблемы микроскопического описания таких фазовых диаграмм и идентификации механизмов, отвечающих за их характерные особенности, сохраняют свою актуальность до настоящего времени. В этой связи кристаллические системы, содержащие орбитально-вырожденные (ян-теллеровские) ионы, представляют идеальный объект для моделирования различных фазовых превращений в системах с кооперативными взаимодействиями. Ян-теллеровский (ЯТ) механизм межатомного взаимодействия приводит к различным типам фазовых переходов в смешанных кристаллических системах: структурным, спин-переориентационным и распаду [3–9]. При этом для квазибинарных систем модель кооперативных ЯТ-взаимодействий позволяет в рамках единого подхода описать всю совокупность состояний кристалла, связанных с указанными фазовыми превращениями, в том числе фазовые диаграммы несмешиваемости [10, 11].

В настоящей работе продолжено исследование фазовых состояний смешанных ЯТ-систем. Основное внимание обращено на специфические особенности фазовых переходов в кооперативных ЯТ-системах, где замещающие катионы могут занимать кристаллографически неэквивалентные позиции. В качестве объекта исследования выбраны системы шпинельного типа со структурным ЯТ-переходом в ферродисторсионную фазу. Рассматриваются кристаллы, в которых ЯТ-ионы замещаются орбитально невырожденными ионами. Для описания структурных фазовых переходов в таких ЯТ-системах используется модель Канамори [5]. Параметры, характеризующие ЯТ-взаимодействия в исследуемых кристаллах, могут быть найдены из данных по температурной зависимости кооперативной ЯТ-деформации в низкотемпературной фазе соответствующего чистого соединения. Эффективность такого подхода была продемонстрирована нами ранее на примере таких смешанных кристаллов, как $Mn_{3-x}Al_xO_4$ и $Mn_{3-x}Cr_xO_4$ [12]. Будет показано, что ЯТ-взаимодействия особенно влияют на энергию предпочтения катионного распределения в низкосимметричной фазе и соответственно на топологию равновесных и метастабильных состояний и фазовых границ.

ГАМИЛЬТОНИАН И ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА СМЕШАННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Ограничимся рассмотрением фазовых превращений (структурных и фазового распада) в ЯТ-ферроэластиках с двукратно-вырожденными

ионами. Гамильтониан такой системы в модели Канамори [5] имеет вид:

$$H = E_0 + \sum_s \{\left[V_E e_{E\vartheta} + V_2(e_{E\vartheta}^2 - e_{E\varepsilon}^2)\right]\mathbf{U}_{E\vartheta,s} + [V_E e_{E\varepsilon} - 2V_2 e_{E\vartheta} e_{E\varepsilon}]\mathbf{U}_{E\varepsilon,s}\},$$

$$E_0 = N\Omega\left[\frac{1}{2}C_{\text{JT}}^0(e_{E\vartheta}^2 + e_{E\varepsilon}^2) + V_3 e_{E\vartheta}(e_{E\vartheta}^2 + e_{E\varepsilon}^2)\right], \quad (1)$$

$$\mathbf{U}_{E\vartheta} = \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \mathbf{U}_{E\varepsilon} = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix},$$

где N – число элементарных ячеек в кристалле; V_E, V_2 и V_3 – параметры взаимодействия двукратно-вырожденного терма с однородными ЯТ-деформациями $e_{E\vartheta} = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/2$ и $e_{E\varepsilon} = \sqrt{3}\,(e_{xx} - e_{yy})/2$, индекс s нумерует ЯТ-ионы.

Примером таких ферроэластиков могут служить кубические кристаллы со структурой шпинели, содержащие ЯТ-ионы группы железа (Mn^{3+}, Cu^{2+} и т.д.) в октаэдрических позициях. Для определенности проведем рассмотрение для шпинельных систем следующего типа: $(A_{1-\eta}^{2+}B_{\eta}^{2+})_{\text{tetr}}[A_{2-2c-2\eta}^{3+}B_{c-\eta}^{2+}A_{c-\eta}^{4+}]_{\text{oct}}O_4^{2-}$, где роль ЯТ-ионов A^{3+} может играть, например, Mn^{3+}, а замещающих ионов типа B^{2+} – Zn^{2+}, Mg^{2+} и др. Концентрация c замещающих ионов задается a priori, а параметр η, который играет ключевую роль в дальнейшем рассмотрении, определяется из условий минимума энергии Гельмгольца раствора.

Вклад ЯТ-ионов в энергию Гельмгольца $F \equiv F(c, T)$ рассматриваемой системы может быть представлен в виде суммы трех вкладов: первый описывает энергию предпочтения смешиваемых катионов к выбору определенной (тетраэдрической) координации, второй связан со снятием орбитального вырождения (расщеплением вырожденных уровней), а третий представляет собой обычный конфигурационный вклад, соответствующий случайному распределению смешиваемых катионов в октаэдрических и тетраэдрических узлах кристалла:

$$F = \eta E_p + F_{\text{JT}} + F_{\text{conf}},$$

$$F_{\text{JT}} = C_{\text{JT}}^0\frac{e^2}{2} - k_{\text{B}}T(2 - 2c - 2\eta)\ln 2\,\text{ch}\left(\frac{V_E e - V_2 e^2}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (2)$$

$$F_{\text{conf}} = k_{\text{B}}T[-2\ln 2 + (1-\eta)\ln(1-\eta) + \eta\ln\eta + 2(c-\eta)\ln(c-\eta) + (2-2c-2\eta)\ln(2-2c-2\eta)],$$

где E_p – энергия предпочтения замещающих ионов к размещению в тетрапозициях (разность значений энергии этих ионов в тетра- и октапозициях).

Данная модель характеризуется двумя параметрами порядка. Как обычно, для структурных ЯТ-переходов роль параметра порядка играет деформация $\langle e_{E\vartheta}\rangle$, которая определяется уравнением:

$$e = (2 - 2c - 2\eta)\frac{V_E - 2V_2 e}{C_{\text{JT}}^0\Omega}\,th\left(\frac{V_E e - V_2 e^2}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (3)$$

$$e \equiv \langle e_{E\vartheta}\rangle,$$

где величина $(2 - 2c + 2\eta) \equiv c_{\text{JT}}$ является концентрацией ЯТ-ионов, а параметр V_3 ангармонического взаимодействия кристалла с ЯТ-деформациями положен для простоты равным нулю.

Роль второго параметра порядка для рассматриваемой системы играет концентрация замещающих атомов в тетраэдрических позициях (η). Равновесные значения указанных параметров дальнего порядка $e \equiv e_{\text{eq}}(c, T)$ и $\eta \equiv \eta_{\text{eq}}(c, T)$ могут быть легко найдены при минимизации энергии Гельмгольца (2) смешанной кристаллической системы. При этом описать в аналитическом виде фазовые превращения в исследуемых кристаллах удается лишь при относительно малых величинах параметра ангармонизма V_2. Тогда структурный фазовый переход оказывается близким к переходу второго рода и характеризуется следующими величинами температуры превращения (T_{D}) и ЯТ-деформации ($e(T_{\text{D}})$)

$$T_{\text{D}} \cong c_{\text{JT}}\frac{V_E^2}{C_{\text{JT}}^0\Omega}(1 + 6p^2),$$

$$\langle e(T_{\text{D}})\rangle \cong -6pc_{\text{JT}}\frac{|V_E|}{C_{\text{JT}}^0\Omega}, \quad p = \frac{V_2}{C_{\text{JT}}^0\Omega}. \quad (4)$$

Очевидно, что скачкообразное изменение ЯТ-деформации $e(T_{\text{D}})$ до нуля при температуре T_{D} структурного фазового превращения первого рода должно сопровождаться также скачкообразным изменением параметра η.

При произвольных величинах параметров ангармонизма анализ фазовых состояний раствора может быть проведен лишь численно. При этом области фазового расслоения и абсолютной неустойчивости рассматриваемых кристаллических систем могут быть найдены с использованием выражений (2), (3). При заданном значении концентрации c границы области абсолютной неустойчивости системы к фазовому распаду – спинодаль $T_s(c)$ определяются уравнением [2, 13]

$$\frac{\partial}{\partial c}\mu_{\text{ex}}(c, T_s) = 0, \quad \mu_{\text{ex}} = \frac{\partial}{\partial c}F(c, T) = 0, \quad (5)$$

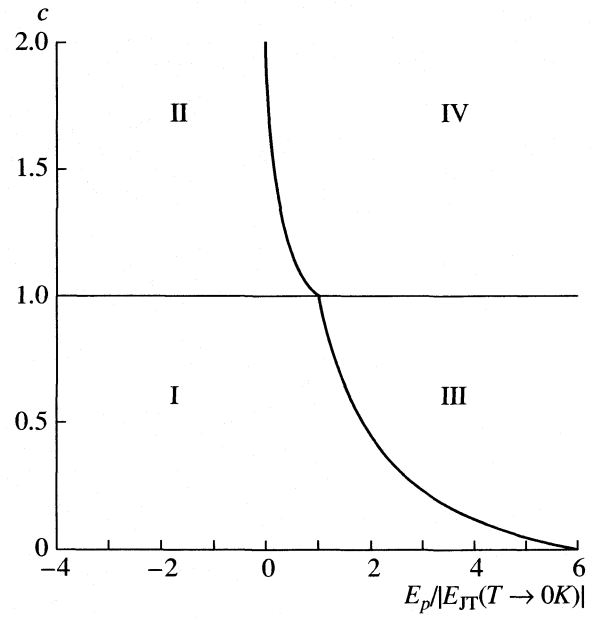


Рис. 1. Зависимость заполнения тетра-узлов катионами B^{2+} при $T \longrightarrow 0$ K от соотношения $E_p/|E_{JT}(T \longrightarrow 0\ K)|$ при $p = -0.2$; фазы: I–III – тетрагональные, IV – кубическая; $\eta = c$ (I), 1 (II), 0 (III) и $c - 1$ (IV); $C_{JT} = 2$ (I), $2 - 2(c - 1)$ (II), $2 - 2c$ (III) и 0 (IV).

где $\mu_{ex}(c, T)$ – обменный химический потенциал [13] системы, взятый при равновесном значении параметров порядка $e_{eq}(c, T)$ и $\eta_{eq}(c, T)$. Значения концентраций $c_1(T)$ и $c_2(T)$ на границах области сосуществования двух фаз (бинодали), определяются уравнениями

$$\mu_{ex}(c_1, T) = \mu_{ex}(c_2, T),$$
$$G(c_1, T) = G(c_2, T) + \mu_{ex}(c_1, T)(c_1 - c_2). \quad (6)$$

Совокупность выражений (1)-(6) позволяет перейти к непосредственному анализу фазовых состояний исследуемой системы.

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ПРИ $T \longrightarrow 0$ K

Проанализируем вначале, какие фазовые состояния смешиваемой системы могут реализоваться в асимптотическом пределе $T \longrightarrow 0$ K, когда эффекты фазового распада не рассматриваются. Полученные при этом результаты полезны для понимания генезиса фазовых диаграмм исследуемых систем, даже если рассматриваемая здесь кристаллическая структура (решетка шпинели) и тип оксида окажутся неустойчивыми при низких температурах.

Величина ЯТ-смещения в низкосимметричной фазе с заданными значениями концентрации c и параметра η определяется при $T \longrightarrow 0$ K следующим выражением:

$$\langle e_{E\vartheta}(T \longrightarrow 0\ K)\rangle \cong$$
$$\cong -\frac{2 - 2c - 2\eta}{(1 - 2|p|(2 - 2c - 2\eta))}\frac{V_E}{C^0_{JT}\Omega}\operatorname{sign} p. \quad (7)$$

Видно, что величина ЯТ-смещения непосредственно зависит от параметра η. При этом степень заполнения катионами B^{2+} тетраэдрических позиций η определяется соотношением между ЯТ-энергией $F_{JT}(T \longrightarrow 0\ K)$ и энергией предпочтения ηE_p. Существует некоторое граничное значение концентрации $c_0(E_p)$, которое определяет тип основного состояния рассматриваемых кристаллических систем (см. рис. 1). Если $c < c_0(E_p)$, то при $T = 0$ K реализуется основное состояние с максимально возможным значением η и соответственно максимальной величиной c_{JT}. Для $c > c_0(E_p)$, наоборот, основное фазовое состояние характеризуется минимально возможными значениями η и c_{JT} при заданной концентрации c.

Таким образом, при $c = c_0(E_p)$ происходит изменение характера основного фазового состояния системы. При этом для значений $\varepsilon < 1$ ($\varepsilon \equiv E_p/|E_{JT}(T \longrightarrow 0\ K)|$) указанным концентрациям $c_0(E_p)$ отвечает переход из тетрагональной фазы в кубическую с одновременным изменением параметра η от 1 до $(c - 1)$. В случае значений $1 < \varepsilon < 6$ наблюдается переход между двумя типами тетрагональных фаз, различающихся величинами параметра η и соответственно ЯТ-деформаций. Отметим также, что при $E_p/E_{JT}(T \longrightarrow 0\ K) > 1$ вся область существования ЯТ-состояний ограничена интервалом концентраций c от нуля до единицы. Очевидно, что наличие рассмотренных типов низкотемпературных фазовых состояний однозначно отражается на топологии всей фазовой диаграммы исследуемых систем. Видно, что только в предельных случаях $|E_p/E_{JT}(T \longrightarrow 0\ K)| \gg 1$ процессы замещения в исследуемой системе могут быть ограничены рамками одной подрешетки, например, при $E_p \longrightarrow \infty$ – рамками окта-подрешетки кристалла во всем интервале существования ЯТ-фазы ($T \le T_D$, $c \le 1$).

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ ПРИ $E_p = 0$

Рассмотрим особенности фазовых превращений и соответственно фазовых диаграмм смешанных ЯТ-систем с неэквивалентными подрешетками в наиболее интересном случае, когда $E_p = 0$. Тогда за все фазовые переходы в системе и распределение катионов по подрешеткам отвечает один и тот же микроскопический механизм межатомного взаимодействия – кооперативное ЯТ-взаимодействие, расщепляющее вырожденные электрон-

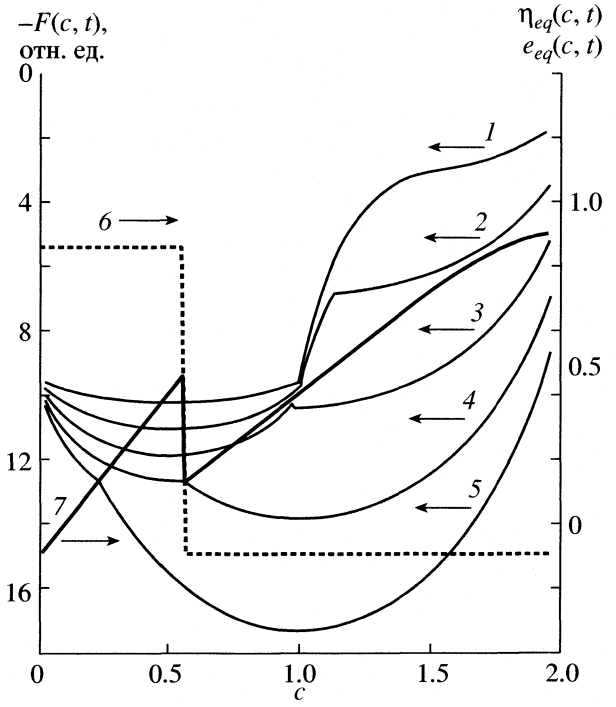


Рис. 2. Концентрационные зависимости свободной энергии Гельмгольца $F(c, T)$ и параметров порядка $e_{eq}(c, T)$ и $\eta_{eq}(c, T)$ в ЯТ-системе в случае $E_p = 0$ при температурах: t = 1 (*1*), 2 (*2*), 3 (*3*), 4 (*4*), 5 (*5*), 4 (*6*) и 4 отн. ед. (*7*).

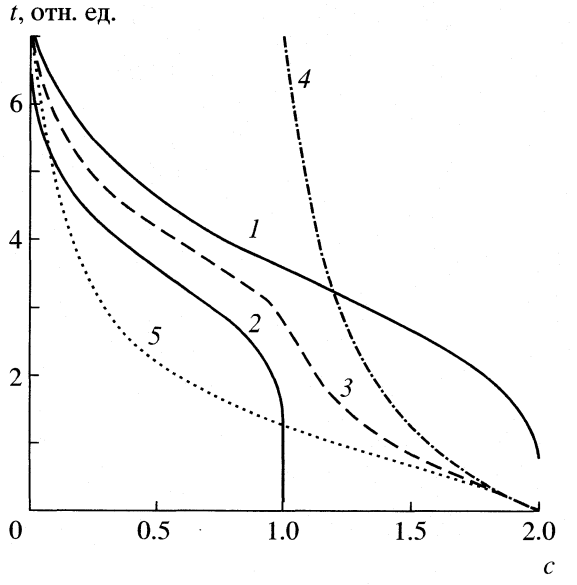


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы в случае $E_p = 0$; *1*, *2* – бинодали; *3* – концентрационная зависимость температуры структурного фазового перехода $T_D(c)$ в отсутствие эффектов распада: *4* и *5* – $T_D(c)$ в случаях быстрого нагрева и охлаждения.

ные состояния ЯТ-ионов. При этом все параметры используемой модели могут быть определены из данных по ЯТ-деформации и температуре структурного перехода исходного соединения (в отсутствие замещений).

Вначале рассмотрим структурные превращения в системе в отсутствие фазового распада. Тогда температура структурного фазового перехода первого рода определяется условием равенства энергий Гельмгольца $F(c, T) \equiv F(c, T, \eta(c, T), e(c, T))$ кубической и тетрагональной фаз:

$$F(c, T_D, \eta_{tet}(c, T_D), e(c, T_D)) = F(c, T_D, \eta_{cub}(c, T_D), 0). \quad (8)$$

Распределение ионов B^{2+} по неэквивалентным подрешеткам в этих фазах должно быть различным в условиях термодинамического равновесия, а в неравновесных условиях оно определяется режимом достижения рассматриваемой температуры или вообще рассматриваемого состояния.

Пусть в процессе нагрева или охлаждения успевают установиться равновесные значения $\eta(c, T)$. Нетрудно убедиться, что при $E_p = 0$ можно полагать равновесное значение $\eta_{tet}(c, T)$ в низкосимметричной фазе равным c для $c < 1$ и единице для $c > 1$.

В кубической фазе величина $\eta(c, T)$ определяется уравнением:

$$E_p/k_B + T(-\ln(1 - \eta_{cub}) + \ln(\eta_{cub}) - 2\ln(c - \eta_{cub}) + 2\ln(2 - 2c - 2\eta_{cub})) - 2T\ln(2) = 0. \quad (9)$$

Соответствующие графики концентрационных зависимостей энергии Гельмгольца $F(c, T)$, параметров порядка $e_{eq}(c, T)$ и $\eta_{eq}(c, T)$ представлены на рис. 2. Видны резкие изменения параметров порядка и наличие излома на кривой $F(c, T)$ при критической концентрации, отвечающей точке фазового перехода. Концентрационная зависимость $T_D(c)$ (см. рис. 3, кривая *3*) для $c < 1$ обусловлена исключительно изменением с концентрацией распределения $\eta_{cub}(c)$ катионов B^{2+} по подрешеткам в кубической фазе. В низкотемпературной фазе при $c < 1$ содержание ЯТ-ионов в октаэдрической координации практически не изменяется с концентрацией, оставаясь максимально возможным.

Рассмотрим теперь фазовые состояния системы, в которой равновесные значения $\eta(c, T)$ в процессе изменения температуры образца не успевают установиться. Характерные примеры концентрационных зависимостей температуры структурного перехода $T_D(c)$ в такой системе показаны на рис. 3. Кривая *4* описывает поведение $T_D(c)$ при быстром нагреве образца, когда фиксируется низкотемпературное распределение $\eta_{tet}(c, T)$, кривая *5* соответствует быстрому охлаждению образца из

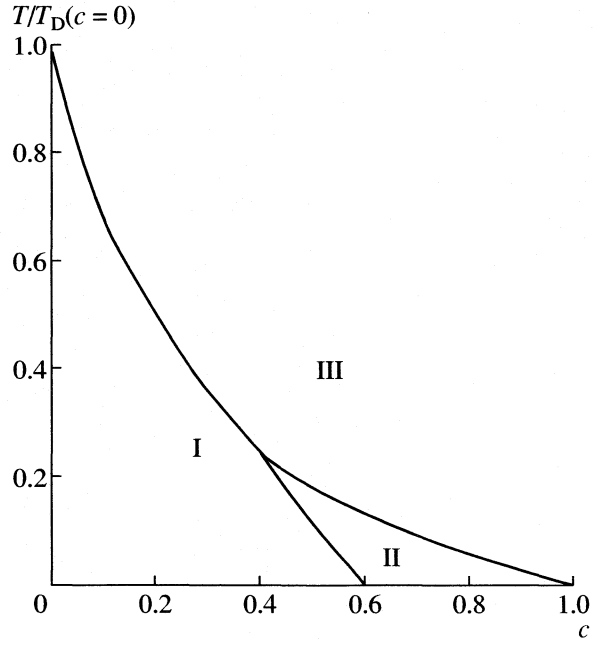


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы при $E_p > 0$ ($E_p/|E_{JT}(T \longrightarrow 0\ K)| = 1.6$). Случай, когда при изменении температуры устанавливается равновесное распределение катионов по окта- и тетрапозициям, а фазовый распад не успевает произойти; I и II – тетрагональные фазы, III – кубическая.

кубической фазы (от температуры $T = T_D(0)$), когда высокотемпературное распределение $\eta_{cub}(c, T)$ замораживается. Бинодали равновесной фазовой диаграммы распада представлены на рис. 3 сплошными линиями *1*, *2*. Естественно, эти результаты носят модельный характер, так как равновесие может оказаться практически недостижимым при низких температурах, и, кроме того, исследуемые системы шпинельного типа как правило, должны дополнительно окисляться при тех же низких температурах.

Необходимо отметить, что рассмотренная система характеризуется отсутствием абсолютной (спинодальной) неустойчивости во всей области $c < 1$. Это связано с тем, что в низкотемпературной фазе при замещениях в случае $c < 1$ концентрация ЯТ-ионов в октаэдрической подрешетке кристалла не изменяется. Типичные концентрационные зависимости энергии Гельмгольца, иллюстрирующие отсутствие области абсолютной неустойчивости для $c < 1$ и ее появление для $c > 1$ при сравнительно низких температурах, показаны на рис. 2. Для систем с таким поведением энергии Гельмгольца метастабильные состояния могут иметь место в широких диапазонах концентраций, температур и скоростей отжига.

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ЯТ-СМЕСИ ПРИ $E_p \neq 0$

Рассмотрим теперь более общую ситуацию с $E_p \neq 0$, когда поведение системы не лимитируется исключительно ЯТ-взаимодействиями. Очевидно, что при отрицательных значениях E_p ситуация в качественном отношении не меняется по сравнению с ранее рассмотренным случаем $E_p = 0$. Усиливается тенденция к заполнению в низкотемпературной фазе замещающими ионами только тетрапозиций. Кроме того, и в высокосимметричной фазе с возрастанием абсолютной величины E_p доля η замещающих ионов B^{2+}, попадающих в тетрапозиции при заданном значении c, должна увеличиваться. Как следствие разность в величинах η, отвечающих кубической и тетрагональной фазам, должна уменьшаться. В результате концентрационная зависимость температуры структурного перехода $T_D(c)$ при $c < 1$ становится все более слабой, а двухфазная область в этом интервале концентраций все более узкой. В асимптотическом пределе $|E_p| \longrightarrow \infty$ система ведет себя как квазибинарная с характерной фазовой диаграммой распада (см., например, [10]), сдвинутой в интервал концентраций $1 \le c \le 2$.

Качественно иная ситуация имеет место в случае $E_p > 0$, когда энергии предпочтения и ЯТ-взаимодействия оказываются конкурирующими при распределении катионов по подрешеткам в низкосимметричной фазе. Как уже отмечалось (см. рис. 1), в низкотемпературной фазе таких систем могут иметь место два типа тетрагональных состояний, если $6 > \varepsilon > 1$ ($\varepsilon \equiv E_p/|E_{JT}(T \longrightarrow 0\ K)|$). Соответственно, может иметь место и дополнительный фазовый переход первого рода, связанный со скачкообразным изменением ЯТ-деформации e и соответственно параметра η (см. рис. 4) в тетрагональной фазе. Такого типа структурный фазовый переход возникает, если устанавливается равновесное распределение катионов между окта- и тетрапозициями, а фазовый распад в системе не успевает произойти. Типичные значения смещений e в двух тетрагональных фазах могут быть получены в пределе низких температур из выражения (4), когда $\eta = c$ в фазе I и $\eta = 0$ в фазе II. С ростом параметра ε область существования фазы II возрастает, а фазы I уменьшается. Эта фаза должна полностью исчезать для $\varepsilon \ge 6$, когда катионы B^{2+} в тетраэдрических позициях низкотемпературной фазы отсутствуют.

Пример равновесной фазовой диаграммы рассматриваемой системы, которая учитывает процессы распада на фазы с высокой и низкой концентрациями ЯТ-ионов, представлен на рис. 5 для случая $\varepsilon = 1.6$. Видно, что однофазное низкосимметричное состояние кристалла отвечает тетрагональной фазе типа I. Метастабильные фазовые состояния рассматриваемых ЯТ-систем могут ха-

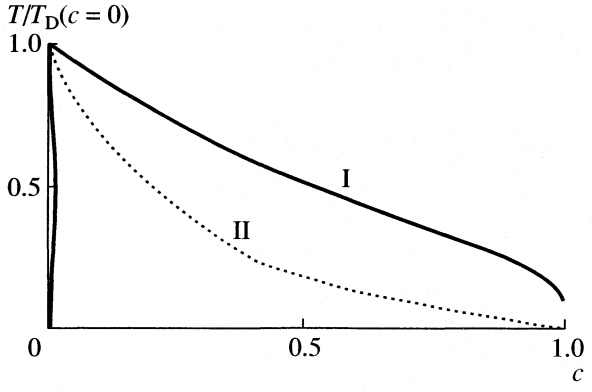


Рис. 5. Равновесная фазовая диаграмма системы при $E_p > 0$ ($E_p/|E_{JT}(T \longrightarrow 0\ K)| = 1.6$); I – кубическая фаза, II – двухфазная область.

рактеризоваться наличием обоих типов тетрагональных фаз: I и II. Подобный эффект присутствия нескольких типов ЯТ-фаз в метастабильных состояниях замещенных ЯТ-систем был отмечен в монографии [14].

Таким образом, полученные результаты позволяют анализировать типичные фрагменты экспериментальных фазовых диаграмм замещенных ЯТ-систем с неэквивалентными катионными подрешетками (например, систем на основе Mn_3O_4). В рамках развитой модели можно понять специфические особенности фазовых диаграмм, а также природу равновесных и метастабильных состояний в указанных ЯТ-системах.

Проведенный анализ фазовых равновесий в многокомпонентных ЯТ-системах показал, что ЯТ-взаимодействия могут существенно влиять на распределение катионов по неэквивалентным кристаллографическим подрешеткам и соответственно на топологию равновесных и метастабильных фазовых состояний. При этом реализация тех или других фазовых состояний в рассматриваемых системах должна в значительной степени определяться режимами их нагрева или охлаждения в условиях проведения эксперимента.

Работа поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (грант 02-03-32877) и Программой "Ведущие научные школы" (грант НШ-468.2003.3) .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. I. Теоретическая физика. Т. 5. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 568 с.
2. *Жданов Г.С., Хунджуа А.Г.* Лекции по физике твердого тела: Принципы строения, реальная структура, фазовые превращения. М.: Изд-во МГУ, 1988.
3. *Sturge M.D.* // Solid State Phys. 1967. V. 20. P. 91.
4. *Берсукер И.Б., Полингер В.З.* Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. 336 с.
5. *Kanamori J.* // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 14S.
6. *Kataoka M., Kanamori J.* // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 32. № 1. P. 113.
7. *Englman R., Halperin B.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. № 1. P. 75.
8. *Englman R., Halperin B.* // Ibid. 1971. V. 3. № 5. P. 1698.
9. *Gehring G.A., Gehring K.A.* // Rep. Prog. Phys. 1975. V. 38. P. 1.
10. *Fishman A.Ya., Ivanov M.A., Tkachev N.K.* Miscibility in Jahn-Teller Systems. NATO Science Series. Mathematics, Physics nad Chemistry. 2001. V. 39. Vibronic Interactions: Jahn-Teller Effect in Crystals and Molecules / Ed. by M.D. Kaplan, G.O. Zimmerman. P. 183–196.
11. *Ivanov M.A., Tkachev N.K., Fishman A.Ya.* // Low Temperature Phys. 2002. V. 28. № 8–9. P. 850.
12. *Иванов М.А., Лисин В.Л., Ткачев Н.К. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 719.
13. *Де Жен П.-Ж.* Идеи скэйлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
14. *Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г.* Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 398 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 304–307

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

© 2005 г. Л. А. Белякова, А. М. Варварин, А. В. Хора

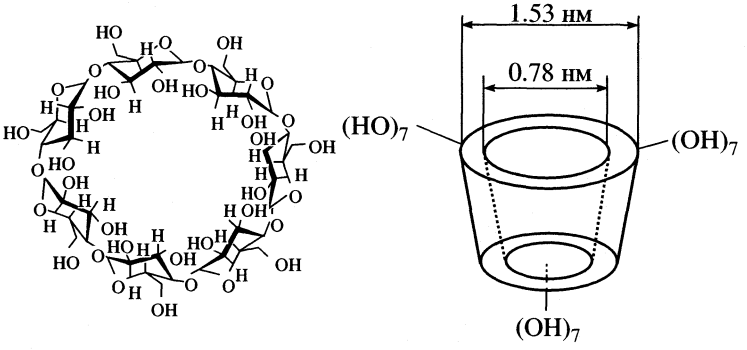
Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: v-bel@mail.kar.net

Поступила в редакцию 26.01.2004 г.

Выполнено сравнительное исследование адсорбции–десорбции β-циклодекстрина (β-CD) на поверхности аморфных кремнеземов с различной пористой структурой. Установлено, что основной вклад специфического адсорбционного взаимодействия между поверхностью кремнеземов и молекулами β-CD принадлежит водородным связям, образующимся между силанольными группами поверхности и спиртовыми группами β-CD. Выявлены различия адсорбционной иммобилизации β-CD, обусловленные структурно-сорбционными параметрами кремнеземов.

β-Циклодекстрин представляет собой циклический олигосахарид, который образуется при воздействии амилазы микроорганизма Bacillus macerans на крахмал и состоит из семи глюкопиранозных циклов, связанных друг с другом α-(1 → 4)-связями. Молекула β-CD имеет форму тороидального тела с внутренней полостью диаметром 0.78 нм и внешним диаметром тора 1.53 нм соответственно



Вследствие специфического расположения функциональных групп в молекуле β-циклодекстрина (первичные ОН-группы располагаются на нижнем внешнем крае "стакана", а вторичные гидроксильные группы – на верхнем его крае) его внутренняя полость является гидрофобной, а внешняя поверхность тора – гидрофильной [1]. β-Циклодекстрин обладает уникальной возможностью образовывать стабильные комплексы включения с различными ионами и большим числом биологически активных молекул, которые имеют в своем составе гидрофобные группы. Характерные для β-CD соединения включения типа "хозяин – гость" образуются, когда гидрофобная часть молекулы "гостя" притягивается к внутренней поверхности "стакана" молекулы β-CD за счет дисперсионных взаимодействий. Кроме того, возможно дополнительное образование водородных связей полярных групп молекулы "гостя" с первичными и вторичными спиртовыми группами, располагающимися на внешней поверхности молекулы β-CD. Свойства молекулы "гостя" при этом, как правило, существенно изменяются [2]. В связи с этим представляет интерес изучение иммобилизации β-циклодекстрина на высокодисперсном кремнеземе как способа изменения сорбционной специфичности и создания гетерогенизированных активных центров адсорбции биологически активных и лекарственных соединений [3–6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы и реагенты. β-Циклодекстрин (М.м. = 1135) фирмы "Fluka" – белый, кристаллический порошок с основным содержанием вещества не менее 98% использовали без дополнительной очистки. Содержание воды в β-CD составляет 12.7%.

Структурно-сорбционные параметры изученных кремнеземов

Адсорбент	s, м^2/г	$d_{пор}$, нм	c_{Si-OH}, ммоль/г	a_{max}, ммоль/г	$c_{β-CD}$			
					мг/г	ммоль/г	мкмоль/м^2	мг/м^2
Аэросил А-300	300	–	0.86	0.177	26.1	0.023	0.077	0.087
Силохром С-120	118	40	0.45	0.070	41.3	0.036	0.308	0.350
Зеосил	255	4	0.70	0.150	16.8	0.015	0.058	0.066

Обозначения: s – удельная поверхность адсорбента, c_{Si-OH} – содержание Si–OH-групп, a_{max} – максимальная адсорбция β-CD на поверхности кремнезема, $c_{β-CD}$ – количество β-CD, адсорбированного на поверхности кремнеземных адсорбентов.
Величина максимальной адсорбции β-CD на поверхности кремнеземов рассчитана с помощью программы "Hyper Chem".

В качестве носителей для адсорбционной иммобилизации β-CD использовали аморфные модификации кремнезема, отличающиеся структурно-сорбционными параметрами (таблица): аэросил А-300 (Украина), силохром С-120 (Россия), зеосил (Франция).

Используемые методы и методики исследования. Концентрацию свободных силанольных групп на поверхности кремнеземов определяли pH-метрическим титрованием силанольных групп раствором щелочи [7].

Удельную поверхность кремнеземных адсорбентов определяли по тепловой десорбции азота на газометре ГХ-1, а также по адсорбции метанола в вакуумной адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами МакБена–Бакра [8].

Скорость установления адсорбционного равновесия на поверхности кремнезема оценивали из кинетических кривых. Для этого навеску кремнезема массой 0.5 г помещали в коническую колбу объемом 100 мл, прибавляли 50 мл 0.1% раствора β-CD в дистиллированной воде и выдерживали полученные суспензии при комнатной температуре ~20°C, периодически перемешивая, в течение 5, 10, 20, 30 мин, а также 1, 2, 3, 6 и 24 ч.

Адсорбция β-циклодекстрина на поверхности кремнезема. Адсорбцию β-CD изучали методом отдельных навесок в статических условиях при температуре 22°C путем контакта навесок кремнезема (0.5 г) с водными растворами β-CD (50 мл) различной концентрации в течение 1 ч в случае аэросила (или 3 ч для пористых кремнеземов) при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Концентрацию растворов β-циклодекстрина варьировали в интервале 0.01–1.0%. После установления адсорбционного равновесия раствор отделяли от твердой фазы фильтрованием. Величину адсорбции β-CD на поверхности кремнезема определяли весовым термическим анализом кремнеземов с адсорбированным β-CD.

Десорбцию β-циклодекстрина с поверхности кремнезема изучали методом отдельных навесок

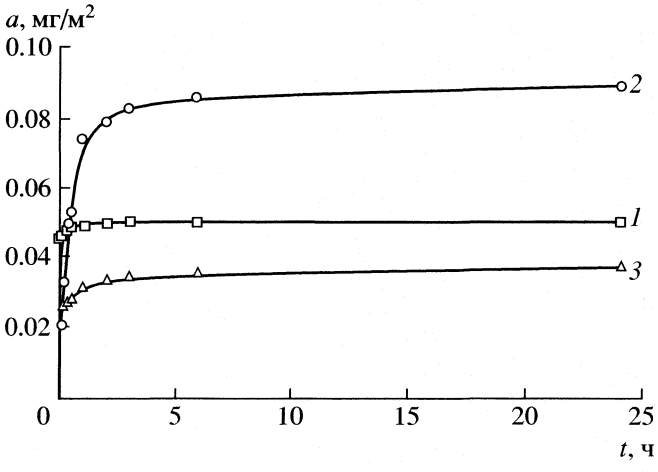


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции β-CD на поверхности аэросила А-300 (*1*), силохрома С-120 (*2*) и зеосила (*3*).

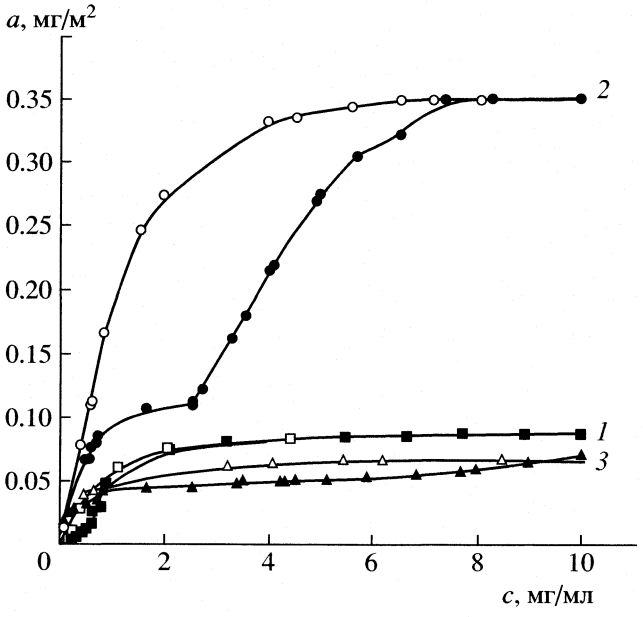


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции β-CD на поверхности аэросила А-300 (*1*), силохрома С-120 (*2*) и зеосила (*3*) (адсорбция – черные значки).

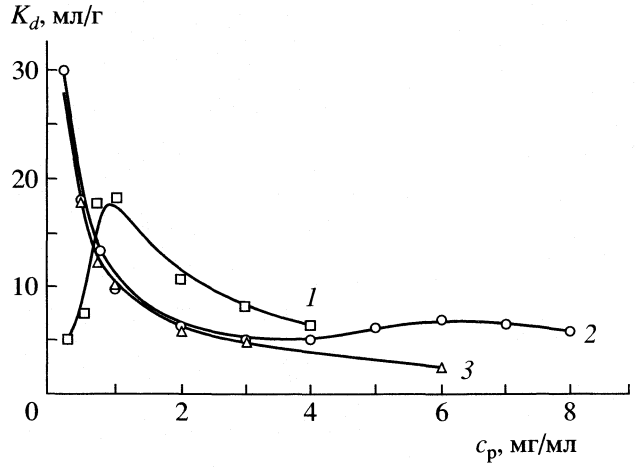


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения K_d для аэросила А-300 (*1*), силохрома С-120 (*2*) и зеосила (*3*) от равновесной концентрации β-CD в растворе.

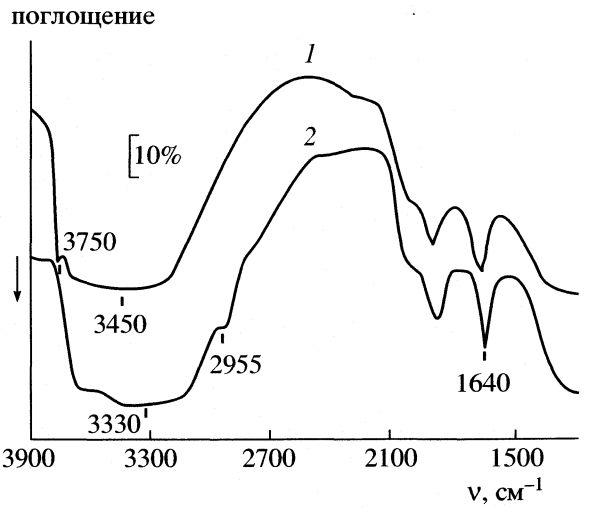


Рис. 4. ИК-спектры воздушно-сухого аэросила А-300 до (*1*) и после (*2*) адсорбции β-CD (навеска 0.5 г, 1.0% водный раствор β-CD, V = 50 мл).

путем контакта воздушно-сухих образцов (0.25 г) кремнезема (после адсорбции β-CD) с 25 мл дистиллированной воды в течение 3 ч при перемешивании магнитной мешалкой. Затем твердую фазу отделяли от раствора и определяли содержание β-CD в твердой фазе и в растворе.

ИК-спектры исходного и модифицированных кремнеземов записывали в виде спрессованных пластинок массой 10–15 мг на инфракрасном спектрофотометре ИКС-29 (ЛОМО, Россия) в интервале частот 4000–1200 см$^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбционное равновесие для аэросила А-300 достигается уже через 1 ч контакта с водным раствором β-CD, в случае пористых кремнеземов для достижения адсорбционного равновесия необходимо 3 ч (рис. 1). Изотермы адсорбции–десорбции β-CD для изученных кремнеземов существенно различаются (рис. 2). В случае аэросила адсорбционная кривая имеет форму изотермы Ленгмюра, причем максимальное поглощение β-CD достигается уже для равновесных концентраций в растворе 3–4 мг/мл и составляет 0.087 мг/м^2 (примерно 26 мг/г). Десорбционная ветвь изотермы в широком интервале равновесных концентраций совпадает с адсорбционной ветвью, что объясняется слабым удерживанием β-CD на поверхности аэросила.

Для пористых кремнеземов в области малых равновесных концентраций β-CD изотерма адсорбции имеет более крутой подъем, затем выходит на плато, после чего опять наблюдается рост адсорбции β-CD. В случае силохрома второй подъем на изотерме адсорбции завершается выходом на плато, и максимальная адсорбция β-CD составляет 0.35 мг/м^2. Для зеосила насыщение на изотерме адсорбции отсутствует, и величина адсорбции β-CD существенно меньше, чем для силохрома. Десорбционная ветвь изотерм для пористых кремнеземов не совпадает с адсорбционной кривой в широком интервале равновесных концентраций (особенно четко это выражено в случае силохрома).

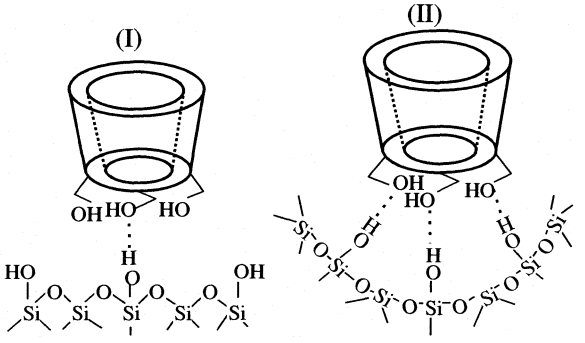
Коэффициенты распределения для пористых кремнеземов в области малых равновесных концентраций существенно выше величины K_d для аэросила (рис. 3). Это связано с более прочной адсорбцией β-CD в порах кремнеземных адсорбентов. Перегиб на изотермах адсорбции β-CD в случае пористых кремнеземов (рис. 2) свидетельствует о том, что сначала адсорбция β-CD происходит в тех порах, размер которых обеспечивает наиболее прочную адсорбцию, а потом в других порах и (или) на поверхности адсорбентов. Из этих результатов, однако, не следует, что главная роль в адсорбции β-CD принадлежит структурному соответствию размера пор адсорбента размерам молекулы β-CD: во-первых, на зеосиле адсорбция происходит в меньшей степени, чем в случае силохрома; во-вторых, β-CD практически не адсорбируется на поверхности кремнезема, не содержащего силанольных групп. Это дает основание предположить, что в порах большого размера молекулы β-CD могут одновременно взаимодействовать с несколькими активными группами поверхности кремнезема, что и обеспечивает энергетически более выгодную адсорбцию, и этими центрами, вполне вероятно, являются силанольные группы поверхности кремнезема, которые могут образовывать водородные связи со спиртовыми группами β-CD. Удельная адсорбция для гидро-

ксилированных кремнеземов (таблица) возрастает в ряду: зеосил < аэросил А-300 < силохром С-120.

В таблице приведены расчетные величины максимальной адсорбции β-циклодекстрина на поверхности кремнеземов и экспериментальные значения адсорбции β-CD из 1.0% водного раствора. Посадочная площадка молекулы β-CD составляет 2.82 нм^2. Экспериментальные величины адсорбции β-CD на порядок меньше, чем максимальная адсорбция, рассчитанная при условии плотной упаковки молекул β-CD. По-видимому, адсорбированные на поверхности кремнеземов молекулы β-CD существуют в виде изолированных гетерогенизированных структур молекулярного размера.

В ИК-спектре кремнезема с адсорбированным β-циклодекстрином (рис. 4, *2*) регистрируется широкая полоса в области 3700–3000 см$^{-1}$ с максимумом поглощения у 3330 см$^{-1}$, которая отсутствует в ИК-спектре исходного кремнезема (рис. 4, *1*). Появление максимума поглощения 3330 см$^{-1}$ обусловлено, по-видимому, валентными колебаниями связи O–H вторичных гидроксильных групп β-CD, связанных внутримолекулярной водородной связью (C–2–OH-группа одного глюкопиранозного кольца и C–3–OH-группа соседнего глюкопиранозного кольца) [1]. Кроме того, в ИК спектре (рис. 4, *2*) проявляется полоса в области 3000–2900 см$^{-1}$ с максимумом поглощения у 2955 см$^{-1}$, которая принадлежит валентным колебаниям связи C–H [9] в группах CH и CH_2 молекул β-CD. Существенное уменьшение (рис. 4, *2*) в ИК-спектре интенсивности полосы поглощения свободных силанольных групп поверхности кремнезема (3750 см$^{-1}$) указывает на образование водородной связи между ними и первичными гидроксильными группами (C–6–OH) адсорбированного β-CD.

Таким образом, изолированные силанольные группы поверхности кремнезема являются основными центрами адсорбции β-CD. На поверхности силохрома образуются адсорбционные комплексы состава [β-CD] : [Si–OH] = 1 : 7, для зеосила и аэросила состава [β-CD] : [Si–OH] = 1 : 1. Состав адсорбционных комплексов и их прочность зависят от пористой структуры кремнеземов. В случае непористого кремнезема образуются структуры I, в которых количество водородных связей зависит только от концентрации силанольных групп на поверхности.



Для пористых разновидностей диоксида кремния имеется возможность одновременного участия нескольких спиртовых групп молекулы β-CD в образовании водородных связей в порах (структура II). Однако поры зеосила, по-видимому, недоступны молекулам β-CD, и образование адсорбционных комплексов, как и в случае аэросила, происходит на внешней поверхности и (или) в устьях пор.

Работа выполнена в рамках комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Szejtli J.* // Chem. Rew. 1998. V. 98. № 5. P. 1743.
2. *Breslow R., Zhang B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 35. P. 8495.
3. *Khan A.R., Forgo P., Stine K.J., D`Souza V.T.* // Chem. Rew. 1998. V. 98. № 5. P. 1977.
4. *Uekama R., Hirayama F., Irie T.* // Ibid. 1998. V. 98. № 5. P. 2045.
5. *Phan T.N.T. , Bacquet M., Morcellet M.* // Reactive and Functional Polymers. 2002. V. 52. № 2. P. 117.
6. *Ali M.B., Kalfat R., Sfihi H.* // Sensors and Actuators. 2000. V. 62. № 3. P. 233.
7. *Гельферих Ф.* Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
8. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. 447 с.
9. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 320 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 308–312

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.143

КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТИ МАССИВНОГО НИКЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМИ И ТЕРМИЧЕСКИМИ ОБРАБОТКАМИ

© 2005 г. **В. Д. Ягодовский*, З. В. Псху*, Т. В. Ягодовская**, А. А. Кондарь*, Ю. А. Кудрявцева***

**Российский университет дружбы народов*

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

Поступила в редакцию 28.01.2004 г.

