ISSN 0044-4537

Том 79, Номер 6

Июнь 2005

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 79 № 6 2005 Июнь

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 (*ответственный секретарь*), Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

Москва
Издательство "Наука"

© Российская академия наук, 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 6, 2005

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Кинетика агрегации в мицеллярных растворах
Ф. М. Куни, А. И. Русанов, А. К. Щекин, А. П. Гринин 967

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики реакции образования оксалатного комплекса ванадия(V)
П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин 991

Термодинамические свойства 1,6-гександиола в области от $T \longrightarrow 0$ до 370 K
Н. Н. Смирнова, К. В. Кандеев, Т. А. Быкова 994

Термодинамические свойства 5-этилиденбицикло[2,2,1]-гепт-2-ена в области от $T \longrightarrow 0$ до 350 K
Т. А. Быкова, Л. В. Никищенкова, Н. Н. Смирнова, Г. П. Белов, Е. В. Новикова 1000

Термодинамические характеристики трикалийнатрийуранилтрикарбоната
Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, М. А. Князева, Т. А. Быкова, Е. В. Замковая 1005

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика образования и диссоциации комплексов меди(II) с "перепоясанными" порфиринами в уксусной кислоте
Е. М. Кувшинова, С. Г. Пуховская, А. С. Семейкин, О. А. Голубчиков 1010

Кинетика восстановления наночастиц оксида кобальта на силикагеле
П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, А. С. Лермонтов 1014

Окисление CO и адсорбция водорода на нанокристаллических катализаторах состава $Pd/ZrO_2(TiO_2)$, приготовленных в суб- и сверхкритической воде
А. А. Галкин, А. О. Туракулова, В. В. Лунин, Я. Грамс 1020

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Закономерности анизотропных и изотропных межмолекулярных взаимодействий в жидкостях
В. А. Городыский 1025

Температурная зависимость координационных чисел некоторых одноатомных ионов в водных растворах электролитов
А. В. Донец, В. И. Чижик 1032

Особенности сольватации ионов Na^+ и Cl^- в смесях воды с протонными и апротонными растворителями
В. И. Парфенюк 1037

Объемные характеристики растворов нитрата лития
в смесях протонных и апротонных растворителей
О. В. Елисеева, В. В. Голубев, М. Г. Киселев, Г. А. Альпер 1044

Энтальпии растворения ацетилацетонатов кобальта(II)
и меди(II) в органических растворителях
Г. Б. Гусева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин 1048

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние температуры на спектры электронного парамагнитного
резонанса безметаллических олиго- и полифталоцианинов
Ю. А. Кокшаров, В. В. Промыслова, А. И. Шерле 1052

Новый метод анализа межмолекулярных взаимодействий
в структуре кристаллов: насыщенные углеводороды
В. Н. Сережкин, Л. Б. Сережкина, А. П. Шевченко, Д. В. Пушкин 1058

Новый метод анализа межмолекулярных взаимодействий
в кристаллах ненасыщенных углеводородов
В. Н. Сережкин, А. П. Шевченко, Л. Б. Сережкина, М. А. Прокаева 1070

Расчеты атомной структуры, электронного строения
и магнитных свойств неорганических фуллеренов
А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский 1081

Влияние высоковольтного импульсного электрического разряда
на спектры водных растворов электролитов
А. Р. Алиев, М. М. Гафуров 1087

Полуэмпирические расчеты свойств электронных состояний
молекулы диметиламинобензонитрила
В. И. Томин, М. Брозис 1095

Анализ колебательных спектров изотопомеров N,N-диметилформамида
и незамещенного N,N-диметилкарбамоилхлорида при масштабировании
силового поля, рассчитанного методом MP2 с включением в базис *f*-функций
Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, Н. Ф. Степанов, А. Ковач 1101

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Коррекция фактора удерживания в газовой хроматографии
с учетом объема внеколоночных коммуникаций
*Ю. И. Арутюнов, С. Ю. Кудряшов, А. А. Колесова,
А. Ю. Антошкина, Л. А. Онучак* 1109

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Свободные радикалы при фотолизе и радиолизе целлюлозы
С. И. Кузина, А. И. Михайлов 1115

Кинетические закономерности формирования продуктов
фотолиза системы азид свинца–теллурид кадмия
Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, С. В. Расматова 1124

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аппроксимация электростатического потенциала в алюмофосфатах
А. В. Ларин, Д. Н. Трубников, Д. П. Веркаутерен 1129

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Объемные свойства этиленгликолевых растворов тетраметилмочевины
В. Н. Афанасьев, Д. Б. Каюмова, М. Д. Чекунова, М. Н. Родникова 1137

Расчеты поглощения молекул диметиламинобензонитрила полуэмпирическими методами
В. И. Томин, М. Брозис, К. Хубиш 1139

ДИСКУССИИ

О механизме биологического действия ионизирующей радиации
М. А. Маргулис, И. М. Маргулис 1142

К сведению читателей и авторов 1152

Сдано в набор 17.12.2004 г. Подписано к печати 11.04.2005 г. Формат бумаги $60 \times 88^{1}/_{8}$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.9 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 366 экз. Зак. 304

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. 6, 2005

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

ON THE 75TH ANNIVERSARY OF THE RUSSIAN JOURNAL

Kinetics of Aggregation in Micellar Solutions
F. M. Kuni, A. I. Rusanov, A. K. Shchekin, and A. P. Grinin 967

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Thermodynamic Characteristics of Formation of the Vanadium(V) Oxalate Complex
P. N. Vorob'ev, N. G. Dmitrieva, and S. N. Gridchin 991

The Thermodynamic Properties of 1,6-Hexanediol over the Temperature Range from $T \longrightarrow 0$ to 370 K
N. N. Smirnova, K. V. Kandeev, and T. A. Bykova 994

The Thermodynamic Properties of 5-Ethylidenebicyclo[2,2,1]-hept-2-ene over the Temperature Range from $T \longrightarrow 0$ to 350 K
T. A. Bykova, L. V. Nikishchenkova, N. N. Smirnova, G. P. Belov, and E. V. Novikova 1000

The Thermodynamic Characteristics of Tripotassium Sodium Uranyl Tricarbonate
N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, A. V. Knyazev, M. A. Knyazeva, T. A. Bykova, and E. V. Zamkovaya 1005

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Kinetics of Formation and Dissociation of Copper II Complexes with "Girded" Porphyrins in Acetic Acid
E. M. Kuvshinova, S. G. Pukhovskaya, A. S. Semeikin, and O. A. Golubchikov 1010

The Kinetics of Reduction of Cobalt Oxide Nanoparticles on Silica Gel
P. A. Chernavskii, G. V. Pankina, and A. S. Lermontov 1014

The Oxidation of CO and Adsorption of Hydrogen on Nanocrystalline Catalysts of the Composition $Pd/ZrO_2(TiO_2)$ Prepared in Sub- and Supercritical Water
A. A. Galkin, A. O. Turakulova, V. V. Lunin, J. Grams 1020

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Behavior of Anisotropic and Isotropic Intermolecular Interactions in Liquids
V. A. Gorodyskii 1025

The Temperature Dependence of the Coordination Numbers of Some Monatomic Ions in Aqueous Solutions of Electrolytes
A. V. Donets and V. I. Chizhik 1032

Specifics of the Solvation of the Na^+ and Cl^- Ions in Mixtures of Water with Protic and Aprotic Solvents
V. I. Parfenyuk 1037

Volumetric Characteristics of Lithium Nitrate Solutions in Mixtures of Protic and Aprotic Solvents
O. V. Eliseeva, V. V. Golubev, M. G. Kiselev, and G. A. Al'per 1044