Изучена кинетика десорбции прочно адсорбированного водорода с поверхности массивного никеля (пеноникеля) в интервале 453–753 K. Изучено также действие предварительной плазмохимической обработки поверхности металла на кинетические параметры десорбции водорода и термообработок в виде отжигов и закалок образцов. Установлено, что значения энергий активации десорбции и предэкспоненты различны для температурных интервалов выше и ниже точек Кюри и Кюри–Вейсса. Обнаружено, что обработка в высокочастотной плазме в водороде более резко изменяет параметры десорбции, чем обработка в тлеющем разряде в кислороде; термообработка также изменяет параметры десорбции. Результаты опытов объяснены изменениями намагниченности Ni, определяющими изменения работы выхода электрона в рамках теории *s–d*-обменного взаимодействия, а также созданием дополнительных точечных дефектов на поверхности и в приповерхностном слое металла под действием плазмы.

За счет поверхностной подвижности автоадсорбированных атомов металла (например, Pt, Pd) путем закалки от температуры $T \approx 0.34T_{пл}$ (температуры Таманна) можно изменить состояние поверхности так, что это будет сопровождаться изменением каталитической активности в различных реакциях [1, 2]. Известно также, что воздействие плазмы различных типов на поверхность твердого тела сопровождается формированием точечных дефектов в его приповерхностном слое [3]. В обзоре [4] приведены сведения о существенном изменении каталитической активности оксидных и металлических катализаторов после обработки их поверхности в плазме тлеющего разряда в газах (O_2, Ar, H_2).

Увеличение активности наблюдалось в случае реакций гидрирования CO, изомеризации и других превращений углеводородов. В [5] было показано, что плазма тлеющего разряда в кислороде обладает восстановительным действием. Высокочастотная безэлектродная плазма возникает в индукционном разряде, она имеет другие характеристики [6, 7]. В работах [8, 9] подтвердилось увеличение каталитической активности Rh-, Ir- и Cu-катализаторов в реакциях превращения углеводородов и дегидрирования изопропилового спирта после предварительной обработки катализаторов в плазме тлеющего разряда в кислороде.

В связи с участием водорода во многих каталитических реакциях представляется интересным оценить влияние указанных выше обработок на характеристики различных форм водорода, адсорбированного на поверхности массивного никеля. В данной работе изучалось влияние термообработок, а также обработок в плазме тлеющего разряда в кислороде и высокочастотного разряда в водороде на параметры кинетики десорбции водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали массивный никель в форме пеноникеля. Характеристики пеноникеля: пентадодекаэдр, открытый каркас, плотнейшая упаковка ячеек-шаров, диаметр ячеек 0.5–5 мм, доля свободного объема 80–90%, объемная плотность 0.1–0.3 г/см^3, удельная поверхность $\approx$0.5 м^2/г [10]. Навеску образца (0.3 г) выдерживали в эфире, спирте, промывали дистиллированной водой, после высушивания помещали в кварцевую ячейку, припаянную к вакуумной установке (образец № 1). Образец № 2 обрабатывали в плазме тлеющего разряда в кислороде, методика обработки описана в [8]. Образец № 3 помещали в кварцевую ячейку, восстанавливали его поверхность в водороде при $p_{H_2} = 0.1$ мм рт.ст. и 640–673 K, а затем обрабатывали высокочастотным (ВЧ) разрядом в водороде при $p_{H_2} = 2.02 \times 10^{-2}$ мм рт.ст. ВЧ-разряд получали в безэлектродных условиях путем подачи высокой частоты (68 мГц) на ка-

тушку из медного провода от генератора "Экран-1", время горения разряда 10 мин.

Образец № 2 извлекали из установки, в которой проводили плазмохимическую обработку, и помещали в вакуумную установку, перед началом опытов его поверхность восстанавливали в H_2 при 640 K в течение 30 мин. Образец № 3 изучали в той же вакуумной установке, где проводился ВЧ-разряд без извлечения на воздух.

Десорбцию водорода в вакуум изучали следующим образом. После восстановления поверхности никеля ее насыщали водородом при 373 K и давлении ≈0.1 мм рт.ст. в течение 1 ч, а затем выдерживали в течение 12 ч в контакте с H_2 при комнатной температуре. Перед началом опытов ячейку с образцом откачивали до 10^{-5} мм рт.ст. при 297 K для удаления газовой фазы и слабосвязанного (молекулярно адсорбированного) водорода. Десорбцию изучали в интервале 423–753 K путем ступенчатого нагревания ячейки: периодически рост температуры прекращали и с помощью калиброванного датчика ПМТ-2 регистрировали рост давления водорода при фиксированной температуре, время десорбции при этом составляло 14 мин. Далее без откачки повышали температуру до нового значения, определяли давление, которое увеличивалось в процессе этого нагрева, и затем откачивали ячейку в течение 1–1.5 мин и повторяли кинетический опыт при новой температуре. Скорость десорбции измеряли при семи-восьми значениях температуры. Опыт завершали после нагревания ячейки до 763 K при практически полном прекращении газовыделения. Суммируя количества молекул, десорбированных при всех температурах, определяли полное их количество N_{max}. Используя N_T (количество молекул, десорбировавшихся при температуре T), оценивали при этой температуре степень покрытия поверхности водородом по формуле

$$\theta = (N_{max} - N_T)/N_{max}.$$

Скорость десорбции $W_{дес}$ определяли по наклону зависимости $N_T = f(t)$, энергию активации $E_{дес}$ и предэкспоненту k_0 рассчитывали с помощью линейной формы уравнения

$$W_{дес} = k_0\theta^2\exp(-E_{дес}/RT), \qquad (1)$$

поскольку в условиях наших опытов адсорбированный водород находится в атомарной форме [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образец № 1. До термических обработок предельное количество десорбированного водорода N_{max} составляло 1.44×10^{18} молекул (7.97 мкмоль/г), а после отжига от 670 K (снижения температуры образца в течение 1.5 ч до комнатной температуры) эта величина уменьшилась вдвое; во всем температурном интервале 560–760 K более, чем в

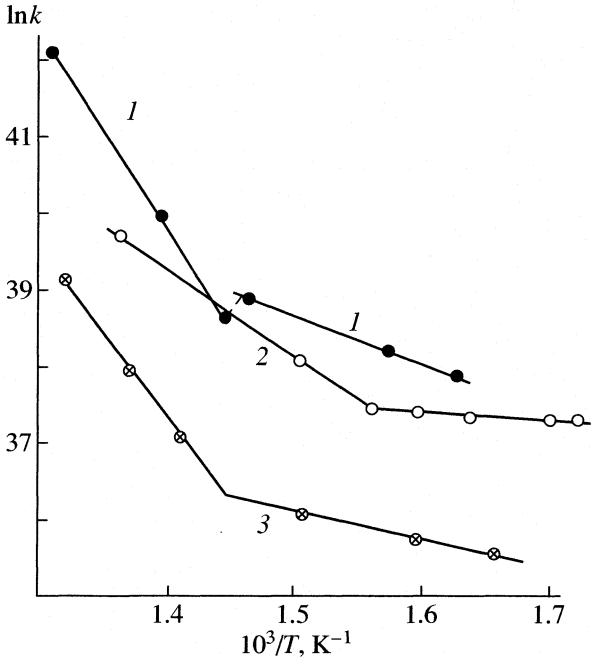


Рис. 1. Температурные зависимости константы скорости десорбции H_2 в координатах уравнения (2) для образца № 1 до обработки (*1*), после закалки (*2*) и после отжига (*3*).

3 раза. После закалки от 670 до 77 K, а также в диапазоне 560–760 K за 1.5 мин уменьшение N_{max} было столь же велико.

Константу скорости десорбции рассчитывали в соответствии с [1] по формуле

$$k = W_{дес}/\theta^2$$

и представляли ее в линейной форме

$$\ln k = \ln k_0 - E_{дес}/RT. \qquad (2)$$

На рис. 1 показаны соответствующие зависимости для образца № 1 до и после термообработок. В координатах уравнения (2) наклоны прямых при низких и высоких температурах оказались различными. Значения $E_{дес}$ и $\ln k_0$ для обоих температурных интервалов представлены в табл. 1.

Образец № 2. Условия обработки пеноникеля в плазме тлеющего разряда в кислороде: образец в проточной электроразрядной трубке, давление O_2 – 0.5–1 мм рт.ст., ток 200 мА, напряжение 1.8 кВ, время горения разряда 15 мин, температура трубки 433 K. В этом случае в координатах уравнения (2) наблюдались также две области. В табл. 1 приведены также значения $E_{дес}$ и $\ln k_0$ для образца пеноникеля, обработанного в кислородной плазме, с последующим отжигом и закалкой. Сравнение действия отжига на образцы № 1 и № 2 показывает, что при низких температурах значение $E_{дес}$ практически не изменяется, а при высоких – плазменная обработка вдвое уменьшает ее. Сравне-

Таблица 1. Значения $E_{дес}$ (кДж/моль) и $\ln k_0$ для образцов № 1–3 в различных состояниях

Состояние	T, K	$E_{дес}$	$\ln k_0$	T, K	$E_{дес}$	$\ln k_0$	T, K	$E_{дес}$	$\ln k_0$
	образец № 1			образец № 2			образец № 3		
Исходный	<680	48.0	47.1	–	–	–	<663	76.5	52.5
	680–770	180.0	70.5	–	–	–	–663–728	244.8	83.0
После отжига	<694	33.8	42.3	383–653	32.2	46.1	<575	28.6	43.6
	694–770	212.4	73.2	653–753	113.6	57.9	613–770	180.5	71.1
После закалки	<626	12.7	39.7	<513	21.5	43.8	<642	9.0	38.6
	626–770	84.4	53.4	548–633	106.9	61.4	642–735	166.0	67.6
	–	–	–	650–750	77.2	47.8	–	–	–

ние значений предэкспоненты k_0 дало следующие результаты: для низкотемпературного диапазона при плазменной обработке величина k_0 увеличивается в 45 раз, а для высокотемпературного – существенно уменьшается ($k_0^{пл}/k_0 = 2.2 \times 10^{-7}$). Эти результаты означают, что при низких температурах увеличивается число центров десорбции, структура которых практически не изменяется. Напротив, при высоких температурах формируются центры другой структуры с пониженным значением $E_{дес}$, количество которых резко уменьшается.

На рис. 2 показано влияние закалки на температурную зависимость кинетики десорбции водорода с поверхности пеноникеля, обработанного в плазме тлеющего разряда в кислороде (в координатах $\ln k - T^{-1}$).

Образец № 3. Результаты изучения кинетики десорбции H_2 для данного образца представлены в табл. 1.

Видно, что в обоих температурных интервалах во всех состояниях параметры десорбции неодинаковы: значения $E_{дес}$ и k_0 увеличиваются с ростом температуры. Из сравнения параметров для исходного образца и обработанного ВЧ-плазмой следует, что значения $E_{дес}$ увеличиваются после указанной обработки в 1.6 раза для низкотемпературного диапазона и в 1.4 раза для высокотемпературного интервала. Предэкспоненты также возрастают. Эти результаты свидетельствуют о том, что обработка ВЧ-плазмой в водороде создает большое число новых центров десорбции с повышенным значением энергии связи H–Me.

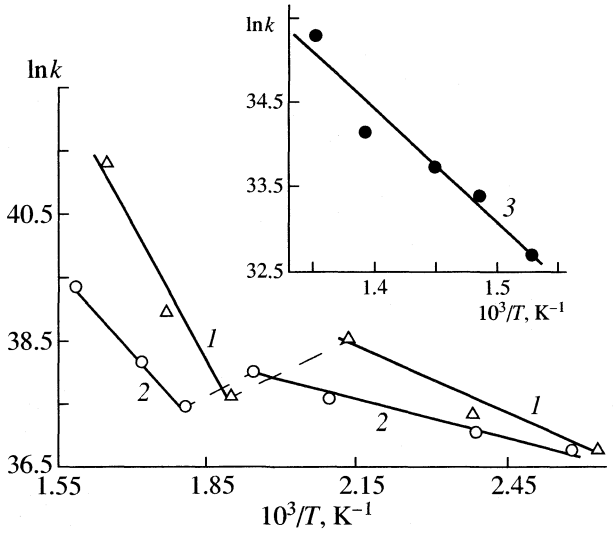


Рис. 2. Температурные зависимости константы скорости десорбции H_2 в координатах уравнения (2) для образца № 2 после закалки; *1*, *2* – ферромагнитное состояние, *3* – парамагнитное.

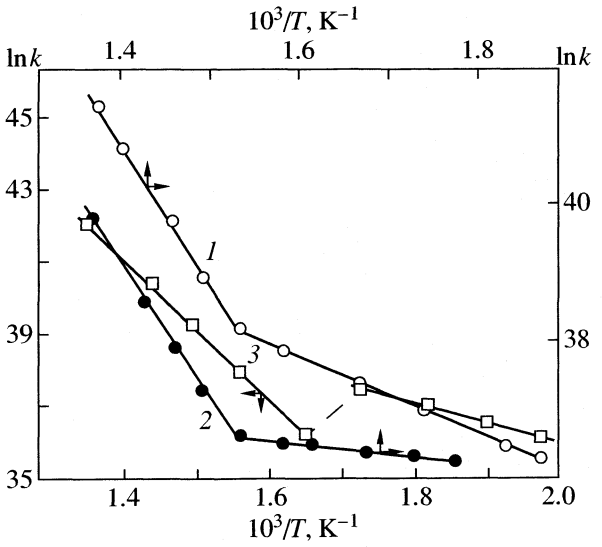


Рис. 3. Температурные зависимости константы скорости десорбции H_2 в координатах уравнения (2) для образца № 3; *1–3* – см. рис. 1.

На рис. 3 показаны температурные зависимости константы скорости десорбции в координатах уравнения (2), относящиеся к различным состояниям образца № 3.

Видно, что в случае исходного состояния и после закалки образца излом наблюдается в области 660 K, а после отжига – при более низкой температуре.

Полное количество десорбированного водорода изменялось в зависимости от характера предварительной обработки поверхности образца. В табл. 2 приведены предельные количества (N_{max}) для различных состояний пеноникеля.

Видно, что максимальное количество десорбированного водорода практически не изменяется после обработки поверхности никеля в плазме тлеющего разряда в кислороде, в то время как действие ВЧ-плазмы резко увеличивает N_{max} (в 2.34 раза). Последующие термообработки всех трех образцов существенно уменьшают этот параметр. Можно предположить, что обработка поверхности металла ВЧ-плазмой увеличивает ее площадь, а отжиги и закалки – уменьшают.

Наблюдаемые изломы на зависимостях $\ln k - 1/T$ (рис. 1–3) связаны с фазовыми переходами II рода из ферромагнитного в парамагнитное состояние никеля. Согласно [12], в намагниченность ферромагнетика вносит вклад обменное взаимодействие систем *s*- и *d*-электронов, что проявляется в зависимости работы выхода электрона Ф от относительной намагниченности $y = M/M_\infty$:

$$\Phi = W - \varepsilon_\beta(1 + \delta_1 y^2), \qquad (3)$$

где W – глубина потенциальной ямы (для Ni значение $W = 1.194 \times 10^{-12}$ эрг), ε_β – энергия уровня Ферми, δ_1 – известная функция параметров, зависящих от интегралов обменного взаимодействия между системами *s*- и *d*-электронов, а также от плотности *s*-электронов (n_e).

В ферромагнитной области температур $y > 0$, и работа выхода электрона ниже, чем в парамагнитном состоянии металла, это облегчает образование отрицательно заряженных частиц адсорбата. В работах [13, 14] найдено, что на островковых пленках Ni со средним диаметром частиц 20–40 нм адсорбированный водород заряжается при температурах ниже точки Кюри отрицательно, а выше – положительно. Поэтому лимитирующей стадией десорбции в ферромагнитном состоянии будет реакция

$$H^{-\delta} + H^{-\delta} = H_2\uparrow,$$

а в парамагнитной –

$$H^{+\delta} + H^{+\delta} = H_2\uparrow.$$

Переход электрона к адсорбированной частице $H^{+\delta}$ требует значительной энергии, что и объясняется наблюдаемое на опыте более высокое значение энергии активации десорбции при температурах выше точки Кюри–Вейсса. Результаты данной работы воспроизводят указанные зависимости для массивного никеля. Ранее также было установлено, что прочно адсорбированный водород внедряется в приповерхностный слой металла и увеличивает намагниченность за счет роста обменного параметра и плотности *s*-электронов n_e при образовании формы внедренного водорода $H^{+\delta}_{sub}$ [15]. В работе [16] показано, что десорбция прочно сорбированного водорода с поверхности никелевой островковой пленки в области точки Кюри–Вейса сопровождается образованием дополнительного числа точечных дефектов на поверхности металла за счет выделяющейся энергии рекомбинации адсорбированных атомов водорода.

Таблица 2. Значения $N_{max} \times 10^{-17}$ (молекул) для исходных образцов (I), после отжига (II) и после закалки (III)

Образец	I	II	III
№ 1	14.4	6.9	4.3
O_2 № 2	≈13	4.7	2.3
H_2 № 3	33.7	12.0	4.5

Принимая во внимание изложенное выше, приходим к заключению, что полученные нами результаты определения параметров десорбции водорода с поверхности массивного никеля сходны с найденными для островковых пленок в [13–16].

Из табл. 1 следует, что переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное сопровождается увеличением числа центров десорбции (рост предэкспонент k_0), связанного с числом точечных дефектов. Для исходного образца № 1, не подвергавшегося плазмохимическим обработкам, рост числа центров десорбции можно объяснить выделением энергии в процессе десорбции водорода [16]. В [3] показано, что плазма генерирует на поверхности и в приповерхностном слое твердого тела точечные дефекты, поэтому можно считать, что в случае образца № 3 под действием ВЧ-плазмы формировались новые дополнительные дефекты, которые участвовали в образовании новых центров десорбции. Действие ВЧ-плазмы особенно резко проявлялось в парамагнитном состоянии металла не только в увеличении k_0, но и в росте значения $E_{дес}$, связанного с выделением атомов $H^{+\delta}$ из приповерхностного слоя.

Плазменная обработка в тлеющем кислородном разряде (образец № 2) отличалась по своему проявлению от предыдущего случая. После закалки образца (в отличие от последующего отжига) в интервале 513–633 K, т.е. ниже точки Кюри, наблюдаемые изломы на зависимостях $\ln k - 1/T$ (рис. 2) указывают на образование центров десорбции

двух типов с $E_{дес}$ = 21.5 и ≈106.5 кДж/моль. Появление центров второго типа, возможно, обусловлено уменьшением намагниченности в диапазоне 548–633 K на 20% [12]. Согласно уравнению (3), это должно сопровождаться увеличением работы выхода электрона и образованием адатомов $H^{+\delta}$. В парамагнитном состоянии (650–750 K) после закалки наблюдалось неожиданно низкое значение $E_{дес}$ = 77.2 кДж/моль, т.е. возникали центры нового типа с пониженным значением энергии связи H–Me. Снижение энергии активации десорбции, незначительное увеличение или снижение числа центров десорбции свидетельствуют о том, что плазма тлеющего разряда в кислороде существенно иначе модифицирует поверхность массивного никеля, чем ВЧ-плазма в водороде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шимулис В.И., Грязнов В.М., Черкашин А.Е.* // Кинетика и катализ. 1961. Т. 1. № 3. С. 401.
2. *Грязнов В.М., Ягодовский В.Д., Шимулис В.И.* // Там же. 1961. Т. 2. № 3. С. 221.
3. *Мартыненко Ю.В.* // ИТН. Сер. Физика плазмы. ВИНИТИ. 1982. Т. 3. С. 119.
4. *Ягодовская Т.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 775.
5. *Дадашова Е.А., Ягодовская Т.В., Бейлин Л.А. и др.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 6. С. 1507.
6. *Райзер Ю.П.* // Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. С. 590.
7. *Пархоменко В.Д., Сорока П.И., Краснокутский Ю.И. и др.* // Плазмохимическая технология. Новосибирск: Наука, 1991. С. 392.
8. *Псху З.В., Ягодовская Т.В., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 437.
9. *Псху З.В., Ряшенцева М.А., Ягодовская Т.В. и др.* // Там же. 2003. Т. 77. № 1. С. 81.
10. *Девочкин А.Н., Пестряков А.Н., Курина Л.Н., Сахаров А.А.* // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 2. С. 275.
11. *Томас Дж., Томас У.* Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969. С. 57–59.
12. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. С. 1072.
13. *Денисов Г.Н.* Дис. … канд. хим. наук. М.: РУДН, 1975. С. 177.
14. *Катре А.М.* Дис. … канд. хим. наук. М.: РУДН, 1988. С. 180.
15. *Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 257.
16. *Катре А.М., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Там же. 1988. Т. 62. № 3. С. 708.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 313–317

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК: 541.183.12

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ФАЗЫ СОРБЕНТА ПРИ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ НИЗКООСНОВНЫМИ АНИОНИТАМИ

© 2005 г. О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов

Воронежский государственный университет
E-mail: vladkh@box.vsi.ru

Поступила в редакцию 03.02.2004 г.

Приведены результаты расчета и анализ величин коэффициентов активности компонентов фазы анионообменников при необменной сорбции аминокислот. Показано, что коэффициенты активности сорбированного цвиттерлита зависят от его количества и силы связи в сорбенте, а коэффициенты активности функциональных групп низкоосновных анионитов близки к единице и практически не меняются в процессе сорбции.

Одной из важнейших задач при описании сорбционных процессов является расчет термодинамических констант равновесия. Решение этой задачи связано с нахождением коэффициентов активности компонентов фазы сорбента. Определение этих величин возможно различными способами, предлагаемыми авторами [1–3] как для ионного обмена, так и необменной сорбции веществ ионитами.

В настоящей работе приводится расчет коэффициентов активности компонентов фазы сорбента при необменной сорбции аминокислот (тирозина, триптофана, фенилаланина) низкоосновными анионитами АН-221, АН-251, АН-31 в Cl-форме (табл. 1). Для расчета использован подход [3], разработанный для описания адсорбции веществ макропористыми и гелевыми сорбентами.

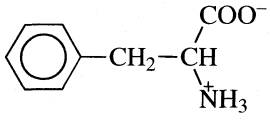
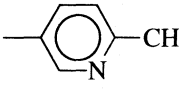
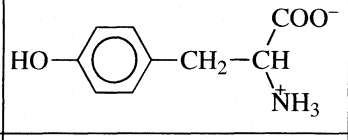
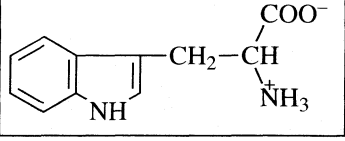
В соответствии с термодинамической теорией стехиометрической сорбции равновесие индивидуальных веществ на микро- и макропористых сорбентах, представленное как

$$\beta_A A + R \longleftrightarrow \beta_A AR_{1/\beta_A}, \qquad (1)$$

может быть описано уравнением

$$\frac{(\bar{c}_{AR}\bar{\gamma}_{AR})^{\beta_A}}{(c_A\gamma_A)^{\beta_A}\bar{c}_R\bar{\gamma}_R} = K_A\frac{\bar{\gamma}_{AR}^{\beta_A}}{\gamma_A^{\beta_A}\bar{\gamma}_R} = \bar{K}_A, \qquad (2)$$

Таблица 1. Некоторые свойства исследуемых сорбатов и сорбентов

Анионит	Строение функциональных групп	pK	АК	Структура при pH 5.5–6.7	S	pI	pK_1	pK_2	pK_R
АН-221	=NH; $-NH_2$	8.40 6.30	Phe		3.00	5.91	2.58	9.24	–
АН-251		4.77	Tyr		0.05	5.63	2.20	10.07	9.40
АН-31	=NH, ≡N	6.52 2.61	Trp		1.10	5.88	2.38	9.49	11.6

Обозначения: АК – аминокислоты; S – растворимость, г/100 г H_2O; pK_1, pK_2 и pK_R – pK ионизации –COOH, $-NH_2$- и боковых радикалов аминокислот соответственно.

где c_A, $\bar{c}_{AR}$, γ_A, $\bar{\gamma}_{AR}$ – концентрации (моль/л, моль/кг) и коэффициенты активности сорбируемого вещества в растворе (А) и фазе сорбента (AR_{1/β_A}), $\bar{c}_R$, $\bar{\gamma}_R$ – те же величины для свободных сорбционных центров сорбента (R), β_A – стехиометрический коэффициент, K_A, $\bar{K}_A$ – коэффициент равновесия и термодинамическая константа равновесия сорбции индивидуального вещества.

Уравнение Гиббса–Дюгема для сорбционной фазы, рассматриваемой как гомогенный раствор при p, T = const, выглядит следующим образом:

$$\bar{c}_{AR} d\ln\bar{\gamma}_{AR} + \bar{c}_R d\ln\bar{\gamma}_R + d\bar{c}_0 = 0, \qquad (3)$$

где $d\bar{c}_0 = d\bar{c}_{AR} + d\bar{c}_R$.

Решая уравнение (2) совместно с (3) (после его предварительного логарифмирования и дифференцирования), получают систему дифференциальных уравнений, при интегрировании которых используют следующие стандартные состояния: $\bar{\gamma}_{AR}$, $\bar{\gamma}_R \longrightarrow 1$ соответственно при $\bar{c}_{AR} \longrightarrow \bar{c}^0_{AR}$, $\bar{c}_R \longrightarrow \bar{c}^0_R$.

В этом случае конечные уравнения имеют вид:

$$\beta_A \ln\bar{\gamma}_{AR} = -\int\limits_{\ln K'_A(\bar{N}_{AR}=1)}^{\ln K'_A} \bar{N}_R d\ln K'_A - \int\limits_{\bar{c}_0(\bar{N}_{AR}=1)}^{\bar{c}_0} \frac{\beta_A d\bar{c}_0}{\bar{m}_0}, \qquad (4)$$

$$\ln\bar{\gamma}_R = \int\limits_{\ln K'_A(\bar{N}_R=1)}^{\ln K'_A} \bar{N}_{AR} d\ln K'_A - \int\limits_{\bar{c}_0(\bar{N}_R=1)}^{\bar{c}_0} \frac{\beta_A d\bar{c}_0}{\bar{m}_0}, \qquad (5)$$

где $K'_A = K_A/\gamma_A^{\beta_A}$, $\bar{m}_0 = \bar{c}_{AR} + \beta_A \bar{c}_R$, $\bar{N}_{AR} = \bar{c}_{AR}/\bar{m}_0$ [3].

Таким образом, для расчета коэффициентов активности компонентов фазы смолы $\bar{\gamma}_{AR}$ и $\bar{\gamma}_R$ необходимо знать коэффициенты равновесия K'_A, мольные доли компонентов в фазе ионообменника $\bar{N}_{AR}$, $\bar{N}_R$ и зависимость этих величин друг от друга.

Для рассматриваемых систем "низкоосновный анионит – водный раствор аминокислоты" характерно протекание необменной сорбции, так как эти аниониты обменивают ионы в сильнокислой среде [4], а водный раствор аминокислот имеет pH равный pI (табл. 1), т.е. ионный обмен сводится к минимуму. Изотермы сорбции аминокислот представлены на рис. 1. Они имеют схожий характер при сорбции одной аминокислоты на различных сорбентах, и отличаются, если сравнивать сорбцию различных аминокислот на одном сорбенте. Таким образом, механизм сорбции зависит в основном от свойств аминокислоты, определяемых строением бокового радикала, а количество поглощенного сорбата зависит от структуры ионита (количества и силы функциональных групп, количества воды в фазе сорбента).

Механизм необменной сорбции аминокислот описан в [5], где показано, что аминокислоты во внутреннем растворе ионитов ориентируются определенным образом, образуя ионные пары с функциональными группами и противоионами сорбента. Образующиеся связи слабые, но выделяют функциональные группы, "связанные" с сорбатом и "свободные". Тирозин взаимодействует с непротонированными группами анионитов по донорно-акцепторному механизму, где донором протона выступает OH-группа его бокового радикала, а акцептором – азот функциональных групп сорбента. Механизм необменной сорбции триптофана помимо образования связей по донорно-акцепторному механизму включает и ион-ионные взаимодействия между $^+NH_3$-группой аминокислоты и противоионом Cl^-. Необходимо отметить, что при использовании стандартной методики переведения низкоосновных анионитов в данную ионную форму (Cl-форму), непротонированных функциональных групп остается около 3% [6], что и определяет долю взаимодействий по донорно-акцепторному механизму. Механизм сорбции фенилаланина определяется его способностью к мицеллообразованию в растворе и сорбенте. До критической концентрации мицеллообразования (ККМ) сорбция происходит за счет электростатических взаимодействий функциональных групп ионита с цвиттерионами фенилаланина; далее протекает образование и рост ассоциатов на поверхности сорбентов за счет гидрофобных взаимодействий с матрицей и радикалов аминокислоты друг с другом, выше ККМ происходит уменьшение количества сорбированного фенилаланина за счет конкуренции процессов ассоциации на поверхности сорбента и в растворе [7].

Исходя из изложенных механизмов поглощения, можно полагать, что сорбция тирозина и триптофана является локализованной и стехиометрической, т.е. протекает по уравнению (1), абсорбционными центрами являются все функциональные группы смолы (независимо от их силы и протонирования), одной функциональной группе смолы соответствует одна молекула аминокислоты и $\beta = 1$. Поэтому возможно применение описанного теоретического подхода к исследуемым сорбционным системам. (Такие допущения для фенилаланина неправомочны из-за его мицеллообразования в растворе и сорбенте; $\beta \neq 1$).

При расчете коэффициентов равновесия $K'_A = K_A/\gamma_A^{\beta_A}$ коэффициенты активности аминокислот в растворе согласно [8] принимали равными единице ($\gamma_A = 1$). Для интегрирования в уравнениях (4), (5) зависимости $\ln K'_A = f(\bar{N}_{AR})$ и $\ln K'_A =$

$= f(\bar{N}_R)$ представляли в виде полиномов различной степени. За стандартное состояние принято равновесие анионообменника в Cl-форме с чистым растворителем – водой: $\bar{\gamma}_{AR}$, $\bar{\gamma}_R \longrightarrow 1$ соответственно при $\bar{c}_{AR} \longrightarrow \bar{c}^0_{AR} \longrightarrow 0$, $\bar{c}_R \longrightarrow \bar{c}^0_R \longrightarrow$ ПОЕ (ПОЕ – полная обменная емкость сорбента).

Величина коэффициента активности любого компонента в сорбенте определяется двумя факторами: содержанием вещества и его способностью к дополнительным взаимодействиям, что необходимо учитывать при описании взаимодействий в системе "анионообменник – аминокислота". На рис. 2 представлена зависимость коэффициентов активности аминокислот, локализованных у ионообменных групп ($\bar{\gamma}_{AR}$), кривые отмечены звездочкой, и функциональных групп, не связанных с сорбатом ($\bar{\gamma}_R$), от концентрации внешнего раствора для различных систем.

Коэффициенты активности сорбированного тирозина меньше единицы (рис. 2а). Это связано с тем, что при сорбции тирозин локализуется у функциональных групп сорбента по принципу донорно-акцепторного взаимодействия; при этом происходит концентрирование раствора до величин, близких к растворимости (табл. 1) и превышающих ее на более поздних стадиях поглощения (данные изотерм и количества воды в сорбенте из [5]). Насыщенные растворы характеризуются наличием ионных пар и агрегатов, стремящихся к выпадению в осадок, но выпадения осадка не происходит, так как согласно [9] пересыщенные растворы внутри ионита стабилизируются. Таким образом можно полагать, что в фазе ионита поглощенная аминокислота сильно агрегирована и $\bar{\gamma}_{AR} < 1$. По мере насыщения и последующего пересыщения внутреннего раствора в ходе сорбции взаимодействия "ионит–тирозин", вероятно, ослабевают, а взаимодействия "тирозин–тирозин" усиливаются, при этом величина $\bar{\gamma}_{AR}$ увеличивается, стремясь к единице.

Как видно из рис. 2а, коэффициенты активности функциональных групп, не связанных с аминокислотой при сорбции тирозина, выше единицы. При связывании сорбата с функциональной группой смолы полифункциональность сорбентов увеличивается, что влияет на состояние свободных ионогенных групп и обусловливает рост $\bar{\gamma}_R$, причем для АН-251 в наименьшей степени, а для АН-221 – в наибольшей, поскольку аниониты АН-221 и АН-31 являются бифункциональными, а АН-251 – монофункциональным.

Коэффициенты активности сорбированного триптофана (рис. 2б) значительно превышают единицу, зависимости их от концентрации внешнего раствора имеют максимум. Рост величин

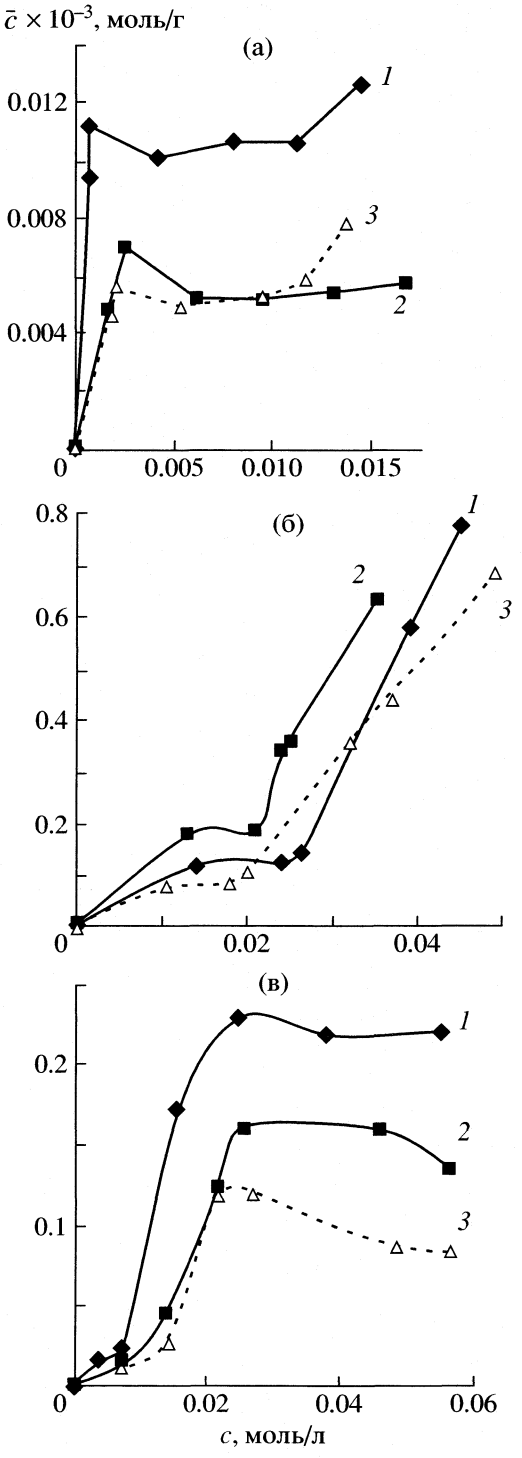


Рис. 1. Изотермы сорбции а) тирозина, б) триптофана, в) фенилаланина; *1* – АН-221, *2* – АН-251, *3* – АН-31.

$\bar{\gamma}_{AR}$ связан с накоплением триптофана в смоле по принципу донорно-акцепторного взаимодействия. Это происходит до концентрации внешнего раствора 0.02–0.025 моль/л, что как и для тирозина соответствует 2–3% функциональных групп,

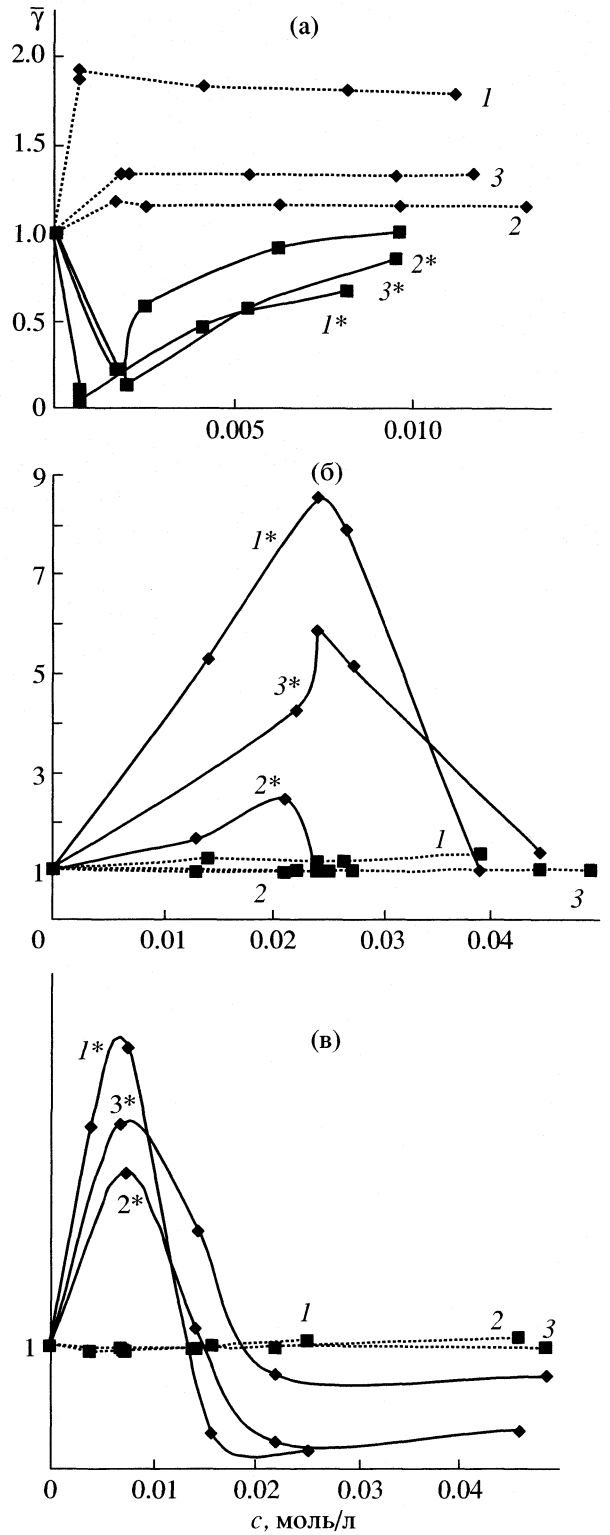


Рис. 2. Зависимости коэффициентов активности компонентов фазы сорбента от концентрации внешнего раствора для различных систем. Обозначения см. рис. 1 и текст.

связанных с аминокислотой. Однако связывание не ведет к структурированию, а наоборот, ведет к увеличению полифункциональности смолы и $\bar{\gamma}_{AR} > 1$. Дальнейшее падение величин $\bar{\gamma}_{AR}$, несмотря на накопление триптофана в ионите, вероятно, происходит из-за того, что образование ионных пар по принципу "функциональная группа смолы–функциональная группа триптофана" сопровождается гидрофобным взаимодействием радикала аминокислоты с матрицей смолы, и ведет к структурированию внутреннего раствора сорбента. Таким образом, фактор структурирования превалирует над концентрационным эффектом.

При сорбции триптофана коэффициенты активности функциональных групп сорбента, не связанных с аминокислотой, $\bar{\gamma}_R$ незначительно отличаются от единицы, следовательно, взаимодействия, возникающие в фазе смолы, практически не изменяют состояния функциональных групп. Значимое отклонение наблюдается только на аниените АН-221, где часть триптофана, связанного по донорно-акцепторному механизму (рис. 2б), изменяет функциональность смолы, а, следовательно, $\bar{\gamma}_R$.

Для сравнительного анализа были оценены коэффициенты активности компонентов фазы сорбента в системе "анионообменник–фенилаланин" исходя из предположения $\beta = 1$ (рис. 2в). Коэффициенты активности сорбированного фенилаланина $\bar{\gamma}_{AR}$ в этом случае имеют очень большие значения – десятки и сотни, что подтверждает ассоциацию в сорбенте, описанную ранее [7]. Следовательно, утверждение, что $\beta = 1$, является неверным. Сложный характер зависимости $\bar{\gamma}_{AR} = f(C)$, как и в предыдущих системах, определяется механизмом взаимодействия сорбата и сорбента и мицеллообразованием во внутреннем растворе [7].

Коэффициенты активности функциональных групп, не связанных с аминокислотой, $\bar{\gamma}_R$ при сорбции фенилаланина близки к единице (отклонение составляет ±0.06). Это свидетельствует о малом влиянии процессов ассоциации во внутреннем растворе на состояние функциональных групп смолы.

Для одной из исследуемых систем (анионит АН-221–триптофан), зная величины K'_A, $\bar{\gamma}_R$ и $\bar{\gamma}_{AR}$, по уравнению (2) проведен расчет термодинамической константы сорбции. Она оказалась постоянной величиной ($\overline{K}_A = 59.56 \pm 9\%$) во всем исследованном концентрационном интервале (табл. 2). Это свидетельствует о правомочности изложенных выше представлений о системах "низкоосновный анионит–водный раствор аминокислоты".

Таким образом, установлена взаимосвязь между термодинамическими параметрами (коэффициенты активности компонентов фазы сорбента) и равновесными характеристиками (концентрация внешнего раствора) при необменной сорбции аро-

Таблица 2. Некоторые термодинамические характеристики сорбции триптофана анионитом АН-221

K'_A	$\bar{\gamma}_{AR}$	$\bar{\gamma}_R$	$\bar{K}_A$
13.007	5.304	1.1973	57.89
7.964	8.551	1.1828	64.92
8.622	7.922	1.1853	57.85
76.269	1.002	1.3237	57.58

матических и гетероциклической аминокислот низкоосновными анионитами. Показано, что коэффициенты активности сорбированного цвиттерлита зависят от его количества и способности к образованию дополнительных связей в сорбенте. Коэффициенты активности меньше единицы для тирозина и превышают ее для триптофана и фенилаланина, в первом случае превалирует фактор связывания аминокислот во внутреннем растворе ионита, а во втором – концентрационный фактор. Установлено, что коэффициенты активности функциональных групп сорбентов близки к единице, а их увеличение в процессе сорбции тирозина связано с ростом полифункциональности сорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Солдатов В.С., Бычкова В.А.* Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 360 с.
2. *Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2272.
3. *Толмачев А.М.* // Там же. 1978. Т. 52. № 4. С. 746.
4. Иониты. Каталог. Черкассы: НИИТЭХим, 1980. 36 с.
5. *Хохлова О.Н., Распопина Н.Г.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 6. С. 957.
6. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. Л: Химия, 1976. 208 с.
7. *Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Кузнецова Л.В., Хохлов В.Ю.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2011.
8. *Zuyi Tao* // Ion-exchange and separation. 1995. V. 12. P. 353.
9. *Хамизов Р.Х., Мясоедов Б.Ф., Тихонов Н.А., Руденко Б.А.* // Докл. АН. 1997. Т. 356. № 2. С. 216.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 318–327

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.653.1:546

ИК-ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОГО ПОКРОВА И АПРОТОННЫХ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДОВ

© 2005 г. Р. Г. Романова, Е. В. Петрова

Казанский государственный технологический университет

E-mail: rrg@kstu.ru

Поступила в редакцию 06.02.2004 г.

Методом ИК-спектроскопии изучено формирование поверхности оксидов алюминия и циркония, полученных при соосаждении продуктами электродных реакций. Проведено сравнение с аналогичными свойствами индвидуальных и модифицированных оксидов этих элементов. Установлено, что соосажденные алюмоциркониевые гидроксиды обладают сравнительно низкой льюисовской кислотностью. Показано, что свойства поверхности зависят от условий соосаждения (значения pH и температуры).

Системы на основе оксидов алюминия и циркония привлекают внимание исследователей как перспективные гетерогенные катализаторы, а также как термостойкие носители и композиционные материалы. Применение диоксида циркония обусловлено его способностью создавать стабильные системы с развитой поверхностью. Соосажденные алюмоциркониевые гидроксиды (АЦГ) и оксиды (АЦО) находят применение в качестве носителей для получения высокоэффективных катализаторов таких важных каталитических процессов, как изомеризация, риформинг, дегидратация, алкилирование, селективное и полное окисление углеводородов, полимеризация, оксихлорирование и др. [1–7]. Бинарные оксидные системы традиционно получают соосаждением из растворов солей или механическим смещением гидроксидов. Основным недостатком катализаторов, полученных указанными способами, является плохая воспроизводимость структурных характеристик, и, как следствие, нестабильность каталитических свойств. Перспективным направлением в области получения эффективных носителей и катализаторов является осаждение гидроксидов металлов продуктами электродных реакций с применением мембранной технологии. Ранее [3, 8–11] было показано, что гидроксиды алюминия, полученные электрохимическим способом, обладают рядом свойств, которые можно регулировать, изменяя параметры осаждения.

Известно, что гидроксильный покров, электронодонорные и электроноакцепторные свойства оксидов, обусловленные структурой поверхности, во многом определяются условиями синтеза. Представляет особый интерес изучение процесса формирования поверхности бинарных гидроксидов при их осаждении в мембранном электролизере.

Целью работы – изучение влияния условий осаждения в мембранном электролизере на свойства поверхности систем на основе гидроксидов алюминия и циркония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы АЦГ получали соосаждением в анодной камере мембранного электролизера путем непрерывного дозирования алюмината натрия в раствор $ZrO(NO_3)_2$. В качестве анода использовали платину, в качестве катода – сталь Х18Н9Т. Для разделения анодного и катодного пространства использовали катионселективную мембрану марки МК-40. Условия осаждения варьировали в диапазоне величин pH от 6 до 10 и интервале температур от 303 до 353 K. После осаждения полученную суспензию подвергали электрохимической очистке от ионов натрия, а также старению в маточном растворе в течение 48 ч [11]. Содержание натрия и алюминия определяли методами пламенной фотометрии и комплексонометрии. Анализ циркония проводили рентгенофлуоресцентным методом на приборе "VRA-20". Образец предварительно смешивали с инертной подложкой в соотношении 1 : 15 и таблетировали. В качестве инертной подложки использовали борную кислоту марки "х. ч.". Аналогично готовили стандартные образцы с известным содержанием циркония. Для приготовления стандартов использовали диоксид циркония марки "ос. ч.". Содержа-

Таблица 1. Состав (x) и условия получения (T, pH) образцов

Образец	$x \times 10^3$, моль/г						$ZrO_2 : Al_2O_3 : H_2O$	$MO_n : H_2O$
	T, K	pH	ZrO_2	Al_2O_3	Na_2O	H_2O		
1	303	6	2.18	3.33	0.11	21.4	1 : 1.53 : 9.81	1 : 3.81
2	303	9	2.14	3.28	0.07	22.1	1 : 1.53 : 10.3	1 : 4.03
3	323	8	2.63	3.45	0.09	17.7	1 : 1.31 : 6.73	1 : 2.87
4	323	9	2.31	3.72	0.40	19.2	1 : 1.61 : 8.31	1 : 2.99
5	343	6	2.70	3.53	0.34	16.0	1 : 1.31 : 5.93	1 : 2.44
6	343	9	2.58	3.24	0.33	18.4	1 : 1.26 : 7.13	1 : 2.99
7	343	10	2.50	3.52	0.24	17.7	1 : 1.41 : 7.08	1 : 2.83

ние воды в образцах определяли по результатам прокаливания (ППП) при температуре 1123 K.

Кислотно-основные свойства поверхности катализаторов исследовали методом зондовой ИК-спектроскопии. Определение льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) проводили с помощью зонда, в качестве которого использовали монооксид углерода. Запись ИК-спектров проводилась при температуре адсорбции на фурье-спектрометре "Shimadzu 8300" с разрешением 4 $см^{-1}$ и числом накоплений спектров 50. Концентрацию ЛКЦ определяли из интегральной интенсивности соответствующих полос в спектре адсорбированного CO с использованием коэффициентов интегрального поглощения из [9], который зависит от положения полосы поглощения комплексов CO в диапазоне 2180–2240 $см^{-1}$ в соответствии с формулой $A_0 = 0.13 (\nu_{CO} - 2130)$. Минимально определяемое количество центров составляло 0.2 мкмоль/г. Поверхностные гидроксильные группы характеризовали частотой колебаний ν_{OH}, $см^{-1}$. Концентрацию OH-групп оценивали в относительных единицах из значений интенсивности полос поглощения в соответствующих максимумах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены условия осаждения и сведения о составе образцов алюмоциркониевых оксидов, полученных в анодной камере мембранного электролизера.

Гидроксильный покров поверхности. Многообразие типов OH-групп определяется координационным числом, как кислорода, так и иона металла на поверхности оксида. На границе кристалла происходит нарушение трехмерной координации, что вызывает энергетическую ненасыщенность поверхности, которая стремится к насыщению путем создания мостиковых структур, либо перегруппировки поверхностных атомов. При формировании поверхности систем, состоящих из двух или более компонентов, гидроксильные группы могут быть обусловлены как индивидуальными, так и сложными гетероядерными оксидами. С целью исследования влияния условий соосаждения на формирование OH-групп поверхности алюмоцирконивых гидроксидов получены и проанализированы ИК-спектры изученных образцов в области 3800–3600 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям OH-групп. Для идентификации OH-групп поверхности проведен анализ литературных данных по поглощению индивидуальных и бинарных оксидов алюминия и циркония в области спектра 3600–3800 $см^{-1}$ и сопоставление их с полученными результатами.

В спектрах оксидов алюминия, прокаленных при 723–823 K, независимо от кристаллической модификации, проявляется семь полос поглощения с максимумами при 3790–3805, 3765–3780, 3740–3763, 3722–3735, 3595–3705, 3675–3690, 3666–3670 $см^{-1}$ [1]. При этом высокочастотные полосы поглощения в области 3805–3763 $см^{-1}$ относятся к терминальным OH-группам, связанным с одним атомом алюминия, а низкочастотные в области 3730–3670 $см^{-1}$ – к мостиковым OH-группам, расположенным между двумя атомами алюминия различной координации. Координационное число атома алюминия и характер ближнего окружения определяют кислотные свойства протонов гидроксильных групп, которые принято характеризовать величиной протонного сродства (PA) [1]. Согласно [12–14], можно сделать следующее отнесение поверхностных OH-групп. Наиболее высокочастотная OH-группа (ν_{OH} = 3790 $см^{-1}$)

связана с тетраэдрическим ионом алюминия и имеет PA = 1440 кДж/моль, т.е. относится к наиболее кислотным терминальным группам. OH-группа, связанная с октаэдрическим алюминием (ν_{OH} = 3765 $см^{-1}$) является наименее кислой, ее PA = 1590 кДж/моль. Полосы поглощения в области ν_{OH} от 3780 до 3765 $см^{-1}$ относятся к гидроксилам, связанным с пятикоординированным или "дефектным" шестикоординированным атомами алюминия. Гидроксильная группа, имеющая ν_{OH} = 3730 $см^{-1}$, связана с двумя октаэдрическими ионами алюминия (PA = 1440 кДж/моль). Полоса поглощения при ν_{OH} = 3700 $см^{-1}$ соответствует OH-группе, связанной с октаэдрическим и пентаэдрическим ионами алюминия (PA = = 1410 кДж/моль), полоса с ν_{OH} = 3680 $см^{-1}$ – гидроксильной группе связанной с октаэдрическим и тетраэдрическим алюминием (PA = 1380 кДж/моль), а полоса с ν_{OH} = 3670 $см^{-1}$ – OH-группе связанной с пентаэдрическим и тетраэдрическим ионами алюминия (PA = 1390 кДж/моль). Последние два типа мостиковых гидроксильных групп обладают максимальной кислотностью и относятся к протонным (или бренстедовским) кислотным центрам.

В [15] исследовано влияние модифицирующих добавок на гидроксильный покров оксида алюминия. Бинарные оксидные системы получали совместным осаждением аммиаком гидроксидов алюминия и соответствующего металла из водных растворов нитратов при постоянном значении pH 7.5 и температуре 343 K. В качестве модифицирующих добавок вводили до 5 мас. % MgO, Sc_2O_3, BeO, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3, TiO_2, MnO_2, V_2O_5, MoO_3, WO_3. Проведенные исследования показали, что модифицирование, как правило, не приводит к появлению качественно новых центров, отличающихся по силе от имеющихся в исходном оксиде алюминия. Однако, для всех образцов, за исключением Al–Be, наблюдалось возрастание концентрации поверхностных OH-групп и L-центров.

Частота поглощения гидроксильных групп поверхности диоксида циркония зависит от кристаллической модификации ZrO_2 и кристаллографической ориентации поверхности, а также от концентрации дефектов на поверхности. Диоксид циркония может существовать в трех кристаллических модификациях – моноклинной, тетрагональной и кубической. Образец, полученный терморазложением гидроксида циркония под вакуумом при 723 K [16], представляет собой тетрагональный ZrO_2 со следовыми количествами моноклинной фазы. В ИК-спектре этого образца присутствуют две хорошо разрешенные полосы поглощения при 3660 и 3764 $см^{-1}$, на которые накладываются п. п. 3765, 3780 и широкие полосы 3512, 3570, 3606 $см^{-1}$. Согласно классификации гидроксильных групп, эти полосы могут быть отнесены к двум типам OH-групп поверхности, различающихся количеством катионов поверхности, входящих в координационную сферу атома кислорода OH-группы.

Частоты наиболее интенсивных п. п. (3764 и 3660 $см^{-1}$) характерны для OH-групп типов I и III. Эти частоты относятся к OH-группам на грани $(111)_t$ модифицированного ZrO_2 тетрагональной модификации. Следует отметить, что частоты п. п. гидроксилов рентгеноаморфного ZrO_2 и локализованных на грани $(111)_t$ тетрагонального ZrO_2 близки. В этом нет противоречия, поскольку рентгеноаморфный ZrO_2 представляет собой зародыши кристаллической фазы со структурой поверхности, соответствующей грани $(111)_t$ тетрагонального ZrO_2. При прокаливании гидроксида циркония на воздухе при 973 K формируется моноклинная модификация ZrO_2 [11]. Спектр поглощения OH-групп поверхности диоксида циркония после термовакуумной обработки при 873 K, представляет собой суперпозицию хорошо разрешенных интенсивных п. п. с максимумами при 3675, 3740 и 3780 $см^{-1}$, на фоне которых в виде перегибов прослеживаются более слабые п. п. с максимумами при 3652, 3690 и 3790 $см^{-1}$. В соответствии с классификацией гидроксильных групп, эти полосы могут быть отнесены к трем типам OH-групп поверхности. Полосы при 3780 и 3790 $см^{-1}$ обусловлены ИК-поглощением терминальных (тип I) гидроксильных групп, а п. п. 3740 $см^{-1}$ и группа полос 3652, 3675, 3690 $см^{-1}$ соответствуют мостиковым гидроксильным группам, координированным двумя (тип II) и тремя (тип III) катионами поверхности соответственно.

Появление полосы с поглощением 3652 $см^{-1}$, частота которой не характерна для гидроксилов с регулярной структурой как моноклинной, так и тетрагональной модификации ZrO_2, скорее всего, обусловлено присутствием дефектов на поверхности. Обогащение поверхности внерешеточными катионами, в общем, способствует снижению интенсивности полос поглощения мостиковых гидроксилов, характерных для регулярной структуры поверхности и росту интенсивности п. п. OH-групп, координированных внерешеточными катионами. При модифицировании поверхности ZrO_2 оксидами иттрия, скандия и лантана (содержание легирующего оксида 1 мас. %) [18] в спектре гидроксильного покрова наблюдается уменьшение относительной интенсивности полосы терминальных OH-групп (3780 $см^{-1}$), небольшое (~10 $см^{-1}$) изменение частот всех полос, а также появление новых полос в интервале 3650–3660 $см^{-1}$, что, несомненно, является результатом присутствия на

Таблица 2. Интенсивность полос поглощения, усл. ед. соответствующих ОН-групп (%) при различных ν_{OH} в образцах алюмоциркониевых гидроксидов

Образец	Al_pOHAl_t ZrOHZr(Al), тип III	Al_oOHAl_p	Al_oOHAl_o	Al_oOH ZrOH, тип I	Al_oOHAl_p ZrOH	Al_tOH ZrOH
	3670 $см^{-1}$	3700 $см^{-1}$	3730 $см^{-1}$	3758 $см^{-1}$	3775 $см^{-1}$	3790 $см^{-1}$
1	4.9	4.9	7.8	7.8	5.9	5.5
2	5.2	6.2	7.2	7.2	5.2	3.9
3	10.4	11.7	8.5	7.5	5.9	3.6
4	2.9	3.9	6.2	5.2	5.5	7.2
5	5.5	5.2	5.9	5.9	3.0	2.4
6	5.9	5.2	5.9	6.8	2.9	2.3
7	5.5	4.6	9.1	10.1	6.2	5.5

поверхности катионов легирующего элемента. Вероятно, это связано с вкладом в спектр полос поглощения структур типа II и III.

Таким образом, спектр гидроксильного покрова поверхности образцов ZrO_2, модифицированного оксидами Me_2O_3 (Me = Y, Sc, 1 мас. %), состоит из набора полос поглощения гидроксильных групп поверхности ZrO_2, на который накладывается спектр ОН-групп, координированных на поверхности фазы Me_2O_3. Дополнительно вносится вклад мостиковыми гидроксильными группами, в которых атом кислорода связан с катионами разных элементов. В [5–6], методом ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения с использованием ацетонитрила-d_3 в качестве молекулы зонда, исследованы свойства кислотных центров ZrO_2 и систем SO_4/ZrO_2, модицифированных ионами металлов. По адсорбции CD_3CN на поверхности сделан вывод о преобладании льюисовских кислотных центров средней силы и об отсутствии сильных бренстедовских кислотных центров (БКЦ) на поверхности диоксида циркония. Показано, что промотирование поверхности сульфатными группами приводит к возникновению БКЦ нового типа, способных адсорбировать CD_3CN в полукоординированной форме с образованием более прочных комплексов с адсорбатом. При введении ионов металлов появляются новые ЛКЦ, связанные с ионами Fe^{3+}, Ga^{3+}, Zn^{2+} и Co^{2+}. Отмечено, что в ИК-спектрах диоксида циркония в области валентных колебаний ОН-групп наблюдаются две п. п. при 3770 и 3660 $см^{-1}$, характеризующие терминальные и трехцентровые мостиковые гидроксильные группы, которые присутствуют на поверхности как тетрагональной, так и моноклинной модификации.

После адсорбции ацетонитрила-d_3 п. п. ОН-групп в спектре ZrO_2 смещаются в сторону низких частот и проявляются в виде широких полос при 3555 и 3360 $см^{-1}$, которые характеризуют соответственно терминальные и мостиковые гидроксильные группы, связанные водородными связями с CD_3CN. В ИК-спектрах SO_4/ZrO_2 в области валентных колебаний ОН-групп наблюдается п. п. при 3640 $см^{-1}$, характерная для мостиковых трехцентровых гидроксильных групп тетрагональной модификации, с плечом в области более высоких частот, указывающим на присутствие остаточных терминальных ОН-групп. Смещение максимума в сторону низких частот относительно соответствующей полосы в спектре диоксида циркония свидетельствует об усилении кислотных центров.

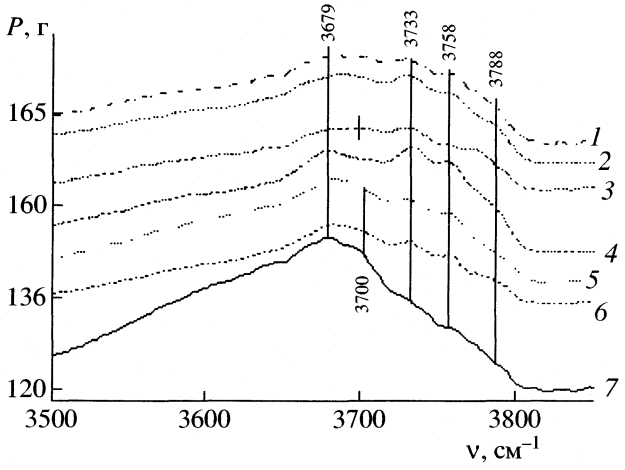


Рис. 1. ИК-спектры ОН-групп, прокаленных образцов: 2 (*1*), 1 (*2*), 4 (*3*), 7 (*4*), 6 (*5*), 5 (*6*) 3 (*7*); *P* – поглощение, г оксида.

Таблица 3. Доля поверхностных ОН-групп (%) при различных ν_{OH} в образцах алюмоциркониевых гидроксидов

Образец	Al_pOHAl_t ZrOHZr	Al_oOHAl_t	Al_oOHAl_p	Al_oOHAl_o	Al_oOH ZrOH	Al_pOH	Al_oOHAl_p ZrOH	Al_tOH
	3670 $см^{-1}$	3680 $см^{-1}$	3700 $см^{-1}$	3730 $см^{-1}$	3758 $см^{-1}$	3765 $см^{-1}$	3775 $см^{-1}$	3790 $см^{-1}$
1	13.3	–	13.3	21.2	21.2	–	16.0	15.0
2	14.9	–	17.8	20.6	20.6	–	14.9	11.2
3	21.8	–	24.6	17.8	15.8	–	12.4	7.6
4	9.2	–	12.3	19.6	16.5	–	17.4	25
5	19.7	–	18.6	21.2	21.2	–	10.7	8.6
6	20.3	–	17.9	20.3	23.6	–	10.0	7.9
7	13.4	–	11.2	22.2	24.7	–	15.1	13.4
8	22.0	22.0	21.0	21.0	–	9.0	–	5.0
9	21.0	26.0	24.0	19.0	–	10.0	–	0
10	25.0	23.0	21.0	20.0	–	8.0	–	4.0
11	26.0	23.0	21.0	20.0	–	8.0	–	3.0

Примечание. Образцы 8–11 синтезированны электрохимическим методом [8], образец 8 – при pH 9, 343 K, 9 – при pH = 7, 293 K, 10 – при pH = 9, 353 K, 11 – при (pH = 11, 353 K.

Введение ионов Ga, Fe, Zn и Co в SO_4/ZrO_2 не изменяет принципиальным образом спектральную картину в области валентных колебаний ОН-групп. Показано, что полосы, которые могли бы быть приписаны новым гидроксильным группам, связанным с ионами металлов, по-видимому, маскируются полосами ОН-групп SO_4/ZrO_2.

Для электрохимически соосажденных алюмоциркониевых гидроксидов выделено 6 полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям различных типов гидроксильных групп (табл. 2, рис. 1). Гидроксильные группы, имеющие п. п. ν_{OH} = 3670 $см^{-1}$ могут быть связаны с ионами алюминия в пентаэдрической и тетраэдрической координации [1]. Известно [18], что введение модифицирующих добавок типа Me_2O_3 приводит к смещению п. п. 3675 $см^{-1}$, характерной для индивидуального диоксида циркония, в более низкочастотную область. Поэтому можно предположить, что в случае электрохимического соосаждения бинарных алюмоциркониевых гидроксидов этой частоте также могут соответствовать гидроксильные группы поверхности ZrO_2, связанные с тремя катионами поверхности, один из которых представляет собой катион алюминия (тип III).

В соответствии с литературными данными однозначно можно отнести п. п. при 3700 и 3730 $см^{-1}$ к колебаниям мостиковых ОН-групп оксида алюминия, связанных с алюминием в октаэдрической координации. Поглощение в области 3775 $см^{-1}$ для электрохимически осажденного гидроксида алюминия не было обнаружено [8]. Однако в [13] подобная полоса поглощения была выделена для бемита и псевдобемита. Эта п. п. была отнесена к ОН-группе, связанной с октаэдрическим и пентаэдрическим ионами алюминия. С другой стороны, поглощение при 3775 $см^{-1}$ характерно также и для индивидуального диоксида циркония. Аналогично, п. п. при ν_{OH} = 3790 $см^{-1}$ может быть отнесена к терминальным ОН-группам, связанным как с ионом алюминия [8], так и с ионом циркония. Однако для гидроксидов алюминия, полученных при электрохимическом осаждении в подобных условиях [8], доля гидроксильных групп, связанных с ионом алюминия в тетраэдрической координации, существенно меньше, чем для бинарных систем. Следовательно, увеличение интенсивности поглощения в этой области свидетельствует о преобладании терминальных ОН-групп I типа, связанных с ионом циркония.

Согласно [16] в ИК-спектре индивидуального диоксида циркония прокаленного при 450°C наблюдается хорошо разрешенная полоса при 3764 $см^{-1}$. Таким образом, с учетом возможности смещения

указанной выше п. п. в результате введения второго оксида [18], п. п. 3758 $см^{-1}$ может быть отнесена как к гидроксильным группам, связанным с ионом алюминия в октаэдрической координации [1], так и к ОН-группам поверхности диоксида циркония I типа.

При сравнении синтезированных образцов с электрохимически осажденным оксидом алюминия (табл. 3) можно заметить, что доля терминальных ОН-групп в алюмоциркониевых оксидах выше более чем в два раза. При этом с увеличением величины pH осаждения наблюдается тенденция к увеличению доли терминальных гидроксильных групп. Наиболее четко эта зависимость выражена для образцов, соосажденных при 323 и 343 K. В спектрах образцов, синтезированных при комнатных температурах, наблюдается тенденция к увеличению интенсивности п. п. с ν_{OH} = 3730 и 3758 $см^{-1}$ наиболее кислотных ОН-групп и уменьшению поглощения менее кислых гидроксильных групп с ν_{OH} = 3670 и 3700 $см^{-1}$. Противоположная зависимость наблюдается для образцов, осажденных при 343 K, что может быть связано с различными условиями формирования первичных частиц и кристаллических структур. Так, время осаждения низкотемпературных образцов составляет ~410 мин, а при 343 K процесс осаждения протекает в 2.5 раза быстрее.

Причиной увеличения содержания доли терминальных ОН-групп в образцах алюмоциркониевых гидроксидах является возможность формирования гетероядерных структур. Согласно литературным данным [7] при добавлении основания к растворам солей протекают процессы гидролиза и поликонденсации с образованием полиядерных гидроксокомплексов, которые в свою очередь, оказывают влияние на свойства получаемых осадков. При добавлении основания к концентрированным растворам солей Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} и их смесей указанные процессы протекают по схеме $M^{3+} \longrightarrow \longrightarrow [MOH]^{2+} \longrightarrow [M_2(OH)_2]^{4+} \longrightarrow [M_p(OH)_n]^{3p-n} \longrightarrow \longrightarrow M_q \longrightarrow$ осадок, где M_p – полиядерные гидроксокомплексы ($p > 2$), M_q – коллоидные частицы (в приведенной схеме опущены координированные молекулы H_2O).

Следует выделить образцы № 3 и 4, полученные при 343 K (pH 8 и 9 соответственно). Для образца № 4 доля терминальных групп значительно выше, а интенсивность п. п. мостиковых гидроксильных групп ниже, чем у остальных образцов. А для образца № 3 зависимость имеет обратный характер. Из литературных данных известно [19], что при осаждении гидроксидов в определенных случаях поверхность гетерогенной фазы приобретает нулевой заряд (точка нулевого заряда, т. н. з). Для цирконогелей полученных на основе

Таблица 4. Положение полос ν_{CO} ($см^{-1}$) и число центров адсорбции CO (N) на оксидах алюминия различной кристаллической модификации

Модификация	$S_{уд}$, $м^2/г$	ν_{CO}, $см^{-1}$	N, мкмоль/г
α [9]	9.8	2182	42 (4.30)
γ [9]	105	2178	140 (1.33)
		2186	140 (1.33)
θ [9]	103	2178	120 (1.17)
		2186	120 (1.17)
χ [9]	187	2189	570 (3.05)
x [9]	76	2185	400 (5.26)
η [9]	240	2190	650 (2.71)
		2235	30 (0.13)
ОА [10] (pH 9, T = 323 K)	411	2207	80 (0.20)
		2192	708 (1.72)
ОА [10] (pH 9, T = 353 K)	314	2206	93 (0.30)

Примечание. В скобках даны значения N, мкмоль/$м^2$; ν_{CO} и N – характеристики ЛКЦ.

$ZrO(NO_3)_2$, т.н.з сильно зависит от анионного состава раствора и находится в области pH 8.8–9.3. В присутствии направленного электрического поля определенный вклад вносят также ориентация частиц вдоль вектора внешнего поля и поляризационная коагуляция, которые, в конечном счете, определяют реальные значения $pH_{т.н.з}$ и, соответственно, скорость образования гетерогенной фазы. Более низкое значение $pH_{т.н.з}$ наблюдается для гелей, склонных к полимеризации [19], поэтому можно сказать, что возникающие при электрохимическом осаждении электроповерхностные явления способствуют образованию полимерных частиц. Следовательно, для исследованных образцов АЦГ в условиях синтеза возможен процесс образования гетероядерной фазы.

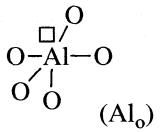
Электроноакцепторные свойства поверхности. Для идентификации ЛКЦ синтезированных алюмоциркониевых гидроксидов также провели сравнительный анализ полученных ИК-спектров и литературных данных. В табл. 4 приведены характеристики льюисовских центров оксидов алюминия (ОА), имеющих, согласно данным РФА, четко сформированную кристаллическую структуру.

Таблица 5. Характеристики ЛКЦ для образцов АЦГ

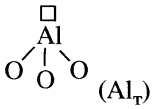
Образец	ν_{CO}, $см^{-1}$	N, мкмоль/г
1	2217	2
	2185	348
	2178	94
2	2233	0.3 (0.001)
	2212	8.9 (0.031)
	2197	37 (0.129)
	2186	313 (1.091)
	2173	183 (0.638)
3	2241	0.3
	2212	11
	2205	2.6
	2195	40.4
	2185	284
	2174	104
4	2220	1.6 (0.006)
	2211	7.8 (0.031)
	2196	42 (0.167)
	2186	259 (1.028)
	2175	107 (0.425)
5	2216	7.7 (0.024)
	2196	38.5 (0.121)
	2179	542 (1.710)
6	2216	1.2 (0.005)
	2200	23.9 (0.092)
	2189	150 (0.575)
	2177	264 (1.011)
7	2215	3 (0.012)
	2208	21 (0.082)
	2196	42 (0.165)
	2185	378 (1.482)
	2174	137 (0.537)

Примечание. В скобках даны значения N, мк моль/$м^2$.

Предполагают две возможные структуры льюисовских центров индивидуальных оксидов алюминия [1]



(Al_o)



($Al_т$)

Это согласуется с двумя типами комплексов с CO с частотами ν_{CO} = 2210–2180 и 2235 $см^{-1}$. Реально же идентифицированы четыре типа центров. Первый тип по спектрам CO проявляется при 2178–2182 $см^{-1}$, второй – при 2185–2195, третий – при 2203–2210, четвертый – при 2235 $см^{-1}$. Первые три из них, наиболее вероятно, относятся к структурному типу Al_o. Различия в центрах обусловлены различием во второй координационной сфере алюминия. Например, можно допустить соседний тетраэдрический алюминий, предположить присутствие в координационной сфере OH-группы и.т.д. Некоторыми авторами рассматривается существование значительно большего числа типов льюисовских центров, включая 3-, 4- и 5-координированные атомы алюминия, а также парные льюисовские центры (с возможностью адсорбции на два атома алюминия), образующиеся при удалении атома кислорода, находящегося в мостиковом положении. В целом из полученных данных следует, что центры типа $Al_т$ значительно более сильные, чем Al_o и $Al_п$ (пяти-координированный до дегидроксилирования). Концентрация льюисовских центров на оксидах алюминия достаточно велика, она варьируется от 2.6 до 5.2 мкмоль/$м^2$ (1.5–3 центра/10 × 10 $Å^2$). При этом наиболее значительной является доля центров типа Al_o.

Согласно данным [20], на поверхности оксида алюминия наиболее вероятными предполагаются шести- и пятикоординированные атомы алюминия, в которых одно координационное место вакантно, а остальные заняты атомами кислорода. Соответствующие им полосы поглощения комплексов CO находятся в области 2210–2180 и 2235 $см^{-1}$. Считается, что полосы поглощения, находящиеся в области 2210–2235 $см^{-1}$, соответствуют "дефектным" шестикоординированным атомам алюминия Al_o(д), которые отличаются лишь строением во второй координационной сфере алюминия. Структура типа $Al_п$ соответствует кислотному центру большей силы, чем Al_o и Al_o(д) и может быть реализована на ребре кристалла, о чем свидетельствует факт появления этой полосы для η-Al_2O_3, имеющего высокоразвитую поверхность.

Ранее были изучены кислотные свойства поверхности оксидов алюминия, предшественниками которых являются электрохимически синтезиро-

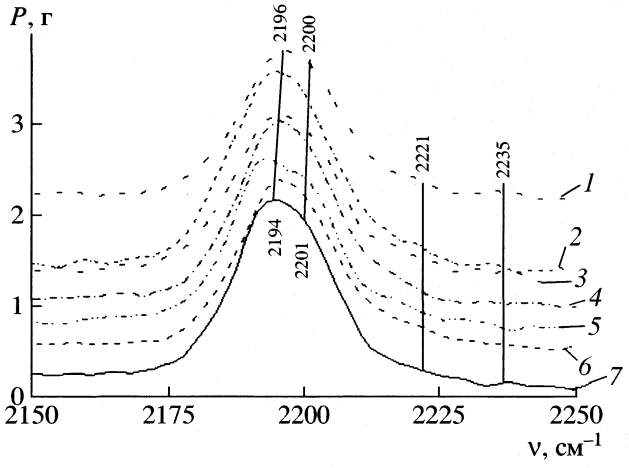


Рис. 2. ИК-спектры CO, адсорбированного на образцах при температуре жидкого азота и давлении 0.1 Торр. Обозначения см. рис. 1.

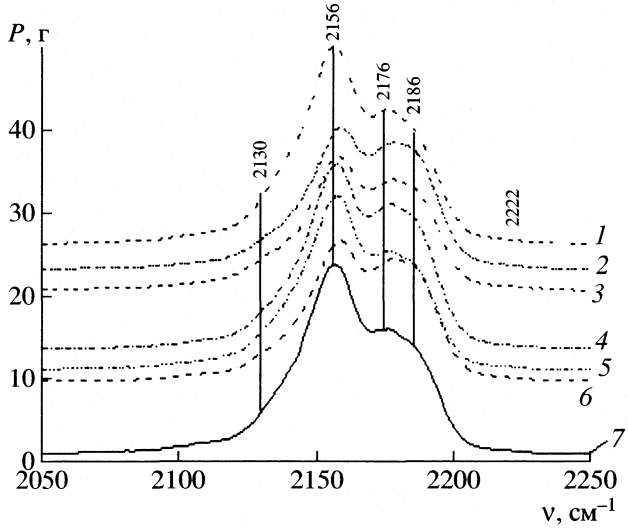
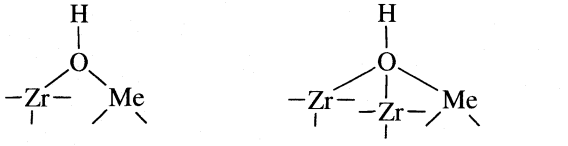


Рис. 3. ИК-спектры CO, адсорбированного на образцах при температуре жидкого азота и давлении 10 Торр. Обозначения см. рис. 1.

ванные гидроксиды алюминия [8]. Установлено, что при адсорбции CO ЛКЦ синтезированных оксидов алюминия соответствуют интенсивные полосы в области 2186–2194 $см^{-1}$. Отмечено, что количество сильных центров невелико, а для некоторых образцов они практически отсутствуют. Реально для исследованных образцов было идентифицировано четыре типа центров, при этом показано, что поверхность синтезированных в работе оксидов алюминия более чем на 83% состоит из слабых кислотных центров Al_o.

Формирование льюисовских кислотных центров на поверхности диоксида циркония несколько отличается. Как показывают результаты исследований, проведенных на других оксидах, в частности на Al_2O_3, наиболее сильными ЛКЦ являются дефекты – координационно-ненасыщенные катионы, получающиеся при удалении терминальных OH-групп. На поверхности индивидуального диоксида циркония было выделено два типа льюисовских кислотных центров, которым в спектре адсорбированного на поверхности CO соответствуют полосы поглощения 2204 и 2180 $см^{-1}$ [18, 21–22]. Присутствие модифицирующего элемента заметно изменяет электроноакцепторные свойства поверхности ZrO_2. В частности, присутствие на поверхности катионов La^{3+} приводит к значительному уменьшению числа наиболее сильных центров поверхности ZrO_2, доминирующими становятся центры второго типа (ν_{CO} = 2180 $см^{-1}$), кроме того, появляются новые сильные центры, адсорбция монооксида углерода на которых происходит с понижением частоты колебаний связи C-O относительно частоты в газовой фазе. Им соответствуют полосы при 2111 и 2126 $см^{-1}$. Данные, полученные для различных степеней заполнения центров адсорбции поверхности, свидетельствуют, что новые центры адсорбции заполняются одновременно с наиболее сильными льюисовскими центрами поверхности ZrO_2 [18]. При введении модифицирующих добавок возможно формирование качественно новых центров, предположительно следующего вида:



Таким образом, можно заметить, что положение полос поглощения CO для диоксида циркония и оксида алюминия совпадают в диапазонах 2178–2182 $см^{-1}$ и 2203–2210 $см^{-1}$.

В табл. 5 и на рис. 2, 3 приведены основные характеристики льюисовских кислотных центров электрохимически соосажденных алюмоциркониевых гидроксидов. Согласно данным табл. 5 и рис. 2, 3, в ИК-спектрах полученных систем можно выделить полосы поглощения характерные для индивидуальных оксидов алюминия и циркония. В то же время для АЦГ характерен набор полос, который не наблюдается в спектре индивидуальных оксидов. Полосы поглощения при ν = = 2173–2196 $см^{-1}$ можно отнести к ЛКЦ, относящимся к индивидуальным оксидам алюминия и циркония, в соответствии с данными, приведенными в [3, 8–10, 13–14]. Из исследованных АЦГ только у двух образцов (№ 3, № 7) наблюдается

полоса поглощения при 2205–2208 $см^{-1}$, соответствующая третьему типу льюисовских кислотных центров. Такой тип центров в литературе описывается структурой, представленной выше (Al_o). Следует отметить, что число этих центров у образцов мало и не одинаково. Так для образца, синтезированного при 343 K и pH 10 (№ 7) число таких центров значительно больше (21 мкмоль/г), чем у образца № 3 (2.6 мкмоль/г), полученного при более низкой температуре 323 K и pH 8. Из данных табл. 5 можно заметить, что для образцов № 1 и № 5, синтезированных при pH 6 характерны только три полосы поглощения, частоты двух из них совпадают по частоте поглощения с первым и вторым типом ЛКЦ индивидуальных оксида алюминия (структурный тип Al_o) и оксида циркония. При сравнении с поглощением оксида алюминия (2185–2195 $см^{-1}$), характеризующим второй тип ЛКЦ, видно, что если для образца № 1 частоты совпадают, то для образца № 5 они смещены в область более высоких волновых чисел. Частоты поглощения первой и третьей полос практически совпадают, значительно отличаются частоты второй полосы поглощения 2185 $см^{-1}$ (образец № 1) и 2196 $см^{-1}$ (образец № 5). Скорее всего, это связано с повышением температуры синтеза от 30 до 70°C соответственно.

Можно также отметить, что для образцов, синтезированных при температурах 303 K (pH 6, $\nu = 2178$ $см^{-1}$) и 343 K (pH 6 и 9, $\nu = 2179$ и 2177 $см^{-1}$ соответственно) поглощение соответствующее первому типу апротонных центров аналогично индивидуальному γ-Al_2O_3. В то время как для остальных образцов частота этой полосы поглощения смещена несколько ниже в область 2173–2175 $см^{-1}$. Согласно литературным данным, поглощение в других областях спектра для оксидов алюминия и циркония не наблюдалось. Следовательно, можно предположить, что ЛКЦ, проявляющиеся в отличных от рассмотренных ранее областях спектра, формируются за счет образования гетероядерных структур типа II и III, где Me = Al. Следует, однако, отметить, что по количественному соотношению льюисовские центры, сформированные за счет индивидуальных оксидов явно преобладают.

Особо следует выделить образец № 3, синтезированный при 323 K и pH 8, для которого обнаружено наибольшее количество полос поглощения 2174, 2185, 2195, 2205, 2212 и 2241 $см^{-1}$. Количество сильных центров для этого образца значительно ниже, чем у всех остальных АЦГ. В данном случае, вероятно, условия синтеза благоприятствуют образованию частиц гетерогенной фазы, имеющих незаряженную поверхность (т. н. з.), в результате чего происходит быстрая коагуляция осадка. Именно для этого образца скорость соосаждения была максимальной, что способствовало формированию наиболее неоднородной структуры.

Самые сильные центры легко обнаруживаются для образцов № 1 и № 2, по появлению полосы ~2230–2240 $см^{-1}$. Для остальных образцов такая полоса отсутствует или концентрация центров (табл. 5) очень мала. Появление таких сильных центров может быть обусловлено, скорее всего, смешанной кристаллической структурой соосажденных образцов. Отметим, что в целом льюисовская кислотность цирконий-содержащих образцов понижена в сравнении с образцами индивидуальных оксидов алюминия (табл. 4 и 5), полученных как по традиционным технологиям, так и электрохимическим способом. В качестве ЛКЦ на поверхности оксида алюминия могут выступать и дефекты поверхности, которые могут "залечиваться" атомами циркония, с чем, возможно, и связана пониженная кислотность электрохимически соосажденных алюмоциркониевых гидроксидов.

Таким образом, свойства поверхности алюмоциркониевых гидроксидов отличаются от свойств поверхности соответствующих индивидуальных оксидов. Формирование гидроксильного покрова и льюисовских кислотных центров во многом определяется условиями синтеза. Отличия в ИК-спектрах бинарных систем и индивидуальных оксидов могут быть обусловлены образованием, как индивидуальных гидроксидов, так и сложной гетероядерной фазы. Условия соосаждения в данном случае влияют на количественное соотношение центров, образующихся за счет формирования индивидуальных оксидов, к центрам, характеризующим гетероядерную фазу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32857) и научной программы "Университеты России" (код проекта № УР.05.01.022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Паукштис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука. Сиб. Отд., 1992. С. 254.
2. *Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н. и др.* // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 1. С. 137.
3. *Lamberov A.A., Liakumovich A.G., Romanova R.G., Gibadullin I.Kh.* // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2000. V. 158. P. 475.
4. *Кустов Л.М.* // Рос. хим. журн. 1998. № 1–2. С. 163.
5. *Иванов А.В., Васина Т.В., Маслобойщикова О.В. и др.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 396.
6. *Иванов А.В., Васина Т.В., Маслобойщикова О.В., и др.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2000. № 10. С. 1744.

7. *Иванова А.С.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 3. С. 394.
8. *Ламберов А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г.* // Там же. 1999. Т. 40. № 3. С. 472.
9. *Ламберов А.А., Романов Р.Г., Лиакумович А.Г.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 8. С. 1310.
10. *Романова Р.Г., Петрова Е.В., Ламберов А.А., Сопин В.Ф.* // Вестн. Каз. гос. технол. ун-та. 2002. № 1–2. С. 306.
11. *Романова Р.Г., Ламберов А.А., Петрова Е.В.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. Вып. 10. С. 1642.
12. *Трохимец А.И., Мардилович П.П., Лысенко Г.Н.* // Там же. 1979. Т. 31. Вып. 5. С. 873.
13. *Трохимец А.И., Мардилович П.П., Буслов Д.К., Лысенко Г.Н.* // Там же. 1979. Т. 31. Вып. 2. С. 271.
14. *Сенченя И.Н., Чувылкин Н.Д., Казанский В.Б.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 608.
15. *Силантьева О.А., Цыганенко А.А., Поволоцкий Е.Ю., Камалов Г.Л.* // Там же. 1993. Т. 34. № 3. С. 559.
16. *Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1672.
17. *Лунин В.В., Харланов А.Н.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 5. С. 692.
18. *Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 692.
19. *Печенюк С.И., Калинкина Е.В.* // Изв. АН Сер. Хим. 1996. № 11. С. 2653.
20. *Чукин Г.Д.* // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 1. С. 122.
21. *Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 1949.
22. *Харланов А.Н., Жубарева Н.А., Лунина Е.В. и др.* // Вестн. ГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 1. С. 29.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 328–331

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183:546.311

ИОНООБМЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФОСФАТЕ ОЛОВА РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

© 2005 г. Г. И. Смирнов, Л. М. Димова, А. А. Редченко

Иркутский государственный университет

E-mail: dvika@irk.ru

Поступила в редакцию 16.05.2003 г.

Получены константы ионообменного равновесия процесса сорбции щелочных металлов на кристаллическом фосфате олова (IV) $Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ и процесса сорбции калия на фосфате олова различной кристалличности.

Ионообменные свойства фосфата олова (IV) исследованы достаточно широко и на его основе предложены способы разделения катионов щелочных металлов и получения неорганических солей особой чистоты [1–4]. Отмечается взаимосвязь структуры и ионообменных свойств подобных соединений и зависимость показателей сорбции от упорядоченности их структуры [5, 6]. Поэтому много внимания исследователи уделяют вопросам целенаправленного синтеза фосфатов металлов и получению сорбентов с необходимой структурой и свойствами. В таких обстоятельствах весьма полезны сведения по термодинамике ионообменного процесса. Однако опубликованные работы по этому вопросу относятся к аморфному фосфату олова [7].

В настоящей статье приведены результаты определения констант ионообменного равновесия процесса сорбции щелочных металлов на кристаллическом фосфате олова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфата олова осуществляли методом высокотемпературного осаждения, заключающемся в термообработке растворов хлорида олова (IV) и фосфорной кислоты концентрации 12 моль/л при мольном отношении фосфора к олову =10, в колбе с обратным холодильником при температуре кипения и последующей отмывке образовавшегося осадка до pH 3. В [5] показано, что с увеличением продолжительности термической обработки степень кристалличности фосфата олова $Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ возрастает. Для исследований были синтезированы образцы 1–4 при продолжительности термообработки соответственно 70, 105, 140 и 175 ч. Исходные растворы для сорбции готовили из хлоридов щелочных металлов квалификации “х. ч.” или “ос. ч.”, pH 3.

Так как концентрация способных к обмену функциональных групп ионита зависит от его состава, структуры, типа сорбируемого иона, pH среды и других факторов, в настоящей работе ее величину определяли по данным полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) для каждого элемента при постоянном значении pH и при различных концентрациях металла в исходном растворе (рисунок). Навески сорбентов по 0.5 г помещали в кварцевые колонки и в динамических условиях пропускали растворы хлоридов щелочных металлов с pH 3, и скоростью 2 мл до полного насыщения ионита. Сорбент промывали водой и проводили десорбцию катионов щелочных металлов азотной кислотой концентрации 1 моль/л. Элюаты анализировали на содержание металла. По экспериментальным данным строили зависимость ДОЕ от концентрации щелочного металла в исходном растворе. Максимальное значение динамической обменной емкости (ДОЕ) принимали за ПДОЕ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс сорбции катионов щелочных металлов на фосфате олова можно представить уравнением

$$\overline{HR} + Me_в^+ = \overline{MeR} + H_в^+.$$

Тогда концентрационная константа химического взаимодействия согласно закону действующих масс может быть определена из соотношения

$$k^{II} = [\overline{MeR}][H_в^+]/[\overline{HR}][Me_в^+],$$

где $[H_в^+]$ и $[Me_в^+]$ – равновесные концентрации ионов водорода и щелочного металла в растворе, $[\overline{HR}]$ и $[\overline{MeR}]$ – равновесные концентрации ионов водорода и щелочного металла в фазе иони-

та. Введя в уравнение поправки на коэффициенты активности ионов водорода γ_H и металла γ_{Me}, получим полутермодинамическую константу k^I. Обычно для учета коэффициентов активностей ионов в растворах используют правило Здановского.

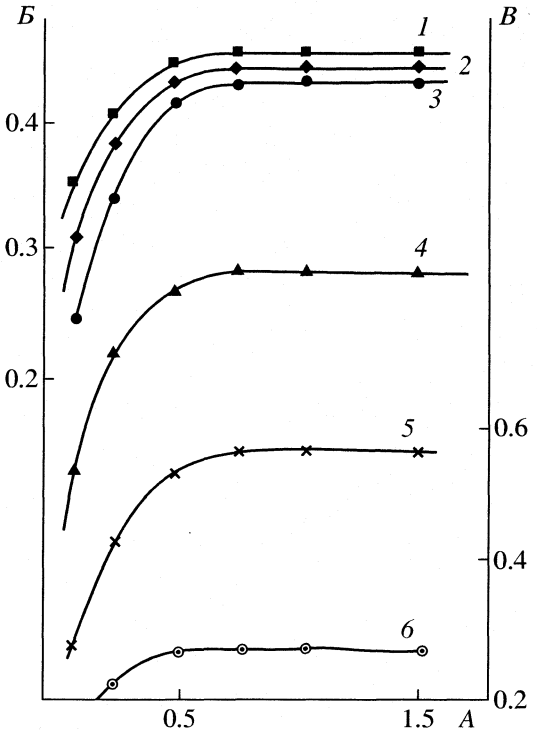
Для расчета термодинамической константы обмена (k) ввиду нерешенности проблемы определения коэффициентов активности ионов водорода (γ_H) и металла (γ_{Me}) в твердой фазе за стандартное состояние было выбрано состояние при котором $\gamma_H = 1$, когда мольная доля водорода N_H в фазе ионита равна единице и $\gamma_{Me} = 1$, когда мольная доля металла N_{Me} в твердой фазе равна нулю, т.е. стандартное состояние относится к иониту, содержащему микроколичества сорбируемого иона.

Из опубликованных данных наиболее часто термодинамические константы обмена получают либо графическим интегрированием зависимости полутермодинамической константы обмена от величины мольной доли металла в фазе ионита $\ln k = \int_0^1 \ln k^I dN_{Me}$, либо экстраполяцией этой функции на значение мольной доли металла в твердой фазе, равное нулю. В проводимых исследованиях ввиду изменения мольной доли металла в фазе сорбента в узких пределах термодинамическую константу обмена ионов щелочных металлов на протоны фосфата олова (k) определяли по второму варианту, т.е. экстраполяцией упомянутой функции на значение $N_{Me} = 0$. Величину энергии Гиббса находили по известной формуле $\Delta G^\circ = -RT\ln k$. Более подробно аналитические и методические вопросы приведены в [7–10].

Для фосфата олова различной степени кристалличности в настоящей работе определяли константы ионообменного равновесия процесса сорбции калия. Кроме того, для образца 4 (12.0:175), характеризуемого большей кристалличностью по сравнению с другими образцами, находили термодинамические параметры процессов сорбции лития и натрия, так как предварительно было установлено, что в исследуемых условиях при pH 3, цезий и рубидий не поглощаются.

Экспериментально определенные значения ПДОЕ процесса сорбции калия (рисунок) для образцов 1–4 (при pH 3) составили соответственно 0.448, 0.438, 0.428, 0.280 ммоль/г сорбента. Величина ПДОЕ для образца 4 (12.0:175) при сорбции натрия составила 0.55, а при сорбции лития – 0.28 ммоль/г сорбента.

Экспериментальные данные по изучению влияния массы сорбента и, следовательно, мольной доли металла в ионите в равновесных условиях на кажущуюся константу равновесия сорбционного процесса приведены в табл. 1. В исследованных условиях при небольшой концентрации ионов водорода и металлов отношение γ_H/γ_{Me} в растворе равно единице и $k^I = k^{II}$.



Определение ДОЕ фосфата олова: A – концентрация Me^+ в исходном растворе, моль/л; $Б$ – ДОЕ калия, ммоль/г сорбента ионитами *1* – 1 (12 : 70), *2* – 2 (12 : 105), *3* – 3 (12 : 140), *4* – 4 (12 : 145); B – ДОЕ, ммоль/г сорбента натрия (*5*), лития (*6*) ионитом 4 (12 : 175).

Как видно из табл. 1, кажущиеся константы ионообменного процесса с увеличением массы сорбента возрастают. Кажущиеся константы обмена уменьшаются как с увеличением калия в фазе ионита, так и с увеличением кристалличности фосфата олова. Такая зависимость обусловлена стерическими препятствиями при сорбции, которые возрастают с увеличением степени заполнения ионита калием и с увеличением кристалличности образцов фосфата олова [5]. Зависимость кажущейся константы равновесия процесса сорбции калия от мольной доли его в фазе ионита, обработанная методом наименьших квадратов, представляется в виде следующих уравнений для образцов 1–4 соответственно: $\ln k_K^I = 4.38 - 33.40N_K$, $\ln k_K^I = 4.57 - 39.23N_K$, $\ln k_K^I = 4.78 - 38.14N_K$; $\ln k_K^I = 4.84 - 54.02N_K$. Такая же зависимость при сорбции натрия и лития образцом 4 (12.0 : 175) представляется в виде уравнений $\ln k_{Na}^I = 3.19 - 60.31N_{Na}$ и $\ln k_{Li}^I = -1.56 - 33.05N_{Li}$. Экстраполяцией этих зависимостей на значение $N_{Me} = 0$ определены термодинамические константы равновесия.

Таблица 1. Зависимость кажущейся константы равновесия процесса сорбции щелочных металлов от массы сорбента при 293 K; $[K]_{исх}$ = 20 мг/л ; $[Na]_{исх.}$ = 20 мг/л ; $[Li]_{исх}$ = 20 мг / л ; V = 20 мл

m, г	$[K] \times 10^5$	$[H] \times 10^3$	$N_k \times 10^2$	$\ln K^I$	m, г	$[Me] \times 10^5$	$[H] \times 10^3$	$N_k \times 10^2$	$\ln K^I$
Сорбция калия; образец 1 (12.0 : 70)					Сорбция калия; образец 4 (12.0 : 175)				
0.05	32.03	1.192	17.12	–1.51	0.05	42.53	1.087	12.42	–2.04
0.10	18.96	1.322	14.38	–0.32	0.10	35.87	1.153	10.96	–1.20
0.15	11.53	1.397	11.79	0.45	0.15	29.72	1.215	10.23	–0.59
0.20	6.41	1.448	9.98	1.22	0.20	24.34	1.269	9.59	–0.09
0.25	4.36	1.468	8.35	1.67	0.25	20.24	1.310	8.84	0.29
0.30	3.33	1.479	7.11	1.97	0.30	17.93	1.333	7.91	0.51
0.40	2.05	1.492	5.48	2.49	0.40	12.55	1.386	6.89	1.10
0.50	1.54	1.497	4.42	2.80	0.50	9.73	1.415	5.91	1.46
Сорбция калия, образец 2 (12.0 : 105)					Сорбция натрия, образец 4(12.0 : 175)				
0.05	34.59	1.166	15.18	–1.74	0.05	71.84	1.130	9.49	–3.01
0.10	21.78	1.294	13.42	–0.56	0.10	60.95	1.230	8.70	–2.12
0.15	13.58	1.376	11.44	0.23	0.20	41.36	1.430	7.90	–0.94
0.20	7.94	1.433	9.86	0.97	0.30	32.65	1.520	6.32	–0.44
0.25	5.33	1.459	8.37	1.45	0.45	24.81	1.600	5.45	0.04
0.30	4.25	1.469	7.13	1.71	0.50	23.94	1.600	4.42	0.10
0.40	2.56	1.486	5.54	2.27					
0.50	1.79	1.494	4.50	2.65					
Сорбция калия; образец 3 (12.0 : 140)					Сорбция лития, образец 4 (12.0 : 175)				
0.05	36.13	1.151	15.47	–1.74	0.5	304.7	1.43	38.6	–2.63
0.10	22.80	1.284	14.55	–0.49	1.0	297.4	1.50	22.5	–2.38
0.15	14.60	1.366	12.50	0.29	2.0	290.2	1.58	12.8	–2.15
0.20	8.71	1.425	10.88	1.03	3.0	283.0	1.65	9.66	–1.93
0.25	6.91	1.443	9.87	1.32	4.0	275.7	1.72	8.05	–1.73
0.30	5.50	1.457	7.80	1.59	5.0	268.4	1.79	7.08	–1.54
0.40	2.56	1.486	6.22	2.45					
0.50	2.05	1.492	5.03	2.69					

Обозначения: m – масса сорбента; [K], [H] и [Me] – равновесная концентрация в растворе K, H и Me соответственно, моль/кг H_2O; N_K и N_{Me} – мольная доля K и Me соответственно.