Enthalpies of Dissolution of Cobalt(II) and Copper(II) Acetylacetonates in Organic Solvents
G. B. Guseva, E. V. Antina, M. B. Berezin, and A. I. V'yugin 1048

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Temperature Effects on the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Metal-Free Oligo- and Polyphthalocyanines
Yu. A. Koksharov, V. V. Promyslova, and A. I. Sherle 1052

A New Method for Analyzing Intermolecular Interactions in the Structure of Crystals: Saturated Hydrocarbons
V. N. Serezhkin, L. B. Serezhkina, A. P. Shevchenko, and D. V. Pushkin 1058

A New Method for Analyzing Intermolecular Interactions in Unsaturated Hydrocarbon Crystals
V. N. Serezhkin, A. P. Shevchenko, L. B. Serezhkina, and M. A. Prokaeva 1070

Calculations of the Atomic and Electronic Structure and Magnetic Properties of Inorganic Fullerenes
A. N. Enyashin and A. L. Ivanovskii 1081

The Influence of Pulsed High-Voltage Electric Discharges on the Raman Spectra of Aqueous Solutions of $NaNO_3$
A. R. Aliev and M. M. Gafurov 1087

Semiempirical Calculations of the Electronic State Properties of the Dimethylaminobenzonitrile Molecule
V. I. Tomin and M. Brozis 1095

An Analysis of the Vibrational Spectra of N,N-Dimethylformamide Isotopomers and Unsubstituted N,N-Dimethylcabamoyl Chloride with Scaling the Force Field Calculated by the MP2 Method Using a Basis Set Including *f* Functions
L. S. Khaikin, O. E. Grikina, N. F. Stepanov, and A. Kovacs 1101

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Correction of the Retention Factor in Gas Chromatography with Consideration Given to the Volume of the Extracolumn Communications
Yu. I. Arutyunov, S. Yu. Kudryashov, A. A. Kolesova, A. Yu. Antoshkina, and L. A. Onuchak 1109

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Formation of Free Radicals during the Photolysis and Radiolysis of Cellulose
S. I. Kuzina and A. I. Mikhailov 1115

Kinetics of the Formation of Photolysis Products in the Lead Azide–Cadmium Telluride Systems
E. P. Surovoi, L. N. Bugerko, and S. V. Rasmatova 1124

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Approximation of the Electrostatic Potential in Aluminophosphates
A. V. Larin, D. N. Trubnikov, and D. P. Vercauteren 1129

SHORT COMMUNICATIONS

Density Properties of Ethylene Glycol Solutions of Tetramethylurea
V. N. Afanas'ev, D. B. Kayumova, M. D. Chekunova, and M. N. Rodnikova 1137

Semiempirical Calculations of the Absorption Spectra of Dimethylaminobenzonitrile Molecules
V. I. Tomin, M. Brozis, and K. Hubisz 1139

DISCUSSIONS

On the Mechanism of the Biological Effect of Ionizing Radiation
M. A. Margulis and I. M. Margulis 1142

Rules to the Authors 1152

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 967–990

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

УДК 541.8

КИНЕТИКА АГРЕГАЦИИ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

© 2005 г. Ф. М. Куни, А. И. Русанов, А. К. Щекин, А. П. Гринин

Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
E-mail: Alexander.Shchekin@pobox.spbu.ru

Поступила в редакцию 07.07.2004 г.

Сформулированы малые параметры кинетики агрегации в растворе неионного поверхностно-активного вещества, позволяющие построение кинетического описания мицеллообразования в аналитическом виде. Описаны прямой и обратный процессы преодоления молекулярными агрегатами активационного барьера агрегации в растворе между первой и второй критическими концентрациями мицеллообразования. Рассмотрена кинетика начальных стадий мицеллообразования. Приведены соотношения для характерных времен установления квазиравновесных концентраций молекулярных агрегатов в мицеллярной, докритической и закритической областях, времени установления квазистационарной концентрации молекулярных агрегатов в околокритической области размеров агрегатов. Проанализированы времена быстрой и медленной релаксации раствора. Исследовано полное время установления в мицеллярном растворе его конечного состояния равновесия. Показано, что оно будет уменьшаться с увеличением концентрации мицелл. Дано вероятностно-статистическое толкование среднему времени между соседними испусканиями мономера поверхностно-активного вещества мицеллой, среднему времени оседлой жизни мономера этого вещества в мицелле и среднему времени жизни мицеллы. Обсуждена иерархия характерных кинетических времен агрегации в мицеллярных растворах, раскрывающая сложный многостадийный характер кинетического процесса возникновения и распада мицелл и установления равновесия в мицеллярном растворе. Показано, что эта иерархия обеспечивается малыми параметрами кинетической теории агрегации.

В литературе по растворам поверхностно-активных веществ (ПАВ) лишь небольшой процент приходится на кинетику агрегации в мицеллярных растворах, что объясняется исключительной сложностью процессов мицеллообразования. Первые исследования кинетики мицеллообразования были стимулированы фактом экспериментального наблюдения времен быстрой и медленной релаксации мицеллярного раствора. Понимание природы этих времен было достигнуто в работах [1–5]. Предложенный в [1] подход на основе представлений о пошаговом росте мицелл, аналогичном росту зародышей новой фазы в процессах нуклеации, получил широкое распространение и применялся затем для описания более сложных систем (см., например, [5–7]). Основанный на идее о барьерном характере процесса агрегации в мицеллярных растворах, данный подход, однако, не использовал в полной мере возможности теории нуклеации в установлении связи между основными характеристиками процесса агрегации, свойствами молекулярных агрегатов разных размеров, параметрами начального и конечного состояний мицеллярного раствора. Поскольку о предмицеллярных агрегатах, в особенности, о тех, которые можно назвать критическими зародышами мицелл, было мало экспериментальных данных, то дальнейшее развитие кинетики агрегации в мицеллярных растворах затормозилось.

В последнее время интерес к кинетике мицеллообразования вновь возрос. Появились работы [8–10], в которых предложенная в [1] пошаговая схема кинетики агрегации, основанная на уравнении Беккера–Деринга [11], анализировалась на предмет необратимого поведения и устойчивости решения и была предложена процедура сокращения описания, позволяющая оптимизировать алгоритмы численного решения системы кинетических уравнений агрегации. Были достигнуты успехи и в теории нуклеации, в частности, в решении проблем кинетики ион-индуцированной нуклеации [12] и кинетики гетерогенной нуклеации на смачиваемых частицах [13, 14], которые родственны проблемам кинетики мицеллообразования.

Для построения кинетической теории мицеллообразования в растворах ПАВ на основе теории нуклеации необходимо знание термодинамики работы образования молекулярного агрегата ПАВ (работы агрегации). В интересной для практики ситуации, когда брутто-концентрация ПАВ превышает первую критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), однако, оказывается ниже второй ККМ, начиная с которой заметная доля ПАВ будет накапливаться в цилиндрических мицеллах [15–17], эта работа как функция числа агрегации молекулярных агрегатов имеет не только потенциальный горб, но и лежащую

правее него на оси чисел агрегации потенциальную яму, за которой работа растет неограниченно [18–21]. Существование потенциального горба и потенциальной ямы работы агрегации вносит усложнения в кинетическую теорию мицеллообразования по сравнению с кинетической теорией гомогенной нуклеации, которая исходит из того, что работа образования зародыша возникающей фазы как функция числа его молекул обладает лишь потенциальным горбом, за которым работа уже монотонно спадает.