По полученным данным рассчитаны соответствующие стандартные изменения энергии Гиббса.

Окончательные результаты по равновесию ионообменного процесса сведены в табл. 2.

Анализируя данные табл. 2 можно отметить, что термодинамическая константа обмена калия на фосфате олова различной кристалличности с учетом доверительного интервала постоянна и по результатам исследования четырех образцов ионита ее величина равна 103.5. Этот факт объясняется участием в процессе сорбции в качественном отношении одинаковых функциональных групп, что обусловлено структурой кристаллических ионитов и условиями эксперимента.

Отрицательные значения энергии Гиббса свидетельствуют о термодинамической возможности самопроизвольного протекания сорбционного процесса. По данным исследования четырех образцов фосфата олова при сорбции калия термодинамическая величина энергии Гиббса составила –11.3 кДж/моль.

При изучении сорбции щелочных металлов на кристаллическом фосфате олова (образце 4 (12.0 : 175)) было установлено, что в исследуемых условиях при pH 3, рубидий и цезий не поглощаются (табл. 2). Это дает основание предполагать, что катионы щелочных металлов сорбируются кристаллическим фосфатом олова в дегидратированном или частично гидратированном состояниях и размеры дегидратированных ионов рубидия и цезия превосходят сечения проходов в структуре ионита и сорбция этих катионов в рассматриваемых условиях невозможна.

Таблица 2. Термодинамические константы при 293 K ионообменного равновесия процесса сорбции щелочных металлов на фосфате олова различной кристалличности

Образец	Ион	ln$K$	$-\Delta G°$, кДж/моль
1 (12.0 : 70)	K^+	4.38 ± 0.31	10.68 ± 0.28
2 (12.0 : 105)	K^+	4.57 ± 0.23	11.15 ± 0.56
3 (12.0 : 140)	K^+	4.78 ± 0.38	11.66 ± 0.94
4 (12.0 : 175)	K^+	4.84 ± 0.36	11.81 ± 0.73
4 (12.0 : 175)	Na^+	3.19 ± 0.77	7.78 ± 1.87
4 (12.0 : 175)	Li^+	–1.56 ± 0.13	–3.8 ± 0.32

Ряд селективности сорбируемых щелочных металлов представляется в виде $K^+ > Na^+ > Li^+$, причем положительное значение энергии Гиббса в стандартных условиях свидетельствует об энергетических затруднениях при поглощении лития. Термодинамические константы равновесия процесса сорбции ионов натрия и лития равны 24.3 и 0.21 соответственно.

Таким образом нами исследовано ионообменное равновесие процесса сорбции щелочных металлов на кристаллическом фосфате олова $Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ и установлено, что термодинамические константы равновесия ионного обмена калия, натрия и лития составляют: 103.5, 24.3 и 0.21, энергии Гиббса – –11.3, –7.8 и 3.8 кДж/моль соответственно. Рубидий и цезий на кристаллическом фосфате олова в растворе при pH 3 не сорбируются. Полученные результаты согласуется со структурой исследованных ионитов [5]. Кристаллические фосфаты металлов содержат проходы определенных размеров и в фосфате циркония α-формы их величина составляет 2.61 Å [11]. В растворе при pH 3 негидратированные ионы цезия и рубидия ввиду большого ионного радиуса, вероятно, не могут сорбироваться на кристаллическом фосфате олова, а ионы калия, натрия, лития будут обмениваться в негидратированном или частично гидратированном состояниях. Данные свидетельствуют о селективности кристаллического фосфата олова к ионам калия и возможности его использования для глубокого разделения солей щелочных металлов.

В целом, термодинамические константы обмена ионов щелочных металлов на кристаллическом фосфате олова сопоставимы с аналогичными данными обмена на кристаллическом фосфате циркония, однако при этом существенное значение имеет pH растворов в равновесном состоянии, особенности структуры ионитов и другие факторы [12–14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов Г.И., Черняк А.С., Качур Н.Я. и др.* // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 11. С. 2425.
2. *Крылов В.И., Питалев В.Г., Поспелов А.А. и др.* // Там же. 1977. Т. 46. № 10. С. 2147.
3. *Costantino U., Gasperoni A.* // J. Cromatogr. 1970. V. 51. № 2. P. 289.
4. *Смирнов Г.И., Черняк А.С., Качур Н.Я., Огородникова А.А.* // Высокочистые вещества. 1989. Т. 62. № 3. С. 144.
5. *Смирнов Г.И., Редченко А.А., Димова Л.М. и др.* // Изв. Вузов. Хим. и хим. технология. 2000. Т. 43. № 5. С. 43.
6. *Смирнов Г.И., Редченко А.А., Качур Н.Я. и др.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 12. С. 1945.
7. *Смирнов Г.И., Черняк А.С., Костромина О.Н.* // Там же. 1989. Т. 62. № 10. С. 2202.
8. *Смирнов Г.И., Зорина И.Ю., Бортун А.И., Хайнаков С.А.* // Украинский хим. журн. 1989. Т. 55. № 7. С. 695.
9. *Крылов В.Н., Ларина К.П.* // Журн. физ.химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 2035.
10. *Larsen E.M., Vissers D.R.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 11. P. 1732.
11. *Troup I.M., Clearfild A.* // Inorg. Chem. 1977. Т. 16. С. 3311.
12. *Kullberg L., Clearfild A.* // Journ. Phys. Chem. 1981. Т. 85. № 11. С. 1585.
13. *Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 641.
14. Inorganic Ion Exchange Materials / Ed. by A. Clearfild. Boca Raton, Fla. CRC Press, 1982. 290 p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 332–337

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 536.7:(541.183+543.544)

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ НЕМАТИЧЕСКОЙ РЕЕНТРАНТНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ЦИАНОЗАМЕЩЕННЫХ МЕЗОГЕНОВ

© 2005 г. С. В. Блохина, А. В. Шарапова, М. В. Ольхович

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 16.12.2003 г.

Изучены фазовые переходы, сорбционные свойства и структурная селективность смеси жидких кристаллов *п-н*-нонилоксибензоилокси-*п'*-цианоазобензола и *п-н*-гексилоксициннамоилокси-*п'*-цианоазобензола, проявляющая реентрантный мезоморфизм. Методом газожидкостной хроматографии определены термодинамические параметры растворения *н*-алканолов в исследуемой смеси при бесконечном разбавлении и установлены закономерности их изменения в зависимости от агрегатного состояния раствора, длины алкильной цепи в молекуле спирта и температуры. Для изученных систем мезоген–немезоген характерны положительные отклонения от идеальности, обусловленные энтальпийным фактором. Установлено, что жидкокристаллический сорбент на основе смеси мезогенов обладает более высокой структурной селективностью к изомерам замещенных бензола и полиароматических углеводородов по сравнению с индивидуальными компонентами неподвижной фазы. Максимальные значения коэффициентов селективности отмечены для нематической и реентрантной нематической фаз.

Жидкие кристаллы обладают упорядоченным расположением молекул в температурной области мезофазы, благодаря чему они нашли широкое применение в качестве неподвижных жидких фаз в газовой хроматографии при разделении структурных изомеров органических соединений [1]. Температурная область мезоморфного состояния может быть существенно расширена путем смешения индивидуальных жидких кристаллов. Кроме того, установлено, что эвтектические смеси нематических жидких кристаллов обладают более высокой *мета-*, *пара*-селективностью к разделению изомеров ароматических соединений, по сравнению с исходными мезогенами [2]. Сорбционные свойства смешанных жидкокристаллических фаз, образующих более сложные мезоморфные структуры, практически не исследованы [3].

Особое внимание привлекают полиморфные жидкие кристаллы, которые в дополнение к кристаллической и изотропной имеют несколько жидкокристаллических фаз, поскольку, с точки зрения газовой хроматографии, они представляют собой набор сорбентов с различными сорбционными и селективными свойствами. Особое место среди полиморфных мезогенов занимают реентрантные (возвратные) жидкие кристаллы, которые характеризуются чередованием мезоморфных фаз при монотонном изменении температуры [4]. Интерес к этим соединениям обусловлен широким интервалом существования мезоморфного состояния и наличием нескольких жидкокристаллических фаз различной симметрии. Хроматографическое изучение структурной селективности реентрантных жидких кристаллов, проведенное в работах [5, 6], показало перспективность их использования в качестве высокоселективных сорбентов.

Цель настоящей работы – изучение фазовых переходов, сорбционных свойств и структурной селективности смеси полимезоморфных жидких кристаллов, обладающей реентрантными фазами.

Экспериментальная часть

Жидкие кристаллы *п-н*-нонилоксибензоилокси-*п'*-цианоазобензол (I) и *п-н*-гексилоксициннамоилокси-*п'*-цианоазобензол (II) синтезировали по методикам, описанным в работах [7, 8]. Соединение I очищали многократной перекристаллизацией из этилацетата, а соединение II – из этанола до постоянства температур фазовых переходов, которые приведены в табл. 1 и совпадают с литературными данными.

Мезогены I и II осаждали из раствора на инертный твердый носитель Chromaton N-AW зернением 0.125–0.16 мм. Степень пропитки равна 6% от общей массы насадки. Полученными сорбентами под вакуумом заполняли металлические колонки размером 1 м × 3 мм. Колонки кондиционировали в течение 6 ч при 523 K. Время удерживания сорбатов измеряли при условии бесконечного разбавления на газовом хроматографе "Chrom-5" (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме при нагревании. В качестве газа-носителя служил гелий. В работе ис-

Таблица 1. Температуры фазовых переходов мезогенов R–C_6H_4–T–C_6H_4–N=N–C_6H_4–CN

Мезоген	R–	–T–	T, K			
			$C \longrightarrow N_{re}$	$N_{re} \longrightarrow S_A$	$S_A \longrightarrow N$	$N \longrightarrow I$
I	$C_9H_{19}O$–	–COO–	357	398	493	518
II	$C_6H_{13}O$–	–CH=CH–COO–	–	407	423	573

пользовали микрошприц ("Hamilton", Швейцария) объемом 1 мкл. "Мертвое время" удерживания определяли по метану. Времена удерживания регистрировали интегратором ИТ-2 с погрешностью не более 0.01 с. Измерения проводили в пяти параллельных опытах с отклонением от среднего значения не более 0.5%. Температуры фазовых переходов мезогенов определяли методом поляризационной термомикроскопии с помощью микроскопа марки "Biolar" (Германия), снабженного термостоликом.

Обсуждение результатов

Методом поляризационной термомикроскопии была построена фазовая диаграмма состояния бинарной системы I–II, представленная на рис. 1. Полученная диаграмма не претендует на полноту, так нами не исследовались двухфазные области с кристаллическими модификациями и другие особенности. Идентификацию мезофаз проводили по характерным текстурам. Смешение компонентов способствовало расширению температурного интервала существования фазы N_{re} с 41°C для индивидуального мезогена I до 54°C для смеси с содержанием 13 мол. % компонента II. При концентрации 13–21 мол. % компонента II в смеси наблюдалась энантиотропная фаза S_{Are}.

В соответствии с фазовой диаграммой, для дальнейшего исследования сорбционных свойств и селективности была выбрана смесь с содержанием 13 мол. % компонента II как обладающая наиболее широкой областью существования N_{re} фазы. Смесь данного состава имеет следующие температуры фазовых переходов:

Переход	C–N_{re}	N_{re}–S_A	S_A–N	N–I
T, K	356	410	478	500

Обнаруженное расширение температурного интервала устойчивости фазы N_{re} в смеси по сравнению с индивидуальным соединением I является особенностью смесей, молекулы компонентов которых имеют полярную концевую группу [9]. Так как сиботактический характер нематической реентрантной фазы – хорошо установленный факт [4], то на основании структуры и характера распределения электронной плотности в молекулах компонентов I и II можно предположить возможность образования димеров. Рост термостабильности фазы N_{re} при добавлении соединения II, отличающегося от соединения I наличием двойной связи в мостиковой группе, связан, по нашему мнению, с возможностью образования в мезофазе достаточно прочных ассоциатов с более высокой анизотропией формы по сравнению с индивидуальными молекулами. Косвенными подтверждениями этого вывода могут служить значительная стабилизация смектической фазы и появление энантиотропной реентрантной смектики в смесях трициклических цианозамещенных жидких кристаллов I и II.

Сорбционные свойства исследуемой смеси компонентов I и II изучались на основании экспериментальных данных газожидкостной хроматографии. Выбор *н*-спиртов (C_5–C_9) в качестве сорбатов обусловлен их способностью к специфическим взаимодействиям с молекулами мезогенов. Зависимости $\ln V_g$ спиртов от обратной температуры колонки представлены на рис. 2 и позволяют четко фиксировать все полиморфные превращения жидкокристаллической смеси. Значения температур фазовых переходов мезоморфного сорбента, найденные по максимумам параметров удерживания спиртов, удовлетворительно совпадают с данными термомикроскопического метода. Наиболее существенное изменение V_g сорбатов соот-

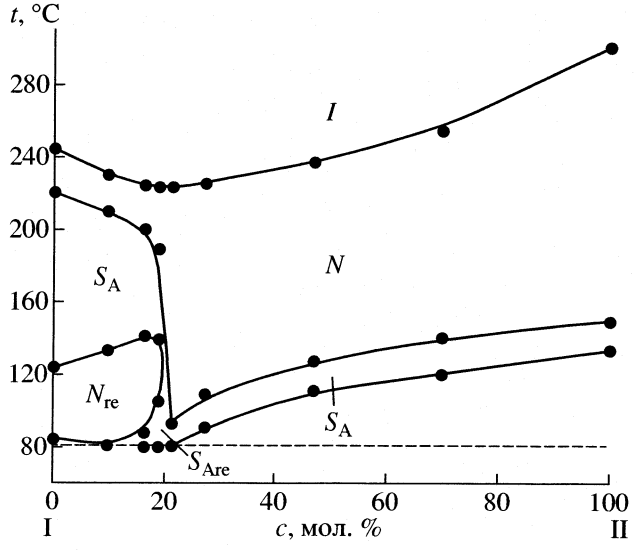


Рис. 1. Фазовая диаграмма бинарной системы мезогенов I–II.

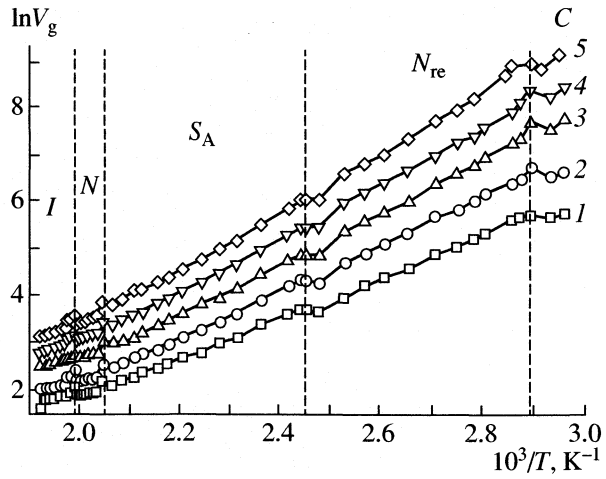


Рис. 2. Температурные зависимости логарифмов удельных удерживаемых объемов *н*-спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ в кристаллической, мезоморфных и изотропной фазах смеси соединений I–II: n = 5 (*1*), 6 (*2*), 7 (*3*), 8 (*4*) , 9 (*5*).

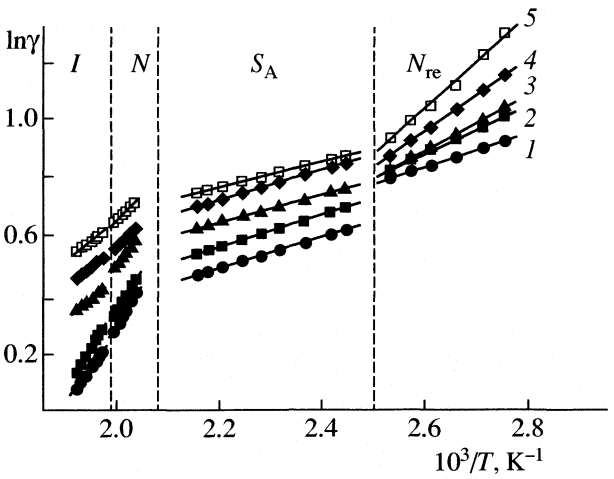


Рис. 3. Температурные зависимости логарифмов коэффициентов активности *н*-спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ в мезоморфных и изотропной фазах смеси соединений I–II при бесконечном разбавлении: *1*–*5* – см. рис. 2.

ветствует температуре плавления, что связано с разрушением кристаллической решетки мезогенов.

Газохроматографическое исследование характера межмолекулярных взаимодействий в системах мезогены–спирты проводили по термодинамическим функциям растворения сорбатов в бинарном жидкокристаллическом растворителе, рассчитанным по методикам [10, 11]. Вторые вириальные коэффициенты немезогенов рассчитывали по уравнению Ветере [12]. Результаты расчетов коэффициентов активности при бесконечном разбавлении (γ^∞), избыточных (H^E, S^E, G^E) параметров растворения и энтальпий испарения сорбатов ($\Delta_{vap}H$) приведены в табл. 2. Сравнение экспериментальных значений энтальпий испарения спиртов $\Delta_{vap}H$ с рассчитанными по соотношению Ватсона [12] величинами $\Delta_{vap}H^*$ демонстрирует надежность полученных в настоящей работе результатов. Значения относительных погрешностей термодинамических параметров при доверительном интервале 95% равны: γ^∞ – 1.5%, H^E – 3.2%, S^E – 3.6%, G^E – 1.6%.

Исследование свойств немезогенов, растворенных в жидкокристаллических растворителях при бесконечном разбавлении, обычно заключается в выявлении закономерностей изменения коэффициентов активности немезогенов и их температурных зависимостей, связанных с величинами избыточных термодинамических функций немезогенов в анизотропном растворе, с последующей интерпретацией результатов с позиций молекулярно-статистической теории. Данные о термодинамических свойствах немезогенов в бинарных смесях с нематическими жидкими кристаллами в достаточной мере систематизированы для нормальных и разветвленных алканов и некоторых классов циклических и ароматических соединений [13]. Для более сложных мезоморфных структур, в том числе реентрантных фаз, закономерности изменения термодинамических функций не изучены.

Результаты эксперимента по исследованию процессов растворения *н*-спиртов в мезоморфных и изотропной фазах смеси соединений I и II представлены на рис. 3 в виде зависимости $\ln\gamma^\infty$ от обратной температуры. Тенденции изменения $\ln\gamma^\infty$ общие для каждой из фаз: линейная зависимость от температуры в пределах одной фазы и наличие дискретности при температурах фазовых переходов. Рассматривая зависимость γ^∞ в изученных бинарных системах от различных факторов, можно отметить, что наиболее ярко выражено влияние мольного объема сорбатов и природы жидкокристаллических фаз на неидеальность системы. Во всех исследованных растворах рост мольного объема спиртов приводит к уменьшению подвижности молекул немезоморфного компонента в пространственной структуре жидкокристаллической смеси и росту "положительной неидеальности". В то же время снижение параметра порядка мезофаз и увеличение размеров свободных ячеек надмолекулярной структуры сорбента с ростом температуры приводит к уменьшению отклонения растворов мезоген–немезоген от идеальности. С повышением температуры значение γ^∞ *н*-спиртов уменьшается, при этом выполняются следующие неравенства:

$$\gamma_I^\infty < \gamma_N^\infty < \gamma_{S_A}^\infty < \gamma_{N_{re}}^\infty, \quad (1)$$

$$\Delta_{soln}H_{N_{re}}^\infty < \Delta_{soln}H_{S_A}^\infty < \Delta_{soln}H_I^\infty < \Delta_{soln}H_N^\infty,$$
$$H_{S_A}^E < H_{N_{re}}^E < H_I^E < H_N^E, \quad (2)$$

$$\Delta_{soln}S^{\infty}_{N_{re}} < \Delta_{soln}S^{\infty}_{S_A} < \Delta_{soln}S^{\infty}_{I} < \Delta_{soln}S^{\infty}_{N},$$
$$S^{E}_{S_A} < S^{E}_{N_{re}} < S^{E}_{I} < S^{E}_{N}. \quad (3)$$

Обнаруженные закономерности в изменении термодинамических величин сходны с полученными ранее для смектической, нематической и изотропной фаз индивидуального компонента II [14] и *п*-*н*-октил-*п*-цианобифенила [15]. Согласно [13], практически для всех исследованных растворенных веществ в жидкокристаллических растворителях наблюдается положительное отклонение от идеальности, за исключением систем ароматические углеводороды–дискотический мезоген [16]. Коэффициенты активности сорбатов в изученных нами растворах также имеют положительное отклонение от идеальности, а все избыточные молярные энтальпии и энтропии положительны, что свидетельствует о несовместимости спиртов с мезоморфными и изотропной фазами смеси мезогенов.

Высокие положительные значения функций H^E и S^E спиртов в нематической фазе по сравнению с изотропной, возможно, объясняются слабой корреляцией длинных осей молекул жидких кристаллов и молекул немезогенов, что сопровождается не только уменьшением интенсивности дисперсионных взаимодействий, но и увеличением объема при образовании нематического раствора [17]. В смектической и нематической реентрантной фазах обнаружены более низкие величины параметров H^E и S^E, чем в изотропной жидкости. Высокая упорядоченность и сильная антипараллельная ассоциация молекул мезогенов в указанных фазах не препятствуют контакту цианогрупп жидких кристаллов с полярными молекулами спиртов, но их внедрение в мезоморфную структуру происходит со значительными потерями конформационной и вращательной подвижности, что находит свое отражение в пониженных значениях избыточных термодинамических функций сорбатов.

Ранее было установлено, что лучшая растворимость сорбатов в изотропной фазе по сравнению с нематической обусловлена преобладающим влиянием энтальпийного фактора над энтропийным [15]. Анализ термодинамических величин, представленный в виде неравенств (1)–(3), позволяет сделать заключение, что низкие значения коэффициентов активности в изотропной фазе вызваны преобладанием энтальпийного фактора в нематической фазе и энтропийного фактора в смектической и нематической реентрантной фазах. Небольшое уменьшение коэффициентов активности в нематической фазе по сравнению со смектической фазой связано с преобладающим влиянием энтропийных эффектов. Понижение растворимости в нематической реентрантной фазе по сравнению со смектической также обусловлено энтропийным фактором.

Для всех изученных жидкокристаллических систем и изотропной фазы изменение поступательного движения молекул сорбатов пропорционально теплоте растворения, что следует из прямолинейной (R = 0.996) зависимости между избыточными парциальными молярными энтальпиями и энтропиями растворения спиртов (рис. 4). При этом изменению теплоты растворения на 1 кДж/моль соответствует изменение энтропии растворения на ≈3 Дж/(моль K). Близкий к рассчитанному компенсационный эффект наблюдается для сорбентов, обладающих достаточно большой подвижностью надмолекулярной структуры [18].

Изучение термодинамических функций растворения немезоморфных веществ в жидкокристаллических растворителях не только способствует лучшему пониманию особенностей межмолекулярных взаимодействий в системах с мезоморфными компонентами, но и необходимо для опти-

Таблица 2. Термодинамические параметры *н*-спиртов $C_nH_{2n+1}OH(C_5–C_9)$ в мезоморфных и изотропной фазах смеси мезогенов I–II при бесконечном разбавлении (H^E, G^E, TS^E, $\Delta_{vap}H$ – в кДж/моль, S^E – в Дж/(моль K))

n	γ^{∞}	H^E	S^E	G^E	TS^E	$\Delta_{vap}H$	$\Delta_{vap}H^*$
			I (T = 512 K)				
n = 5	1.17	21.5	40.7	0.7	20.8	35.6	31.9
n = 6	1.25	24.8	46.6	1.0	23.8	42.3	38.5
n = 7	1.48	11.8	19.8	1.7	10.1	38.7	41.1
n = 8	1.65	11.6	18.5	2.1	9.5	42.4	45.8
n = 9	1.80	11.5	17.5	2.5	9.0	45.1	44.8
			N (T = 497 K)				
n = 5	1.39	26.6	50.9	1.4	25.3	36.4	34.3
n = 6	1.45	25.7	48.6	1.5	24.1	43.0	40.6
n = 7	1.70	18.9	33.5	2.2	16.7	39.8	42.9
n = 8	1.80	14.2	23.8	2.4	11.8	43.7	47.6
n = 9	1.97	13.5	21.6	2.8	10.7	46.5	46.4
			S_A (T = 438 K)				
n = 5	1.70	4.3	5.4	1.9	2.4	40.1	41.5
n = 6	1.83	4.5	5.2	2.2	2.8	43.4	47.6
n = 7	1.98	3.8	3.0	2.5	1.3	45.6	49.2
n = 8	2.14	4.2	3.3	2.8	1.4	50.0	53.5
n = 9	2.22	3.6	1.6	2.9	0.7	53.1	51.8
			N_{re} (T = 383 K)				
n = 5	2.31	4.8	5.5	2.7	2.1	44.8	46.8
n = 6	2.42	6.9	10.7	2.8	4.1	49.6	52.9
n = 7	2.45	8.0	13.5	2.9	5.2	54.5	54.1
n = 8	2.63	10.4	19.2	3.1	7.4	58.0	58.3
n = 9	2.84	13.6	26.7	3.3	10.2	63.9	66.1

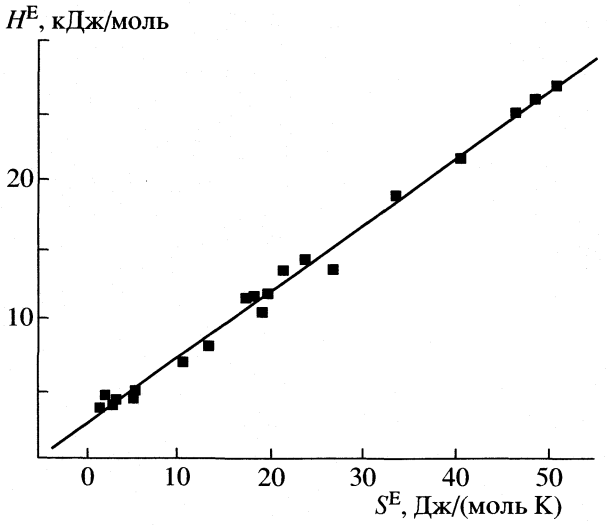


Рис. 4. Корреляция избыточных парциальных молярных энтальпий H^E и энтропий S^E растворения *н*-спиртов в мезоморфных и изотропной фазах смеси мезогенов I–II.

мального выбора жидких кристаллов как сорбентов для газожидкостной хроматографии. В связи с этим была проведена оценка структурной селективности мезофаз различной симметрии исследуемой смеси мезогенов. Общепринято представление, что избирательность жидких кристаллов по отношению к структурным изомерам ароматических соединений обусловлена лучшим растворением изомера, имеющего бóльшую геометрическую анизотропию. В качестве критерия разделения α соответствующих тестовых пространственных изомеров (*п*- и *м*-ксилолы, α- и β-нафтолы, фенантрен и антрацен) использовали отношение их приведенных времен удерживания.

Результаты изучения аналитических свойств мезофаз различной симметрии смеси мезогенов приведены в табл. 3. Как и следовало ожидать, лучшее растворение и более длительное удерживание в объеме жидкокристаллической стационарной фазы характерно для геометрически анизотропного изомера (*п*-ксилол, β-нафтол, антрацен), что связано с более эффективным встраиванием в структуру, состоящую из анизометрических частиц жидких кристаллов. Установлено, что лучшее разделение компонентов наблюдается при использовании нематической и реентрантной фаз. Следует отметить, что исследованная жидкокристаллическая смесь обладает более высокой селективностью, чем индивидуальные мезогены [6, 19]. Преимущество неподвижной фазы на основе сме-

Таблица 3. Селективность α неподвижной фазы на основе смеси мезогенов I–II

Разделяемые соединения	N_{re}	S_A	N
н-спирты:	T = 358.9 K	T = 413.3 K	T = 498 K
Гексанол–пентанол	2.38	1.75	1.73
Гептанол–гексанол	2.00	1.73	1.57
Октанол–гептанол	1.95	1.71	1.42
Нонанол–октанол	1.82	1.73	1.71
Гетероциклические азотсодержащие соединения:	T = 389.1 K	T = 412 K	
Анилин–N-N-диметиланилин	1.13	1.15	
N-метилпирролидон–N,N-диметиланилин	2.33	1.86	
Пиперидин–пиридин	1.17	1.06	
Морфолин–пиридин	1.32	1.23	
Изомеры ксилола:	T = 361 K	T = 424 K	
п-Ксилол–*м*-ксилол	1.12	1.03	
Ароматические углеводороды:	T = 349 K	T = 412 K	
Толуол–бензол	2.60	1.53	
Этилбензол–толуол	1.84	1.51	
			T = 498 K
β-Нафтол–α-нафтол			1.13
Фенантрен–антрацен			1.15
	T = 394 K	T = 412 K	
п-Толуидин–*м*-толуидин	1.14	1.10	
			T = 497 K
β-нафтиламин–α-нафтиламин			1.10

си мезогенов по сравнению с известными сорбентами [1] – ее универсальность, заключающаяся в возможности разделения низко-, средне- и высококипящих изомеров ароматических соединений. Аналитические возможности сорбента на основе смеси мезогенов I и II проиллюстрированы также на примере разделения высококипящих спиртов и азотсодержащих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Witkiewicz Z.* // J. Chromatography. 1982. V. 251. P. 311.
2. *Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В.* // Успехи химии. 1981. Т. 1. № 5. С. 943.
3. *Онучак Л.А., Гарькин В.П., Муханова И.М., Соколова Е.П.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 502.
4. *Cladis P.E.* // Mol. Cryst. Lig. Cryst. 1988. V. 165. P. 85.
5. *Sakagami S., Nakamizo M.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. № 4. P. 1157.
6. *Бурмистров В.А., Щербакова О.В., Александрийский В.В. и др.* // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 9. С. 1781.
7. *Tinh N.H.* // J. Chim. Phys. 1983. V. 80. P. 83.
8. *Сафиуллин И.И., Майдаченко Г.Г., Клопов В.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. Т. 30. № 2. 1987. С. 134.
9. *Szabon J., Weiissflog W., Pelze G. et al.* // Cryst. Res. Technol. 1986. V. 21. № 8. P. 1097.
10. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбниц, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Ч. II. 508 с.
11. *Deshpande D.D., Patterson D.* Schreiber H.P., Su C. // Macromolekules. 1974. V. 7. № 4. P. 530.
12. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1972. 591 с.
13. *Соколова Е.П.* // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 6. С. 894.
14. *Блохина С.В., Шарапова А.В., Ольхович М.В., Айдаченко Г.Г.* // Тез. Межунар. научн. конф. "Кристаллизация в наносистемах". Иваново, 2002. С. 84.
15. *Ghodbane S., Oweimreen G.A., Martire D.E.* // J. Chromatography. 1991. V. 556. P. 317.
16. *Соколова Е.П., Акопова О.Б., Онучак Л.А. и др.* // Тез. V Междунар. конференции по лиотропным жидким кристаллам. Иваново, 2003. С. 96.
17. *Oweimreen G.A., Lin G.C., Martire D.E.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 16. P.2111.
18. Хроматография и термодинамика / Под ред. Р. Стрыека, Ю.П. Ямпольского. Варшава: Институт химии АН ПНР, 1986. 241 с.
19. *Блохина С.В., Шарапова А.В., Ольхович М.В. и др.* // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 825.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 338–342

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.77

ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСИПРОПИЛ-β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА ОБМЕН ВЕЩЕСТВОМ МЕЖДУ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ЭМУЛЬСИЙ

© 2005 г. А. А. Князев, О. И. Михалев, И. Н. Карпов, М. В. Алфимов

Российская академия наук, Центр фотохимии, Москва

E-mail: omikh@photonics.ru

Поступила в редакцию 26.02.2004 г.

Исследованы кинетические закономерности обмена содержимым между каплями эмульсии типа "масло в воде" в присутствии гидроксипропил-β-циклодекстрина в дисперсионной среде. Методом ЭПР изучено перераспределение гидрофобного спинового зонда между каплями эмульсии октадекана. Установлено, что при смешении двух эмульсий, одна из которых содержит капли с зондом, а вторая – капли без зонда, в пределах точности эксперимента характерное время перераспределения зонда τ обратно пропорционально концентрации комплексов зонд – гидроксипропил-β-циклодекстрин в дисперсионной среде. Проведено сравнение экспериментальных значений τ с расчетными.

Знание механизма и кинетических закономерностей процессов массопереноса между частицами дисперсной фазы имеет важное значение как при исследовании реакций, протекающих в дисперсных системах, так и при изучении свойств самих дисперсных систем. Ранее нами с использованием метода спинового зонда были изучены процессы перераспределения вещества (зонда) между каплями эмульсии типа "масло в воде", исходно содержащими зонд (отдающие капли) и не содержащими его (принимающие капли) [1–4]. Было показано, что механизмом обмена является диффузия зонда через дисперсионную среду и получено соотношение для характерного времени перераспределения зонда между каплями эмульсии:

$$\tau = r^2[1 - (\alpha_1 + \alpha_2)^{1/3}]/3D\gamma, \qquad (1)$$

где r – радиус капель (предполагается, что радиусы принимающих и отдающих капель совпадают), α_1 и α_2 – объемные доли дисперсных фаз принимающей и отдающей эмульсий, D – коэффициент диффузии зонда; γ - коэффициент, связывающий концентрацию зонда R в водной среде с концентрацией зонда в каплях эмульсии: $[R_в] = \gamma[R_м]$. При выводе соотношения (1) предполагалось, что $\gamma \approx$ const при неизменном составе дисперсионной среды. В [4] были получены экспериментальные данные, подтверждающие связь τ с радиусом капель r и объемными долями α_1 и α_2. Однако, ввиду низкой растворимости зонда в воде и, как следствие, невозможности по спектру ЭПР определить его концентрацию в дисперсионной среде, не была проверена зависимость τ от γ, по этой же причине не был проведен расчет значений τ. В то же время использование для этих целей зондов с более высокой растворимостью в воде затруднено слишком малым временем перераспределения зонда.

В данной работе исследовалось перераспределение зонда в эмульсии, дисперсионная среда которой содержала гидроксипропил-β-циклодекстрин (А) – комплексообразующее вещество, способное связывать зонд в водорастворимые комплексы, тем самым повышая содержание зонда в водной среде [5]. В терминах соотношения (1) комплексообразование такого рода означает эффективное увеличение коэффициента γ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали нитроксильный спиновый зонд R: 4-стеараилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, синтезированный А.Б. Шапиро в ИХФ РАН. Использовали эмульсии с однокомпонентной дисперсной фазой (зонд или октадекан) и эмульсии с двухкомпонентной дисперсной фазой, представляющей собой раствор зонда в октадекане. В качестве водной среды эмульсий использовали раствор проксанола-268 (блоксополимер полиоксиэтилена (80 мас.%) и полиоксипропилена (НПО НИОПиК) в дистиллированной воде. Эмульсии готовили с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1. Температуру во время диспергирования поддерживали в интервале 30–40°С. Для приготовления эмульсии октадекана с зондом сначала растворяли зонд в октадекане, затем добавляли водную среду и диспергировали. Средний радиус капель эмульсии октадекана, измеренный с помощью фотон-корреляционной спектроскопии (Coulter N4), составлял $r = 0.10$ мкм. Как было уста-

новлено, введение А в эмульсию октадекана приводит к тому, что за время, необходимое для проведения экспериментов (~10 мин), средний размер капель несколько увеличивается, но не более, чем на 5%. В дальнейших оценках таким увеличением размера пренебрегали.

Для исследования кинетики перераспределения зонда сначала смешивали эмульсию октадекана, содержащую зонд (доля дисперсной фазы 9 об. %, концентрация проксанола в воде 3 мас. %, концентрация зонда в октадекане 0.1 М) с раствором А в соотношении 1 : 1 по объему. Далее, используя блок остановленной струи, данную систему смешивали с 9%-ной принимающей эмульсией октадекана в соотношении 1 : 1 по объему и производили регистрацию изменений спектра ЭПР системы. Вследствие того, что форма спектра чувствительна к локальной концентрации зондов, по мере перехода зонда из отдающих капель в принимающие происходит заметное увеличение интенсивности компонент сигнала ЭПР. Характерное время перераспределения зонда τ определяли как характерное время изменения интенсивности первой компоненты триплетного спектра системы, умноженное на поправочный коэффициент 1.6, связывающий характерные времена изменения интенсивности спектра и изменения концентрации зонда в каплях [4].

При проведении эксперимента по определению зависимости $I([R_м])$ (см. ниже), использующейся для определения коэффициента γ, смешивали 1 мл эмульсии зонда (концентрация зонда $4 \times \times 10^{-3}$ М, концентрация проксанола 1 мас. %) с 1 мл 0.24 М раствора А. После этого в систему добавляли небольшие (13–60 мкл) количества 9%-ной эмульсии октадекана. После каждого добавления производили диспергирование и далее регистрировали спектр системы. Как было установлено, зонд и октадекан взаимно растворимы в любом соотношении, поэтому капли эмульсии, как мы считаем, имели примерно одинаковый состав. По виду спектра определяли концентрацию зонда в воде и в каплях эмульсии. Методика определения основана на том, что зонд в различном окружении (в каплях эмульсии, в воде и в составе комплекса с А) имеет различный вид спектра.

Эксперименты проводили при 25–26°С. При данной температуре капли октадекана остаются в жидком состоянии, несмотря на то, что температура плавления октадекана 28°С [7]. Использовали А марки ALDRICH со средним числом заполнения 0.8.

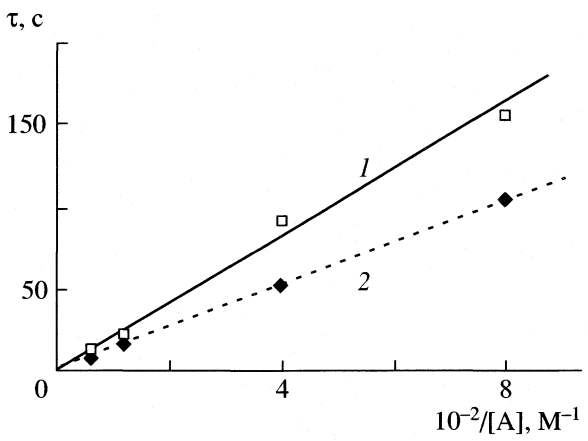


Рис. 1. Зависимости характерного времени перераспределения зонда от концентрации А в дисперсионной среде. Начальное состояние системы: объемная доля капель с зондом – 2.25%, без зонда – 4.5%; *1* – опыт, *2* – расчет.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предварительных экспериментах были установлены следующие факты.

1. Зонд и А образуют водорастворимые комплексы типа RA_n, $n \geq 1$, но не образуют комплексов, выпадающих в осадок. Данный факт был установлен с помощью анализа спектров ЭПР систем, содержащих зонд и А в различных концентрациях, аналогично методике, описанной в [6].

2. Зонд имеет низкую растворимость в воде ($\leq 10^{-7}$ М, согласно анализу спектра ЭПР эмульсии [6]), и, как следствие, характерное время перераспределения поддается регистрации с использованием стандартного ЭПР-спектрометра, снабженного блоком остановленной струи.

3. В отсутствие А в дисперсионной среде характерное время перераспределения зонда составляет ~2300 с.

На рис. 1 приведены экспериментально полученные значения характерного времени перераспределения зонда τ от величины, обратной концентрации А в системе. Видно, что с точностью до погрешности эксперимента $\tau \propto 1/[A]$. Сам факт зависимости τ от [А] свидетельствует о том, что в переносе зонда между каплями участвуют образующиеся в водной среде комплексы RA_n. Из приведенной зависимости следует, что присутствие HCD в дисперсионной среде значительно ускоряет процесс массообмена зондом, например, при [А] = 16.7 мМ значение τ = 12.6 с.

Целью дальнейших исследований было, во-первых, определить, какие комплексы участвуют в переносе зонда, и как их концентрация связана с концентрацией А. Во вторых, рассчитать коэффи-

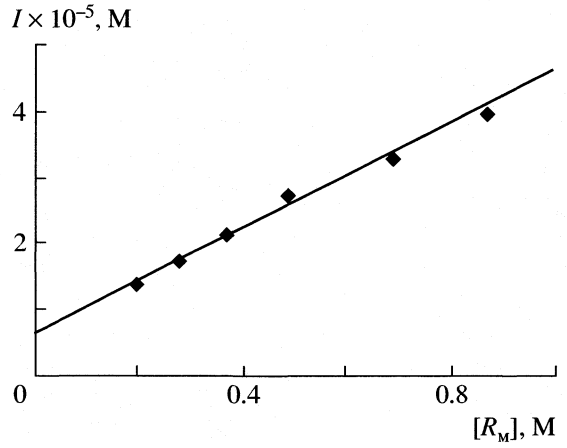


Рис. 2. Зависимость концентрации зонда в водной среде от концентрации его в каплях эмульсии. Концентрация А – 0.115 М, суммарная концентрация зонда в системе – 2×10^{-3} М.

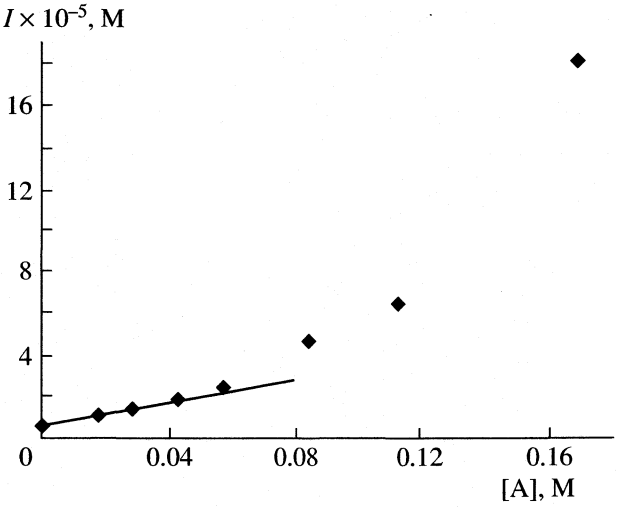


Рис. 3. Зависимость концентрации (I) зонда в водной среде от концентрации А в водной среде эмульсии зонда (без октадекана). Полная концентрация зонда в системе 2×10^{-3} М.

циент γ, приняв, что $\gamma = I/[R_м]$, где I – суммарная концентрация зонда в водной среде – как в виде отдельных молекул, так и в виде комплексов RA_n:

$$I = [R_в] + [RA] + [RA_2] + \ldots + [RA_n]. \qquad (2)$$

Рассмотрим кинетическую схему процесса образования комплексов зонд–А в эмульсии октадекана, в каплях которой растворен зонд R, а дисперсионная среда содержит А:

$$R_м \Leftrightarrow R_в, \quad K_0,$$
$$R_в + A \Leftrightarrow RA, \quad K_1,$$
$$RA + A \Leftrightarrow RA_2, \quad K_2,$$
$$\ldots\ldots$$
$$RA_{n-1} + A \Leftrightarrow RA_n, \quad K_n.$$

Здесь $R_м$ – зонд, находящийся в капле октадекана, $R_в$ – растворенный в водной среде, RA_n – комплексы зонда и А, K_i – константы равновесия соответствующих процессов.

В данной схеме предполагается, что в системе образуются комплексы зонд – А, но не образуется комплексов А с октадеканом. Сделать данное предположение позволяют следующие факты. Октадекан – линейная молекула, поперечный размер которой существенно меньше размера полости А, в то же время принято считать, что соответствие размера молекулы и размера полости А способствует большей стабильности комплекса. Согласно данным [8], растворимость октадекана в воде ($\leq 10^{-12}$ М) намного меньше, чем у зонда. Поэтому, если даже принять, что зонд и октадекан имеют сравнимые константы комплексообразования, то количество комплексов октадекан – А будет на два-три порядка меньше, чем комплексов зонд – А.

При определенных условиях (см. ниже) спектр ЭПР системы дает возможность определить, какое количество зонда находится в каплях эмульсии, а какое – в водной среде. Однако вследствие слабого различия характеристик спектров невозможно определить соотношение количеств зонда в состояниях R, RA, … , RA_n. Анализ спектра дает возможность определить величину I (см. (2)). Количество зонда в водной среде ни в одном из экспериментов, данные которых использовались для расчетов коэффициента γ, не превышало 2%, поэтому при расчетах использовали концентрацию зонда в масле $[R_м]$, равную исходной концентрации (до смешения эмульсии с А). Таким образом, анализ спектра позволяет рассчитать коэффициент $\gamma = I/[R_м]$.

Трудность экспериментального определения γ заключается в том, что количественно по спектру величину I можно определить только при достаточно больших $[R_м]$ и/или [А], т.е. невозможно напрямую определить γ из анализа спектра при тех концентрациях $[R_м]$ и [А], при которых определяли характерное время перераспределения τ.

Чтобы обойти указанные трудности в определении γ, были экспериментально получены две зависимости I от состава в системах, где величина I достаточна для ее количественного определения: 1) от концентрации $[R_м]$ зонда в каплях эмульсии при большой концентрации А в системе: (0.115 М,

рис. 2); 2) от [A] в системе, где отсутствует октадекан, т.е. эмульсия образована самим зондом (рис. 3). Далее будем обозначать величину I, относящуюся к первой зависимости, через I_1, а относящуюся ко второй – через I_2. Первая зависимость дает возможность рассчитать коэффициент $\gamma = \gamma([A])$ для $[A]_1 = 0.115$ М, причем, как видно из рис. 2, в пределах точности эксперимента данная зависимость представляет собой прямую, и, следовательно, коэффициент γ можно считать независящим от $[R_м]$. Расчет дает $\gamma([A]_1) = = \gamma(0.115\ М) = I_2/[R_м] = 3.8 \times 10^{-5}$.

Вторая зависимость позволяет определить γ при других концентрациях А. Написав кинетические уравнения для схемы комплексообразования, нетрудно получить

$$I = [R_в](1 + K_1[RA] + \ldots + K_n[RA_n]).$$

Здесь концентрация зонда, растворенного в водной среде, $[R_в]$ зависит от концентрации зонда в каплях эмульсии $[R_м]$. В частности, в эмульсии без октадекана значение $[R_в]$ равно растворимости зонда. Величина I зависит от концентрации [A] одинаковым образом, независимо от того, какова концентрация зонда в каплях эмульсии, т.е. $I_1([A])/I_1([A]_1) = I_2([A])/I_2([A]_1)$.

Следовательно,

$$\gamma(A) = \gamma([A]_1)I_1([A])/I_1([A]_1).$$

Необходимо заметить, что кривые на рис. 2 и 3 в принятом масштабе должны проходить через нуль. Этого не происходит вследствие того, что используемый в работе зонд не являлся абсолютно чистым и содержал водорастворимую компоненту в количестве 0.35%. При расчетах γ с использованием кривых рис. 2 и 3 значения I_1 и I_2 отсчитывали от точки пересечения кривых с осями ординат. Описанным выше образом для концентраций А, при которых проводилось определение τ, были получены значения γ.

В рабочем диапазоне концентраций А от 1.25 до 16.7 мМ значения γ росли от 1.4×10^{-7} до $1.9 \times \times 10^{-6}$. Из рис. 3 следует, что в диапазоне значений [A], при которых проводились эксперименты по определению τ ($[A] \le 16.7$ мМ) величина I линейно зависит от [A]. Это означает, что в рабочем диапазоне концентраций А в системе присутствуют, главным образом, комплексы RA, при этом их концентрация, рассчитанная как $\gamma[R_м] = \gamma \times 0.1$ М, составляет от 1.4×10^{-8} до 1.9×10^{-7} М. В то же время концентрация зонда не в комплексах ($[R_в]$) составляет $\sim 3 \times 10^{-9}$ М. Таким образом, перенос зонда осуществляется комплексами RA. Так как концентрация комплексов RA пропорциональна концентрации А, то полученная экспериментально зависимость τ от 1/[A] означает, что $\tau \propto 1/[RA]$, т.е. экспериментально установлено, что, как и описывает соотношение (1), $\tau \propto 1/\gamma$, где под γ понимается отношение суммарной концентрации зонда в дисперсионной среде к его концентрации в дисперсной фазе.

Переходя далее к количественному сопоставлению значений τ, экспериментально определенных и рассчитанных с использованием соотношения (1), сделаем одно существенное замечание. Соотношение (1) получено в предположении монодисперсной эмульсии. В работе [4] было показано, что в случае полидисперсного ансамбля наиболее обоснованным является использование в соотношении (1) величины $r = r_{53} = (\langle r^5\rangle/\langle r^3\rangle)^{1/2}$, где $\langle\ \rangle$ означает усреднение по ансамблю. Методом динамического светорассеяния (Coulter N4) определяется усредненная величина $r_{32} = \langle r^3\rangle/\langle r^2\rangle$. Как показал наш анализ распределений частиц по размерам в эмульсии октадекана, экспериментально полученных с использованием электронной микроскопии, распределение частиц эмульсии октадекана в воде является настолько широким, что $r_{53} \approx 1.5 r_{32}$.

Теоретические значения τ (см. рис. 1) рассчитаны при значении коэффициента диффузии $D = = 3 \times 10^{-6}$ см^2/с (значение коэффициента диффузии для β-циклодекстрина). В пределах экспериментальных ошибок и отличия коэффициента диффузии для комплексов RHCD от 3×10^{-6} см^2/с экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными (рис. 1). Таким образом, введение А в эмульсию приводит к ускорению обмена содержимым между каплями эмульсии за счет образования комплексов зонда с А. Полученные в работе результаты показывают, что соотношение (1), коэффициент γ в котором при наличии А в системе может быть определен из независимых экспериментов, можно использовать для оценки характерного времени перераспределения.

В ряде случаев введение А способно не только ускорить, но и вызвать изменение распределения капель по составу. Так, в отсутствие А эмульсия зонда R в бензоле характеризуется стабильным состоянием, в котором в мелких каплях концентрация зонда больше 5×10^{-2} М, а в крупных – меньше чем 5×10^{-3} М [2]. В настоящей работе было установлено, что повышение концентрации А в системе приводит к уменьшению различия в концентрациях зонда в каплях. Так, при [A] = 50 мМ концентрация зонда в каплях различается не более, чем в 2–3 раза.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33238).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карпов И.Н., Михалев О.И., Алфимов М.В.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 5. С. 1166.
2. *Михалев О.И., Карпов И.Н., Чхеидзе И.И., Алфимов М.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 2094.
3. *Михалев О.И., Карпов И.Н., Чхеидзе И.И., Алфимов М.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2119.
4. *Михалев О.И., Карпов И.Н., Чхеидзе И.И., Алфимов М.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2123.
5. *Uekama K., Hirayama F., Irie T.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 5. P. 2051.
6. *Knyazev A.A., Karpov I.N., Mikhalev O.I., Alfimov M.V.* // J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2001. V. 40. P. 77.
7. *Mikhalev O.I., Karpov I.N., Kazarova E.B., Alfimov M.V.* // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 164. № 1. P. 96.
8. *Кабальнов А.С., Макаров К.Н.* // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 4. С. 682.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 343–351

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В ГАЗОВУЮ ФАЗУ ПРИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ НАПЫЛЕННЫХ СЛОЕВ КАРБОРАНИЛПОРФИРИНОВ

© 2005 г. П. С. Тимашев*, А. Б. Соловьёва, С. А. Завьялов*, Н. Н. Глаголев**, В. А. Ольшевская*****

**Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*
E-mail: zavyalov@cc.nifhi.ac.ru
Российская академия наук
***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*
E-mail: anna@chph.ras.ru
****Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова, Москва*
Поступила в редакцию 03.03.2004 г.

Представлены результаты по исследованию процесса фотогенерации синглетного кислорода в газовую фазу в условиях фотовозбуждения напыленных слоев карборанилпорфиринов (КП), а также по синтезу КП и структуре их напыленных слоев. Наличие в молекулярной структуре КП объемных боковых заместителей – карборанов с ярко выраженными акцепторными свойствами обусловливает как специфику собственно электронного возбуждения молекул КП, так и особенности формирующейся структуры напыленных слоев на различных пространственных масштабах, что может влиять на активность КП в фотокаталитических процессах. Исследована структура напыленных слоев порфирина на масштабах от десятков нм до десятков мкм методом атомно-силовой микроскопии. Продемонстрирована зависимость темпа фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в условиях фотовозбуждения напыленных слоев карборанилпорфирина от химической структуры молекулы фотосенсибилизатора (роль акцепторных заместителей) и от структуры формирующихся слоев на пространственных масштабах вплоть до долей микрометров.

Порфирины в силу особенностей своей химической структуры (наличие плоских макроциклов с развитой системой сопряженных связей, многообразия возможных донорно-акцепторных заместителей на периферии цикла) могут образовывать при иммобилизации их на поверхности надмолекулярные агрегаты различной структуры, обладающие разной функциональной активностью [1–3]. Создание и изучение самоорганизующихся супрамолекулярных структур модифицированных порфиринов является одним из новейших и активно развиваемых в настоящее время направлений современной химии порфиринов. Описаны такие направленно созданные методами самосборки структуры как тримеры, тетрамеры и молекулярные проволоки порфиринов размерами от единиц до десятков нм [4]. Такие системы, сформированные на поверхности твердых носителей, могут проявлять различную функциональную активность, в частности быть катализаторами фотохимических процессов. Введение в молекулу порфиринов заместителей, обладающих способностью изменять электронные состояния порфириновой макромолекулы, дает возможность получать новые фотокаталитические системы на основе порфиринов. В качестве таких заместителей могут выступать аминокислоты, спирты, сложные эфиры (доноры электронов), а также хиноны, ароматические и гетероциклические соединения, в частности карбораны которые являются акцепторами электронов [5, 6]. Новые возможности открываются при исследовании процессов фотовозбуждения напыленных слоев порфиринов, поскольку эффективность процессов в этом случае определяется не только электронной структурой порфиринов, но и пространственной структурой формирующихся напыленных слоев.

Наибольший интерес среди фотокаталитических реакций с участием молекул порфиринов представляет фотосенсибилизированная передача возбуждения на молекулы кислорода с генерацией синглетного кислорода. Такого типа процессы широко используются при фотодинамической терапии злокачественных опухолей, ведется поиск порфиринсодержащих каталитических систем для окисления биологически активных субстратов (холестерин, антрацен) [7].

В данной работе мы исследуем процесс фотогенерации синглетного кислорода в газовую фазу в условиях фотовозбуждения напыленных слоев

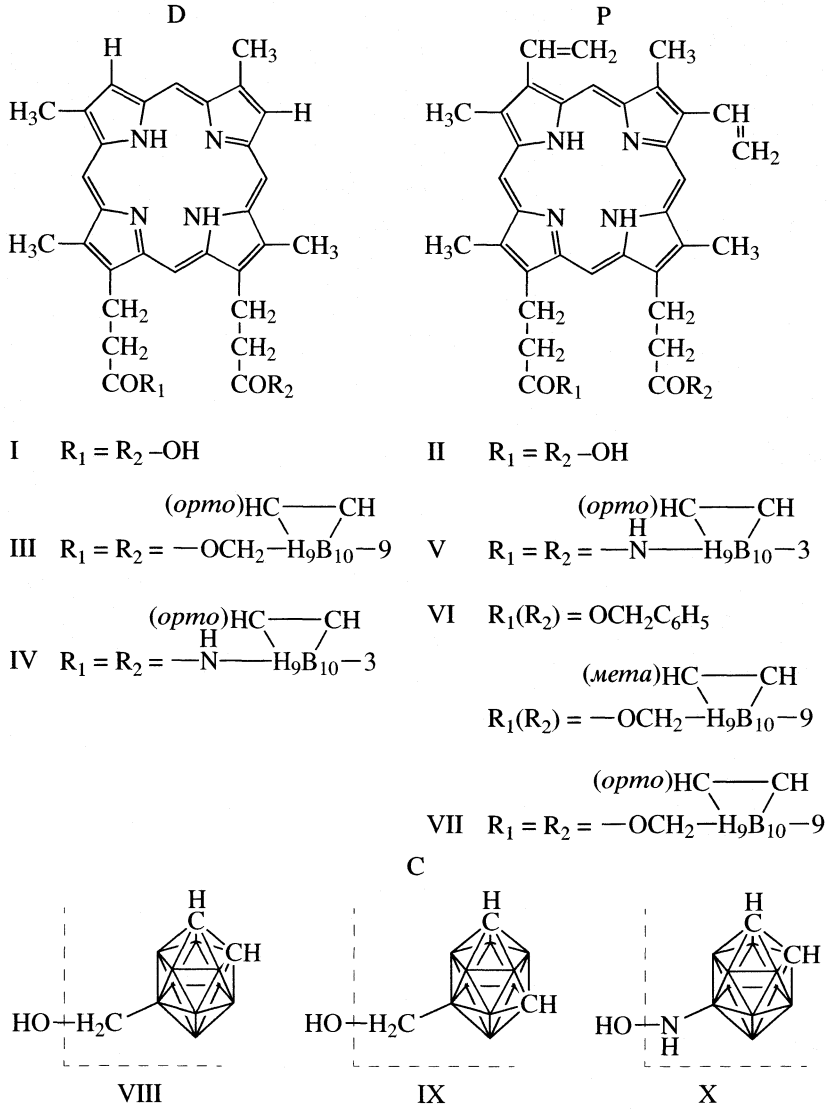


Рис. 1. Структурные формулы порфиринов, карборанов и карборанилпроизводных порфиринов. Непомеченные атомы в пересечениях ребер поверхностных граней в карборанах являются атомами бора.

карборанилпорфиринов. Интерес к такому классу порфиринов обусловлен наличием в структуре этих молекул достаточно объемных боковых заместителей – карборанов с ярко выраженными акцепторными свойствами. Это определяет как специфику собственно электронного возбуждения таких молекул, так и особенности формирующейся структуры напыленных слоев на различных пространственных масштабах, которая также проявляет себя в фотокаталитических процессах. Заметим, что последняя проблема – выявление роли структурной микро- и макрогетерогенности в кинетике химических превращений на поверхности, является достаточно общей для гетерогенного катализа в целом. Задача данной статьи состоит в установления роли этих факторов в процессе фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении напыленных слоев карборанилпроизводных дейтеро- и протопорфиринов, имеющих карборановые заместители по пропионовокислым остаткам порфириновой структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных карборанилпорфиринов

В качестве исходных соединений для синтеза карборанил производных порфиринов были выбраны природные порфирины – дейтеропорфирин 9 (D-I) [ДП], протопорфирин 9 (P-II) [ПП], а также карбораны нейтрального типа: 9-гидроксиметил-*м*-карборан (C-VIII), 9-гидроксиметил-*о*-карборан (C-IX), 3-амино-*о*-карборан (C-X) (рис. 1). Прежде всего, задача состояла в получении монозамещенного карбораном порфирина со

свободной карбоксильной группой, что облегчало последующие стадии синтеза. Для этой цели методом смешанных ангидридов с использованием пивалоилхлорида был получен монобензиловый эфир протопорфирина 9 (МБЭПП) с выходом 47.3%. Это соединение получалось ранее [8], исходя из монобензилового эфира протогемина 9, путем удаления атома железа из порфиринового цикла. В данной работе МБЭПП получался непосредственно из порфирина P-II. Далее по свободной карбоксильной группе МБЭПП с помощью дитретбутилпирокарбоната вводился карборан C-VIII с получением соединения D-III при выходе 75.67%. Последующее удаление бензилового эфира позволяло получать монокарборанзамещенные порфирины, содержащие свободную карбоксильную группу.

При взаимодействии порфиринов D-I, P-II с карборанами C-VIII-C-X при активации карбоксильных групп порфиринов методом смешанных ангидридов с использованием в качестве ангидридобразующего агента дитретбутилпирокарбоната (ДТП) в пиридине в соотношении (1 : 2) (порфирин – ДТП) с выходами 75.4%, 30.3%, 28.8%, 14.9%, 23.07% были получены ди- и монозамещенные карбораном порфирины: КП1 (P-VI), КП2 (D-III), КП3 (P-IV), КП4 (P-VII) и КП5 (P-V).

Используемые методики

Изучение кинетики фотогенерации проводили в цельнопаянной стеклянной установке (рис. 2) при давлении молекулярного кислорода 0.1 Торр в условиях установившегося адсорбционного равновесия в системе, содержащей помимо кварцевой пластинки с напыленным порфирином, полупроводниковый сенсор для детектирования концентрации синглетного кислорода [9]. Темп генерации $^1O_2$ в газовую фазу при фотовозбуждении напыленного слоя порфирина, в условиях фиксированного падающего светового потока, определяли, измеряя время τ изменения относительно сопротивления чувствительного элемента полупроводникового сенсора на некоторую фиксированную величину $\psi_0 = \Delta R_0/R_0$, где R_0 и ΔR_0 – соответственно исходное электросопротивление и его фиксированное изменение. Чувствительный элемент сенсора, представлял собой тонкую поликристаллическую пленку оксида цинка, напыленную на кварцевую трубку (диаметр ~2 мм). Измерения проводили компенсационным методом с помощью высокоомного потенциометра Р307. В качестве источника света использовали ртутную лампу ДРШ-500 со светофильтром БС-8 (длина волны больше 380 нм). Часть установки, где собственно происходило образование $^1O_2$, была оптически отделена от секции, в которой находился полупроводниковый детектор, для защиты чувствительного элемента сенсора от падающего света. В условиях

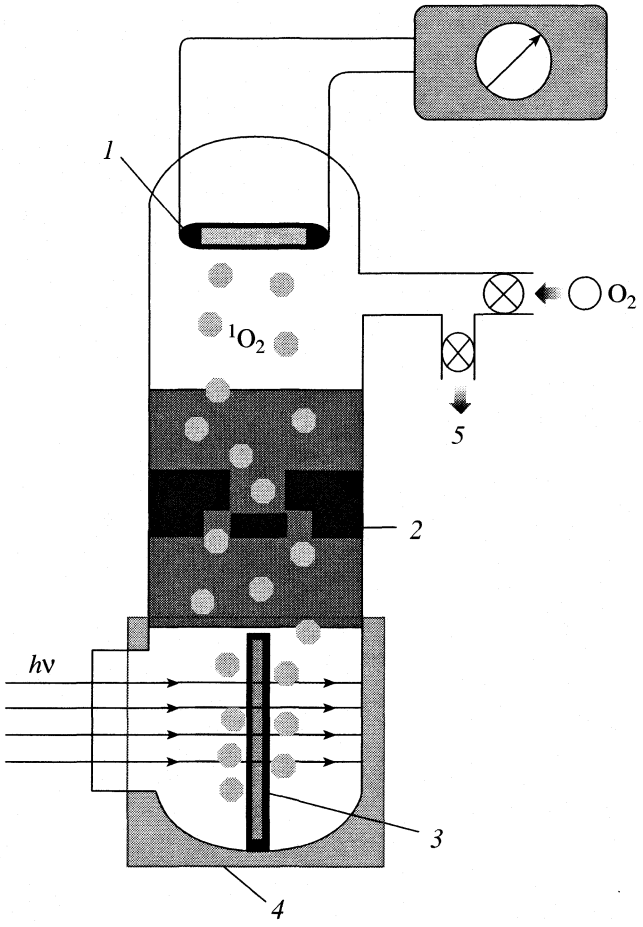


Рис. 2. Установка для изучения фотогенерации синглетного кислорода: *1* – сенсор, *2* – оптический фильтр, *3* – образец, *4* – термостатирующая оболочка, *5* – насос.

эксперимента электросопротивление чувствительного элемента сенсора могло изменяться только вследствие того, что некоторая (малая) часть молекул дикислорода $^3O_2$ переходила в синглетное состояние $^1O_2$, и часть таких молекул $^1O_2$ хемосорбировалась за время τ на чувствительном элементе.

В [9] было показано, что при адсорбции синглетного кислорода в присутствии триплетного кислорода на поверхности ZnO образуются одинаковые формы адсорбированного кислорода на одних и тех же активных центрах – поверхностных нестехиометрических атомах цинка. Повышенная хемосорбционная способность синглетного кислорода на ZnO по сравнению с $^3O_2$ связана с тем, что энергия электронного возбуждения молекул $^1O_2$ частично расходуется на активацию поверхности с образованием дополнительных центров хемосорбции, на которых могут адсорбироваться как молекулы $^3O_2$, так и молекулы синглетного кислорода, претерпевшие дезактивацию. Если в процессе измерений возникающие цен-

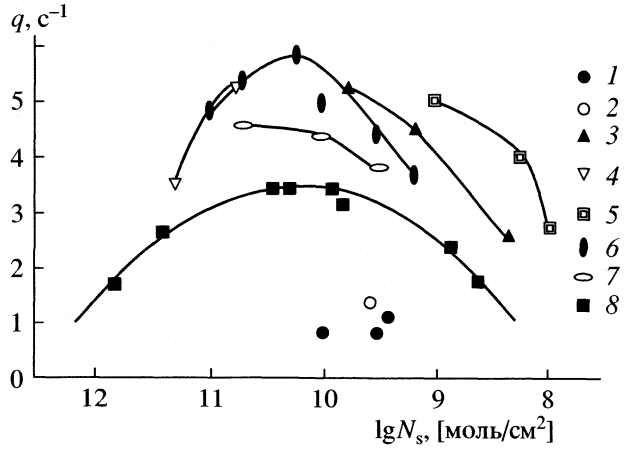


Рис. 3. Зависимости темпа (q) генерации $^1O_2$ от концентрации (N_s) порфиринов. (*1* – ДП, *2* – КП1, *3* – КП2, *4* – КП3, *5* – КП4, *6* – КП5, *7* – КП5*, *8* – ТФП).

тры адсорбции оказываются не занятыми, то при температуре детектирования синглетного кислорода (как правило 300–500 K) происходит дезактивация поверхности с релаксационными переходами к исходному состоянию, так что в результате обработки поверхности сенсора синглетным кислородом не происходит увеличения хемосорбционной активности сенсора.

В качестве количественной характеристики относительного темпа генерации $^1O_2$ мы рассматриваем отношение $q = \psi_0/\tau$. Как было показано ранее в [10], где наряду с измерениями электропроводности чувствительного элемента в используемой установке определялась по стандартной реакции разложения эндоперекиси антрацена абсолютная концентрация синглетного кислорода, таким образом, вводимая характеристика q адекватно отображает изменения концентрации $^1O_2$ в условиях данного эксперимента.

Исследуемые порфирины напыляли на кварцевую подложку с линейными размерами $2 \times 4 \times \times 0.12$ см. Использовался прибор ВУП4, порфирины возгоняли при температуре 260–300°C в условиях вакуума 1×10^{-3} мм. рт. ст., напыление происходило в течение 6–8 мин. Получаемые образцы использовались не только для исследования генерации синглетного кислорода в условиях фотовозбуждения, но и при последующем анализе структуры напыленных слоев порфирина методом атомно-силовой микроскопии. Поверхностную концентрацию (N_s) напыленных порфиринов определяли по количеству порфирина, нанесенного на контрольные пластинки, после смыва порфирина в раствор и изменения электронных спектров поглощения на спектрофотометре Specord UV-VI с целью определения концентрации порфирина в растворе. Предусматривалась также температурная обработка напыленных слоев порфирина, которую проводили при температуре 90–110 C° в атмосфере азота. Время температурного воздействия при такой обработке варьировалось от 60 до 600 мин. Одновременно с напылением порфиринов на кварц осуществлялось их напыление на монокристаллический NaCl. С таких образцов снимались угольные реплики для исследования формирующихся слоев методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2000 EX-II.

Структуру напыленных слоев порфирина на масштабах от десятков нм до десятков мкм исследовали методом атомно-силовой микроскопии. Для получения рельефов поверхности напыленной на кварц пластины слоев порфиринов использовали сканирующий зондовый микроскоп Smena (фирма NT-MDT, г. Зеленоград) с кантилевером серии NSG 11 (типа B, радиус закругления 10 нм). Для получения достоверной информации о рельефах исходной поверхности кварца и напыленных слоев для каждого образца выбиралось от семи до десяти квадратных участков с линейными размерами 20×20 микрон, с которых снималась первичная информация – рельефы шероховатостей, сканируемые со скоростью примерно 1.2 скана/с и разрешением 1024×1024 точек в полуконтактной моде.

Для обработки полученной цифровой информации использовали метод фликкер-шумовой спектроскопии (Flicker – Noise Spectroscopy – FNS) [11, 12]. В данном методе помимо стандартных параметров шероховатостей поверхности – средней величины шероховатостей h и дисперсии этой характеристики σ, вводятся длины корреляции L_0 и L_1 – соответственно по нерегулярностям рельефа типа всплесков и скачков, а также безразмерные параметры n (характеризуют степень потери корреляционных взаимосвязей в последовательностях всплесков на расстояниях, меньших L_0) и константы Херста (H), определяющие степень потери "памяти" о фиксируемой величине шероховатостей на расстояниях, меньших L_1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Генерация синглетного кислорода

На рис. 3 представлены зависимости темпа генерации q синглетного кислорода от поверхностной концентрации N_s для ряда порфиринов – ДП, КП2, КП3, КП4, КП5, КП5* (КП5 после температурной обработки в течение 600 мин), а также приведенная в работе [10] соответствующая зависимость для тетрафенилпорфирина (ТФП). Приведены также значения q, измеренные для КП1 при одной концентрации. Молекулы КП1 в условиях фотовозбуждения оказались нестабильными и разлагались на ДП и карборан. Именно поэтому величины q, фиксируемые при фотовозбуждении слоев КП1, практически совпадали со значениями

характерными для ДП. Наблюдаемые для напыленных слоев разных порфиринов значения q изменяются на порядок – от $q = 0.7–0.9$ $с^{-1}$ (для слоев ДП) до $q \sim 6$ $с^{-1}$ (для слоев КП5). Зависимости, относящиеся к ТФП и КП5, проявляли экстремальный характер. В случаях КП2, КП4 и КП5* фиксировалось уменьшение величины q с ростом N_s. Следует отметить при этом, что наименее активен в фотогенерации $^1O_2$ дейтеропорфирин, однако при введении в молекулу ДП карборанов С-VI-II и С-X активность полученных соединений резко увеличивается. Обращаем также внимание на то, что прогрев напыленных слоев, проведенный для КП5, приводил к уменьшению эффективности генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении (сравнение зависимостей для КП5 и КП5*).

Структура поверхностных слоев по данным АСМ

Вначале методом АСМ исследовалась структура исходных кварцевых пластинок. Рассматривались два варианта подготовки исходных пластинок: обработка растворителем и обработка растворителем с последующим отжигом в пламени воздушной горелки. Из рис. 4 видно, что характерные величины h шероховатости исходного кварца составляют $h \sim 100$ нм. Отжиг уменьшает величины исходных шероховатостей до $h \sim 30–40$ нм. Напыление слоев порфиринов осуществляли на пластинки кварца после их обработки растворителем с последующем отжигом в пламени воздушной горелки.

Характер структурной организации напыленных слоев порфиринов – ТФП и различных карборанилпорфиринов оказался зависимым от химической структуры порфиринов. АСМ изображения для ТФП и карборанилпорфиринов представлены на рис. 5. На рис. 5а проявляются "желоба", прорисовывающиеся кантилевером после воздействия на него объемных "островков". При относительно малых поверхностных концентрациях ТФП, $N_s \sim 10^{-12}$ моль/см^2 на поверхности формируются относительно небольшие агрегаты с характерной высотой $h \sim 5$ нм. При увеличении поверхностной концентрации ТФП до $N_s \sim 2.0 \times 10^{-11}$ моль/см^2 высота отдельных агрегатов молекул порфирина достигает $h \sim 30–50$ нм. При дальнейшем возрастании концентрации N_s рост таких частиц по высоте практически прекращается, но увеличивается общее число формирующихся агрегатов, и возникают "мостики" между отдельными агрегатами молекул ТФП. При возрастании поверхностной концентрации до $N_s \sim 10^{-9}$ моль/см^2 образуется сплошной напыленный слой с характерными шероховатостями $h \sim 100$ нм.

Другая картина наблюдается для изучаемых карборанилпроизводных дейтеро- и протопорфиринов. При концентрациях $N_s \sim 10^{-11}$ моль/см^2 на поверхности формируются агрегаты КП с характерными высотами $h \sim 80–100$ нм. С повышением N_s до $N_s \sim 10^{-10}$ моль/см^2 высота таких агрегатов вырастает до $h \sim 200$ нм. При $N_s \sim 10^{-9}$ моль/см^2 размеры отдельных агрегатов достигают $h \sim 2$ мкм при характерных размерах основания $d \sim 0.8$ мкм. При термообработке напыленных слоев (рассматривались слои КП5*) происходила перестройка структуры: например при $N_s \sim 10^{-9}$ моль/см^2 характерные высоты агрегатов уменьшались до $h \sim$ ~ 500 нм, происходило "сглаживание" рельефа порфириновых слоев.

Дополнительная информация о происходящих при прогревах перестройках морфологии напыленных слоев была получена при использовании просвечивающей электронной микроскопии. Как видно из рис. 6а исходная островковая пленка порфирина в основном состоит их островков размером 600–800 нм. Дифрактограмма этого образца представляет собой неструктурированное гало, что указывает на аморфный характер структуры. По-

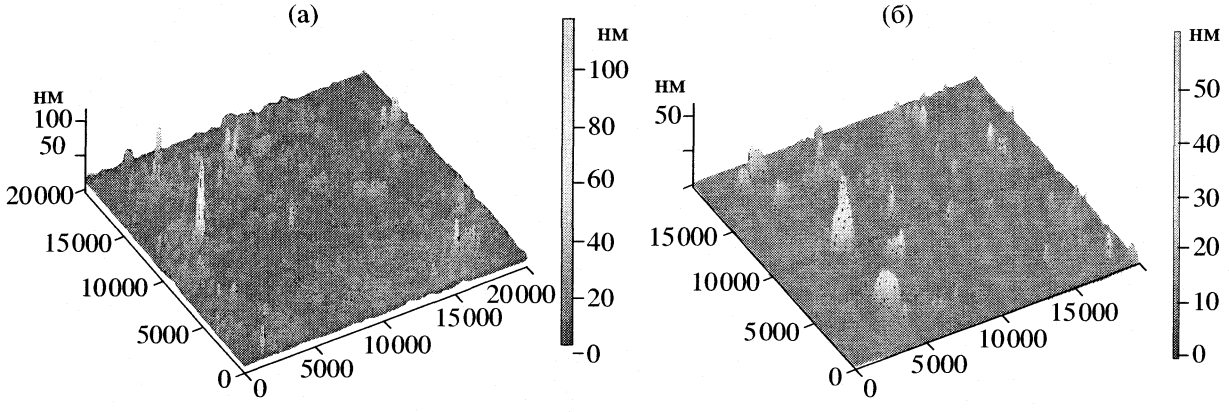


Рис. 4 Изображения двух участков поверхности кварца: а – обработанный растворителем кварц, б – обработанный растворителем, а затем отожженный кварц.

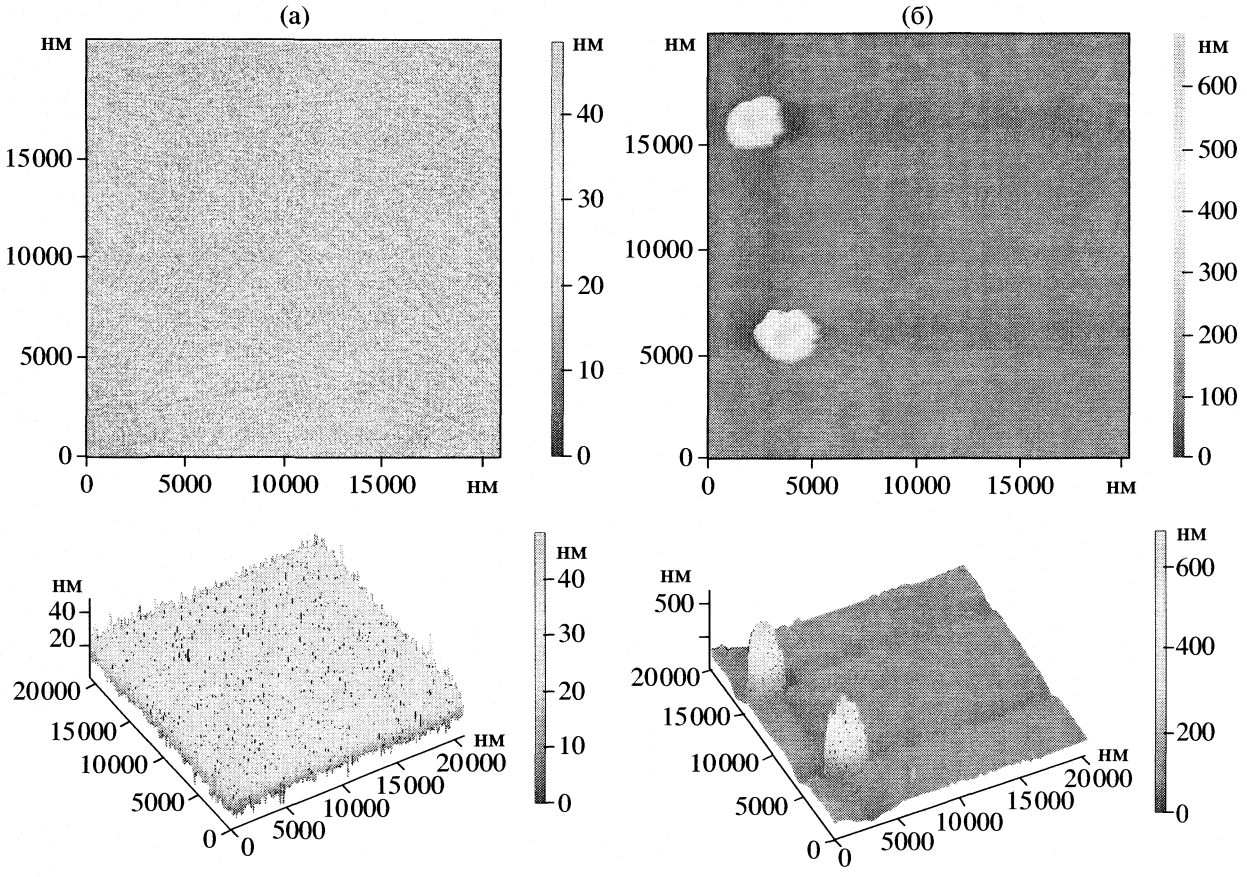


Рис. 5. 2D- и 3D-изображения поверхности ТФП при $N_s = 5 \times 10^{-10}$ моль/см^2 (а) и карборанлпорфирина КП5 при $N_s = 3 \times 10^{-10}$ моль/см^2 (б).

сле прогрева в вакууме этого образца при температуре 95°С в течение 10 ч активность этого образца в генерации синглетного кислорода снизилась в 2 раза. При этом изменилась и структура островков. Из первоначально аморфных островков порфирина образовались кристаллиты размером 200 × 40 нм (рис. 6б). Вычисленный из дифрактограммы набор разрешимых в условиях нашего эксперимента межплоскостных расстояний представлен в ниже:

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
d, нм	0.334	0.275	0.202	0.17	0.16	0.138	0.122	0.118	0.105

К сожалению этих данных, было недостаточно для определения сингонии формирующихся кристаллов карборанилпорфиринов.

Длительный прогрев в вакууме (свыше 24 ч) таких островковых пленок приводил к практически полной потере активности в генерации синглетного кислорода. После прогревов и рекристаллизации такие образцы в основном состояли из кристаллитов размером 600–800 нм. Снижение активности островков порфирина можно было связать с уменьшением заполнения поверхности порфириновых ассоциатов молекулами адсорбированного кислорода после перестройки их аморфной структуры и формирования микрокристаллов, а также с уменьшением эффективной скорости перераспределения энергии электронного возбуждения в напыленном слое вследствие формирования микрокристаллитных барьеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные стадии генерации $^1O_2$ при фотовозбуждении напыленных слоев молекул порфиринов можно представить следующим образом:

$$^1П + h\nu \xrightarrow[k_1]{} {}^3П^*, \quad (I)$$

$$^3П^* + {}^3O_2 \xrightarrow[k_2]{} {}^1П + {}^1O_2, \quad (II)$$

$$^3П^* \xrightarrow[k_3]{} {}^1П, \quad (III)$$

$$^1O_2 \xrightarrow[k_4]{} {}^3O_2, \quad (IV)$$

где $^1П$ – адсорбированная молекула порфирина в исходном синглетном состоянии; $^3П^*$ – возбужденная молекула порфирина в триплетном состо-

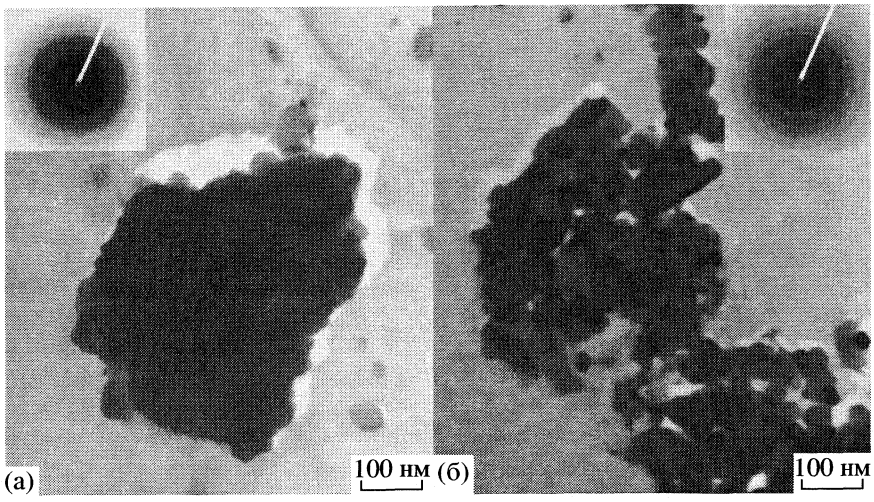


Рис. 6. Дифрактограммы отдельных "островков" карборанилпорфирина КП5 до (а) и после (б) термообработки.

янии; k_1, k_2, k_3 и k_4 – соответственно константы скорости указанных процессов (I–IV).

Согласно приведенной схеме после поглощения кванта света молекула ^{1}П переходит в возбужденное триплетное состояние ^{3}П (стадия I), которое дезактивируется при взаимодействии с молекулами кислорода в исходном триплетном состоянии (стадия II), но при этом образуется молекула кислорода в синглетном состоянии $^1O_2$, а молекула порфирина переходит в основное состояние (стадия III). Образующиеся молекулы $^1O_2$ в дальнейшем дезактивируются с переходом молекулы кислорода в основное состояние $^3O_2$ (стадия IV) как при столкновениях с чувствительным элементом сенсора, так и с дезактивирующими центрами разной природы на стенках установки.

При анализе представленных на рис. 3 результатов, прежде всего, следует обратить внимание на значительное увеличение (на порядок) относительного темпа генерации q синглетного кислорода при фотовозбуждении слоев КП, получаемых при введении в "малоактивный" ДП в качестве заместителей присоединенных через атом бора карборанов, являющихся сильными акцепторами электронов. Можно полагать, что наличие такой акцепторной группы при общем фотовозбуждении порфириновой молекулы обусловливает частичный перенос электронной плотности на карборановый заместитель, что и приводит к повышению константы скорости k_1 образования возбужденного триплетного состояния ^{3}П* (стадия I). При этом нельзя исключать и другой возможности – повышения эффективности процесса II, то есть возрастания константы k_2, характеризующей скорость образования кислорода в синглетном состоянии $^1O_2$ при взаимодействии $^3O_2$ с молекулой порфирина в состоянии ^{3}П* и переходом молекулы порфирина в исходное состояние.

Остановимся вначале на анализе другой особенности представленных на рис. 3 зависимостей – падении относительного темпа генерации q синглетного кислорода с увеличением поверхностной концентрации напыленных порфиринов. Согласно [10, 13], в рамках приведенной схемы I–IV выражение для концентрации c_s синглетного кислорода, генерируемого в газовую фазу в условиях фотовозбуждения, представляется следующим образом:

$$c_s = \frac{k_1 k_2 w N_0 c_0}{k_3 k_4 + k_1 w (k_4 + k_2 N_0) + k_2 k_4 c_0}.$$

Здесь w – параметр, характеризующий энергопоглощение напыленного слоя в условиях фотовозбуждения (определяется произведением величин падающего светового потока, коэффициента экстинкции и эффективной толщины поглощающего слоя); N_0 – суммарная поверхностная концентрация молекул порфирина, принимающих участие в фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода; c_0 – общая концентрация кислорода в газовой фазе.

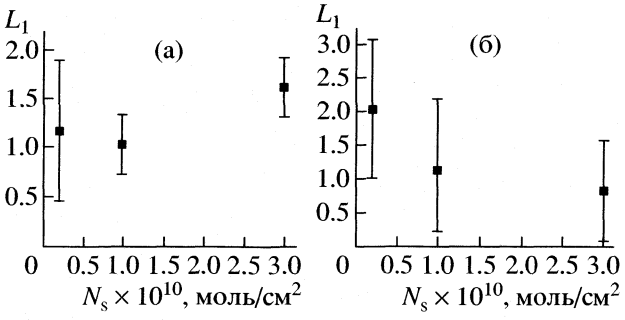


Рис. 7. Зависимость $L_1(N_s)$ для карборанил-производного протопорфирина КП5 до (а) и после (б) термообработки (указаны среднеквадратичные ошибки).

Поскольку введенная нами для характеристики относительного темпа генерации синглетного кислорода величина $q \sim c_s$, то зависимости, представленные на рис. 3, должны выходить на режим насыщения при росте поверхностной концентрации порфиринов N_s в силу естественного предположения: $N_s \sim N_0$. Однако, исходя из экспериментальных данных, этого не происходит: величины q уменьшаются с ростом N_s. Так, для КП5 и ТФП это происходит при $N_s > 7 \times 10^{-11}$ моль/см^2. Наблюдаемые экспериментальные зависимости $q(N_s)$ можно понять, если эффективные константы скорости k_1 и k_2 зависят от N_s и падают с ростом N_s. Такого рода зависимости $k_1(N_s)$ и $k_2(N_s)$ могут быть связаны с различиями в структуре пленок, формируемых при напылении разного количества порфиринов на кварцевые подложки.

В наших предыдущих работах [10, 13], где представлены данные по генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении напыленных на кварцевые пластинки слоев ТФП, особенности структуры напыленных слоев при различных концентрациях N_s выявлялись при анализе профилей поверхности напыленных слоев, получаемых в оцифрованном виде, методом FNS. Было показано, в частности, что с ростом N_s происходит уменьшение длины корреляции L_1, характеризующей, согласно FNS методологии, последовательность нерегулярностей типа "скачков" в структуре напыленных слоев. В [10] полагалось, что в условиях фотовозбуждения в напыленных слоях происходят процессы перераспределения возбуждения с локализацией на атомных масштабах определенной доли энергии, необходимой для десорбции молекул $^1O_2$. Эффекты такого перераспределения энергии связывались со степенью пространственной коррелированности структуры слоев, и в качестве определяющей характеристики такого перераспределения энергии выбиралась длина корреляции L_1. В таких представлениях можно было качественно понять наблюдаемое уменьшение величины относительного темпа q генерации $^1O_2$ с ростом N_s.

В рамках данной работы соответствующий анализ был выполнен для напыленных слоев порфирина с карборановыми заместителями, но предварительно методом АСМ исследовались особенности структуры исходной поверхности кварца. Были установлены следующие значения основных параметров структуры поверхности кварца: $L_1 \sim 0.2$ мкм, $H \sim 0.85$, $n \sim 2.8$. Относительная погрешность величин этих параметров при анализе различных участков исследуемой поверхности (обычно это были сканы 20×20 мкм) для различных образцов не превышала 10%. Использование FNS анализа для параметризации структур напыленных слоев порфирина с карборановыми заместителями оказалось затруднительным из-за существенно большего масштаба шероховатостей напыленных поверхностных слоев и большей гетерогенности структуры слоев, что приводило к разбросу параметров L_1 при их большей абсолютной величине по сравнению со слоями, сформированными ТФП, и к существенной неопределенности в выявляемых FNS параметрах. Для иллюстрации этого обстоятельства на рис. 7а приведена зависимость $L_1(N_s)$ для карборанил-производного протопорфирина (КП5) с указанием среднеквадратичных ошибок. При этом все же следует отметить, что характерные определяемые величины $L_1 \sim 1.1$ мкм значительно превосходили соответствующие значения, определенные для кварца. Тем самым при напылении порфиринов на кварц структура формирующихся слоев определялась преимущественно межмолекулярными взаимодействиями и стерическими факторами напыляемых молекул с боковыми заместителями разного вида, нежели структурой используемых подложек.

Как указывалось выше, температурная обработка напыленных порфириновых слоев приводила к заметному изменению их структуры с преимущественной перестройкой аморфной фазы и формированию микрокристаллитов. При этом характерные высоты h ассоциатов уменьшались, равно как и разброс этих величин. Это позволило с большей определенностью проводить FNS анализ и выявить соответственную зависимость $L_1(N_s)$ (рис. 7б), демонстрирующую падение длин корреляции L_1 с ростом N_s, характерное для слоев ТФП.

Такой характер зависимости $L_1(N_s)$ позволил связать, как и в случае фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении напыленных слоев ТФП, падение относительного темпа генерации q синглетного кислорода с эффективным уменьшением констант k_1 и (или) k_2 при увеличении поверхностной концентрации N_s напыляемых порфиринов. Важно отметить зафиксированное уменьшение величины q для КП5 после термообработки (зависимость КП5*, рис. 3). Мы связываем такое уменьшение эффективности генерации, как указывалось выше, с формированием при термообработке поликристаллической структуры КП5* и уменьшением вследствие этого как адсорбционной способности кристаллической фазы относительно молекулярного кислорода, так и эффективности перераспределения энергии фотовозбуждения порфириновых слоев по поверхности вследствие формирования межкристаллитных барьеров в процессе отжига.

Таким образом, представленные результаты, равно как и ранее приведенные исследования [10] показывают, что эффективность фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода может в значительной степени определятся особенностями структуры напыленных слоев порфи-

ринов на масштабах ~100 нм, значительно превосходящих атомарные масштабы. На возможность значительных перестроек на макроскопических масштабах твердофазной поверхности, предшествующих химическим превращениям, указывают также недавние результаты по исследованию других гетерогенных химических процессов, в частности диссоциативной хемосорбции молекул H_2 на Pd [14] (см. также [15]). Цитируемые результаты, равно как и результаты данной работы, получение которых стало возможным в связи с развитием сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), указывают на новые направления поиска наиболее эффективных гетерогенно-каталитических систем, ориентированного на формирование поверхности как единой системы взаимосвязанных структурных агрегатов на различных пространственных масштабах. Именно в этом случае создаются условия для эффективного перераспределения по поверхности энергии, выделяемой в ходе катализа или при внешнем возбуждении, с инициированием собственно химических превращений и десорбции продуктов реакции. Использование методов СЗМ позволяет осуществлять контроль за макроскопическими параметрами формируемых поверхностных структур.

Обнаружение эффекта значительного возрастания активности напыленных слоев порфирина при введении в молекулы порфиринов в качестве боковых заместителей достаточно объемных карборанов с характерными электроноакцепторными свойствами, указывает на принципиальную возможность повышения фотосенсибилизированной активности порфиринов путем введения в их структуру других, электроноакцепторных группировок.

Отметим также, что введение карборанов в молекулы порфиринов обычно связывают с использованием таких молекул в борнейтронзахватной терапии рака, когда молекулы бор-содержащих порфиринов используют лишь для доставки бора в области опухоли за счет большего сродства порфиринов к таким тканям, тогда как собственно фотосенсибилизирующие свойства порфириновых молекул не используются. Обнаруженное нами заметное возрастание фотосенсибилизированной активности карборанилпорфиринов вследствие акцепторного характера вводимых заместителей может открыть новые возможности в использовании обоих указанных факторов в терапии опухолей.Работа выполнена при поддержке МНТЦ (код проекта № 2280).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березин Б.Д., Ениколопян Н.С.* Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 158 с.
2. *Тарасевич М.П., Радюшкина К.А.* Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Наука, 1982. 220 с.
3. Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ Химии СПб., 1997. Т. 1. 357 с.
4. *Yokoyama T., Yokoyama S., Kamikado T. et al.* // Nature. 2001. V. 413. P. 619.
5. *Граймс Р.* Карбораны. М.: Мир, 1974. 224 с.
6. *Захаркин Л.И., Ковредов А.И., Ольшевская В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. Т. 7. С. 1691.
7. *Соловьева А.Б., Черменская О.В., Боровков В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1601.
8. *Лузгина В.Н., Филпович Е.И., Токарева Т.Г., Евстигнеева Р.П.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 3. Вып. 3. С. 33.
9. *Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов А.Ю., Завьялов С.А.* Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
10. *Соловьева А.Б., Котова С.Л., Тимашев П.С. и др.* // Там же. 2003. Т. 77. № 1. С. 104.
11. *Тимашев С.Ф., Встовский Г.В.* // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 2. С. 149.
12. *Встовский Г.В., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 1963.
13. *Соловьева А.Б., Тимашев С.Ф.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 11. С. 231.
14. *Mitsui T., Rose M.K., Fomin E. et al.* // Nature. 2003. V. 422. P. 705.
15. *Horch S., Lorensen H.T., Helveg S. et al.* // Nature. V. 398. 1999. P. 134.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 352–358

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.6:541.183

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ДЕГИДРАТАЦИИ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА ЧЕЛОВЕКА В РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2005 г. В. А. Сироткин, Д. В. Королев

Казанский государственный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова
E-mail: vsir@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2003 г.