Как и в кинетической теории нуклеации, в кинетической теории мицеллообразования важным является поток молекулярных агрегатов, преодолевающих флуктуационно потенциальный горб работы их образования со стороны области, лежащей левее горба. Однако, поскольку для мицеллярного раствора за потенциальным горбом следует потенциальная яма, а не монотонное спадение работы агрегации, то в кинетической теории мицеллообразования важен еще и поток молекулярных агрегатов, преодолевающих флуктуационно потенциальный горб работы их образования со стороны потенциальной ямы. Нахождение прямого и обратного потока молекулярных агрегатов через активационным барьер агрегации, создаваемый потенциальным горбом работы агрегации, играет принципиальную роль в построении кинетики агрегации в мицеллярных растворах и анализе стадий мицеллообразования.

В настоящем обзоре течение различных стадий мицеллообразования в растворах ПАВ будет описано с единой позиции на основе результатов, полученных в [22–26]. Будет дано решение задачи о релаксации мицеллярного раствора на заключительной стадии мицеллообразования вблизи состояния полного равновесия раствора с бруттоконцентрацией между первой и второй ККМ, а также приведено в аналитическом виде время установления этой заключительной стадии. Будет исследовано полное время установления в растворе его конечного состояния равновесия.

Важной задачей обзора будет обсуждение иерархии характерных кинетических времен мицеллообразования. Иерархия даст наглядное представление об относительных величинах времен возникновения и распада мицелл и сложного многостадийного процесса приближения мицеллярного раствора к конечному состоянию равновесия.

1. РАБОТА АГРЕГАЦИИ И ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Рассмотрим раствор однокомпонентного неионного ПАВ, способного образовывать молекулярные агрегаты. Роль растворителя при этом играет полярная жидкость, пассивная к возникновению агрегатов (например, вода). Раствор предполагаем идеальным (бесконечно разбавленным). Считая агрегаты плотными образованиями и предполагая их температуру равной температуре раствора, примем число n молекул ПАВ в агрегате (*число агрегации*) за характеристику внутреннего состояния агрегата. Эта дискретная характеристика удобна, так как она годится и для самых малых агрегатов с наименьшим значением $n = 1$, когда агрегат представляет собой всего одну молекулу ПАВ в растворе.

Обозначим через μ_n и c_n химический потенциал и концентрацию агрегатов (число агрегатов в единице объема), содержащих n молекул. При этом μ_1 и c_1 представляют химический потенциал и концентрацию мономеров. В рассматриваемом нами случае неионного ПАВ все мономеры одинаковы. При рассмотрении процессов агрегации удобно ввести химический потенциал μ_n молекулярного агрегата соотношением

$$\mu_n = G_n^\circ + kT\ln(\Lambda_n^3 c_n f_n), \qquad (1)$$

где G_n° – энергия Гиббса отдельно взятого агрегата из n молекул ПАВ с покоящимся центром масс в чистой среде (в отсутствие других агрегатов); $\Lambda_n = h(2\pi m_n kT)^{-1/2}$ – вклад, связанный с усреднением по импульсам молекулярного агрегата как целого (h – постоянная Планка, m_n – масса молекулярного агрегата) и имеющий размерность длины, f_n – коэффициент активности агрегата. Величина Λ_n^{-3} представляет собой статистическую сумму трансляционного движения агрегата, а $kT\ln\Lambda_n^3$ – ее вклад в энергию Гиббса. Аналогично $kT\ln f_n$ представляет вклад от взаимодействия всех агрегатов (включая мономеры) друг с другом.

Перепишем выражение (1):

$$\mu_n = G_n + kT\ln(c_n/c_{st}), \qquad (2)$$

где G_n – химический потенциал (энергия Гиббса) молекулярного агрегата, отвечающий некоторой произвольно выбираемой стандартной концентрации c_{st}. Формула (2) справедлива как в отсутствие, так и при наличии взаимодействия между агрегатами в стандартном состоянии, но, поскольку мы предположили раствор идеальным, будем считать идеальным и стандартное состояние, отвечающее концентрации c_{st}. Иными словами, мы будем полагать $f_n = 1$ как в формуле (1), так и в формуле (2).

В ситуации флуктуационного зарождения агрегатов с $n = 2, 3, \ldots$ в растворе, содержащем изначально лишь мономеры ПАВ, удобно выбрать

такую стандартную концентрацию c_{st}, что $c_{st} = c_1$. При этом (2) сводится к

$$\mu_n = G_n + kT\ln(c_n/c_1). \quad (3)$$

Удобство определения $c_{st} = c_1$ объясняется тем, что в растворе, в котором мономеры уже присутствуют с концентрацией c_1, энергия Гиббса G_1 мономера должна совпадать с химическим потенциалом μ_1 мономера, т.е. должно быть

$$G_1 = \mu_1. \quad (4)$$

А это равенство как раз и обеспечивается выражением (3).

Рассмотрим практически наиболее важный случай – агрегативную систему при постоянстве температуры и давления и соответственно будем использовать энергию Гиббса в качестве термодинамического потенциала (его приращение дает работу, совершенную над системой). Если процесс образования молекулярного агрегата в единице объема раствора может происходить на любом из c_1 мономеров, то работа агрегации дается формулой

$$W_n = (G_n - n\mu_1)/kT. \quad (5)$$

Работу W_n выражаем в тепловых единицах энергии kT. Член $n\mu_1$ в (5), представляющий собой энергию Гиббса совокупности n мономеров, соответствует тому, что образование агрегата происходит в растворе, содержащем изначально лишь мономеры. При этом работа W_n не зависит от концентраций c_n агрегатов с $n \geq 2$, однако, зависит от концентрации c_1 мономеров. При этом естественным является и вытекающее из (4), (5) равенство

$$W_1 = 0. \quad (6)$$

Действительно, мономеры уже присутствуют в растворе, и потому на их образование не требуется работы.

Обозначим энергию Гиббса единицы объема раствора через G. Очевидно, $G = \sum_{n\geq 1}\mu_n c_n$. При постоянстве температуры и давления раствора имеем

$$dG = \sum_{n\geq 1}\mu_n dc_n. \quad (7)$$

При материальной изолированности раствора брутто-концентрация c раствора фиксирована и определена как

$$c = c_1 + \sum_{n\geq 2} nc_n. \quad (8)$$

Дифференцируя обе части (8), получаем

$$dc_1 = -\sum_{n\geq 2} ndc_n. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (7), находим

$$dG = \sum_{n\geq 2}(\mu_n - n\mu_1)dc_n. \quad (10)$$

Отсюда следует, что условием агрегативного равновесия в материально-изолированном растворе при фиксированных давлении и температуре (т.е. условием равенства $dG = 0$) служит

$$\mu_n^{(e)} = n\mu_1, \quad (11)$$

где индекс "e" отвечает состоянию агрегативного равновесия.

Учтем теперь, что из (3) и (5) следует

$$\mu_n - n\mu_1 = kT[W_n + \ln(c_n/c_1)]. \quad (12)$$

Из (11) и (12) получаем для равновесной концентрации $c_n^{(e)}$ агрегатов

$$c_n^{(e)} = c_1\exp(-W_n). \quad (13)$$

Равенство (13) соответствует флуктуационному принципу Больцмана. Заметим, что к (12) можно придти и непосредственно из (11), (13) с учетом соотношения $\mu_n - \mu_n^{(e)} = kT\ln(c_n/c_n^{(e)})$ теории идеальных растворов.