На основании сопоставления собственных данных по термохимии взаимодействия сывороточного альбумина с органическими средами с низким содержанием воды и адсорбции воды на белке и литературной информации по термохимии сольватации воды в органических растворителях предложена схема, позволяющая прогнозировать влияние сольватирующей способности среды на величины тепловых эффектов дегидратации белка в органических растворителях.

Настоящая работа направлена на решение актуальной научной проблемы – изучению закономерностей взаимодействия белковых макромолекул с компонентами водно-органических смесей. Эта проблема приобрела в последние годы значительный интерес в связи с интенсивным развитием нового научного направления – ферментативного катализа в органических средах с низким содержанием воды [1–4]. Исследования в этой области убедительно свидетельствуют, что белковые макромолекулы в низководных органических средах не только сохраняют способность катализировать реакции, но и приобретают целый ряд новых полезных качеств (в частности, феномен "молекулярной памяти", повышенную термостабильность).

С другой стороны, хорошо известно, что вода играет ключевую роль в формировании структуры белков и их функционировании как в водном [5–7], так и в низководном органическом окружении [1–4, 8–11]. В связи с этим, становится очевидным, что установление закономерностей взаимодействия белков с водой в органическом окружении будет способствовать целенаправленному созданию новых эффективных биокаталитических систем. Кроме того, такие фундаментальные знания позволяют существенно расширить представления о самих белковых макромолекулах; роли воды в биокатализе; дают информацию, зачастую недоступную в рамках классических "водных" исследований.

Внесение белков в среду органического растворителя приводит к образованию гетерогенных систем, которые, образно говоря, "сопротивляются" большинству оптических методов исследования. В связи с этим особое значение при изучении термодинамических и кинетических аспектов свойств белков в органических средах, по мнению авторов обзора [12], приобретают калориметрические методы. Изотермическая калориметрия зарекомендовала себя как один из эффективных методов, способных дать прямую термодинамическую информацию об особенностях взаимодействия белков с водой в различной окружении, включая органические среды. Так, в частности, в [13] осуществлено прямое калориметрическое определение тепловых эффектов адсорбции воды на препарате бычьего сывороточного альбумина. В [14] калориметрически измерены энтальпии сорбции воды на лизоциме во всем интервале относительных давлений паров воды. В [15] с использованием метода изотермической калориметрии измерены сорбционные и десорбционные ветви изотермы адсорбции воды на коллагене.

В серии работ [16–21] проведено изучение термохимии взаимодействия увлажненного белкового препарата с водно-органическими смесями различного состава. Калориметрические эксперименты проведены в восьми органических средах – диметилсульфоксиде (ДМСО), ацетонитриле, 1,4-диоксане, пиридине, метаноле, этаноле, пропаноле-1, бутаноле-1. Показано, что во всех случаях энтальпии смачивания белка содержат значительный вклад сорбции/десорбции воды на белке. Однако, осталось окончательно неясным, какие свойства органического растворителя определяют термохимию процесса адсорбции воды на белке.

Исходя из изложенного выше, в настоящей работе предпринята попытка определения термохимических характеристик взаимодействия воды с белком – тепловых эффектов десорбции воды с белкового препарата при внесении в безводные органические среды. Целью работы является разработка схемы, описывающей десорбцию воды с белкового препарата в растворитель, и установление характеристик растворителя, которые оказывают определяющее влияние на этот процесс.

В качестве модельного белка был выбран сывороточный альбумин человека (САЧ). Сывороточный альбумин – объект наших систематических исследований межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах "белок + органический растворитель + вода" калориметрическими методами [16–22]. Кроме того, сывороточный альбумин используется при изучении явления "молекулярной памяти" в неводных органических средах [23, 24]. В качестве органических растворителей использовались: ДМСО, формамид, уксусная кислота, метанол и этанол. Это хорошо изученные и широко применяемые в различных физико-химических и биологических исследованиях гидрофильные растворители, в частности, при изучении молекулярных основ поведения белков в органическом окружении [25–27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Препарат сывороточного альбумина человека ("Sigma", A1887, содержание белка не менее 96–99%, жирных кислот не более 0.005%) использовали без последующей очистки. Органические растворители очищали и осушали в соответствии с известными методиками [28] и затем выдерживали над молекулярными ситами 3 Å.

Калориметрический эксперимент. Исходный лиофилизированный белковый препарат содержал 10.1 ± 0.1% воды (г/г сухого белка). Его осушали выдерживанием при 298 K и давлении 0.1 Па на микротермоанализаторе MGDTD-17S "SETARAM" до установления постоянной массы образца. Влажность белка после осушки составляла 0.2 ± 0.1% (г воды/г белка). Влажность белка до и после осушки контролировалась методом электрохимического титрования воды с использованием реактива Фишера [16, 21].

Тепловые эффекты измеряли при 298 K на калориметре ВТ-2.15 "SETARAM". Калибровку прибора проводили электрически с помощью эффекта Джоуля. Для измерения тепловых эффектов образования гетерогенных систем "белок + органический растворитель + вода" навеску белка (5–10 мг) помещали в титановый контейнер с тефлоновыми прокладками. Герметично закрытый контейнер размещали в калориметрической ячейке прибора, заполненной предварительно растворителем (4.0 мл). По достижении теплового равновесия тефлоновые прокладки прокалывали, и растворитель вступал во взаимодействие с белком. Равновесную концентрацию воды в жидкой фазе определяли после проведения калориметрического эксперимента с помощью электрохимического титрования воды по Фишеру. Методики измерения тепловых эффектов и экспериментов по электрохимическому титрованию воды детально изложены в [16, 20, 21].

Гидрофильность растворителей. В качестве меры гидрофильности использовалась энергия Гиббса растворения воды в растворителе при бесконечном разбавлении при 298 K $\Delta G_{\text{раст}}^{H_2O/S}$, которая определялась по уравнению

$$\Delta G_{\text{раст}}^{H_2O/S} = RT\ln\gamma_w^{\infty}, \qquad (1)$$

где γ_w^{∞} – коэффициент активности воды при бесконечном разбавлении (мольнодолевая шкала, стандартное состояние – чистое вещество). Энергии Гиббса растворения воды при бесконечном разбавлении в изученных в данной работе растворителях были рассчитаны нами ранее [22, 29], исходя из данных по парожидкостному равновесию в смесях вода–органический растворитель [30]. Они оказались равными: в этаноле – 2.3 в уксусной кислоте – 2.1, в метаноле – 1.0, в ДМСО – 3.0 кДж/моль. Величина $\Delta G_{\text{раст}}^{H_2O/S}$ для воды равна 0.

Энтальпии сольватации воды в растворителях. Эти термохимические величины рассчитывались по уравнению

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{H_2O/S} = \Delta H_{\text{раст}}^{H_2O/S} - \Delta H_{\text{пар}}^{H_2O}. \qquad (2)$$

В качестве энтальпии парообразования воды $\Delta H_{\text{пар}}^{H_2O}$ использовано значение 43.7 кДж/моль [31]. В случае ДМСО величина $\Delta H_{\text{сольв}}^{H_2O/S}$ рассчитана в работе [32] и равна –49.0 кДж/моль. Энтальпии сольватации воды в метаноле и этаноле рассчитаны по (2) с использованием энтальпий растворения воды из [33] и оказались равными –47.1 и –45.8 кДж/моль соответственно. Энтальпии растворения и сольватации воды в уксусной кислоте и формамиде при бесконечном разбавлении при 298 K рассчитаны, исходя из литературных данных по теплотам смешения воды с уксусной кислотой и формамидом [34]. Первым шагом был расчет молярных энтальпий растворения воды в

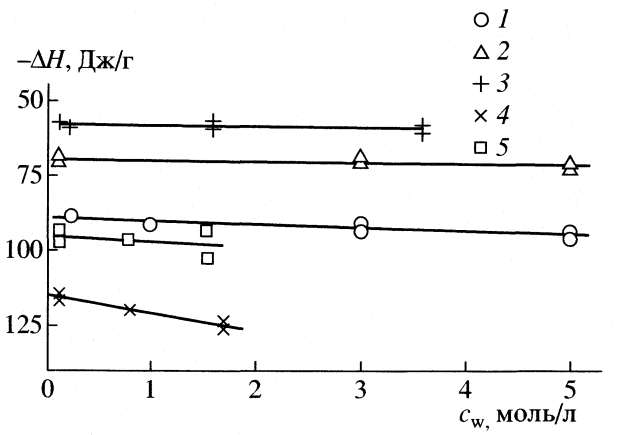


Рис. 1. Зависимости энтальпий смачивания осушенного препарата сывороточного альбумина (ΔH, Дж/г сухого белка) от концентрации воды в органических растворителях: *1* – ДМСО, *2* – метанол, *3* – этанол, *4* – уксусная кислота, *5* – формамид.

смесях вода–органический растворитель во всем интервале составов по уравнению

$$H_2^E = H^M - x_1(dH^M/dx_1)_{p,T}, \quad (3)$$

где H_2^E – парциальная избыточная молярная энтальпия воды, H^M – энтальпия смешения воды с органическим растворителем, x_1 – мольная доля органического растворителя. Затем путем экстраполяции на нулевую концентрацию воды была определена парциальная избыточная молярная энтальпия воды при бесконечном разбавлении $H_2^{E\infty}$. Далее по уравнению [35]

$$\Delta H_{раст}^{H_2O/S} = H_2^{E\infty} - H_2^\circ \quad (4)$$

были рассчитаны энтальпии растворения воды в уксусной кислоте и формамиде $\Delta H_{раст}^{H_2O/S}$ при бесконечном разбавлении при 298 K; H_2° – значение энтальпии воды в стандартном состоянии – чистая жидкость при 298 K и давлении 1.01×10^5 Па. В итоге, энтальпии растворения воды в уксусной кислоте и формамиде при бесконечном разбавлении равны 2.8 и 1.0 кДж/моль соответственно. Рассчитанные по (2) энтальпии сольватации воды в уксусной кислоте и формамиде равны –40.9 и –42.7 кДж/моль соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловые эффекты смачивания осушенного препарата сывороточного альбумина органическими растворителями

На рис. 1 представлены зависимости тепловых эффектов смачивания осушенного препарата САЧ от концентрации воды в органических растворителях. Энтальпия растворения осушенного САЧ в во-

Таблица 1. Параметры линейных зависимостей (5) для осушенного препарата сывороточного альбумина и для препарата САЧ, содержащего исходно 10% воды, энтальпии смачивания осушенного и содержащего исходно 10% воды препаратов САЧ безводными органическими растворителями и энтальпии растворения этих препаратов в воде: $\Delta H_{сум}^\circ$ (0%) и $\Delta H_{сум}^\circ$ (10%) соответственно; энтальпии дегидратации белка ($\Delta H_{дегидр}$); энтальпии сольватации воды ($\Delta H_{сольв}^{H_2O/S}$) в изученных средах при бесконечном разбавлении при 298 K

Растворитель	$-\Delta H_{сум}^\circ$ (0%), Дж/г белка	$-B$, Дж л/ (г · моль)	$-R$	S_0	N	$-\Delta H_{сум}^\circ$ (10%), Дж/г белка	$-B$, Дж л/ (г · моль)	$-R$	S_0	N	$\Delta H_{дегидр}$, кДж/моль	$-\Delta H_{сольв}^{H_2O/S}$, кДж/моль
	Осушенный препарат САЧ					Увлажненный препарат САЧ						
Вода	91.8 (2.8)	–	–	–	–	43.8 (3.8)	–	–	–	–	8.7	43.7
Этанол	58.2 (0.7)	0.15(0.2)	0.31	0.81	6	17.8 (0.2)	1.25(0.1)	0.98	0.23	6	7.3	45.8
Метанол	69.7 (0.7)	0.25(02)	0.53	0.99	6	32.3 (0.4)	0.8 (0.2)	0.9	0.6	6	6.7	47.1
Уксусная кислота	114.2 (1.4)	6.1 (0.9)	0.98	1.49	5	48.4 (0.6)	7.4(0.5)	0.98	0.75	5	11.9	40.9
Формамид	95.4 (2.9)	1.8 (2.8)	0.35	4.0	5	37.8 (0.4)	0.4(0.2)	0.75	0.75	7	10.4	42.7
ДМСО	89.0 (2.0)	1.1(0.3)	0.87	1.44	6	68.6 (2.2)	0.2 (0.7)	0.14	3.0	7	3.6	49.0

Обозначения: R – коэффициент корреляции, S_0 – стандартное квадратичное отклонение, N – число экспериментальных точек.

де была ранее определена в [29]: –91.8 ± 2.8 Дж/г. Анализ данных, представленных на рис. 1, позволяет заключить, что во всех случаях величины энтальпий смачивания линейно зависят от концентрации воды в растворителе. В каждом из растворителей была найдены параметры линейной зависимости

$$\Delta H_{\text{сум}} = \Delta H^{\circ}_{\text{сум}} + Bc_{\text{w}}. \qquad (5)$$

Параметры полученных линейных корреляций представлены в табл. 1. Величина $\Delta H^{\circ}_{\text{сум}}$ соответствует энтальпии смачивания данного препарата белка безводным органическим растворителем.

Ранее в [17, 19] было показано, что энтальпии смачивания белка в водно-органических смесях подчиняются модели Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции в форме

$$\Delta H_{\text{сум}} = h_0 \Delta H_{\text{адс}} \left(\frac{K_{\text{c}} c_{\text{w}}}{1 + K_{\text{c}} c_{\text{w}}} - \Theta_0 \right) + \Delta H^{\circ}_{\text{сум}}, \qquad (6)$$

где $\Delta H_{\text{сум}}$, Дж/г – энтальпия образования гетерогенной системы "белок + органический растворитель + вода" (энтальпия смачивания); K_{c}, л/моль и $\Delta H_{\text{адс}}$, Дж/моль – константа равновесия и энтальпия реакции

$$\text{Сорбционный центр} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Сорбционный комплекс},$$

c_{w}, моль/л – равновесная концентрация воды в растворителе; h_0, моль воды/г сухого белка – количество воды в заполненном монослое; $h_0\Delta H_{\text{адс}}$, Дж/г – энергия образования монослоя; $\Delta H^{\circ}_{\text{сум}}$ – энтальпия смачивания данного препарата белка безводным органическим растворителем (постоянная, отражающая вклад в $\Delta H_{\text{сум}}$ тепловой эффект взаимодействия белка с органическим растворителем (Дж/г)); θ_0 – доля сорбционных центров, занятых водой в исходном препарате.

В области низких концентраций воды уравнение (6) приближенно равно

$$\Delta H_{\text{сум}} = h_0 \Delta H_{\text{адс}} K_{\text{c}} c_{\text{w}} - h_0 \Delta H_{\text{адс}} \Theta_0 + \Delta H^{\circ}_{\text{сум}} \qquad (7)$$

и поэтому параметр B соответствует произведению константы адсорбции воды на белке K_{c} и энтальпии образования эффективного монослоя по Ленгмюру $h_0\Delta H_{\text{адс}}$. Для сравнения, мы оценили, исходя из определенных в [17] для сывороточного альбумина величин K_{c} и $h_0\Delta H_{\text{адс}}$, произведение $h_0\Delta H_{\text{адс}}K_{\text{c}}$ для метанола и этанола. Значения $h_0\Delta H_{\text{адс}}K_{\text{c}}$ оказались равными –0.82 и –2.87 Дж л/(г моль) для метанола и этанола соответственно. Эти величины согласуются со значениями параметра B в табл. 1.

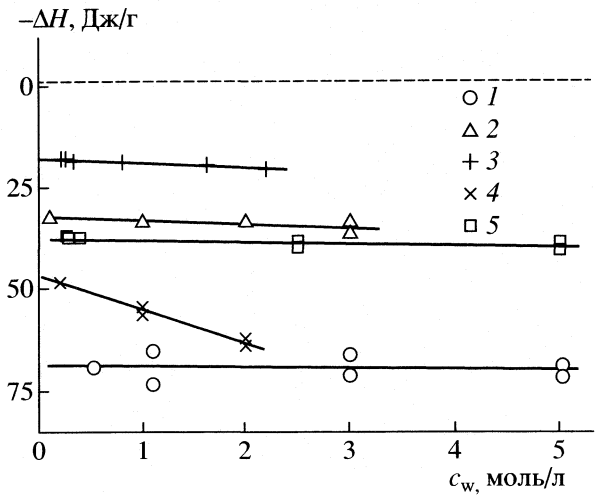


Рис. 2. Зависимости энтальпий смачивания препарата сывороточного альбумина, содержащего 10% воды, от концентрации воды в органических растворителях. Обозначения см. рис. 1.

Тепловые эффекты смачивания увлажненного препарата сывороточного альбумина органическими растворителями

На рис. 2 представлены зависимости величин энтальпий смачивания препарата САЧ, содержащего 10% воды, от концентрации воды в органических растворителях. Энтальпия растворения данного препарата белка в чистой воде была ранее измерена в [20]: –43.8 (3.8) Дж/г сухого белка. Анализ данных, представленных на рис. 2, показывает, что величины энтальпий смачивания увлажненного препарата САЧ, как и в случае с осушенным белковым препаратом, линейно зависят от концентрации воды в растворителе. В каждом из растворителей найдены (табл. 1) параметры (5).

Тепловые эффекты дегидратации белка в органических растворителях

Следующим этапом настоящей работы явилось: определение тепловых эффектов дегидратации белка в органических растворителях и установление закономерностей влияния сольватирующей способности среды на тепловые эффекты дегидратации белка. С этой целью мы сопоставили два типа тепловых эффектов (табл. 1): 1) величины тепловых эффектов смачивания осушенного препарата САЧ безводными органическими средами (условно обозначаемые здесь как $\Delta H^{\circ}_{\text{сум}}(0\%)$) и 2) аналогичного характера данные для препарата САЧ, содержащего известное и фиксированное количество воды – 10% (г воды/г сухого белка). Мы обозначили их условно как $\Delta H^{\circ}_{\text{сум}}$ (10%).

Величины энтальпий дегидратации белка в органических растворителях ($\Delta H_{\text{дегидр}}$, табл. 1), рас-

считаны в предположении полного переноса всех 10% воды с белкового препарата в органические растворители по уравнению

$$\Delta H_{\text{дегидр}} = (\Delta H^{\circ}_{\text{сум}}(10\%) - \Delta H^{\circ}_{\text{сум}}(0\%))/h_{\text{исх}}, \quad (8)$$

где $h_{\text{исх}}$ – исходная влажность белка, моль/г белка (0.00555 моль воды/г сухого САЧ или 10% (г воды/г сухого белка). Предположение о полном переносе всех 10% воды с белка в изученных растворителях подтверждается следующим фактом. В табл. 2 представлены величины остаточной воды $h_{\text{ост}}$, сорбированной САЧ (который исходно содержит 10% воды), после внесения в безводные органические среды. Величины $h_{\text{ост}}$ рассчитаны путем аппроксимации измеренных нами ранее изотерм адсорбции воды на САЧ [17, 19] на нулевую концентрацию воды в органической среде с использованием модели Ленгмюра в следующей форме

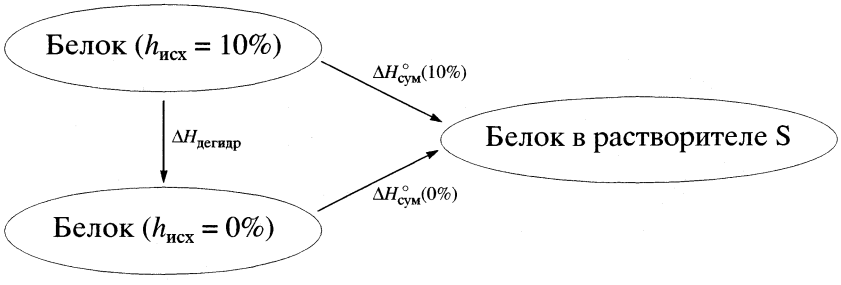
$$h = h_0\left(\frac{K_c c_w}{1 + K_c c_w}\right) \times 18 \times 100 + h_{\text{ост}}, \quad (9)$$

где h_0, моль воды/г сухого белка – количество воды в заполненном монослое; $h_{\text{ост}}$, %, г воды/г сухого белка – этот параметр введен для проверки отклонения от нуля изотермы адсорбции при $c_w = 0$ моль/л, он соответствует количеству воды, связанной с белком настолько прочно, что эта вода не участвует в сорбционном равновесии в изученном интервале концентраций воды; K_c, л/моль – константа равновесия адсорбции воды. При этом, важно отметить, что условия адсорбционного эксперимента по определению остаточной воды соответствовали условиям калориметрического эксперимента. Из табл. 2 следует, что десорбция воды с белка происходит практически полностью в органических растворителях средней и высокой степени гидрофильности ($\Delta G^{H_2O/S}_{\text{раст}}$ варьировалась от 4.2 до –3.0 кДж/моль). В настоящей работе использованы одни из самых гидрофильных растворителей ($\Delta G^{H_2O/S}_{\text{раст}} < 2.3$ кДж/моль). Поэтому есть основания полагать, что в таких растворителях перенос 10% воды с белка будет также полным.

Далее мы проанализировали влияние сольватирующей способности растворителя по отношению к воде на величины $\Delta H_{\text{дегидр}}$, опираясь на термодинамические данные по сольватации воды. При этом мы использовали *схему 1*, в рамках которой предполагается, что энтальпии смачивания увлажненного белка ($\Delta H^{\circ}_{\text{сум}}(10\%)$) содержат вклады только двух процессов: процесса № 1 (*схема 2*) – десорбции воды с белка и процесса № 2 – взаимодействия самого белка с органическим растворителем. Поэтому при вычитании $\Delta H^{\circ}_{\text{сум}}(0\%)$ из величины $\Delta H^{\circ}_{\text{сум}}(10\%)$ мы получаем величину энтальпии переноса воды с белка в растворитель S – $\Delta H_{\text{дегидр}}$. При этом предполагается, что величина теплового эффекта ($\Delta H^{\circ}_{\text{сум}}(0\%)$) одинакова как в случае сухого, так и увлажненного белка. Это означает, что в рамках предлагаемой *схемы 1*, в конечном счете, увлажненный и сухой белок с точки зрения энтальпии придут к одинаковому состоянию.

В свою очередь величина $\Delta H_{\text{дегидр}}$ содержит вклады двух процессов: десорбции воды с белка в газовую фазу ($\Delta H^{H_2O/г.ф}_{\text{десорб}}$) с последующей сольватацией воды растворителем ($\Delta H^{H_2O/S}_{\text{сольв}}$) (*схема 2*). Поэтому величина энтальпии десорбции воды в растворитель $\Delta H_{\text{дегидр}}$ должна линейно зависеть от энтальпии сольватации воды. Причем угловой коэффициент должен быть равен единице. Как видно из рис. 3, наблюдается линейная корреляция с энтальпиями сольватации воды; угловой коэффициент зависимости на рис. 3 близок к единице. Этот результат свидетельствует о том, что: только сольватация воды растворителем определяет изменения величины $\Delta H_{\text{дегидр}}$; данные по энтальпиям сольватации воды в растворителе при бесконечном разбавлении $\Delta H^{H_2O/S}_{\text{сольв}}$ способны учесть этот эффект.

Схема 1



Схема, описывающая взаимосвязь между энтальпиями смачивания осушенного ($\Delta H^{\circ}_{\text{сум}}(0\%)$) и увлажненного ($\Delta H^{\circ}_{\text{сум}}(10\%)$) сывороточного альбумина органическими растворителями.

Таблица 2. Количества остаточной воды ($h_{ост}$, г воды/г сухого белка) на сывороточном альбумине человека, содержащего исходно 10% воды, после выдерживания в безводных органических растворителях, рассчитанные по (5) по данным [17–19] и энергии Гиббса растворения воды $\Delta G_{раст}^{H_2O/S}$ в бутаноле-1, этаноле и ДМСО при бесконечном разбавлении при 298 K

Растворитель	$h_{ост}$, %	$h_0 \times 18 \times 100$, %	K_c, л/моль	S_0	N	$\Delta G_{раст}^{H_2O/S}$
Бутанол-1	–0.2 (0.7)	12.7 (0.8)	2.6 (0.8)	0.43	0.43	4.2
Этанол	0.3 (0.6)	26.6 (3.0)	0.2 (0.1)	0.58	8	2.3
ДМСО	–0.4 (0.6)	23.6 (6.1)	0.2 (0.1)	0.63	11	–3.0

Схема 2

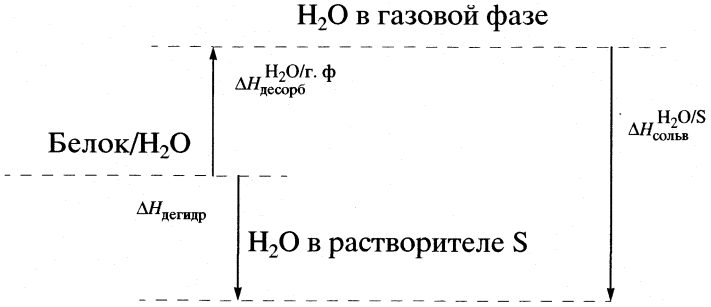


Схема разделения теплового эффекта дегидратации исходно увлажненного препарата белка (белок/H_2O) органическим растворителем $\Delta H_{дегидр}$ (процесс № 1) на вклады процессов десорбции воды с белка в газовую фазу $\Delta H_{десорб}^{H_2O/г.ф}$ и сольватации воды растворителем $\Delta H_{сольв}^{H_2O/S}$.

Свободный член линейной зависимости на рис. 3 равен 51.4 кДж/моль и соответствует энтальпии десорбции воды с белка в газовую фазу. Полученная величина находится в хорошем согласии с результатами работ [7, 13]. В этих работах на основании анализа данных дифференциальной сканирующей калориметрии и прямых калориметрических измерений адсорбции паров воды на сывороточных альбуминах из различных источников были рассчитаны энтальпии десорбции паров воды с белка с газовую фазу. Рассчитанные величины оказались равными 50.6 кДж/моль (влажность белка 11.9%) [7] и 52.3 кДж/моль (влажность белка 10%) [13].

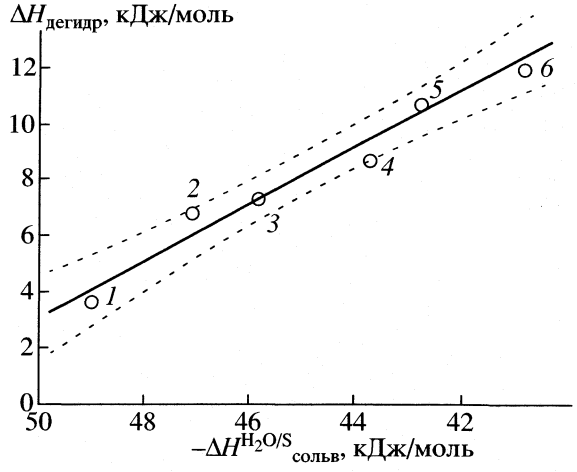


Рис. 3. Зависимость тепловых эффектов дегидратации белка от энтальпии сольватации воды в растворителе при бесконечном разбавлении ($\Delta H_{сольв}^{H_2O/S}$) при 298 K. Штриховые линии соответствуют 95% доверительному интервалу; $\Delta H_{дегидр}$ = 51.4(3.9) + + 0.97(0.09)$\Delta H_{сольв}^{H_2O/S}$. Коэффициент корреляции R = = 0.98, стандартное квадратичное отклонение s_0 = 0.58, число экспериментальных точек N = 6: *1* – ДМСО, *2* – метанол, *3* – этанол, *4* – H_2O, *5* – ФА, *6* – CH_3COOH.

Таким образом, в настоящей работе, исходя из изложенных выше фактов и сопоставлений, предлагается схема, позволяющая прогнозировать влияние сольватирующей способности среды на величины тепловых эффектов десорбции воды с белка в осушенные органические растворители высокой степени гидрофильности, опираясь только на величины энтальпий растворения увлажненного и сухого белкового препарата в чистой воде, а также энтальпий сольватации воды в растворителе при бесконечном разбавлении $\Delta H_{сольв}^{H_2O/S}$.

Работа была поддержана грантом Академии наук Республики Татарстан (код проекта № 03-3.10-131/2003 (Ф)) и грантом ИНТАС (код проекта № YSF 2002-34).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klibanov A.M.* // Nature. 2001. V. 409. P. 241.
2. *Carrea G., Riva S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 2226.
3. *Gupta M.N.* Methods in non-aqueous enzymology / Ed. by M.N. Gupta. Basel-Boston-Berlin: Birhäuser Verlag, 2000. 218 c.
4. *Гладилин А.К., Левашов А.В.* // Биохимия. 1998. Т. 63. С. 408.
5. Protein-solvent interaction / Ed. by R.B. Gregory. N.Y.: Dekker, 1995. P. 191.
6. *Rupley J.A., Careri G.* // Adv. Protein Chem. 1991. V. 41. P. 37.
7. *Kuntz I.D., Kauzmann W.* // Ibid. 1974. V. 28. P. 239.
8. *Griebenow K., Klibanov A.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11695.
9. *Partridge J., Hutcheon G.A., Moore B.D. et al.* // Ibid. 1996. V. 118. P. 12873.
10. *Tomiuchi Y., Kijima T., Kise H.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. P. 1176.
11. *Сироткин В.А., Соломонов Б.Н., Файзуллин Д.А., Федотов В.Д.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 2255.
12. *Rialdi G., Battistel E., Barisas B.G.* // Thermochim. Acta. 1991. V. 192. P. 349.
13. *Amberg C.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 79. P. 3980.
14. *Smith A.L., Shirazi H.M., Mulligan S.R.* // Biochim. Biophys. Acta. 2002. V. 1594. P. 150.
15. *Pineri M.H., Escoubes M., Roche G.* // Biopolymers. 1978. V. 17. P. 2799.
16. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Zakharychev D.V., Solomonov B.N.* Methods in Biotechnology, Book № 15. V. 2. Enzymes in Nonaqueous Solvents / Ed. by E.N. Vulfson, P.J. Halling. 2001. P. 183.
17. *Sirotkin V.A., Borisover M.D., Solomonov B.N.* // Biophys. Chem. 1997. V. 69. P. 239.
18. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 254. P. 47.
19. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N.* // Ibid. 1996. V. 284. P. 263.
20. *Борисовер М.Д., Сироткин В.А., Соломонов Б.Н.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 882.
21. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N.* // J. Phys. Org. Chem. 1995. V. 8. P. 84.
22. *Sirotkin V.A., Zinatullin A.N., Solomonov B.N. et al.* // Biochim. Biophys. Acta. 2001. V. 1547. P. 359.
23. *Dabulis K., Klibanov A.M.* // Biotechnol. Bioeng. 1992. V. 39. P. 176.
24. *Slade C.J.* // J. Mol. Catalysis B: Enzymatic. 2000. V. 9. P. 97.
25. *Almarsson Ö., Klibanov A.M.* // Biotech. Bioeng. 1996. V. 49. P. 87.
26. *Ke T., Klibanov A.M.* // Ibid. 1998. V. 57. P. 746.
27. *Knubovets T., Osterhout J.J., Klibanov A.M.* // Ibid. 1999. V. 63. P. 242.
28. *Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980. 568 c.
29. *Сироткин В.А., Зинатуллин А.Н., Соломонов Б.Н. и др.* // Журн. физ. химии, 2000. Т. 74. С. 743.
30. *Коган В.Б., Фридман Б.Н., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. Кн. 1. М.: Наука, 1966. 640 с.
31. *Никольский Б.П.* Справочник химика. Л.: Госхимиздат, 1963. Т. 1. 1072 с.
32. *Борисовер М.Д., Столов А.А., Черкасов А.Р. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 56.
33. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
34. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г.* Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия. 1970. 256 с.
35. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б.* Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 359–362

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.150.3

МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ ГЕКСОКИНАЗЫ АТР И ИОНАМИ МАГНИЯ В РАСТВОРЕ И АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЯХ

© 2005 г. Е. С. Чухрай, О. М. Полторак, Л. Ф. Атякшева

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

Поступила в редакцию 03.02.2004 г.

Предложены кинетические уравнения реакции, катализируемой гексокиназой, и способ расчета констант образования непродуктивных комплексов гексокиназы с ATP^{3-} (K_{EA}) и Mg_2ATP (K_{EAM2}) с использованием аналитического метода. Установлено, что среди различных ионных форм АТР субстратом является $MgATP^{2-}$, константа образования которого с ферментом в 20 раз больше константы образования комплекса фермента со свободным ионом ATP^{3-} и в 300 раз больше константы образования Mg_2ATP, тогда как ион ATP^{4-} не связывается с ферментом. Установлено, что при адсорбции гексокиназы на силикагеле активными, как и в растворе, оказываются мономеры, причем при адсорбции кинетические параметры не изменяются и не зависят от степени заполнения.

Гексокиназа (ATP: D-гексозо-6-фосфаттрансфераза, ЕС 2.7.1.1) катализирует фосфорилирование глюкозы до глюкозо-6-фосфата, используя АТР в качестве донора фосфорильной группы. Она является ключевым ферментом гликолиза и *in vivo* присутствует в адсорбированном состоянии на мембранах митохондрий или в мультиферментных комплексах [1]. Молекула дрожжевой гексокиназы представляет собой двудольную глобулу, разделенную глубокой щелью, где происходит связывания одного из субстратов – глюкозы. В настоящее время выделены два изофермента дрожжевой гексокиназы с молекулярной массой ~50000. Последовательность аминокислот в них аналогична гексокиназе животного происхождения (глюкокиназе) [2].

Согласно современным представлениям, двусубстратную реакцию, которую катализирует гексокиназа, описывает кинетическая схема, соответствующая упорядоченному механизму [3]:

$$E + G \longleftrightarrow EG + MA \longleftrightarrow EGMA \longleftrightarrow MA' + EG' \longleftrightarrow E + G'. \quad (1)$$

Здесь E – гексокиназа, G – глюкоза; MA – $MgATP^{2-}$; MA' и G' – продукты реакции $MgADP^{2-}$ и глюкозо-6-фосфат. Комплекс $MgATP^{2-}$ является субстратом реакции. Магниевые соли АТР существуют в нескольких ионных формах. Цель настоящей работы – кинетический анализ схемы (1), установление возможных механизмов ингибирования реакции избытком субстрата и активирующего катиона, расчет соответствующих констант и сравнительный анализ полученных данных для фермента в растворе и в адсорбционных слоях на поверхности силикагеля в зависимости от степени заполнения и при различных значениях pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активность дрожжевой гексокиназы (Lawson) определяли при участии вспомогательного фермента глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы (Г6ФДГ, Sigma). Измерение скорости гексокиназной реакции основано на том, что продукт ее реакции глюкозо-6-фосфат (Г6Ф) является субстратом вспомогательного фермента Г6ФДГ, в результате из Г6Ф и окисленного кофермента $NADP^+$ образуется восстановленная форма кофермента – NADPH, которая может быть определена спектрофотометрически по поглощению при 340 нм. Скорость вспомогательной реакции значительно превышает скорость реакции, катализируемой гексокиназой.

Рабочая смесь объемом 30 мл содержала следующие компоненты: Г6ФДГ – 16.7 мкг/мл, $NADP^+$ – 1.5 мМ, $MgCl_2$ – 15 мМ, АТР – 0.66 мМ. Реакционная смесь содержала 2 мл рабочей смеси, 0.5 мл глюкозы (33 мМ). Все растворы готовили на бидистиллированной воде в 0.05 М *трис*-буфере соответствующего значения pH. Адсорбцию гексокиназы проводили при 6–7°С из буферного раствора на силикагеле марки МСА с удельной поверхностью 25 $м^2/г$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 представлены зависимости начальной скорости реакции фосфорилирования от общей концентрации магния и аденозинтрифосфорной кислоты – АТР для гексокиназы в растворе и на поверхности силикагеля при разных степенях заполнения. Во всех случаях максимум скорости фосфорилирования глюкозы зависит только от отношения M_0/A_0 и A_0/M_0. Это отношение примерно равно двум. Избыточные концентрации ионов магния и АТР ингибируют реакцию

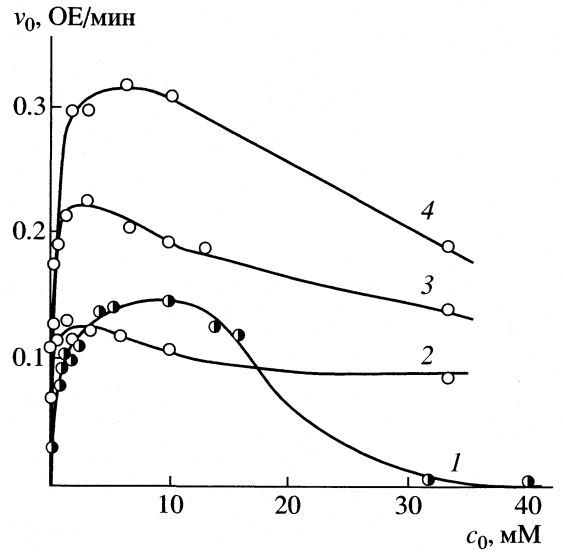


Рис. 1. Зависимости начальной скорости ферментативной реакции в растворе (*1*) и на поверхности SiO_2 при степенях заполнения 0.03 (*2*), 0.24 (*3*) и 0.37 (*4*) от начальной концентрации ионов магния; концентрация АТР – 3.3×10^{-3} М, концентрация глюкозы 3.3×10^{-2} М.

фосфорилирования глюкозы. Для установления механизма ингибирования и вычисления соответствующих кинетических параметров можно пренебречь существованием следующих комплексов:

1) протонированных форм АТР в комплексе с Mg^{2+} и Na^+, так как в этих условиях реакции они практически не образуются [4];

2) комплексов $Mg(ATP)_2$ и комплексов АТР с *трис*-буфером, так как их образование маловероятно;

3) комплексов Mg_2ATP и MgADP, содержание которых не превышает 5% в ряду изученных концентраций A_0 и M_0.

Благодаря содержанию в реакционной системе Na_4ATP и $MgCl_2$ ионная сила раствора повышается до максимальных значений $\mu = 0.13$. Величины констант ионизации при данной ионной силе можно рассчитать при помощи интерполяционной формулы, которая приведена в [5].

Решение системы уравнений при учете константы равновесия (K_1) комплекса МА ($MgATP^{2-}$) и выражения для начальной концентрации магния (M_0) и АТР (A_0) дает квадратное уравнение

$$x^2 - px + q = 0,$$

где $x = [MA]$, $-p = (f_N f_M f_A)/f_{MA}K_1 + M_0 + A_0$, $q = M_0A_0$.

Отсюда получаем выражение для концентрации свободного комплекса МА

$$[MA] = -p/2 \pm (p^2/4 - q)^{1/2}. \qquad (2)$$

(Здесь f_A, f_M и f_{MA} – коэффициенты пропорциональности, зависящие от pH, а f_N, аналогичный коэффициент, зависящий от концентрации $NaATP^{3-}$).

При постоянном значении pH концентрации A, M и МА пропорциональны концентрациям ионов ATP^{4-}, Mg^{2+} и $MgATP^{2-}$. В уравнении (2) имеет смысл только отрицательный знак перед корнем, так как концентрация МА должна быть меньше, чем A_0 и M_0.

На рис. 3 приведена зависимость начальной скорости реакции от концентрации свободной АТР. Видно, что ингибирование гексокиназы свободной АТР возрастает с уменьшением pH. При насыщающих концентрациях глюкозы кинетика гексокиназной реакции описывается следующей кинетической схемой:

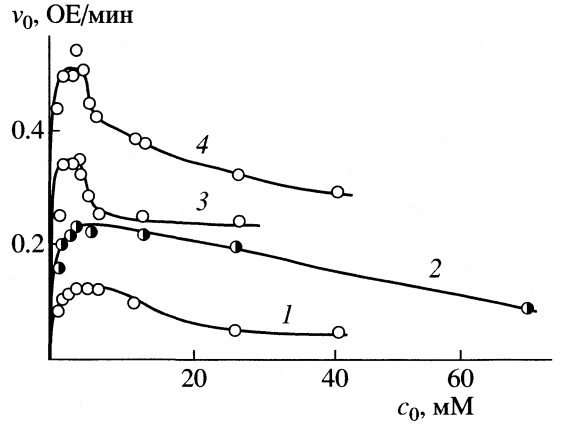


Рис. 2. Зависимости начальной скорости ферментативной реакции в растворе (*1*) и на поверхности SiO_2 при степенях заполнения 0.04 (*2*), 0.10 (*3*) и 0.26 (*4*) от начальной концентрации АТР; концентрация ионов магния – 3.3×10^{-3} М, концентрация глюкозы – 3.3×10^{-2} М).

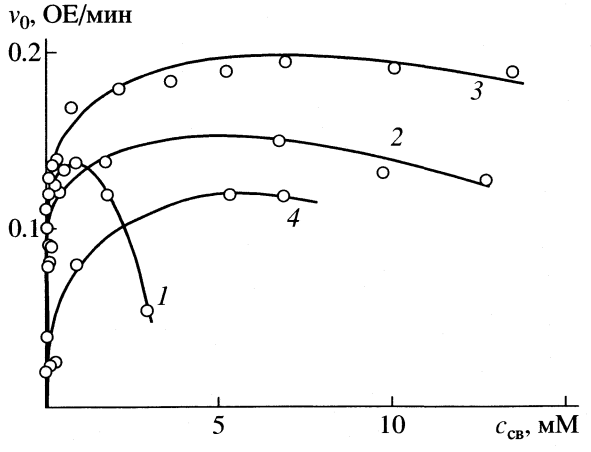


Рис. 3. Зависимости начальной скорости ферментативной реакции при насыщающих концентрациях глюкозы (3.3×10^{-2} М) и ионов магния (3.3×10^{-3} М) от концентрации свободной АТР при разных значениях pH: *1* – 7, *2* – 7.5, *3* – 8.8, *4* – 9.5.

$$A + M \overset{k_1}{=} AM, \quad [AM] = (K_{AM})^{-1}[A][M],$$

$$AM + M \overset{k_2}{=} AM_2, \quad [AM_2] = (K_{AM2})^{-1}(K_{AM})^{-1}[AM]^2,$$

$$E + A = EA(k_1 = 0), [EA] = (K_{EA})^{-1}[E][A],$$

$$E + AM = EAM \longrightarrow \text{продукты}, [EAM] =$$

$$= (K_{EAM})^{-1}(K_{AM})^{-1}[E][A][M],$$

$$E + AM_2 = EAM_2 (k_2 = 0), [EAM_2] =$$

$$= (K_{EAM2})^{-1}(K_{AM2})^{-1}(K_{AM})^{-1}[E][A][M]^2.$$

В эти уравнения входят концентрации всех свободных компонентов реакции. В данной схеме продуктивным является комплекс EAM, а комплексы EA и EAM_2 – непродуктивные. Им соответствуют константы связывания K_{EAM}, K_{EA} и K_{EAM2}. Эти константы можно определить с помощью аналитического метода [6], когда скорость гексокиназной реакции представлена в виде трехпараметрического уравнения:

$$\frac{v}{[E]_0} = \frac{V^*[A]}{K_a^* + [A] + {}^*K_i^{-1}[A]^2}. \qquad (3)$$

Здесь v – скорость реакции, $[E]_0$ – начальная концентрация фермента, [A] – концентрация свободной АТР, K_a^* и K_i^* – соответственно эффективные константы активации и ингибирования гексокиназы АТР.

Если определены эффективные параметры, то можно определить K_{EA} (константу связывания непродуктивного комплекса EA), используя соотношение:

$$K_{EA} = K_a^* K_i^* / K_{AM},$$

где K_{AM} – константа ионизации субстрата реакции ($MgATP^{2-}$), равная 3.55×10^4 M^{-1} [7].

Проанализируем зависимость pK_{EA} (непродуктивного комплекса EA) от pH (см. рис. 4а). Она имеет вид монотонно падающей кривой, причем значения pK возрастают с уменьшением pH, что свидетельствует о связывании с ферментом не обеих ионных форм АТР, а только той, концентрация которой увеличивается при уменьшении pH. Такой формой является ATP^{3-}. Для расчета эффективной константы связывания непродуктивного комплекса EA с учетом связывания в активном центре гексокиназы только одной из ее ионных форм, а именно ATP^{3-}, воспользуемся соотношением

$$K_{EA} = \frac{K_{EA}^{эф}}{f_{HA}} = \frac{K_{EA}^{эф}}{\left(1 + \frac{K}{[H^+]}\right)^4}. \qquad (4)$$

Здесь K – константа ионизации ATP^{3-}, равная 8.9×10^{-8} M [7]. На рис. 4б приведена зависимость

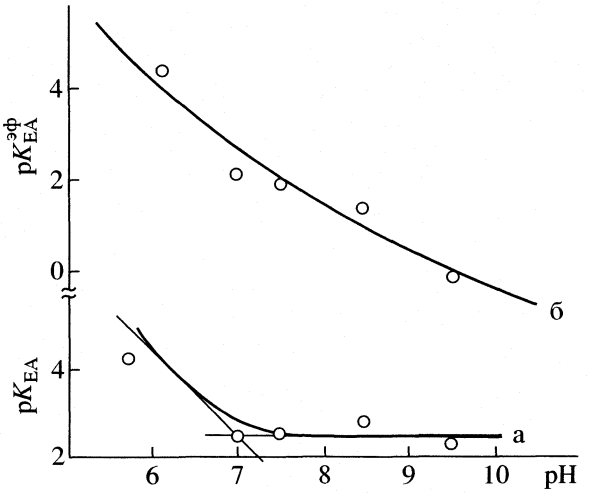


Рис. 4. Зависимости кинетических параметров гексокиназной реакции $K_{EA}^{эф}$ и K_{EA} от pH.

pK_{EA} от pH, имеющая вид кривой, направленной выпуклостью вниз. Идентифицирована группа в фермент-субстратном комплексе, которая имеет значение pK 7.0. Это дает основание считать, что ингибирование гексокиназы свободной АТР происходит в результате связывания фермента с ионом ATP^{3-}, тогда как ион ATP^{4-}, по-видимому, с ферментом не связывается.

Данные табл. 1 показывают, что гексокиназа при адсорбции не изменяет своего сродства к образованию непродуктивного комплекса, причем K_{EA} не изменяется при изменении степени заполнения в согласии с представлением об активности только мономерной формы гексокиназы как в растворе, так и в адсорбционных слоях.