Введем химическое сродство A_n:

$$A_n = -(\mu_n - n\mu_1) \quad (n = 1, 2, \ldots). \quad (14)$$

С учетом (14) соотношение (10) может быть записано как

$$dG = -\sum_{n\geq 2} A_n dc_n. \quad (15)$$

При агрегативном равновесии из (11) и (14) вытекает

$$A_n^{(e)} = 0 \quad (n = 1, 2, \ldots). \quad (16)$$

Раскрывая определение (14) с помощью (12), получим

$$A_n = -kT[W_n + \ln(c_n/c_1)] \quad (n = 1, 2, \ldots). \quad (17)$$

Выражение (17) описывает зависимость сродства A_n от работы агрегации, а также и от концентрации агрегатов. Чем меньше работа W_n и меньше отношение c_n/c_1, тем, согласно (17), больше сродство A_n.

Учитывая, что химические потенциалы μ_n и μ_1 зависят при идеальности раствора от концентраций c_n и c_1 посредством слагаемых $kT\ln c_n$ и $kT\ln c_1$, получаем из условия агрегативного равновесия (11) закон действующих масс

$$c_n^{(e)} = K_n c_1^n, \quad (18)$$

где коэффициент K_n не зависит от концентрации c_1, а также и от концентраций c_n при $n \geq 2$, но зависит от числа агрегации n.

Согласно (13) и (18), имеем

$$W_n = -\ln K_n - (n-1)\ln c_1. \quad (19)$$

Слагаемое $-(n-1)\ln c_1$ в соотношении (19) определяет в явном виде зависимость работы W_n от концентрации c_1 мономеров (от концентраций c_n с $n \geq 2$ работа W_n не зависит). Поскольку работа W_n по своему смыслу не связана с тем, является ли равновесной концентрация агрегатов, то соотношение (19) справедливо и при произвольной концентрации агрегатов в идеальном растворе.

2. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ АГРЕГАЦИИ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Согласно принципам классической кинетической теории нуклеации [11, 27], изменение числа молекул в агрегате происходит лишь в результате поглощения или испускания им мономера. Рассмотрим звено совершаемых при этом прямых и обратных переходов агрегатов:

$$\{n\} + \{1\} \rightleftharpoons \{n+1\} \quad (n = 1, 2, \ldots). \quad (20)$$

Через $\{n\}$ обозначены агрегаты, содержащие n молекул.

Важной величиной в классической кинетической теории нуклеации является поток агрегатов на каждом звене (20) вследствие совершаемых агрегатами прямых и обратных переходов. Обозначая этот поток через J_n, имеем

$$J_n = j_n^+ c_n - j_{n+1}^- c_{n+1} \quad (n = 1, 2, \ldots). \quad (21)$$

Здесь j_n^+ – число мономеров, поглощаемых агрегатом $\{n\}$ из раствора за единицу времени; j_{n+1}^- – число мономеров, испускаемых агрегатом $\{n+1\}$ в раствор за единицу времени. Очевидно: $j_n^+ > 0$ и $j_{n+1}^- > 0$.

Важность потока агрегатов J_n в пространстве чисел агрегации объясняется тем, что он по уравнению

$$\partial c_n/\partial t = J_{n-1} - J_n \quad (n = 2, 3, \ldots). \quad (22)$$

определяет изменение во времени t концентрации агрегатов c_n с $n \geq 2$. При агрегативном равновесии, т.е. при условии (11), должно естественно иметь место также и детальное равновесие агрегатов на каждом звене совершаемых ими прямых и обратных переходов, т.е. должно соблюдаться соотношение

$$J_n^{(e)} = 0 \quad (n = 1, 2, \ldots), \quad (23)$$

где $J_n^{(e)}$ дается выражением (21) при $c_n = c_n^{(e)}$. Учитывая, что при предполагаемой нами большой плотности вещества в агрегатах величины j_n^+ и j_{n+1}^- не зависят от того, находится ли раствор в агрегативном равновесии или нет при заданной концентрации c_1, получаем из (21) и (23):

$$j_{n+1}^- = j_n^+ c_n^{(e)}/c_{n+1}^{(e)} \quad (n = 1, 2, \ldots). \quad (24)$$

Подставляя (13) в (24), приходим к соотношению

$$j_{n+1}^- = j_n^+ \exp(W_{n+1} - W_n) \quad (n = 1, 2, \ldots). \quad (25)$$

Подставляя (25) в (21), получим

$$J_n = j_n^+[c_n - c_{n+1}\exp(W_{n+1} - W_n)] \quad (n = 1, 2, \ldots). \quad (26)$$

Соотношение (22) совместно с (26) дает кинетическое уравнение образования молекулярных агрегатов. Это уравнение также называют уравнением Беккера–Деринга пошаговой эволюции. Впервые оно было использовано для описания кинетики гомогенной нуклеации пара [11]. Математические свойства этих уравнений рассматривались в [28]. Используя (17), представим (26) в виде

$$J_n = j_n^+ c_n\{1 - \exp[-(A_{n+1} - A_n)/kT]\} \quad (n = 1, 2, \ldots). \quad (27)$$

В случае агрегативного равновесия, когда справедливо равенство (16), формула (27) подтверждает соотношение детального равновесия (23).

При детальном описании неравновесного процесса в дисперсной системе в общем случае вопрос о том, будет ли происходить агрегация или дезагрегация в дисперсной системе, в соответствии с кинетической теорией естественно относить к отдельному звену (20) совершаемых агрегатами прямых и обратных переходов, причем относить к каждому текущему моменту времени развития процесса. Очевидно, на этом звене будет происходить агрегация или дезагрегация в зависимости от того, будет $J_n > 0$ или $J_n < 0$ в текущий момент времени. Формула (27) позволяет, ввиду $j_n^+ > 0$, сделать тогда следующее утверждение:

$$\left.\begin{array}{l} J_n > 0 \text{(агрегация)}, \text{ если } A_{n+1} - A_n > 0 \\ J_n < 0 \text{(дезагрегация)}, \text{ если } A_{n+1} - A_n < 0 \end{array}\right\} \quad (n = 1, 2, \ldots). \quad (28)$$

Написав с помощью (17) соотношение

$$A_{n+1} - A_n = -kT[W_{n+1} - W_n + \ln(c_{n+1}/c_n)] \quad (n = 1, 2, \ldots), \quad (29)$$

видим, что важный в условиях (28) осуществления агрегации или дезагрегации знак разности $A_{n+1} - A_n$ зависит не только от величины $W_{n+1} - W_n$, т.е. от

энергетического фактора, но и от величины $\ln(c_{n+1}/c_n)$, т.е. от вероятностно-флуктуационного фактора. Условия (28) и соотношение (29) справедливы при развитии дисперсной системы из произвольного начального состояния.

В частности, если в начальный момент времени в дисперсной системе присутствовали одни мономеры, то, по крайней мере, в близкие к этому моменту последующие времена будут соблюдаться с быстро нарастающей силой неравенства $c_1 \gg c_2 \gg c_3 \gg c_4 \ldots$, а, вследствие (29), будут соблюдаться и неравенства $0 < A_2 - A_1 < A_3 - A_2 < A_4 - A_3 \ldots$, причем даже и несмотря на возможный рост работы W_n с ростом n от значения $n = 1$, при котором, согласно (6), работа $W_1 = 0$. Как ясно тогда из (28), в близкие к начальному моменту последующие времена на всех звеньях неравновесного процесса в дисперсной системе будет происходить агрегация. Она вызывается вероятностно-флуктуационным фактором, которому может заметно противодействовать энергетический фактор.

Покажем, что, независимо от начального состояния раствора, кинетическая теория приводит к монотонному уменьшению со временем энергии Гиббса раствора при материальной изолированности раствора и постоянстве его температуры и давления. Перепишем (15) в виде

$$\partial G/\partial t = -\sum_{n \geq 2} A_n \partial c_n/\partial t. \qquad (30)$$

Используя затем (22), получим (после переобозначения индекса суммирования и учета $A_1 = 0$)

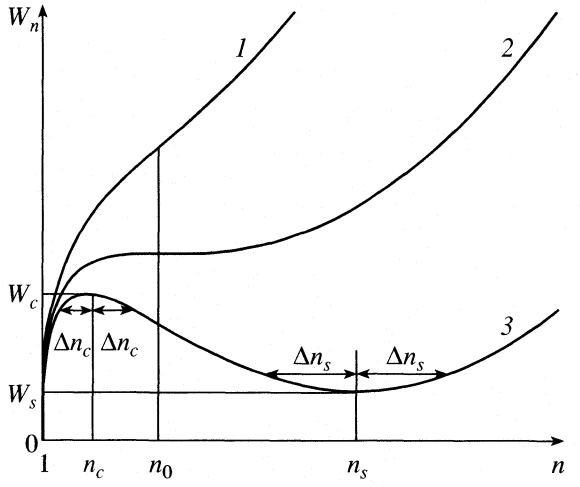
$$\partial G/\partial t = -\sum_{n \geq 1} (A_{n+1} - A_n) J_n. \qquad (31)$$

Согласно (28), знак потока J_n совпадает при всех $n \geq 1$ со знаком разности $A_{n+1} - A_n$. Из (31) тогда следует

$$\partial G/\partial t \leq 0. \qquad (32)$$

Знак равенства в (32) имеет место лишь в случае, когда $J_n = 0$ и соответственно $A_{n+1} - A_n = 0$ при всех $n \geq 1$, т.е. когда (в согласии с (23) и (27)) достигается агрегативное равновесие раствора.

Итак, независимо от начального состояния раствора, кинетическая теория действительно приводит, согласно (32), к монотонному уменьшению со временем энергии Гиббса раствора при материальной его изолированности и постоянстве его температуры и давления вплоть до достижения энергией Гиббса раствора минимального значения в конечном состоянии агрегативного равновесия раствора. Поскольку монотонное уменьшение энергии Гиббса при указанных условиях означает, согласно принципам термодинамики, необратимое стремление системы к состоянию полного термодинамического равновесия, то полученное неравенство (32) дает кинетическое обоснование необратимого стремления раствора к агрегативному равновесию.



Поведение работы W_n образования молекулярного агрегата ПАВ как функции от числа агрегации n при изменении концентрации c_1 мономеров ПАВ; *1* – $c <$ ККМ1, *2* – $c \leq$ ККМ1, *3* – ККМ1 $< c <$ ККМ2; c – брутто-концентрация ПАВ, ККМ1 и ККМ2 – первая и вторая ККМ соответственно.

Утверждение о необратимом стремлении системы к термодинамическому равновесию составляет, как известно, один из главнейших постулатов термодинамики. На этом постулате, в частности, основывается вывод условий термодинамической устойчивости системы в состоянии термодинамического равновесия. Обоснование постулата термодинамики о необратимом стремлении системы к термодинамическому равновесию может быть дано лишь кинетической теорией, например, кинетическим уравнением Больцмана, уравнениями неравновесной термодинамики, уравнениями Фоккера–Планка, уравнениями марковских процессов. В проведенном нами рассмотрении агрегации в мицеллярных растворах такими уравнениями служило уравнение Беккера–Деринга, даваемое соотношениями (22) и (26).

3. ДОКРИТИЧЕСКАЯ, ОКОЛОКРИТИЧЕСКАЯ И МИЦЕЛЛЯРНАЯ ОБЛАСТИ РАЗМЕРОВ АГРЕГАТОВ

Согласно (19), работа агрегации W_n зависит от концентрации c_1 мономеров посредством слагаемого $-(n-1)\ln c_1$. Характерное поведение работы W_n как функции от n при изменении концентрации c_1 изображено на рисунке. Кривая *1* отвечает брутто-концентрации ПАВ (c) ниже первой ККМ; кривая *2* – значению c вблизи первой ККМ, но все же ниже ее. Кривая *3* соответствует обсуждаемому в обзоре случаю, когда брутто-концентрация ПАВ превышает первую ККМ, но лежит

ниже второй ККМ. Эта кривая и будет рассматриваться в последующем. Через n_c и n_s обозначены положения максимума и минимума работы на оси переменной n, т.е. числа агрегации критического и стабильного молекулярных агрегатов, а через $W_c \equiv \equiv W_n|_{n=n_c}$ и $W_s \equiv W_n|_{n=n_s}$ – сами максимум и минимум, т.е. высота и глубина потенциального горба и потенциальной ямы работы. Через n_0 обозначено положение точки перегиба работы агрегации, которое не зависит от концентрации мономеров ПАВ. Потенциальный горб работы агрегации образует активационный барьер мицеллообразования. Через Δn_c и Δn_s обозначены полуширины потенциального горба и потенциальной ямы работы агрегации. Они определяются равенствами

$$\Delta n_c = [2/|\partial^2 W_n/\partial n^2|_{n=n_c}]^{1/2}, \quad \Delta n_s = [2/(\partial^2 W_n/\partial n^2)|_{n=n_s}]^{1/2}. \tag{33}$$

Физический смысл введенных с помощью (33) полуширин Δn_c и Δn_s будет раскрыт чуть ниже. На рисунке учтено равенство (6), выражающее то, что на образование мономеров ПАВ, присутствующих изначально в мицеллярном растворе, не требуется затраты работы. Ради определенности, кривая *3* на рисунке относится к ситуации, в которой $W_s > 0$ (в которой концентрация c_1 не слишком велика).

Величины n_c, n_s, W_c, W_s, Δn_c и Δn_s зависят (как и сама работа W_n) от концентрации c_1 мономеров ПАВ и как функции от c_1 будут необходимы в кинетической теории мицеллообразования. Они представляют собой термодинамические характеристики кинетики мицеллообразования. В дальнейшем будем считать выполненными условия

$$\Delta n_c \gg 1, \quad \Delta n_c/n_c \ll 1, \quad \Delta n_c/(n_s - n_c) \ll 1, \tag{34}$$

$$\Delta n_s \gg 1, \quad \Delta n_s/(n_s - n_c) \ll 1. \tag{35}$$

Первые из условий (34) и (35) позволяют считать непрерывной величину n в важных для кинетики мицеллообразования областях потенциального горба и потенциальной ямы работы W_n. Остальные условия означают, что потенциальный горб и потенциальная яма работы W_n проявляются в полной мере: они, как это качественно изображено на рисунке, отделены от начальной точки $n = 1$ на оси переменной n и разнесены между собой на этой оси. Данное обстоятельство выражается вытекающими из условий (34) и (35) неравенствами

$$\exp W_c \gg 1, \quad \exp W_c \gg \exp W_s. \tag{36}$$

Условия (34) и (35) соблюдаются, когда бруттоконцентрация ПАВ превышает, на практике даже незначительно, первую ККМ (второе из условий (34), возможно, соблюдается на пределе). Условия (34) и (35) означают, в частности, что числа агрегации n_c и n_s много больше единицы.