Легко показать, что при изучении ингибирования реакции ионами магния можно получить трехпараметрическое уравнение для скорости гексокиназной реакции, где переменным является не концентрация АТР, а концентрация ионов

Таблица 1. Значения константы связывания свободной АТР ферментом в растворе (I) и иммобилизованном состоянии при 25°C, pH 7.5 и степенях заполнения $\theta = 0.05$ (II), 0.25 (III) и 0.36 (IV)

Параметр	I	II	III	IV
$K_{EA}^{эф} \times 10^2$, M	1.10	1.1	1.3	1.0
$K_{EA} \times 10^2$, M	0.29	0.29	0.34	0.26
$K_{EAM_2} \times 10^2$, M	4.8	1.1	1.5	1.3

Таблица 2. Константы образования комплекса с ферментом (K_j, M^{-1}) для различных ионных форм АТР в гексокиназной реакции при насыщающих концентрациях глюкозы (pH 7.5, 25°C)

Ион АТР	K_j
$MgATP^{2-}$ (субстрат)	6.2×10^3
ATP^{3-} (ингибитор)	3.4×10^2
Mg_2ATP (ингибитор)	2.1×10

магния. В таком случае произведение эффективных параметров $K_a^{**}K_i^{**}$ выражается так:

$$K_a^{**}K_i^{**} = (K_{AM}K_{EAM2}K_{AM2})/K_{EA}.$$

Отсюда можно получить значение K_{EAM2}, зная K_{EA}, K_{AM} и K_{AM2}. Константы ионизации комплексов АТР с ионами магния (АМ и AM_2) равны соответственно 3.55×10^4 M^{-1} [7] и 40 М [8]. Расчеты K_{EAM2} выполнены аналитическим методом [6]. Соответствующие результаты представлены в табл. 1. Эти результаты показывают, что ингибирование гексокиназы избытком ионов магния происходит в результате связывания в активном центре фермента непродуктивного комплекса EAM_2. При адсорбции гексокиназы величина K_{EAM2} уменьшается, но не зависит от степени заполнения.

Проведенный кинетический анализ позволил установить роль различных ионных форм магниевых солей АТР в каталитической реакции, ускоряемой гексокиназой. Соответствующие данные представлены в таблице 2.

Данные табл. 2 позволяют сделать следующие выводы: $MgATP^{2-}$ (субстрат реакции) связывается с фермент-глюкозным комплексом в 20 раз сильнее, чем ион ATP^{3-} и в 300 раз прочнее, чем Mg_2ATP. Следовательно, две ОН-группы γ-фосфорильного атома АТР принимают участие в связывании АТР с активным центром фермента, а ион Mg^{2+} в продуктивном комплексе $MgATP^{2-}$ необходим не столько для связывания его с ферментом, сколько для облегчения нуклеофильной атаки ОН-группой глюкозы на γ-фосфорильный атом АТР. Константа Михаэлиса по глюкозе для фермента в растворе составляет 1.2×10^{-3} М, практически не изменяется при адсорбции фермента и составляет $(2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ М при степенях заполнения от 0.05 до 0.32.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32739), за что авторы выражают свою благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wicker U., Bucheler K., Gellerich F.N. et al.* // Biochem. Biophys. Acta. 1993. V. 1142. P. 228.
2. *Wilson J.E.* // Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol. 1995. V. 126. P. 65.
3. *Bennet W.S. (Jr.), Steitz T.A.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1978. V. 75. P. 4848.
4. *Bohnensak R.* // Eur. J. Biochem. 1969. V. 9. P. 534.
5. *Smith R.M., Alberty R.A.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 180.
6. *Полторак О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С.* //Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1976. Т. 17. С. 152.
7. *Phillips R.C., George P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 2631.
8. *Noat J.* // Eur. J. Biochem. 1970. V. 13. P. 347.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 363–367

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ИОНОВ НА РАБОТУ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫША ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА

© 2005 г. Г. В. Аникин, С. Н. Плотников

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт криосферы Земли, Тюмень
E-mail: plotnikov 59 @yandex. ru

Поступила в редакцию 22.12.2003 г.

Рассмотрена математическая модель влияния электрических полей ионов и свободных электронов на фазовые переходы пар(жидкость)–твердая фаза. Получены аналитические выражения влияния электрического поля на работу образования критического зародыша в случае нахождения иона внутри и снаружи зародыша новой фазы. Показано, что влияние данных полей в ряде случаев на работу образования критического зародыша и вероятность зародышеобразования может быть значительным и его необходимо принимать в расчет.

Считается [1–3], что зародыши новой фазы в случае конденсации пара возникают вследствие флуктуаций плотности. При этом зародыши новой фазы либо исчезают, либо последовательно растут проходя через свой критический размер, соотвествующий максимуму работы зародышеобразования. Величина и ширина этого максимума в конечном счете определяют скорость образования зародышей в паре [4–8]. В [9–12] рассмотрено зародышеобразование на заряженных ядрах с использованием метода разложения по параметру кривизны капли в сильном поле заряженного ядра. Полученные формулы представляют собой асимптотическое разложение соответствующих термодинамических величин капли по шести малым безразмерным параметрам.

В представленной работе реализован другой подход, позволяющий рассмотреть влияние электрических полей ионов и свободных электронов на фазовые переходы пар(жидкость)–твердая фаза. Получены аналитические выражения для работы образования зародыша новой фазы для случая нахождения заряда внутри и снаружи зародыша, что позволяет определять частоты зародышеобразования, радиус критического зародыша с помощью стандартных процедур.

В присутствии электрического поля работа, необходимая для образования сферического зародыша новой фазы радиуса R согласно [13, 14] равна

$$W = -4\pi aR^3/3 + 4\pi\sigma R^2 + W_e, \qquad a = (\mu_1 - \mu_2)/V_2, \tag{1}$$

где μ_1 – химический потенциал метастабильной фазы, в которой образуется зародыш новой фазы с химическим потенциалом μ_2, V_2 – объем занимаемый молекулой воды в зародыше, $\sigma > 0$ – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз, причем также и $a > 0$, так как в области метастабильности $\mu_1 > \mu_2$; W_e – вклад в работу образования зародыша радиуса R от электрического поля свободного иона.

Рассмотрим вначале ситуацию, когда ион находится вне зародыша, как изображено на рис. 1а. Внутри иона полагаем плотность заряда распределенной равномерно по его объему. Потенциал вне заряда определяется выражением $\Delta\varphi = 0$.

Представим его в виде $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$, где

$$\varphi_1 = e/4\pi\varepsilon_1\varepsilon_0|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}|, \qquad \Delta\varphi_2 = 0, \tag{2}$$

здесь e – заряд иона, ε_0 – электрическая постоянная, ε_1 – диэлектрическая проницаемость метастабильной фазы, ε_2 – диэлектрическая проницаемость зародыша, $\mathbf{r}_0$ – радиус-вектор из центра зародыша в центр заряда.

В системе координат изображенной на рис. 1 величина φ_2 дается выражением [15]

$$\varphi_2 = \sum_{l=0}^{\infty}\left(A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}}\right)P_l(\cos\theta), \tag{3}$$

здесь A_l, B_l – коэффициенты, определяемые затем из граничных условий, $P_l(\cos\theta)$ – стандартное обозначение полиномов Лежандра. Причем в области I при $r < R$

$$\varphi_2 = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos\theta), \tag{4}$$

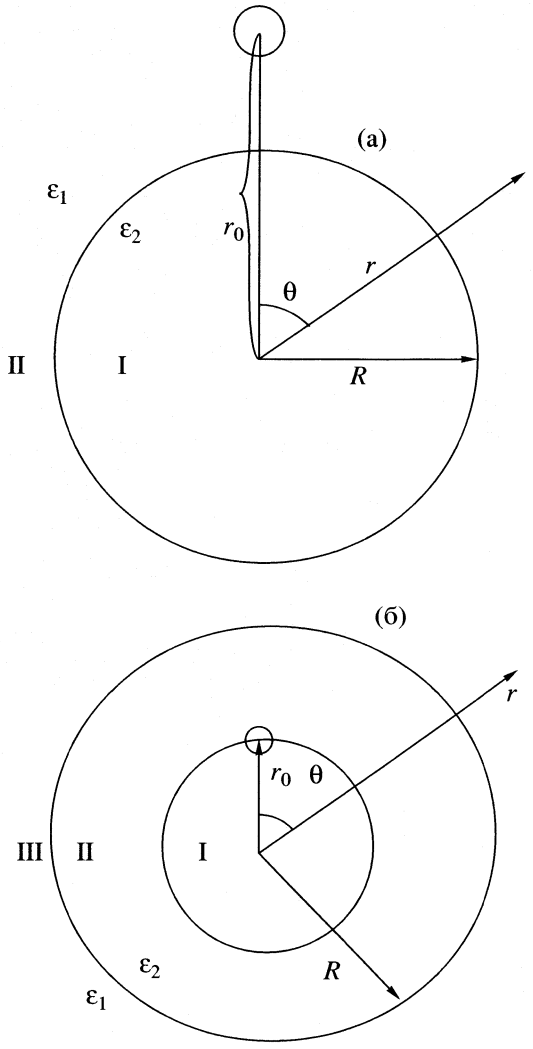


Рис. 1. Расположение иона: а – заряд находится снаружи зародыша новой фазы, б – заряд находится внутри зародыша новой фазы.

в области II при $r > R$

$$\varphi_2 = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{B_l}{r^{l+1}} P_l(\cos\theta). \qquad (5)$$

В области I мы отбрасываем все точки, имеющие расходимость в центре координат (при $r = 0$), а в области II – имеющие расходимость на бесконечности (при $r = \infty$); для области I получаем [15]:

$$\varphi_1 = \frac{q}{r_0}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r}{r_0}\right)^l P_l(\cos\theta), \text{ здесь } q = \frac{e}{4\pi\varepsilon_1\varepsilon_0}. \qquad (6)$$

На границе раздела двух областей тангенциальные составляющие напряженности электрического поля $E_{t\mathrm{I}}$, $E_{t\mathrm{II}}$ и нормальные составляющие индукции электрического поля $D_{n\mathrm{I}}$, $D_{n\mathrm{II}}$ изменяются непрерывно, потому граничные условия имеют вид:

$$E_{t\mathrm{II}} = E_{t\mathrm{I}}, \quad D_{n\mathrm{II}} = D_{n\mathrm{I}}. \qquad (7)$$

В случае, если $\varphi(r)$ на поверхности зародыша функция непрерывная, получим также следующие граничные условия:

$$\varphi_{\mathrm{I}} = \varphi_{\mathrm{II}},$$
$$\varepsilon_1\left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial r}\right)_{\mathrm{II}} - \varepsilon_2\left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial r}\right)_{\mathrm{I}} = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\frac{\partial\varphi_1}{\partial r} \text{ при } r = R. \qquad (8)$$

Из первого граничного условия имеем:

$$B_l = A_l R^{2l+1}. \qquad (9)$$

Из второго путем несложных преобразований с учетом (2, 3) получим:

$$A_l = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)ql}{r_0^{l+1}(l\varepsilon_2 + (l+1)\varepsilon_1)},$$
$$B_l = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)qlR^l}{(l\varepsilon_2 + (l+1)\varepsilon_1)}\left(\frac{R}{r_0}\right)^{l+1}. \qquad (10)$$

Энергия W_e записывается выражением

$$W_e = \frac{1}{2}\left(\int\rho\delta\varphi_1 dv + \int\rho\delta\varphi_2 dv\right), \qquad (11)$$

где интегрирование ведется по объему иона – v, ρ – объемная плотность заряда в ионе, а $\delta\varphi_1$, $\delta\varphi_2$ – изменение потенциала. В пределе малого объема иона и так как $\delta\varphi_1 = 0$ имеем:

$$W_e = \lim_{\Delta v \to 0}\frac{1}{2}\left(\int\rho\delta\varphi_2 dv\right) = \frac{\delta\varphi_2 e}{2}. \qquad (12)$$

Так как заряд находится на оси z, величина $P_l(\cos\theta) = P_l(1) = 1$ и следовательно

$$\varphi_2(r_0) = \sum_{l=0}^{\infty}\frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_2)ql}{(l\varepsilon_2 + (l+1)\varepsilon_1)R}\left(\frac{R}{r_0}\right)^{2(l+1)}, \qquad (13)$$

$\delta\varphi_2(r_0) = \varphi_2$, так как когда $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, то $\varphi_2 = 0$.

Таким образом,

$$W_e = \frac{eq}{2R}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)l}{(l\varepsilon_2 + (l+1)\varepsilon_1)}\left(\frac{R}{r_0}\right)^{2(l+1)}. \qquad (14)$$

Или окончательно для W_e можно записать

$$W_e = \frac{e^2 x}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 R}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{\varepsilon_2 l}{l\varepsilon_2 + (l+1)\varepsilon_1}\left(\frac{R}{r_0}\right)^{2(l+1)}, \qquad (15)$$

где $x = \dfrac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1}$.

Рассмотрим ситуацию, когда заряд находится внутри зародыша (рис. 1б). Здесь можно выделить три области: I – при $r \le r_0$; II – при $R \ge r \ge r_0$ и III – при $r \ge R$.

Запишем потенциал в виде

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2, \text{ где } \varphi_1 = e/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|; \quad (16)$$

здесь $\mathbf{r}_0$ – радиус-вектор из центра зародыша в центр заряда. Или согласно [15] можем записать в области I

$$\varphi_1 = \frac{q_1}{r_0}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r}{r_0}\right)^l P_l(\cos\theta), \quad (17)$$

в области II, III

$$\varphi_1 = \frac{q_1}{r}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_0}{r}\right)^l P_l(\cos\theta), \text{ здесь } q_1 = \frac{e}{4\pi\varepsilon_2\varepsilon_0}.$$

Для области II и III значение $\delta\varphi_2 = 0$ и

$$\varphi_2(R)_{II} = \varphi_2(R)_{III}$$
$$\varepsilon_2\left(\frac{\partial(\varphi_2+\varphi_1)}{\partial r}\right)_{II} = \varepsilon_1\left(\frac{\partial(\varphi_2+\varphi_1)}{\partial r}\right)_{III}. \quad (18)$$

Общее решение для φ_2 записывается в виде

$$\varphi_2 = \sum_{l=0}^{\infty}\left(A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}}\right)P_l(\cos\theta). \quad (19)$$

Из граничных условий (7) находим A_l и B_l

$$B_l = \frac{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)q_1(l+1)r_0^l}{(l\varepsilon_2+(l+1)\varepsilon_1)},$$
$$A_l = \frac{B_l}{R^{2l+1}} = \frac{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)q_1(l+1)r_0^l}{R^{2l+1}(l\varepsilon_2+(l+1)\varepsilon_1)}. \quad (20)$$

Окончательно запишем φ_2 для областей I и II:

$$\varphi_2 = \frac{q_1(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{R}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{r_0^l r^l P_l(\cos\theta)(l+1)}{R^{2l}(l\varepsilon_2+(l+1)\varepsilon_1)}. \quad (21)$$

Теперь, используя это выражение, найдем W_e

$$W_e = \frac{1}{2}\int\rho\delta\varphi dv; \quad (22)$$

в случае, если ρ = const и с учетом того, что $\delta\varphi_2 = \varphi_2$ можем получить окончательно для W_e:

$$W_e = \frac{e^2 x}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 R}\left(\frac{R}{r_1} - \sum_{l=0}^{\infty}\frac{\varepsilon_1(l+1)}{l\varepsilon_2+(l+1)\varepsilon_1}\left(\frac{r_0}{R}\right)^{2l}\right), \quad (23)$$

где r_1 – параметр обрезания по порядку величины равный размеру иона.

Полученные выше выражения справедливы при рассмотрении фазовых переходов пар–жидкость, пар–твердая фаза и жидкость–твердая фаза, причем индекс 1 относится к первой фазе, а индекс 2 – к зародышу новой фазы в каждом из рассматриваемых фазовых переходов. Под критическим радиусом зародыша, растущего в электрическом поле иона, будем понимать радиус, соответствующий максимуму работы зародышеобразования

$$R_e = \frac{\partial W}{\partial R} = 0 \text{ при этом } \frac{\partial^2 W}{\partial R^2}(R_e) < 0. \quad (24)$$

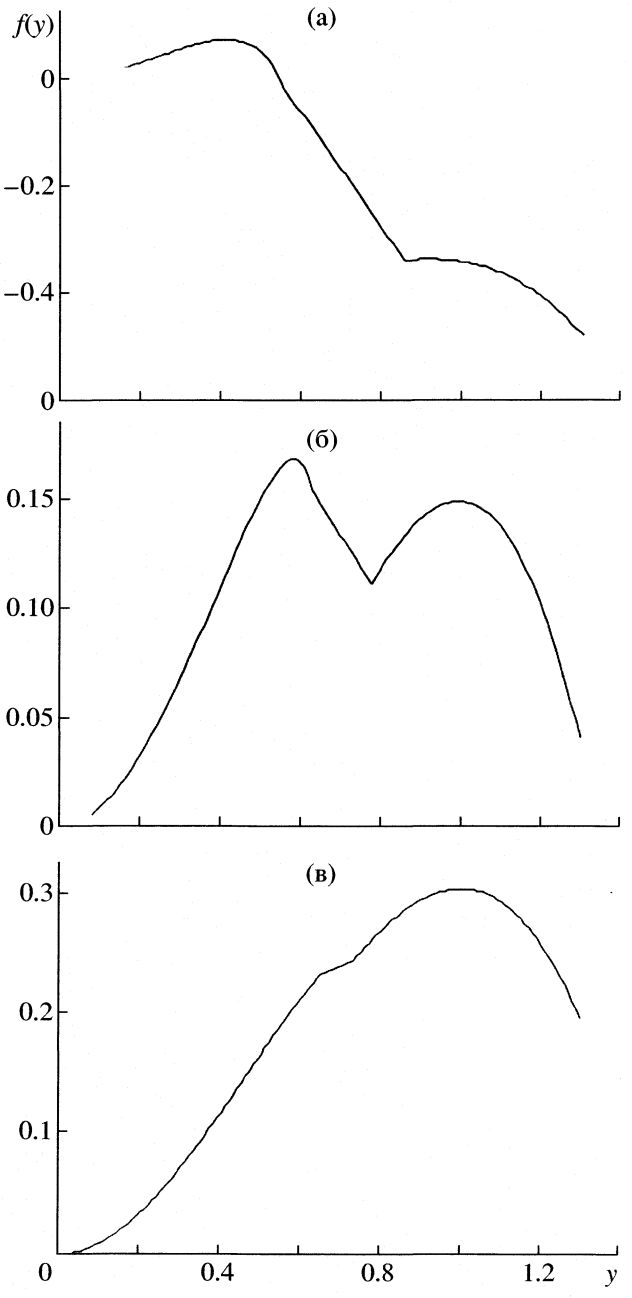


Рис. 2. Значение функции $F(y)$ при p/p_∞ = 3.35 (а), 1.83 (б), 1.27 (в) и соответственно следующих параметрах модели: D = –0.12 (а), – 0.015 (б), –0.00095 (в); и u = 0.15 (а), 0.075 (б), 0.03 (в); z = 0.7 (а–в).

В данномм случае при $R > R_e$ начинается формирование объемной новой фазы. Пусть R_0 – радиус критического зародыша новой фазы в отсутствие ионов и $W_{0s} = 4\pi\sigma R_0^2$. Перепишем выражение (1) с учетом (15) в следующем виде:

$$W = -\frac{4}{3}\pi a R_0^3\left(\frac{R}{R_0}\right)^3 + 4\pi\sigma R_0^2\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + \\ + \left(\frac{e^2 x}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 R_0}\right)\left(\frac{R_0}{R}\right)\sum_{l=0}^{\infty}\frac{\varepsilon_2 l}{l\varepsilon_2 + (l+1)\varepsilon_1}\left(\frac{R}{R_0}\frac{R_0}{r_0}\right)^{2(l+1)}, \quad (25)$$

учитывая, что $\frac{4}{3}\pi a R_0^3 = \frac{2}{3}(4\pi\sigma R_0^2) = \frac{2}{3}W_{0s}$, и вводя обозначения:

$y = \frac{R}{R_0}$, $z = \frac{r_0}{R_0}$, $u = \frac{r_1}{R_0}$, $D = \frac{e^2 x}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 R_0 W_{0s}}$, разделив обе части выражения (25) на W_{0s} получим:

$$F(y) = \frac{W}{W_{0s}} = \\ = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 + \frac{D}{y}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{\varepsilon_2 l}{l\varepsilon_2 + (l+1)\varepsilon_1}\left(\frac{y}{z}\right)^{2(l+1)}, \quad (26)$$

где $y \le z - u$, $y \le 1$, а $D < 0$ так как $x < 0$.

Аналогично выражение (1) с учетом (23) при $y \ge z + u$ преобразуется к виду

$$F(y) = \frac{W}{W_{0s}} = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 + \\ + \frac{D}{y}\left[\frac{y}{u} - \sum_{l=0}^{\infty}\frac{\varepsilon_2(l+1)}{l\varepsilon_2 + (l+1)\varepsilon_1}\left(\frac{z}{y}\right)^{2l}\right]. \quad (27)$$

Отношение вероятности образования зародыша новой фазы вблизи иона к вероятности образования зародыша без иона для различных фазовых переходов при $R = 10$ Å и $R/r_0 = 1.2$

Фазовый переход	t, °C	m
Пар–вода	50	1.21×10^{17}
Пар–вода	30	1.85×10^{18}
Пар–вода	0	2.30×10^{20}
Пар–лед	–10	1.61×10^{21}
Пар–лед	–20	1.15×10^{22}
Пар–лед	–30	9.68×10^{22}
Вода–лед	–10	1.02
Вода–лед	–20	1.01

В интервале $z - u \le y \le z + u$ значения функции $F(y)$ линейно сращиваются. Величина D характеризует интенсивность влияния электрического поля иона на работу и вероятность зародышеобразования. Если $D < 0$, то электрическое поле уменьшает работу образования зародыша и увеличивает вероятность зародышеобразования. В частности при изменении D в диапазоне $-0.2 \le D \le -0.001$ реализуется ситуация от безбарьерного зародышеобразования, затем двухбарьерное и, наконец, выключение электрического вклада. В качестве примера рассмотрим фазовый переход пар–вода при температуре $T = 273$, взяв обычные значения $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 88$, $\sigma = 76 \times 10^{-3}$ Дж/м^2. Так как R_0 согласно [13–14] определятся выражением

$$R_0 = \frac{2\sigma V_2}{kT\ln(p/p_\infty)}, \quad (28)$$

где T – температура в K, p – давление пара в метастабильной фазе, p_∞ – давление насыщенного пара при заданной температуре. При пересыщениях $p/p_\infty = 3.35$, 1.83 и 1.27 соответствующих значениям $R_0 = 10$, 20 и 50 Å вычислим $D(R_0)$ как функцию от критического радиуса зародыша R_0 (Å): $D(10) = -0.12$, $D(20) = -0.015$, $D(50) = -0.00095$. Графики функции $F(y)$ при заданных D, радиусе иона $r_1 = 1.5$ Å и $z = 0.7$ представлены на рис. 2. Можно считать, что в электрическом поле иона при пересыщении $p/p_\infty = 3.35$ фазовый переход идет практически безбарьерно, при пересыщении 1.83 наблюдается двухбарьерное зародышеобразование, а при пересыщении 1.27 и меньше влияние электрического поля сходит на нет и наблюдается обычное однобарьерное зародышеобразование при $y \cong 1$. Поскольку вероятность $\omega(R, r_0)$ флуктуационного возникновения зародыша пропорциональна

$$\omega(R, r_0) \sim e^{-W/kT}, \quad (29)$$

где k – постоянная Больцмана, то отношение вероятности возникновения зародыша новой фазы в электрическом поле иона к вероятности возникновения зародыша в отсутствии иона равна

$$\frac{\omega(R, r_0)}{\omega(R, \infty)} = e^{-W_e/kT}, \\ r_0 = 1.2R \text{ и } m = \frac{\omega(R, 1.2R)}{\omega(R, \infty)}. \quad (30)$$

Результаты расчетов m с использованием (15) для различных фазовых переходов приведены в таблице. Анализируя полученные значения m, рассчитанные с использованием данных, взятых из [16, 17], можно утверждать, что влияние ионов на фазовый переход пар–лед и пар–вода очень значительно, так как значение W_e одного порядка с членом не зависящим от электрического поля.

Это приводит к тому, что практически все зародышеобразование идет вблизи ионов. Вышеизложенное подтверждает известный факт о том, что фазовые переходы, происходящие в атмосфере могут в значительной мере регулироваться описанным механизмом. Для фазовых переходов вода–лед, член связанный с W_e по первым оценкам значительно меньше объемного и поверхностного и поэтому электрические поля ионов в этом случае вряд ли будут оказывать существенное влияние на процессы кристаллизации. Для неполярных веществ с малой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon_2 \approx 2$) таких как бензол, толуол, четыреххлористый углерод и др., вклад от W_e при фазовых переходах пар–жидкость, пар–твердая фаза будет также значительным, так как множитель $x/\varepsilon_2 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/\varepsilon_1\varepsilon_2 \approx -0.5$. Интересно также отметить, что возможно в отличие от воды и других веществ с большой (относительно единицы) диэлектрической проницаемостью, у неполярных жидкостей может быть существенным вклад в работу зародышеобразования от электрического поля иона, если при фазовом переходе жидкость–твердое тело выполняется условие $|\varepsilon_1 - \varepsilon_2| \geq 0.4$. Следует указать на то, что в случае расположения иона внутри зародыша в выражении (1) можно добавить поправочный член W_μ, связанный с формированием первых гидратных слоев и специфическим (химическим) короткодействующим взаимодействием, где модельное рассмотрение зародыша в рамках теории сплошной среды может дать наибольшую ошибку в вычислении работы зародышеобразования. Таким образом выражение (26) будет иметь вид

$$F(y) = \frac{W}{W_{0s}} = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 + \frac{D}{y}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{\varepsilon_2 l}{l\varepsilon_2 + (l+1)\varepsilon_1}\left(\frac{y}{z}\right)^{2(l+1)} + F_\mu, \text{ где } F_\mu = \frac{W_\mu}{W_{0s}}. \quad (31)$$

В [18] было показано, что конечные выражения для W_e при рассмотрении точечного и неточечного зарядов совпадают, но в силу громоздкости этих вычислений они не могут быть здесь приведены. Более детальный анализ и численные расчеты с использованием полученных аналитических выражений будут предложены в последующих работах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 204 с.
2. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
3. *Abraham F.F.* Homogeneous Nucleation Theory. N.Y., L: Academic, 1974.
4. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Щекин А.К.* // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 2. С. 55.
5. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Там же. 1993. Т 55. № 2. С. 64.
6. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Там же. 1993. Т. 55. № 2. С. 73.
7. *Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М.* // Там же. 1993. Т. 55. № 2. С. 91.
8. *Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М.* // Там же. 1993. Т. 55. № 5. С. 185.
9. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Там же. 1983. Т. 45. № 4. С. 682.
10. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Там же. 1983. Т 45. № 5. С. 901.
11. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Там же. 1983. Т 45. № 6. С. 1083.
12. *Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М.* // Там же. 1984. Т. 46. № 3. С. 535.
13. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 622 с.
14. *Скрипов В.П., Коверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
15. *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 436 с.
16. *Сморыгин Г.И.* Теория и методы получения искусственного льда. Новосибирск.: Наука, 1988. 282 с.
17. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 279 с.
18. *Аникин Г.В.* // Деп. в ВИНИТИ 10.02.2004, № 218-В2004.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 368–370

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123:546.776

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ БРОМИДА МАРГАНЦА(II) С БРОМИДАМИ ЛИТИЯ, ЦЕЗИЯ И ФРАНЦИЯ

© 2005 г. Е. Б. Крицкая, Б. П. Бурылев, Л. П. Мойсов, В. Е. Крицкий

ОАО "НИИМонтаж", Краснодар

Поступила в редакцию 22.07.2003 г.

На основании измерений термодинамических свойств расплавов хлоридов переходных металлов четвертого периода с хлоридами щелочных металлов отмечена зависимость свойств от порядкового номера добавляемых хлоридов щелочных металлов. Эта закономерность распространена на расплавы бромидов марганца с бромидами щелочных металлов. Установлено, что связь избыточных мольных энергий Гиббса с порядковым номером щелочных металлов оказывается линейной, что позволяет легко прогнозировать свойства неизученных систем. Для прогнозирования свойств систем $MnBr_2$–LiBr, $MnBr_2$–CsBr и $MnBr_2$–FrBr использованы собственные опытные данные для систем $MnBr_2$–NaBr, $MnBr_2$–KBr, $MnBr_2$–RbBr. Вычислены концентрационные зависимости энергий Гиббса и термодинамические активности компонентов установленных систем.

Многими исследователями физико-химических свойств бинарных расплавов хлоридов щелочных металлов с хлоридами переходных металлов четвертого периода замечено закономерное увеличение доли химического взаимодействия в ряду щелочных металлов Li ⟶ Cs в сплаве с хлоридом переходного металла. Это относится к давлению насыщенного пара [1], термодинамическим свойствам [2], энтальпиям смешения [3], избыточному мольному объему [4], поверхностному натяжению [4], избыточной эквивалентной электропроводности [5] и, возможно, вязкости. Данное обстоятельство открывает возможности прогнозирования свойств неизученных экспериментально бинарных расплавленных галогенидных систем.

Цель данной работы – количественное описание избыточной энергии Гиббса систем бромидов щелочных металлов с бромидом марганца и получение расчетным путем термодинамических характеристик неисследованных экспериментально трех бинарных систем MBr–$MnBr_2$ (где M = Li, Cs, Fr).

В [1] измерены температуры кипения при разных давлениях в системах MCl–$MnCl_2$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) в широком диапазоне температур: для систем с M = Li – 1234–1416, Na – 1255–1470, K – 1227–1477, Rb – 1267–1477, Cs 1250–1496 K и для различных концентраций. Из этих результатов рассчитано давление насыщенного пара систем хлоридов щелочных металлов с хлоридом марганца, причем четко наблюдалось возрастание данной величины в системах от LiCl–$MnCl_2$ к NaCl–$MnCl_2$, KCl–$MnCl_2$, RbCl–$MnCl_2$ и CsCl–$MnCl_2$, несмотря на незакономерное изменение давления насыщенного пара чистых хлоридов щелочных металлов (сначала понижение для LiCl к NaCl и KCl, затем возрастание для RbCl и CsCl для изотермических условий).

В [6] на основании измерения брутто-состава пара и значений давления насыщенного пара систем NaBr–$MnBr_2$, KBr–$MnBr_2$ и RbBr–$MnBr_2$ с помощью последующих расчетов описаны термодинамические свойства этих бинарных расплавов, сделана попытка (с помощью методов экстраполяции и интерполяции) определения термодинамических свойств неизученных экспериментально бинарных бромидных систем. В качестве независимой переменной выбран порядковый номер щелочного металла, а в качестве прогнозируемой функции – избыточная энергия Гиббса. В [7] приведены парциальные энергии Гиббса систем NaBr–$MnBr_2$, KBr–$MnBr_2$ и RbBr–$MnBr_2$, вычисленные из соотношения

$$\Delta G^{изб} = x_1\Delta\bar{G}_1^{изб} + x_2\Delta\bar{G}_2^{изб}, \qquad (1)$$

где $\Delta\bar{G}_1^{изб}$ и $\Delta\bar{G}_2^{изб}$ – избыточные парциальные энергии Гиббса компонентов 1 и 2, $\Delta G^{изб}$ – избыточная интегральная энергия Гиббса, x_1 и x_2 – мольные доли компонентов.

Полученные нами закономерности приведены на рис. 1, из которого следует линейная зависимость $\Delta G^{изб}$ от порядкового номера щелочного металла, которая может быть представлена выражением

$$\Delta G^{изб} = An + B,$$

где n – порядковый номер щелочного металла. Константы A и B (величины в скобках – $\pm\Delta A$ и $\pm\Delta B$ соответственно) определены методом наименьших

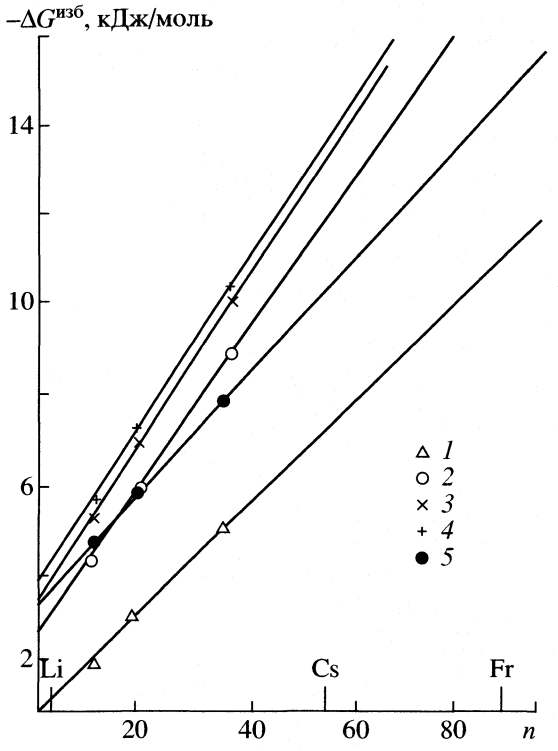


Рис. 1. Зависимости избыточной энергии Гиббса бинарных расплавов системы $MnBr_2$–MBr (M – щелочной металл) от порядкового номера щелочных металлов. Точки – экспериментальные данные [6, 7] для бромида марганца различной концентрации: 0.2 (*1*), 0.4 (*2*), 0.5 (*3*), 0.6 (*4*), 0.8 мол. доли (*5*).

квадратов для доверительной вероятности $p = 0.95$ и приведены ниже (δ – среднеквадратичная ошибка):

X_{MBr}	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8
$-A$	113.9(0.7)	173.7(8.2)	184(8.6)	179(8.3)	123.3(6.1)
$-B$	749.7(16)	2559(21)	3337(22)	3165(22)	3446(13)
δ	13	156	163	165	114

Из этих данных определили неизвестные величины $\Delta G^{изб}$ для систем LiBr–MnBr, CsBr–MnBr и FrBr–$MnBr_2$ при изученных в [6, 7] концентрациях бинарной системы $x_2 = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ и 0.8. Прогнозируемые подобным образом зависимости избыточных энергий Гиббса трех бинарных систем иллюстрированы рис. 2, из которого следует отрицательные отклонения от законов идеальных растворов.

На основании модели, учитывающей неаддитивность энергии бинарного раствора [8], имеем:

$$\Delta G^{изб} = Q_1 x_1 x_2 + Q_2 x_1 x_2^2, \qquad (2)$$

где Q_1 и Q_2 – параметры межчастичного взаимодействия, по существу характеризующие линей-

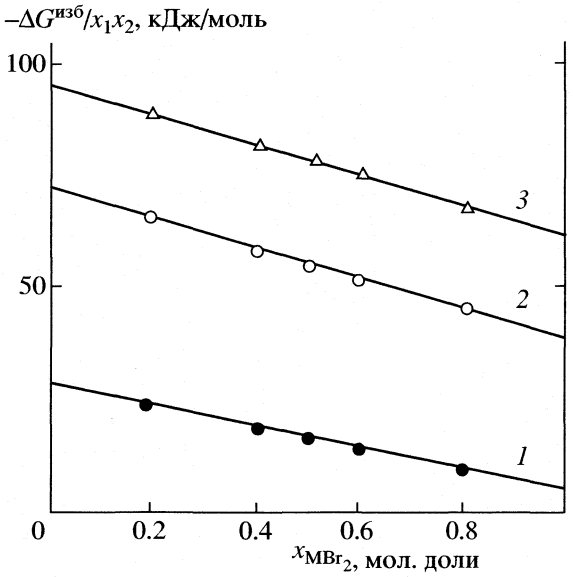


Рис. 2. Зависимости $\Delta G^{изб}/x_1x_2$ от мольной доли бромида щелочного металла для систем: LiBr–$MnBr_2$ (*1*), CrBr–$MnBr_2$ (*2*), FrBr–$MnBr_2$ (*3*).

ную зависимость энергии взаимообмена в теории регулярных растворов [9]

$$Q = Q_1 + Q_2 x_2. \qquad (3)$$

По выражению (2) на рис. 2 в координатах $\Delta G^{изб}/x_1x_2$ от x_{MnBr_2} определены параметры Q_1 и Q_2 (Дж/моль, величины в скобках – $\pm\Delta Q_1$ и $\pm\Delta Q_2$ соответственно) в прогнозируемых системах при 1125 K, которые при определении методом наименьших квадратов для $p = 0.95$ оказались равными:

Система	$VnBr_2$–LiBr	$MnBr_2$–CsBr	$MnBr_2$–FrBr
$-Q_1$	29481(326)	71973(623)	95815(1048)
Q_2	27938(605)	35073(156)	37481(1946)
δ	271	517	870

Из выражений [4]

$$RT\ln\alpha_1 = RT\ln x_1 + (Q_1 - Q_2)(1 - x_1)^2 + 2Q_2(1 - x_2)^3, \qquad (4)$$

$$RT\ln\alpha_2 = RT\ln x_2 + (Q_1 + 2Q_2)(1 - x_2)^2 - 2Q_2(1 - x_2)^3, \qquad (5)$$

для температуры расплавов 1125 K рассчитаны концентрационные зависимости термодинамических активностей компонентов. Для системы $MnBr_2$–LiBr зависимость избыточной энергии Гиббса от состава по уравнению (2) определяется выражением

$$\Delta G^{изб} = -29500 x_{MnBr_2} x_{LiBr} + 27900 x_{MnBr} x_{LiBr}^2$$

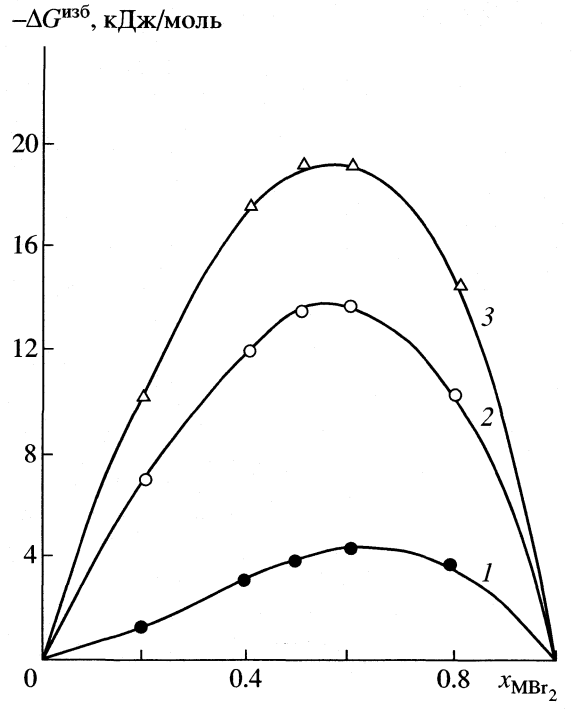


Рис. 3. Зависимости избыточной энергии Гиббса от мольной доли бромида щелочного металла. Обозначения см. рис. 2.

и изображена на рис. 3.

Значения активностей компонентов из уравнений (4) и (5) представлены соотношениями

$$\lg\alpha_{MnBr_2} = \lg x_{MnBr_2} - \frac{3000}{T}(1-x_{MnBr_2})^2 + \frac{2920}{T}(1-x_{MnBr_2})^3,$$

$$\lg\alpha_{LiBr} = \lg x_{LiBr} + \frac{1370}{T}(1-x_{LiBr})^2 - \frac{2920}{T}(1-x_{LiBr})^3.$$

Аналогичные соотношения для системы $MnBr_2$–CsBr записываются формулами

$$\Delta G^{изб} = -72000 x_{MnBr_2} x_{CsBr} + 35000 x_{MnBr} x_{CsBr}^2,$$

$$\lg\alpha_{MnBr_2} = \lg x_{MnBr_2} - \frac{5590}{T}(1-x_{MnBr_2})^2 + \frac{3660}{T}(1-x_{MnBr_2})^3,$$

$$\lg\alpha_{CsBr} = \lg x_{CsBr} - \frac{1040}{T}(1-x_{CsBr})^2 - \frac{3660}{T}(1-x_{CsBr})^3.$$

И, наконец, прогноз для системы $MnBr_2$–FrBr составляет

$$\Delta G^{изб} = -95800 x_{MnBr_2} x_{FrBr} + 37500 x_{MnBr} x_{FrBr}^2,$$

$$\lg\alpha_{MnBr_2} = \lg x_{MnBr_2} - \frac{6960}{T}(1-x_{MnBr_2})^2 + \frac{3920}{T}(1-x_{MnBr_2})^3,$$

$$\lg\alpha_{FrBr} = \lg x_{FrBr} - \frac{1090}{T}(1-x_{FrBr})^2 - \frac{3920}{T}(1-x_{FrBr})^3.$$

Для $\Delta G^{изб}$ результаты представлены на рис. 3, а для активностей компонентов расчетные формулы даны для 1125 K.

Приведенные результаты показывают, что в данных системах наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля с небольшой асимметрией относительно эквимольного состава $x_1 = x_2 = 0.5$, возрастающие в системах $MnBr_2$–MBr (M = Li, Cs, Fr) при переходе от бромида лития к бромиду цезия и бромиду франция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бурылев Б.П., Миронов В.Л.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 8. С. 2142.
2. *Kucharski A.S., Flengas S.N.* // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. № 9. P. 1170.
3. *Papatheodorou G.N., Kleppa O.I.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. № 5. P. 1249.
4. *Мильман В.М., Бурылев Б.П.* // Физико-химические исследования металлургических процессов. Вып. 15. Межвузовский сб. Свердловск: Изд. Уральского политехнич. ин-та, 1987. С. 88.
5. *Kucharski A.S. Flengas S.N.* // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. № 10. P. 1298.
6. *Бурылев Б.П., Починок Т.Б.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1365.
7. *Починок Т.Б.* Автореф. дисс. канд. хим. наук. Свердловск. 1981. С. 24.
8. *Бурылев Б.П.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1964. № 4. С. 65.
9. *Бурылев Б.П., Васильев В.В.* // Теория растворов. Тр. Второй Всесоюз. конф. по теории растворов. Алма-Ата. 1971. С. 86.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 371–373

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 577.150.3

АССОЦИАЦИЯ ГЕКСОКИНАЗЫ В РАСТВОРЕ И АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЯХ

© 2005 г. О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякшева

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

Поступила в редакцию 03.02.2004 г.

Определены константы димеризации дрожжевой гексокиназы при различных значениях pH раствора. Исследована ассоциация гексокиназы на поверхности силикагеля. Двумя независимыми методами (адсорбционным и каталитическим) установлено, что ассоциация гексокиназы в адсорбционных слоях так же, как и в растворе, происходит по механизму димеризации. Показано, что рассчитанные на основе адсорбционных и каталитических данных константы парного взаимодействия совпадают.

Дрожжевая гексокиназа (EC 2.7.1.1) существует в виде изоферментов A и B с молекулярной массой ~50000 [1]. Молекула фермента представляет собой двудольную глобулу, разделенную глубокой щелью, где происходит связывание одного из субстратов – глюкозы. Связывание глюкозы с гексокиназой приводит к существенной дегидратации обеих взаимодействующих молекул [2]. При адсорбции стабильность и каталитическая активность гексокиназы увеличиваются, если в инкубационной среде присутствует один из субстратов реакции – глюкоза и активатор (Mg^{2+}) [3]. Присутствие других ионов металлов, таких как алюминий, дестабилизирует фермент, вызывая структурные изменения во вторичной и третичной структурах гексокиназы [4] Гексокиназа может быть компонентом мультиферментного комплекса, адсорбированного на природных мембранах митохондрий [5]. В адсорбционных слоях гексокиназа образует олигомерные комплексы [6]. В настоящей работе исследована ассоциация гексокиназы в адсорбционных слоях на поверхности силикагеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активность гексокиназы (Lawson) определяли при участии вспомогательного фермента глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы (Sigma). Измерение скорости гексокиназной реакции основано на том, что продукт ее реакции глюкозо-6-фосфат является субстратом глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы, в результате из глюкозо-6-фосфата и окисленного кофермента $NADP^+$ возникает восстановленная форма кофермента – NADPH, которая может быть определена спектрофотометрически по поглощению при 340 нм. Скорость вспомогательной реакции значительно превышает скорость реакции, катализируемой гексокиназой.

Адсорбцию гексокиназы проводили при 6–7°C из буферного раствора (0.05M *трис*-HCl) на силикагеле марки МСА с удельной поверхностью 25 $м^2/г$, диаметром гранул 0.25–0.5 мм и диаметром пор 1000–2000 Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное исследование показало, что удельная активность гексокиназы в растворе падает с увеличением концентрации белка (см. рис. 1). Это значит, что при ассоциации белковых молекул образуются комплексы, обладающие меньшей активностью, чем мономеры. В крайнем случае, активность ассоциатов может быть равна нулю. Простейшим механизмом ассоциации белка в растворе является димеризация. Мономерная субъединица гексокиназы (E_1) является глобу-

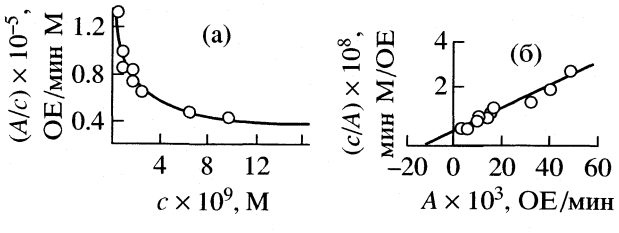


Рис. 1. Зависимость удельной активности гексокиназы от концентрации белка в растворе при pH 7.5 и 25°C (а) и спрямление этой зависимости в координатах уравнения (2) (б).

Константы равновесия димеризации (K_{dim}, M^{-1}) и удельная активность мономеров (A_0, ОЕ/мин) гексокиназы в растворе при различных значениях pH

pH	$A_0 \times 10^5$	$K_{dim} \times 10^{-6}$
6.1	1.67	7.0
7.5	7.10	7.2
9.6	3.57	2.7

лярным белком с одним контактным участком, исчезающим в процессе образования димера (E_2):

$$2E_1 \xleftrightarrow{K_{dim}} E_2.$$

Константа димеризации равна

$$K_{dim} = c_2/2c_1^2,$$

где c_1 – концентрация мономеров, а c_2 – концентрация димеров.

Уравнение материального баланса имеет вид

$$c = c_1 + c_2 = c_1 + 2K_{dim}c_1^2. \quad (1)$$

Если A – общая активность гексокиназы, A/c – ее удельная активность, тогда при обратимой димеризации фермента его удельная каталитическая активность падает с ростом концентрации (c), если мономеры значительно более активны, чем димеры. Предельный случай отвечает полной неактивности димеров.

Пусть A_0 – удельная активность фермента, A_{01} – удельная активность мономеров, а A_{02} – димеров. При сделанных выше допущениях $A_{01} = A_0$; $A_{02} = 0$, а каталитическая активность $A = A_0c_1$, что позволяет выразить c_1 через величины, определяемые на опыте в каталитических исследованиях,

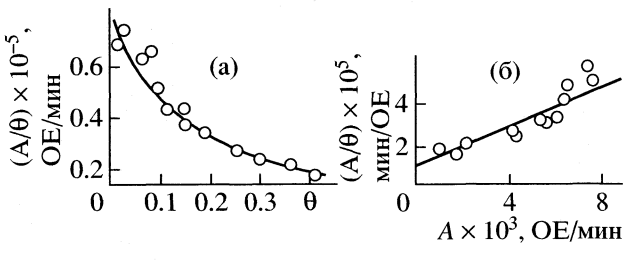


Рис. 2. Зависимость удельной активности гексокиназы в адсорбционных слоях на поверхности силикагеля от степени заполнения (а) и спрямление этой зависимости в координатах уравнения димеризации (4) (б).