Условия (34) и (35) позволяют совместно с определениями (33) написать для работы W_n в областях ее потенциального горба и потенциальной ямы квадратичные аппроксимации

$$W_n = W_c - \left(\frac{n - n_c}{\Delta n_c}\right)^2 \tag{37}$$

при $n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c$,

$$W_n = W_s + \left(\frac{n - n_s}{\Delta n_s}\right)^2 \tag{38}$$

при $n_s - \Delta n_s \le n \le n_s + \Delta n_s$.

Согласно (37), работа W_n уменьшается на тепловую единицу при отклонении переменной n от значения n_c на Δn_c. Согласно же (38), работа W_n увеличивается на тепловую единицу при отклонении переменной n от значения n_s на Δn_s. Это и раскрывает физический смысл введенных величин Δn_c и Δn_s. Условия (34), (35) и вытекающие из них неравенства (36) позволят использовать в дальнейшем макроскопическое описание кинетики мицеллообразования. Они обобщают условия макроскопического описания, выявленные ранее в кинетической теории гомогенной и гетерогенной нуклеации [14].

Области $n \le n_c - \Delta n_c$, $n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c$ и $n \ge n_c + \Delta n_c$ назовем соответственно докритической, околокритической и закритической. Мицеллы сосредоточены в основном в области $n_s - \Delta n_s \le n \le n_s + \Delta n_s$. Эту область назовем мицеллярной. Она расположена внутри закритической области. Величины n_s и Δn_s имеют при этом смысл среднего числа агрегации мицелл и разброса чисел агрегации мицелл относительно этого среднего. Под областями потенциального горба и потенциальной ямы работы W_n мы подразумевали и будем подразумевать околокритическую и мицеллярную области.

Совокупность концентраций агрегатов ПАВ при различных числах агрегации будем рассматривать как распределение молекулярных агрегатов по размерам. Основное число агрегатов ПАВ, естественно, находится в областях их размеров, в которых работа агрегации наименьшая. Эти области лежат левее и правее потенциального горба работы, т.е. являются докритической и закритической. Часть закритической области, в которой $n \ge n_s + \Delta n_s$, не будет интересовать нас, поскольку в ней распределение молекулярных агрегатов весьма мало.

Большой запас молекулярных агрегатов в докритической и закритической областях можно считать меняющимся по своей относительной величине настолько медленно, что распределения

агрегатов в каждой из областей по отдельности будут поддерживаться квазиравновесными, несмотря на постоянное уменьшение и увеличение числа агрегатов их потоками через потенциальный горб работы агрегации. Вследствие этих потоков отсутствует, однако, взаимное квазиравновесие между молекулярными агрегатами в докритической и закритической областях. Взаимное квазиравновесие будет достигаться лишь по мере установления конечного равновесия мицеллярного раствора, когда квазиравновесные концентрации молекулярных агрегатов в докритической и закритической областях станут полностью равновесными, как станет полностью равновесным и распределение молекулярных агрегатов по всей области их размеров.

Обозначая квазиравновесную концентрацию молекулярных агрегатов с числом агрегации n, как и равновесную концентрацию, через $c_n^{(e)}$, имеем, таким образом, в докритической и закритической областях

$$c_n = c_n^{(e)} \quad (n \le n_c - \Delta n_c), \tag{39}$$

$$c_n = c_n^{(e)} \quad (n \ge n_c + \Delta n_c). \tag{40}$$

Согласно принципу Больцмана, при квазиравновесии аналогично (13) справедливо

$$c_n^{(e)} = \text{const} \times \exp(-W_n). \tag{41}$$

Из (41) получаем в докритической и закритической областях

$$c_n^{(e)} = c_1 \exp(-W_n) \quad (n \le n_c - \Delta n_c), \tag{42}$$

$$c_n^{(e)} = c_s \exp[-(W_n - W_s)] \quad (n \ge n_c + \Delta n_c), \tag{43}$$

где $c_s \equiv c_n|_{n = n_s}$ – концентрация молекулярных агрегатов в точке минимума работы их образования. То, что предэкспоненциальный множитель в (42) равен c_1, явствует из тождества $c_1 \equiv c_n|_{n=1}$ и равенства (6). А то, что предэкспоненциальный множитель в (43) равен c_s, явствует из определения концентрации c_s и из очевидного равенства $(W_n - W_s)|_{n = n_s} = 0$.

Поскольку мицеллы накапливаются в мицеллярной области, то для их полной концентрации c_M имеем

$$c_M = \int_{n_s - \Delta n_s}^{n_s + \Delta n_s} c_n dn. \tag{44}$$

Подставляя формулы (40) и (43) в (44), учитывая квадратичную аппроксимацию (37), заменяя с высокой точностью пределы интегрирования на $-\infty$ и ∞, вычисляя затем интеграл, получим при квазиравновесии в мицеллярной области

$$c_M = \pi^{1/2} c_s \Delta n_s. \tag{45}$$

Соотношение (45) позволяет переписать (43) как

$$c_n^{(e)} = (c_M/\pi^{1/2}\Delta n_s)\exp[-(W_n - W_s)] \quad (n \ge n_c + \Delta n_c). \tag{46}$$

4. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ АГРЕГАЦИИ В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ И МИЦЕЛЛЯРНОЙ ОБЛАСТЯХ

Согласно первым из условий (34) и (35), число агрегации n может рассматриваться как непрерывная переменная в околокритической и мицеллярной областях размеров молекулярных агрегатов. В этих областях уравнение (22) может быть, следовательно, записано как уравнение неразрывности

$$\partial c_n(t)/\partial t = -\partial J_n(t)/\partial n, \tag{47}$$

где мы отметили аргументом t зависимость величин c_n и J_n от времени.

Учитывая $W_{n+1} - W_n = \partial W_n/\partial n$, получаем из (37) и (38):

$$W_{n+1} - W_n = -\frac{2(n - n_c)}{(\Delta n_c)^2} \quad \text{при } n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c, \tag{48}$$

$$W_{n+1} - W_n = \frac{2(n - n_s)}{(\Delta n_s)^2} \quad \text{при } n_s - \Delta n_s \le n \le n_s + \Delta n_s. \tag{49}$$

Как показывают первые из условий (34) и (35), величины в правых частях (48) и (49) по модулю много меньше единицы в околокритической и мицеллярной областях размеров агрегатов. Из (48) и (49) имеем тогда с высокой точностью для этих областей

$$\exp(W_{n+1} - W_n) = 1 - \frac{2(n - n_c)}{(\Delta n_c)^2} \quad \text{при } n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c, \tag{50}$$

$$\exp(W_{n+1} - W_n) = 1 + \frac{2(n - n_s)}{(\Delta n_s)^2} \quad \text{при } n_s - \Delta n_s \le n \le n_s + \Delta n_s. \tag{51}$$

Учтем справедливое при непрерывности переменной n дифференциальное соотношение

$$c_{n+1} = c_n + \partial c_n/\partial n. \tag{52}$$

Из (26), (50)–(52) в пренебрежении произведениями от малых величин $\partial c_n/\partial n$, $2(n - n_c)/(\Delta n_c)^2$ и $2(n - n_s)/(\Delta n_s)^2$ получаем

$$J_n(t) = j_c^+[2(n-n_c)/(\Delta n_c)^2 + \partial/\partial n]c_n(t) \quad \text{при } n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c, \tag{53}$$

$$J_n(t) = -j_s^+[2(n-n_s)/(\Delta n_s)^2 - \partial/\partial n]c_n(t) \quad \text{при } n_s - \Delta n_s \le n \le n_s + \Delta n_s, \tag{54}$$

где $j_c^+ \equiv j_n^+\big|_{n=n_c}$ и $j_s^+ \equiv j_n^+\big|_{n=n_s}$ – интенсивности поглощения мономеров критическим и стабильным молекулярными агрегатами. Соотношения (53) и (54) совместно с уравнением неразрывности (47) дают кинетическое уравнение образования молекулярных агрегатов в околокритической и мицеллярной областях их размеров.

Приведем и другой вывод соотношений (53) и (54). Обозначим через $\dot{n}$ скорость изменения во времени числа агрегации n молекулярного агрегата (производную от n по времени). Очевидно, справедливо

$$\dot{n} = j_n^+ - j_n^-. \tag{55}$$

Полагая изменения n непрерывными, из (25) имеем

$$j_n^- \simeq j_n^+ \exp(\partial W_n/\partial n). \tag{56}$$

Как уже отмечалось, в околокритической и мицеллярной областях размеров агрегатов показатель экспоненты $\exp(\partial W_n/\partial n)$ мал. Из (55), (56) имеем тогда с высокой точностью в этих областях

$$\dot{n} = -j_n^+ \partial W_n/\partial n. \tag{57}$$

Представим поток молекулярных агрегатов $J_n(t)$ в виде

$$J_n(t) = (\dot{n} + \beta\partial/\partial n)c_n(t). \tag{58}$$

Член с $\dot{n}$ описывает регулярную эволюцию отдельного молекулярного агрегата. Член с оператором дифференцирования $\partial/\partial n$ описывает флуктуационную эволюцию ансамбля молекулярных агрегатов, которая размывает регулярную эволюцию. Неизвестный коэффициент β определим чуть ниже.

В околокритической и мицеллярной областях используем (57) в (58). Определяя затем неизвестный коэффициент β из условия обращения в нуль потока молекулярных агрегатов при равновесной их концентрации, даваемой выражением (41), получим

$$J_n(t) = -j_n^+(\partial W_n/\partial n + \partial/\partial n)c_n(t). \tag{59}$$

Раскрывая в околокритической и мицеллярной областях производную $\partial W_n/\partial n$ в (59) с помощью (48) и (49), приходим к прежним соотношениям (53) и (54).

5. ПРЯМОЙ И ОБРАТНЫЙ ПОТОКИ АГРЕГАТОВ ЧЕРЕЗ АКТИВАЦИОННЫЙ БАРЬЕР МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Как уже отмечалось выше, в мицеллообразовании существует не только прямой поток молекулярных агрегатов, преодолевающих флуктуационно активационный барьер мицеллообразования со стороны докритической области, но и обратный поток со стороны закритической области. Обозначим прямой и обратный потоки молекулярных агрегатов в области потенциального горба работы их образования, т.е. в околокритической области, через $J_n'(t)$ и $J_n''(t)$; концентрации молекулярных агрегатов в этих потоках – через $c_n'(t)$ и $c_n''(t)$. Для полного потока $J_n(t)$ молекулярных агрегатов и полного распределения $c_n(t)$ агрегатов по размерам в околокритической области при этом имеем

$$J_n(t) = J_n'(t) + J_n''(t) \quad \text{при } n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c, \tag{60}$$

$$c_n(t) = c_n'(t) + c_n''(t) \quad \text{при } n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c. \tag{61}$$

Соображения, лежащие в основе рассмотренного в предыдущем разделе кинетического уравнения агрегации в околокритической области (даваемого соотношениями (47) и (53)), справедливы и по отдельности для молекулярных агрегатов, переходящих флуктуационно из докритической области в закритическую, и для молекулярных агрегатов, переходящих флуктуационно из закритической области в докритическую. Поэтому наряду с (47), (53) имеем в околокритической области

$$\partial c_n'(t)/\partial t = -\partial J_n'(t)/\partial n \quad (n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c), \tag{62}$$

$$J_n'(t) = j_c^+[2(n-n_c)/(\Delta n_c)^2 - \partial/\partial n]c_n'(t) \quad (n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c), \tag{63}$$

а также

$$\partial c_n''(t)/\partial t = -\partial J_n''(t)/\partial n \quad (n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c), \tag{64}$$

$$J_n''(t) = j_c^+[2(n-n_c)/(\Delta n_c)^2 - \partial/\partial n]c_n''(t) \quad (n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c). \tag{65}$$

Естественно, выражения (60)–(65) согласуются с (47), (53).

Сформулируем граничные условия к записанным кинетическим уравнениям. В соответствии с кинетической теорией нуклеации и учитывая соотношения (42), (43), заключаем, что граничными

условиями к уравнениям (62), (63) для распределения $c_n'(t)$ в околокритической области служат

$$c_n'(t)/c_n^{(e)} \approx \begin{cases} 1 & (n \approx n_c - \Delta n_c), \\ 0 & (n \approx n_c + \Delta n_c), \end{cases} \quad (66)$$

а граничными условиями к уравнениям (64), (65) для распределения $c_n''(t)$ в околокритической области служат

$$c_n''(t)/c_n^{(e)} \approx \begin{cases} 0 & (n \approx n_c - \Delta n_c), \\ 1 & (n \approx n_c + \Delta n_c). \end{cases} \quad (67)$$

Квазиравновесная концентрация $c_n^{(e)}$ в граничных условиях (66), (67) дается выражениями (42) при $n \approx n_c - \Delta n_c$ и (43) (или (46)) при $n \approx n_c + \Delta n_c$.

Согласно (61), (66), (67), граничными условиями к уравнениям (47), (53) для полного распределения $c_n(t)$ молекулярных агрегатов в околокритической области служат

$$c_n(t)/c_n^{(e)} \approx 1 \quad (n \approx n_c \mp \Delta n_c), \quad (68)$$

где квазиравновесная концентрация $c_n^{(e)}$ по-прежнему дается выражениями (42) при $n \approx n_c - \Delta n_c$ и (43) (или (46)) при $n \approx n_c + \Delta n_c$. При сделанном ранее выводе о квазиравновесности концентраций молекулярных агрегатов в докритической и в закритической областях граничные условия (68) представляются вполне естественными.

При квазиравновесности концентраций молекулярных агрегатов в докритической и в закритической областях концентрации молекулярных агрегатов в околокритической области будут квазистационарными. Термин "квазистационарная", так же как и термин "квазиравновесная", введенный в разделе 3, подчеркивает отсутствие зависимости от времени на протяжении достаточно больших интервалов времен, за которые концентрации c_1 и c_M еще не успевают заметно измениться в медленном процессе стремления мицеллярного раствора к его конечному состоянию полного равновесия.