а именно $c_1 = A/A_0$. Подставляя в уравнение (1) это выражение, получим

$$c = \frac{A}{A_0} + \frac{2K_{dim}}{A_0^2}A^2. \quad (2)$$

Для того, чтобы из опытных данных найти параметры уравнения A_0 и K_{dim}, уравнение (2) необходимо преобразовать к линейному виду. Разделив обе части уравнения (2) на A, получим

$$\frac{c}{A} = \frac{1}{A_0} + \frac{2K_{dim}}{A_0^2}A. \quad (3)$$

Это уравнение аналогично уравнению (2). Оно получено в работе [7] на основе теории равновесных каталитических комплексов для димеризации белка в адсорбционном слое и совпадает с уравнением, приведенным в работе [8], для димеризации белка в растворе при условии, что активность димеров равна нулю.

На рис. 1а приведена зависимость активности гексокиназы в растворе от концентрации белка при pH 7.5 и 25°C. На рис. 1б показано спрямление приведенных данных в координатах уравнения (3). Из отрезка, отсекаемого от оси ординат, рассчитана активность мономеров гексокиназы (A_0), а из тангенса угла наклона – константа равновесия димеризации (K_{dim}). Результаты расчетов этих параметров при различных значениях pH приведены в таблице.

Данные таблицы показывают, что константа равновесия димеризации гексокиназы в растворе минимальна при pH 9.6. Это означает, что с уменьшением pH увеличивается концентрация неактивных димеров. Зависимость удельной активности мономеров (A_0) от pH имеет максимум при pH 7.5, что отражает состояние ионизации, по меньшей мере, двух каталитически активных групп в области активного центра гексокиназы. Увеличение константы димеризации с уменьшением pH согласуется с данными [9], согласно которым, гексокиназа образует димеры, причем константа димеризации аналогичным образом зависит от pH.

Гексокиназа, адсорбированная на поверхности силикагеля при pH 7.5, практически не десорбируется с поверхности носителя при каталитических измерениях. На рис. 2а показано, что удельная активность гексокиназы как функция степени заполнения представляет собой ниспадающую кривую, как и в случае гексокиназы в растворе (рис. 1а). Уравнение димеризации белка в адсорбционном слое будет иметь вид

$$\frac{\theta}{A} = \frac{1}{A_0} + \frac{2\chi}{A_0^2}A. \quad (4)$$

Здесь A и A_0 – соответственно общая активность и активность адсорбированных мономеров, θ – степень заполнения, а χ – безразмерная константа парного взаимодействия. Экспериментальные данные спрямляются в координатах уравнения (4), как показано на рис. 2б. Значение A_0 для адсорбированной гексокиназы оказалось равным 1.25×10^5 ОЕ/мин, что в ~6 раз меньше активности мономерных единиц гексокиназы в раствор ($A_0 = 7.1 \times 10^5$ ОЕ/мин). Безразмерная константа парного взаимодействия при образовании димеров гексокиназы в адсорбционном слое $\chi = 31.3$.

На рис. 3а представлена изотерма адсорбции гексокиназы на силикагеле при pH 7.5 и 7°C. Изотерма имеет S-образный вид. В работе [10] получено уравнение изотермы адсорбции белков с учетом их димеризации и конкурентной адсорбции буфера. Ниже приведена линейная форма этого уравнения:

$$\frac{\theta}{c(1-\theta)} = KF_B + 2\chi K^2 F_B c(1-\theta), \qquad (5)$$

где c – концентрация белка в растворе, θ – степень заполнения, K – константа адсорбционного равновесия, χ – константа парного взаимодействия, зависящая от энергии образования одного межбелкового контакта, величина F_B – зависит только от температуры и концентрации буфера в растворе

$$F_B = 1/(1 + K_B c_B),$$

здесь K_B – константа адсорбционного равновесия буфера, а c_B – концентрация буфера. Спрямление опытных данных в координатах уравнения (5) показано на рис. 3б. Отсюда рассчитана безразмерная константа парного взаимодействия χ. Значение $\chi = 45.6$ удовлетворительно совпадает с полученным из данных по катализу для случая обратимой димеризации гексокиназы в адсорбционном слое ($\chi = 31.2$).

Таким образом, гексокиназа оказалась ферментом, на примере которого удалось с наибольшей полнотой показать справедливость предпосылок, положенных в основу разработки теории

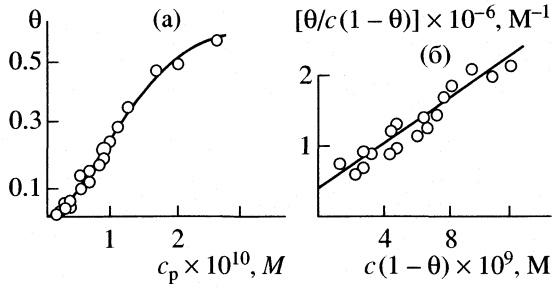


Рис. 3. Изотерма адсорбции гексокиназы на поверхности силикагеля при pH 7.5 и 7°C (а) и обработка экспериментальных данных в координатах уравнения (5) (б).

равновесных каталитических комплексов. Важнейшей из этих предпосылок является существование термодинамического равновесия в адсорбционном слое.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32739), за что авторы выражают свою благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilson J.E.* // Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol. 1995. V. 126. P. 65.
2. *Filfil R., Chalikian T.V.* // FEBS Letters. 2003. V. 554. P. 351.
3. *Guerra R., Bianconi M.L.* // Biocsience Reports. 2000. V. 20. P. 41.
4. *Socorro J.M., Olmo R., Blanco M.D., Teijon J.M.* // J. Protein Chemistry. 2000. V. 19. P. 199.
5. *Wicker U., Bucheler K., Gellerich F.N. et al.* // Biochim. Biophys. Acta. 1993. V. 1142. P. 228.
6. *Beutner G., Ruck A., Riede B., Brdiczka D.* // Ibid. 1997. V. 1368. P. 7.
7. *Полторак О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18. № 2. С. 125.
8. *Курганов Б.И.* // Молек. биология. 1967. Т. 1. С. 11.
9. *Easterby J.S., Rosemeyer M.A.* // Eur. J. Biochem. 1972. V. 28. P. 241.
10. *Полторак О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1976. Т. 17. № 2. С. 152.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 374–376

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК.541.8

ОСОБЕННОСТИ ИК-СПЕКТРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ЭТИЛЕНДИАМИНА И МОНОЭТАНОЛАМИНА В CCl_4

© 2005 г. Н. В. Архипенко, С. М. Кийко

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

E-mail: alex@fml27.org.ua

Поступила в редакцию 20.02.2004 г.

Получены инфракрасные спектры растворов этиленгликоля, моноэтаноламина и этилендиамина в четыреххлористом углероде. Проанализированы изменения всех составляющих полос валентных колебаний OH- и NH-групп при изменении концентрации органического компонента. Сделан вывод о том, что для этиленгликоля и моноэтаноламина характерно образование меж- и внутримолекулярных ассоциатов за счет образования Н-связей. В случае же этилендиамина ассоциация обусловлена в основном универсальным межмолекулярным взаимодействием.

Среди неводных растворителей особую группу составляют бифункциональные вещества, простейшими представителями которых являются этиленгликоль (ЭГ), моноэтаноламин (МЭА) и этилендиамин (ЭТДА). Наличие в них двух одинаковых или различных полярных групп обуславливает широкий спектр их физико-химических свойств и связанных с этим областей применения.

Характер самоассоциации молекул ЭГ (HO–CH_2–CH_2–OH), МЭА (HO–CH_2–CH_2–NH_2) и ЭТДА (H_2N–CH_2–CH_2–NH_2) сложен и априори неочевиден. Дело в том, что молекулы этих веществ в инертной среде находятся практически нацело в гош-форме [1–4]. Молекулы ЭГ способны к самоассоциации без разрыва внутримолекулярной Н-связи, так как в соответствующих конформациях одна гидроксильная группа (связанная по кислороду) может быть донором протона, а другая – акцептором. Более того, можно предположить, что способность этих групп к образованию межмолекулярных Н-связей, благодаря кооперативному эффекту [5], будет несколько повышена по сравнению со свободным гидроксилом. Другая принципиальная возможность ассоциации ЭГ связана с разрывом внутримолекулярного водородного мостика и последующим взаимодействием гидроксильных групп подобно обычным алифатическим спиртам.

Аминная и гидроксильная группы, входящие в состав молекулы МЭА, обеспечивают три протонодонорных и три протоноакцепторных центра молекулы. Результаты квантово-механических расчетов внутримолекулярной связи в МЭА, говорят о равнозначности Н-связей, образованных аминным и гидроксильным протонами [6]. Есть все основания предполагать, что МЭА аналогично ЭГ склонен к самоассоциации.

В твердом состоянии ЭТДА образует цепи [7], связанные между собой N–H–N-связью (3.26 Å). Это значит, что между молекулами ЭТДА наблюдается слабая водородная связь. Водородная связь между молекулами жидкого ЭТДА [2, 7], в которых исследована температурная зависимость статической диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_{ст}$) и дипольного момента (μ). На зависимости $\varepsilon_{ст}$–T отсутствуют прерывы или скачки при переходе к жидкому переохлажденному состоянию, значение параметра Кирквуда близко к 1. Исходя из этого сделан вывод о том, что ЭТДА проявляет свойства такие же, как и полярные жидкости, не обладающие водородной связью. К тому же мнению приходят авторы [8], основываясь на отсутствии зависимости μ от T. С этими логичными и обоснованными выводами нельзя не согласится.

Для выяснения вопроса о самоассоциации ЭГ, МЭА и ЭТДА нами были проведены исследования ИК-спектров растворов ЭГ, МЭА и ЭТДА в CCl_4 в области молярных концентраций 1×10^{-4}–2×10^{-2} моль/л. Полученные спектры приведены на рис. 1–3. Обращают на себя внимание существенные различия ИК-спектров этих веществ.

В ИК-спектре растворов ЭГ в CCl_4 (рис. 1) виден четкий дуплет с максимумом при 3638, 3607 $см^{-1}$ компоненты которого относятся к гидроксильным группам свободных молекул, включенных во внутримолекулярную Н-связь OH···OH. Положение и форма этих полос при разбавлении остается неизменной, изменяется только их интенсивность. Кроме этого, в спектрах ЭГ в CCl_4 независимо от концентрации проявляется третья полоса 3707 $см^{-1}$, которую мы склонны отнести к полосе мономерной воды [7]. Но даже при очень низкой концентрации (~0.0016 моль/л) в спектре имеется слабое поглощение около 3500–3200 $см^{-1}$, обусловленное межмолекулярной ассоциацией. Естественно пред-

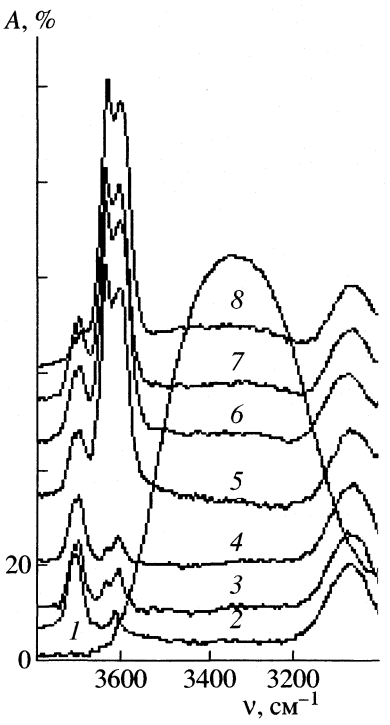


Рис. 1. ИК-спектры растворов ЭГ в CCl_4: *1* – ЭГ, *2* – CCl_4, *3* – 0.0016, *4* – 0.0032, *5* – 0.0050, *6* – 0.0062, *7* – 0.0112 моль/л, *8* – $ЭГ_{нас}$.

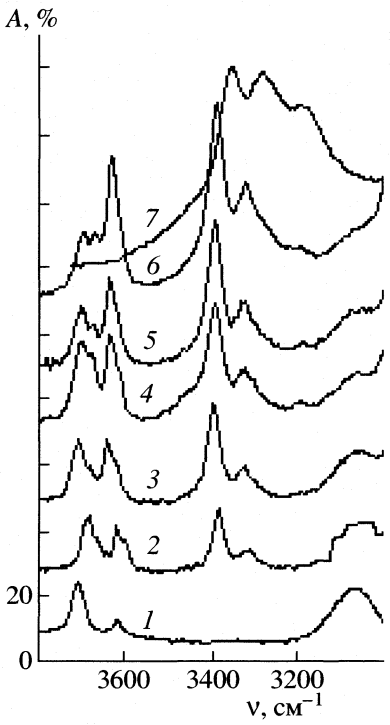


Рис. 2. ИК-спектры растворов ЭТДА в CCl_4, *1*– CCl_4, *2* – 0.0001, *3* – 0.0049, *4* – 0.0078, *5* – 0.0098, *6* – 0.0196 моль/л, *7*-ЭТДА.

положить, что в этих условиях молекулы ассоциируются в димеры, однако трудно что-либо сказать относительно их строения, поскольку образование димеров и с разрывом, и без разрыва внутримолекулярной Н-связи должно давать вклад в одну и ту же полосу поглощения 3500–3200 $см^{-1}$.

В спектре чистого ЭГ (рис. 1, *1*) видна интенсивная симметричная полоса поглощения 3350 $см^{-1}$, параметры которой практически совпадают с параметрами соответствующих полос жидких одноатомных спиртов. В высокочастотной области спектра отсутствуют какие-либо полосы поглощения, которые можно было бы отнести к свободным или внутримолекулярно связанным гидроксильным группам. Это дает основание сделать вывод, что во всяком случае при высоких концентрациях внутримолекулярная водородная связь разрывается и молекулы ЭГ ассоциируются подобно обычным спиртам за счет кооперативных водородных связей OH···OH···OH···. Две гидроксильные группы в общем случае взаимодействуют с гидроксильными группами двух разных молекул, в результате чего в отличие от одноатомных спиртов создается объемная структура, обладающая существенно более высокой стабильностью. Высокой стабильностью образующей пространственной структуры можно, видимо, объяснить и очень низкую растворимость ЭГ в инертных растворителях (например, CCl_4, $CHCl_3$ и т.д.) и его большую вязкость в чистом состоянии.

Кооперативный характер водородных связей между молекулами ЭГ подтверждается ЯМР спектром жидкого ЭГ [9, 10]. В случае системы ЭТДА–CCl_4 (рис. 2) при любых концентрациях наблюдаются две характерных полосы колебаний несвязанных NH_2-групп: антисимметричные с максимумом при 3400 $см^{-1}$ и симметричные с максимумом при 3325 $см^{-1}$. Положение и форма этих полос при разбавлении остается неизменной, изменяется только их интенсивность. Кроме этого, в спектрах систем с содержанием ЭТДА более $5 \times\times 10^{-3}$ моль/л начинает проявляться третья полоса в виде низкочастотного плеча с максимумом при 3200 $см^{-1}$, которую мы склонны относить к гомоассоциатам ЭТДА в виде цепочечных или кольцевых димеров.

Для системы МЭА–CCl_4 ИК-спектры значительно сложнее по сравнению с системами ЭГ–CCl_4 и ЭТДА–CCl_4. Наблюдаются четыре четко разрешенных полосы с максимумом при 3645, 3520, 3412 и 3343 $см^{-1}$. Согласно имеющимся литературным данным [11], высокочастотную полосу 3645 $см^{-1}$ можно отнести к свободным OH-группам, полосу с максимумом 3520 $см^{-1}$ – к связанным OH-группам, входящим в гомоассоциаты МЭА, а полосы с максимумом при 3412 и 3343 $см^{-1}$ – к антисимметричным и симметричным колебаниям

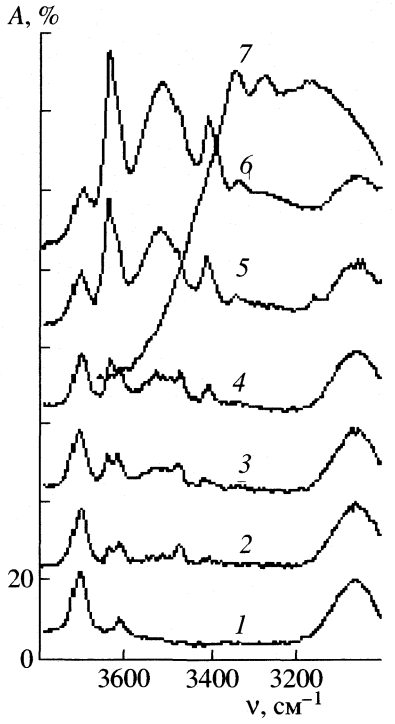


Рис. 3. ИК-спектры растворов МЭА в CCl_4, *1* – CCl_4, *2* – 0.0015, *3* – 0.0020, *4* – 0.0031, *5* – 0.0061, *6* – 0.0124 моль/л, *7* – МЭА.

свободных NH_2-групп. Помимо этого, для ИК-спектров растворов МЭА в CCl_4 характерно также расщепление полосы связанных ОН-групп при разбавлении CCl_4 на две составляющие. Это указывает, по крайней мере, на существование двух типов гомоассоциатов МЭА: цепочечных (полоса 3480 $см^{-1}$) и в виде пятичленных циклов (полоса 3520 $см^{-1}$).

При этом следует отметить, что как в случае ЭТДА, так и в случае МЭА удовлетворительно выполняется эмпирическое правило

$$\nu_{сим} = 345 + 0.876\nu_{антисим}$$

для колебаний несвязанных NH_2-групп. Полосу валентных колебаний связанных NH_2-групп идентифицировать однозначно не удалось из-за ее малой интенсивности и размытости.

Таким образом, на основании данных ИК-спектров растворов ЭГ, МЭА и ЭТДА в CCl_4 можно констатировать, что молекулы ЭГ и МЭА ассоциированы посредством меж- и внутримолекулярных водородных связей, образуя довольно стабильную пространсвенную структуру. Для ЭТДА ассоциация обусловлена в основном универсальным межмолекулярным взаимодействием.

Методы очистки веществ взяты из [12]. Для приготовления растворов использовали только свежеочищенные растворители. Растворы ЭГ, МЭА и ЭТДА в CCl_4 готовили весовым методом на аналитических весах.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре "Specord IR-75" в интервале частот 3800–3000 $см^{-1}$ при температуре 298 ± 2 K. Измерения ИК-спектров и последующую обработку полученных результатов производили по методике, описанной ранее [13]. Спектры растворов бинарных смесей в CCl_4 исследовали в стандартной кювете из CaF_2 с толщиной поглощающего слоя 1 см.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Franca Podo, George Nemethy.* // Mol. Phyz. 1974. V. 27. № 2. P. 521.
2. *Харитонов Ю.Я., Киреева И.К., Горячев А.Н.* // Координац. химия. 1975. Т. 1. № 8. С. 1118.
3. *Королевич М.В., Сивчук В.В., Матвеева М.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 4. С. 620.
4. *Родникова М.Н., Носова Т.А., Маркова В.Г., Дудникова К.Т.* // Докл. АН 1992. Т. 327. № 1 С. 96.
5. *Стрелкова Л.Ф., Гинзбург И.М.* // Журн. орган. химии. 1986. Т. 56. № 8 С. 1884.
6. *Erbel K., Meirzecki R.* // Polish J. Chem. 1978. V. 52. № 10. P. 1993.
7. *Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
8. *Кругляк А.И., Иванова Е.Ф., Буслаева М.Н., Кийко С.М.* // Вестн. ХГУ. 1982. № 236 С. 9.
9. *Ефремов Е.А., Ефремов Т.А, Ефремов А. А., Харитонов Ю.Я.* // Журн. орган. химии. 1991. № 2. С. 7.
10. *Гизбург И.М., Стрелкова Л.Ф., Рагозина Т.Н.* // Там же. 1988. Т. 58. № 5. С. 116.
11. *Фиалков Ю.Я., Чвирук О.В., Басс С.И.* // Укр. хим. журн. 1966. Т. 33. № 10. С. 1003.
12. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
13. *Архипенко Н.В., Кийко С.М.* // Деп. ГНТБ. К., 2002. № 112. Ук. 2002.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 377–379

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.021.2+546.711/.717

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МАНГАНИТА $DyLiMgMn_2O_6$ В ИНТЕРВАЛЕ 298.15–673 K

© 2005 г. Ш. Б. Касенова, Е. С. Мустафин, Б. К. Касенов, Ж. Н. Акишева, Ж. С. Бектурганов

Министерство образования и науки Республики Казахстан,
Институт фитохимии, Караганда
E-mail: arglabin@phyto.kz

Поступила в редакцию 26.02.2004 г.

Методом динамической калориметрии в интервале 298.15–673 K измерена теплоемкость тройного манганита $DyLiMgMn_2O_6$. На зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$ при 423 K выявлен λ-образный пик, относящийся к фазовому переходу II рода. Выведены уравнения, описывающие зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$. Рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$ и $\Phi^{**}(T)$.

Манганиты, или твердые растворы $A_xMn_{3-x}O_4$ (A–Mg, Al, 3*d*-элемент) со структурами перовскита, шпинели и тетрагонально-искаженной шпинели, представляют собой довольно специфические объекты. Тетрагональное искажение кристаллической решетки шпинели при этом вызвано кооперативным эффектом Яна–Теллера и связано с электронной структурой иона трехвалентного марганца в октаэдрических позициях шпинели [1]. Системы, состоящие из оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), щелочных, щелочно-земельных металлов и марганца (III) имеют большое значение для неорганического материаловедения, образующихся в этих системах манганиты могут обладать уникальными физическими свойствами.

Цель данной работы – исследование термодинамических свойств нового манганита $DyLiMgMn_2O_6$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $DyLiMgMn_2O_6$ проводили путем твердофазного взаимодействия стехиометрических количеств оксида диспрозия Dy_2O_3 (марки "ос. ч."), оксида марганца Mn_2O_3 (марки "х. ч."), карбонатов лития и магния марки ("х. ч."). Смеси указанных соединений тщательно перемешивали и после чего проводили твердофазный отжиг при 400–1500°C в течение 20 часов с тщательным периодическим перемешиванием и перетиранием. Далее проводили термообработку при 400°C в течение 20 ч. Образование равновесного состава $DyLiMgMn_2O_6$ подтверждали методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2.0. Индицированием рентгенограммы манганита установлено, что он кристаллизуется в орторомбической сингонии: a = 10.54, b = 10.72, c = 17.08 Å; Z = 16; V^0 = 1929.9 Å^3, $\rho_{рент}$ = = 5.49; $\rho_{пикн} = 5.30 \pm 0.06$ г/см^3.

Теплоемкость синтезированного $DyLiMgMn_2O_6$ исследовали в интервале 298.15–673 K на калориметре ИТ-С-400. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не менее 2.5 ч. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составляет ±10.0%. Градуировку прибора осуществляли на основании определения тепловой проводимости тепломера $K_т$ [2, 3]. Для этого проводили несколько экспериментов с медным образцом и пустой ампулой. Тепловую проводимость тепломера определяли по формуле

$$K_т = C_{обр.м}/(\bar{\tau}_{тм} - \bar{\tau}_т^\circ), \quad (1)$$

где $C_{обр.м}$ – полная теплоемкость медного образца, Дж/(моль K), $\bar{\tau}_{тм}$ – среднее значение времени запаздывания на тепломере в экспериментах с медным образцом, с; $\bar{\tau}_т^\circ$ – среднее значение времени запаздывания в экспериментах с пустой ампулой, с.

Полную теплоемкость медного образца вычисляли по формуле

$$C_{обр.м} = C_м m_{обр}, \quad (2)$$

где $C_м$ – табличное значение удельной теплоемкости меди, Дж/(моль K); $m_{обр}$ – масса медного образца, кг. Значение удельной теплоемкости исследуемого вещества вычисляли по формуле

$$C_{уд} = K_т/m_0(\tau_т - \tau_т^\circ), \quad (3)$$

где m_0 – масса исследуемого вещества, $\tau_т$ – время запаздывания температуры на тепломере, с; $\tau_т^\circ$ – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

Таблица 1. Удельная (Дж/(г K)) и молярная (Дж/(моль K)) теплоемкость $DyLiMgMn_2O_6$ в интервале 298.15–673 K

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \Delta^\circ$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \Delta^\circ$
298.15	0.4343 ± 0.0080	174 ± 9	498	0.7038 ± 0.0135	281 ± 15
323	0.5766 ± 0.0081	230 ± 9	523	0.7487 ± 0.0088	299 ± 10
348	0.6870 ± 0.0179	275 ± 20	548	0.8212 ± 0.010	328 ± 22
373	0.8074 ± 0.0187	323 ± 21	573	0.8548 ± 0.0252	342 ± 28
398	0.9055 ± 0.0268	362 ± 30	598	0.8900 ± 0.0169	356 ± 19
423	0.9923 ± 0.0203	397 ± 23	623	0.9066 ± 0.0242	362 ± 27
448	0.8355 ± 0.0221	334 ± 25	648	0.9324 ± 0.0187	373 ± 21
473	0.7438 ± 0.0111	297 ± 12	673	0.9732 ± 0.0235	389 ± 26

Из удельной теплоемкости с учетом молярной массы вычисляли значение мольной теплоемкости. При каждой температуре проводили по пять параллельных опытов, результаты которых усредняли и обрабатывали методами математической статистики. Для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения [2, 4]:

$$\bar{\delta} = \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{(C_i - \bar{C})^2}{n-1} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

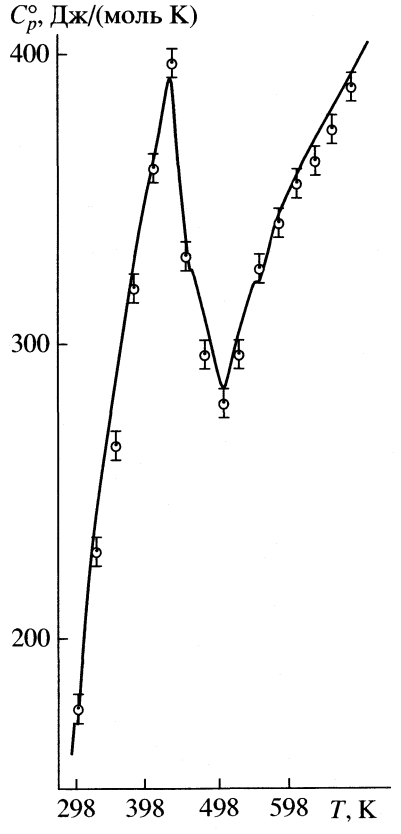
где n – количество экспериментов, C_i – измеренное значение удельной теплоемкости, $\bar{C}$ – среднее арифметическое из измеренных значений удельной теплоемкости. Для усредненных значений мольной теплоемкости вычисляли случайную составляющую погрешности [2, 4]:

$$\overset{\circ}{\Delta} = (\delta t_p / \bar{C}) \times 100, \quad (5)$$

где $\overset{\circ}{\Delta}$ – случайная составляющая погрешности, %, t_p – коэффициент Стьюдента ($t_p = 2.78$ для $n = 5$, при доверительном интервале $p = 0.95$). Для удобства в табл. 1 погрешности в % пересчитаны в их абсолютные значения.

При наших исследованиях систематическая погрешность и ошибки измерения температуры в расчет не входили, так как они по сравнению со случайной составляющей были пренебрежимо малы. Согласно теории ошибок, если случайная погрешность существенно больше суммы систематической ошибки погрешности шкалы прибора, то точность измерений прибора будет определяться случайной ошибкой [4, 5], т.е. вместо предельной погрешности используется случайная погрешность. Работу калориметра проверяли по определению теплоемкости C_p° (298.15) Al_2O_3, (76.0 Дж/(моль K)), которая согласуется со справочными данными [6] (79.0 Дж/(моль K)) с точностью ~4.0%.

В табл. 1 и на рисунке приведены результаты калориметрических исследований.



Температурная зависимость теплоемкости $DyLiMgMn_2O_6$.

Таблица 2. Термодинамические функции $DyLiMgMn_2O_6$ в интервале 298.15–675K ($C_p^\circ(T)$, $S°(T)$, Ф**(T), Дж/(моль K); $H°(T)$–H°(298.15), Дж/моль)

T, K	$C_p^\circ(T)$	$S°(T)$	$H°(T)$–H°(298.15)	Ф**(T)
298.15	174 ± 10	230 ± 21	–	230 ± 21
300	178 ± 11	231 ± 21	352 ± 21	230 ± 21
350	283 ± 17	266 ± 24	12017 ± 726	232 ± 21
400	364 ± 22	310 ± 28	28262 ± 1707	239 ± 22
450	332 ± 20	353 ± 32	46777 ± 2825	249 ± 23
500	283 ± 17	385 ± 35	61807 ± 3733	261 ± 24
550	326 ± 20	414 ± 37	77112 ± 4658	274 ± 25
600	358 ± 22	444 ± 40	94255 ± 5693	287 ± 26
650	380 ± 23	474 ± 43	112729 ± 6809	300 ± 27
675	389 ± 23	488 ± 44	122348 ± 7390	307 ± 28

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из данных табл. 1 и рисунка, в интервале 423–498 K наблюдалось резкое падение теплоемкости с последующим ее возрастанием, что, по-видимому, связано с фазовым переходом II рода. В связи с его наличием теплоемкость исследуемого манганита описывали следующими уравнениями (Дж/(моль K)):

$$C_p^\circ = (206 \pm 12) + (751 \pm 45) \times 10^{-3} T - (227 \pm 14) \times 10^5 T^{-2}, \quad (298 - 423\ \text{K}), \tag{6}$$

$$C_p^\circ = -(2785 \pm 168) + (4007 \pm 242) \times 10^{-3} T + (26593 \pm 1606) \times 10^5 T^{-2}, \quad (423 - 498\ \text{K}), \tag{7}$$

$$C_p^\circ = (646 \pm 39) - (145 \pm 9) \times 10^{-3} T - (726 \pm 44) \times 10^5 T^{-2}, \quad (498 - 673\ \text{K}). \tag{8}$$

Для определения погрешностей коэффициентов использовали величины средних случайных погрешностей для рассматриваемых интервалов температур.

Так как технические характеристики калориметра ИТ-С-400 не позволяют вычислили величину $S°(298.15)$ манганита, ее оценили с использованием системы энтропийных инкрементов [7]. С использованием опытных данных по $C_p^\circ(T)$ и расчетного значения $S°(298.15)$ вычислили температурные зависимости термодинамических функций $DyLiMgMn_2O_6$ (табл. 2). Погрешности температурной зависимости термодинамических функций определяли с учетом средней случайной погрешности теплоемкости и точности расчета стандартной энтропии (~3.0%) [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.М., Майзель О.Г.* Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург, 2000. 398 с.
2. Техническое описание и инструкция по эксплуатации измерителя теплоемкости ИТ-С-400, 1986. 44 с.
3. *Платунов Е.С.* Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973. 223 с.
4. *Спиридонов В.П., Лопаткин А.А.* Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
5. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. и др.* Практикум по электрохимии. М.: Высш. школа, 1991. 288 с.
6. *Robie R.A., Hewingway B.C., Fisher J.K.* Thermodynamic Properties of Minerals and (10^5Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. Washington, 1978. 456 p.
7. *Кумок В.Н.* // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 380–382

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.74

МЕХАНИЗМ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОЙ ВОДЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2005 г. **В. Е. Петренко*, Н. А. Чумаевский**, М. Н. Родникова**, А. В. Боровков*, М. Л. Антипова*, Д. А. Сироткин****

Российская академия наук,

**Институт химии растворов, Иваново*

***Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва*

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 22.04.2004 г.

Установлено, что данные компьютерного эксперимента, выполненного методом молекулярной динамики, согласуются с выводами (подтверждая их) из предложенной ранее на основании раман-спектров модели вращательных переориентаций молекул жидкой воды.

Уникальное строение молекулы воды обуславливает образование в ее жидком состоянии наиболее совершенной объемной сетки водородных связей, дефекты которой, при обычных условиях, связаны только с тепловым движением ее молекул [1]. Механизм подвижности молекул воды, образующих сетку Н-связей, связан именно с дефектами этой сетки [2–4]. В качестве дефектов можно рассматривать отклонение от тетраэдричности окружения выбранной молекулы [5], наличие пятикоординированных молекул воды, что подразумевает образование бифуркатных водородных связей [3, 4, 6, 7].

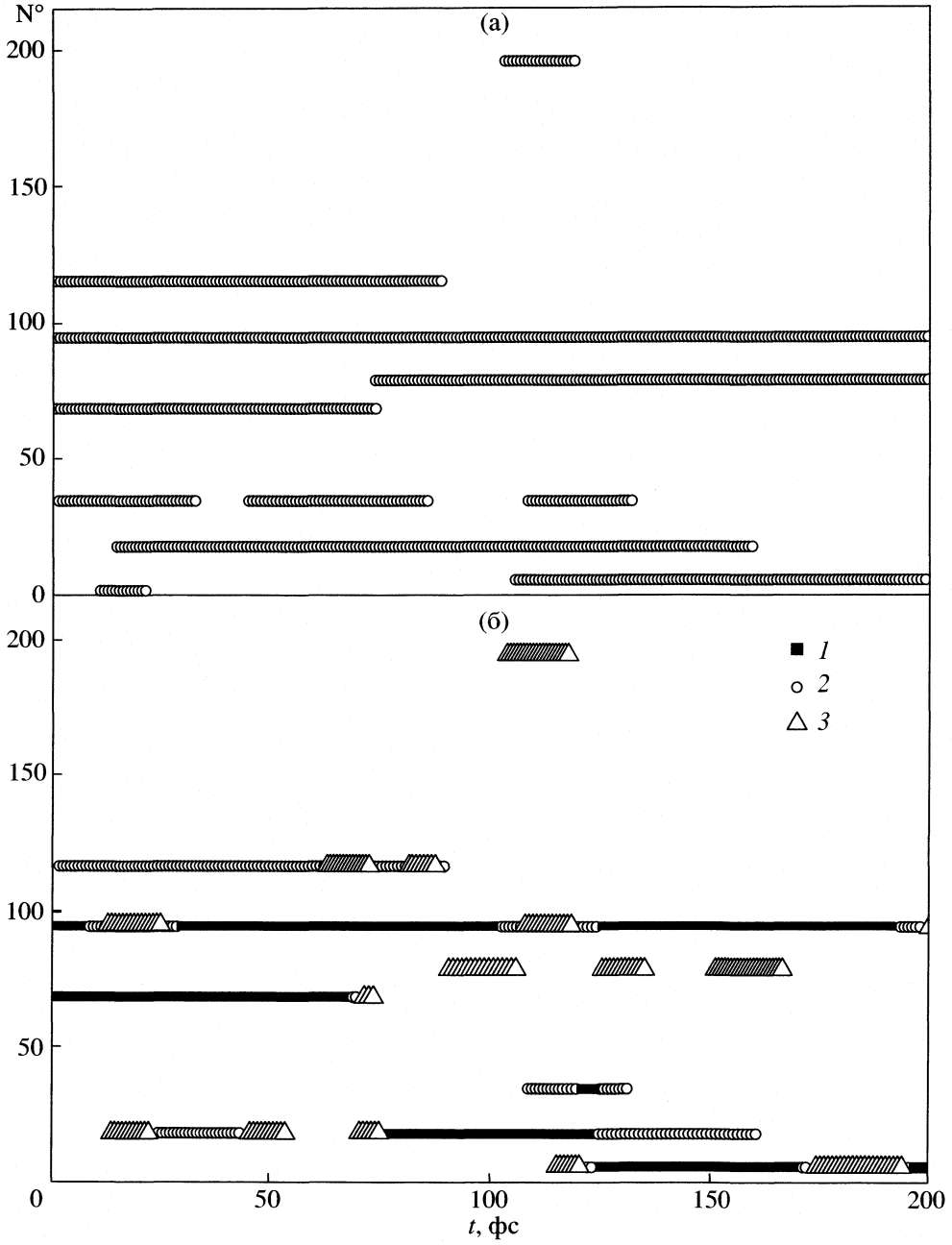
Водородные связи разной фуркатности в жидкой воде выявлены при тщательном исследовании ее раман-спектров [8]. Обнаружено пять составляющих полосы валентных O–H-колебаний, отвечающих линейным (3250 и 3385 $см^{-1}$), бифуркатным (3441 и 3473 $см^{-1}$) и трифуркатным (3613 $см^{-1}$) водородным связям. На основе полученных результатов предложена модель вращательных переориентаций молекул в жидкой воде и дана интерпретация раман-спектров легкой, тяжелой и полутяжелой воды [8–10]. В основе модели лежит явление сродни поворотной изомерии, имеющее место в пентамолекулярной структурной единице – элементе единой сетки водородных связей. Возможны четыре конформации рассматриваемого комплекса, в котором центральная молекула имеет водородные связи с четырьмя ближайшими соседями ([8] рис. 4). Конформации испытывают взаимные превращения, которые можно рассматривать как стадии поворота центральной молекулы воды внутри координационной сферы упомянутого комплекса вследствие теплового (или под влиянием иного воздействия) движения частиц в жидкости.

В [11, 12] на основании данных раман-спектров легкой, тяжелой и полутяжелой воды, а также растворов 1 : 1-электролитов в указанных изотопных модификациях воды, сделан вывод о реальности предложенной модели и вычислены энергии водородных связей разной фуркатности, а также времена жизни каждой из четырех конформаций рассматриваемого комплекса.

Представляло интерес проверить указанную модель вращательных переориентаций молекул методом молекулярной динамики (компьютерным экспериментом), так как именно этот метод позволяет отслеживать движение молекулы в жидкости и делать вывод о механизме этого движения.

Моделирование проводилось в *NVT*-ансамбле с использованием программного пакета MODYS. В качестве потенциала парного взаимодействия молекул воды была выбрана жесткая модель TIP4P [13]; 216 молекул воды помещались в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями при температуре 298 K и плотности 0.997 г $см^3$, что соответствует экспериментальному значению плотности жидкой воды при нормальных условиях. Время выхода системы на равновесие составляло 100 пс. Интегрирование ньютоновских уравнений движения проводилось с помощью алгоритма Верле с использованием периодических граничных условий. Шаг интегрирования составлял 1 фс. Электростатические взаимодействия учитывались суммированием по Эвальду. Радиус обрезания потенциала составлял 0.93 нм.

По результатам проведенного молекулярно-динамического эксперимента построено распределение водородных связей произвольно выбранной молекулы по временам жизни (аналогичные распределения были получены для всех молекул в моделируемой ячейке) на интервале 200 фс.



Распределение водородных связей по временам жизни для одной произвольно выбранной молекулы в молекулярно-динамической ячейке (молекулы № 28); каждая точка в поле координат означает наличие водородной связи между данной молекулой и одной из 215 остальных молекул в ячейке в данный момент времени (а); изменение типа связи со временем для молекулы № 28 в зависимости от порогового значения $E_{нв}$ (б): *1* – линейная, *2* – бифуркатная, *3* – трифуркатная связи (см. текст); № – номера молекул.

Критериями водородной связи служили следующие параметры: $r(OO) \le 0.33$ нм и $r(O–H) \le 0.26$ нм. Время счета 200 фс согласуется с временем жизни водородной связи, оцененной из данных колебательной спектроскопии (~125 фс) [14] и диэлектрической релаксации (~150 фс) [15]. Полученные в компьютерном эксперименте распределения приведены на рисунке. Из рисунка видно, что выбранная молекула на протяжении интервала наблюдения (200 фс) образует с окружающими ее молекулами до шести водородных связей различного типа. Чтобы определить тип этих связей на указанный критерий водородных связей были наложены дополнительные ограничения по энергиям водородной связи. Их величины получены из данных раман-спектроскопии [14]: $E_{нв} \le 20$ кДж/моль, $E_{нв} \le 14$ кДж/моль – линейные Н-связи; $E_{нв} \le 11.2$ кДж/моль, $E_{нв} \le 10$ кДж/моль – бифуркат-

ные Н-связи и $E_{нв} \leq 3.6$ кДж/моль – трифуркатные Н-связи. Изменения типа связи за время наблюдения представлены на рисунке. Распределение, демонстрируемое на этом рисунке, свидетельствует о том, что из существующих водородных связей одновременно линейными могут быть не более двух связей, причем одна из них существует с небольшими перерывами в течение всего времени наблюдения. На основании рисунка также можно заключить, что молекула проходит все типы связи – от линейной к бифуркатной и далее к трифуркатной Н-связи. При переключении Н-связи на нового партнера (поворот молекулы вокруг одной из ее связей) может происходить и возврат в прежнее положение, причем этот процесс (типа качания) происходит гораздо чаще, чем переключение на новый тип водородного связывания.

Сравнение данных компьютерного эксперимента с выводами из раман-спектроскопии жидкой воды и предложенной на основании спектральных исследований модели вращательных переориентаций молекул в жидкой воде показывает идентичность выводов и даже некоторое дополнение к предложенной ранее картине подвижности молекул на сетке Н-связей воды.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-32287, 03-03-32832) и фондом содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Родникова М.Н.* // Журн. физ. хим. 1993. Т. 67. № 2. С. 275
2. *Sciortino F., Geiger A., Stanley H.E.* // Nature. 1991. V. 354. P. 218.
3. *Родникова М.Н., Засыпкин С.А., Маленков Г.Г.* // Докл. АН 1992. Т. 324. № 2. С. 368.
4. *Sciortino F., Geiger A., Stanley H.E.*// J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 3857.
5. *Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. № 5. С. 950.
6. *Родникова М.Н., Товчигречко А.Д.* // Докл. АН 1997. Т. 357. № 4. С. 501.
7. *Giguere P.A.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 2. P. 4835.
8. *Чумаевский Н.А., Родникова М.Н.* // Докл. АН 1999. Т. 364. № 5. С. 640.
9. *Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Sirotkin D.A.* // J. Mol. Liquids. 1999. V. 82. P. 39.
10. *Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N.* // Polish. J. Chem. 2002. V. 76. P. 1363.
11. *Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Sirotkin D.A.* // J. Mol. Liquids. 2001. V. 91. P. 81.
12. *Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N.* // Ibid. 2002. V. 96–97. P. 31.
13. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
14. *Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N.* // J. Mol. Liquids. 2003. V. 106/2–3. P. 167.
15. *Arkhipov V., Zavidov A.Y.* // Ibid. 2003. V. 106/2–3. P. 155.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 2, с. 383–384

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия "Журнала физической химии" **принимает в печать**:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – "Электрохимия", "Кинетика и катализ", "Журнал структурной химии", "Высокомолекулярные соединения", "Коллоидный журнал" и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением **следующих правил.**

Статьи должны быть тщательно отредактированы. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 12 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи (на отдельных страницах). Рекомендуемое количество рисунков – не более 5 (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка).

При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом.

Объем рукописей, направляемых в раздел "Краткие сообщения", не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи. В конце статьи ставятся подписи авторов.

Страницы рукописей должны иметь единую нумерацию, включая таблицы, подписи под рисунками и список литературы.

В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. **На полях каждого рисунка** должны быть поставлены фамилия первого автора и номер рисунка.

Занумерованные **формулы** обязательно печатаются с красной строки, номер формулы ставится у правого края страницы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки.

Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), а также относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C. В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследования необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

В связи с изданием журнала на английском языке авторы должны дублировать на языке оригинала фамилии авторов и названия монографий в списке литературы, а также фамилии иностранных ученых, упоминаемых в тексте статьи (на отдельной странице).

В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. В тексте ссылки обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Ссылки должны быть пронумерованы строго по порядку упоминания в тексте.

Схема построения статьи

УДК (в левом углу)

Заглавие статьи

Авторы (И.О. Фамилия)

Институт (*Если авторы работают в различных учреждениях, просьба поставить одинаковый значок около фамилии автора и соответствующего института*)

E-mail

Поступила в редакцию

Аннотация статьи (не более 150 слов)

Содержание статьи

Подписи к рисункам (на отдельной странице)

Таблицы (на отдельной странице)

Список литературы (на отдельной странице)

Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания):

Книги

Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пешкус Д.П. Заглавие (обязательно полное). М.: Химия, 1975. 348 с.

Физическая химия / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Наука, 1970. С. 170–175.

Диссертации

Петров К.М. Назв. диссертации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т, 1963. 49 с.

Иванов Л.С. Назв.диссертации: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т, 1967. 190 с.

Статьи

Реутов Н.К., Кан Т.В. // Назв. журнала (сокращенное, без кавычек). 1987. Т. 61. № 3. С. 834.

Если авторов более четырех, то указываются три и др. (*et al.*).

Авторское свидетельство

Симонов Ю.М., Суворов Н.В. Название: А.с. 163514 СССР // Б.И. 1986. № 16. С. 44.

Депонирование

Иванов А.И. Адсорбция водорода на платиновых металлах. М., 1984. 24 с. – Деп. в ВИНИТИ 27.09.84, № 18391.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество, почтовый адрес с индексом, E-mail, домашний и служебный телефоны). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

В случае направления автору статьи для изменений в соответствии с рецензией сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию при условии, если она дорабатывается не более трех месяцев.

Для ознакомления с подготовленной к набору статьей авторам **по электронной** или обычной почте высылается **корректура.** Корректура должна быть просмотрена и срочно возвращена в редакцию. Все исправления в корректуре должны быть четкими и ясными. Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе. Исправления корректуры по e-mail также должны быть четкими.

После выхода журнала в свет редакция высылает автору бесплатно 5 отдельных **оттисков** статьи.

Порядок выплаты авторского гонорара по "Журналу физической химии"

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3–4 месяца после выхода номера журнала по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.

2. Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара (необходимо сообщить об этом в редакцию при возвращении корректуры).

3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.

4. Гонорар можно получать по доверенности.

Правила по подготовке электронной версии материалов

При представлении статьи в редакцию необходимо приложить идентичную электронную версию (дискету). Если в результате рецензирования статья потребует значительной правки, авторы вместе с исправленным вариантом статьи должны представить соответствующий вариант электронной версии.

Для качественной и оперативной связи автору необходимо сообщить редакции свой e-mail.

В состав электронной версии статьи должны входить файл, содержащий текст статьи, и файл(ы), содержащий(е) иллюстрации. Если текст статьи вместе с иллюстрациями выполнен в виде одного файла, то необходимо дополнительно представить файлы с иллюстрациями.

К комплекту файлов должна быть приложена опись (в виде файла), в которой обязательно должны быть указаны формат диска, операционная система, название текстового редактора, имена файлов, название журнала, название статьи, фамилия и инициалы авторов.

Файлы могут передаваться как на 3.5″ дискетах, ZIP, CD, так и по электронной почте. Дискеты могут быть отформатированы как в формате IBM PC, так и в Apple Macintosh. Во избежание технических неполадок запись на диске рекомендуется тестировать и проверять на вирусы.

При подготовке текста следует придерживаться следующих требований:

представлять основной текст статьи в формате Microsoft Word for Windows;

при наборе использовать стандартные Windows TrueType шрифты (например, Times New Roman, Courier New, Arial и т.п.);

использовать стандартный размер шрифта – 12;

строки текста в пределах абзаца не должны разделяться символом возврата каретки (обычно клавиша Enter);

допускается представление статей в формате TeX и LaTeX с указанием подмножества и версии издательской системы.

Графический материал. В электронном виде принимаются как сканированные, так и рисованные на компьютере черно-белые иллюстрации. При подготовке рисунков необходимо придерживаться следующих правил:

для растровых рисунков использовать формат TIFF с разрешением 600 dpi, 256 оттенков серого;

векторные рисунки должны предоставляться в формате программы, в которой они сделаны: CorelDraw, Adobe Illustrator, FreeHand, или в формате EPS;

для фотографий использовать формат TIFF не менее 300 dpi; если программа не является распространенной, то необходимо дополнительно сохранить файлы рисунков в формате WMF, EPS, PS, DOC;

графические файлы должны быть поименованы таким образом, чтобы было понятно, к какой статье они принадлежат и порядок их расположения. Каждый файл должен содержать один рисунок.