Исследуем квазистационарное состояние молекулярных агрегатов в околокритической области. В этом состоянии концентрации $c_n'(t)$, $c_n''(t)$ и $c_n(t)$ агрегатов не зависят от времени t, а потоки агрегатов $J_n'(t)$, $J_n''(t)$ и $J_n(t)$ не зависят, как ясно из уравнений неразрывности (62), (64) и (47), и от числа агрегации n. Обозначим концентрации $c_n'(t)$, $c_n''(t)$ и $c_n(t)$ в квазистационарном состоянии через $c_n'^{(s)}$, $c_n''^{(s)}$ и $c_n^{(s)}$, а потоки $J_n'(t)$, $J_n''(t)$ и $J_n(t)$ в этом состоянии обозначим через J', J'' и J (ради упрощения обозначений квазистационарность потоков указывается отсутствием в них индекса n и аргумента t). В околокритической области $n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c$ имеем тогда

$$c_n'(t) = c_n'^{(s)}, \quad c_n''(t) = c_n''^{(s)}, \quad c_n(t) = c_n^{(s)}, \quad (69)$$

а также

$$J_n'(t) = J', \quad J_n''(t) = J'', \quad J_n(t) = J. \quad (70)$$

Учтем равенство нулю правых частей уравнений неразрывности (62), (64) в квазистационарном состоянии молекулярных агрегатов. Используем выражения (63), (65) для потоков молекулярных агрегатов и граничные условия (66), (67) для концентраций молекулярных агрегатов, а также квадратичную аппроксимацию (37). Получим тогда в околокритической области $n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c$

$$c_n'^{(s)} = \frac{c_1 \exp(-W_c)}{\pi^{1/2}\Delta n_c} \times \exp\left[\left(\frac{n-n_c}{\Delta n_c}\right)^2\right] \int_n^\infty \exp\left[-\left(\frac{n'-n_c}{\Delta n_c}\right)^2\right] dn', \quad (71)$$

$$J' = c_1 j_c^+ \exp(-W_c)/\pi^{1/2}\Delta n_c, \quad (72)$$

$$c_n''^{(s)} = \frac{c_M \exp[-(W_c - W_s)]}{\pi \Delta n_c \Delta n_s} \times \exp\left[\left(\frac{n-n_c}{\Delta n_c}\right)^2\right] \int_{-\infty}^n \exp\left[-\left(\frac{n'-n_c}{\Delta n_c}\right)^2\right] dn', \quad (73)$$

$$J'' = -c_M j_c^+ \exp[-(W_c - W_s)]/\pi \Delta n_c \Delta n_s. \quad (74)$$

Для полного распределения молекулярных агрегатов по размерам и полного их потока в квазистационарном состоянии в околокритической области $n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c$ имеем при этом согласно (61) и (60):

$$c_n^{(s)} = c_n'^{(s)} + c_n''^{(s)}, \quad (75)$$

$$J = J' + J''. \quad (76)$$

Даваемые формулами (72) и (74) прямой J' и обратный J'' потоки являются, естественно, положительным и отрицательным. Согласно (72), прямой поток J' тем больше, чем больше величины c_1, j_c^+ и меньше величины W_c и Δn_c. Согласно же (74), обратный поток J'' по абсолютному значению тем больше, чем больше величины c_M, j_c^+ и меньше величины $W_c - W_s$, Δn_c и Δn_s. Очевидно, потоки J' и J'' определяют числа молекулярных агрегатов, которые флуктуационно переходят через потенциальный горб работы агрегации за

единицу времени в единице объема мицеллярного раствора из докритической области в закритическую область и обратно.

6. УСТАНОВЛЕНИЕ КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ В ДОКРИТИЧЕСКОЙ И ЗАКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТЯХ

Перейдем к рассмотрению начальных стадий мицеллообразования. На этих стадиях устанавливаются квазиравновесные распределения молекулярных агрегатов ПАВ в докритической и закритической областях их размеров, а также квазистационарное распределение молекулярных агрегатов ПАВ в околокритической области их размеров. Рассмотрим сначала, как устанавливается квазиравновесное распределение агрегатов в мицеллярной области $n_s - \Delta n_s \lesssim n \lesssim n_s + \Delta n_s$, лежащей внутри закритической области.

Развитие во времени t концентраций c_n молекулярных агрегатов определяется уравнением неразрывности (47), где для потока $J_n(t)$ в мицеллярной области справедливо соотношение (54). Граничные условия к кинетическому уравнению, образуемому соотношениями (47) и (54), имеют в мицеллярной области вид

$$c_n(t) \approx 0 \quad (n \approx n_s \mp \Delta n_s). \tag{77}$$

Приближенное равенство (77) следует понимать в том смысле, что на границах $n \approx n_s \mp \Delta n_s$ мицеллярной области концентрации мицелл уже пренебрежимо малы по сравнению с концентрацией при $n = n_s$.

Для квазиравновесного распределения агрегатов по размерам, которое с течением времени будет устанавливаться в мицеллярной области, имеем по флуктуационному принципу Больцмана соотношение (46). Учитывая аппроксимацию (38) для работы W_n, видим из (46), что квазиравновесное распределение весьма быстро убывает по мере приближения к границам $n \approx n_s \mp \Delta n_s$ мицеллярной области и, следовательно, удовлетворяет граничным условиям (77).

Перейдем в мицеллярной области от переменной n к переменной

$$u \equiv (n - n_s)/\Delta n_s \quad (-1 \lesssim u \lesssim 1). \tag{78}$$

Полагая

$$c(u, t) \equiv c_n(t), \quad c^{(e)}(u) \equiv c_n^{(e)} \quad (-1 \lesssim u \lesssim 1), \tag{79}$$

получим из (47) и (54) кинетическое уравнение

$$\frac{\partial c(u,t)}{\partial t} = \frac{j_s^+}{(\Delta n_s)^2}\frac{\partial}{\partial u}\left(2u + \frac{\partial}{\partial u}\right)c(u,t) \tag{80}$$
$$(-1 \lesssim u \lesssim 1)$$

(оператор дифференцирования $\partial/\partial u$ действует на все выражение справа от него). Из (77) имеем при этом граничные условия

$$c(u, t) \approx 0 \quad (u \approx \mp 1) \tag{81}$$

к уравнению (80). Согласно (46), (78) и (79), имеем также

$$c^{(e)}(u) = \text{const} \times \exp(-u^2) \quad (-1 \lesssim u \lesssim 1). \tag{82}$$

Приступая к решению уравнения (80), введем полиномы Эрмита $H_i(\xi)$ ($i = 0, 1, \ldots$): $H_0(\xi) = 1$, $H_1(\xi) = 2\xi$, $H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$, ... Они удовлетворяют рекуррентным соотношениям

$$\frac{\partial}{\partial \xi}H_i(\xi) = 2iH_{i-1}(\xi),$$
$$\left(2\xi - \frac{\partial}{\partial \xi}\right)H_i(\xi) = H_{i+1}(\xi) \tag{83}$$

и соотношениям ортогональности и нормировки

$$\pi^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\xi^2)H_i(\xi)H_{i'}(\xi)d\xi = i!2^i\delta_{ii'} \tag{84}$$
$$(i, i' = 0, 1, \ldots),$$

где $\delta_{ii'}$ – символ Кронекера и $0! \equiv 1$.

В силу (83)

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\left(2\xi + \frac{\partial}{\partial \xi}\right)\exp(-\xi^2)H_i(\xi) = -2i\exp(-\xi^2)H_i(\xi) \tag{85}$$
$$(i = 0, 1, \ldots).$$

Далее, согласно (82), квазиравновесное распределение $c^{(e)}(u)$ удовлетворяет кинетическому уравнению (80) и граничным к нему условиям (81). С учетом этого общее решение уравнения (80) при граничных к нему условиях (81) имеет вид

$$c(u, t) = c^{(e)}(u) + \sum_{i=1}^{\infty} k_i \exp[-2ij_s^+ t/(\Delta n_s)^2] \times$$
$$\times \exp(-u^2)H_i(u) \quad (-1 \lesssim u \lesssim 1). \tag{86}$$

Здесь не зависящие от u и t коэффициенты k_i выражаются с помощью (84) через начальную концентрацию $c(u, t)|_{t=0}$ в мицеллярной области. Квазиравновесную концентрацию $c^{(e)}(u)$ можно было бы включить в (86) в сумму по i, добавив к сумме член с $i = 0$. Это показывает, что полученное решение (86) является действительно общим – представляет собой разложение по полной системе функций. Из (44), (78) и (84) следует, что (86)

обеспечивает сохранение во времени полной концентрации мицелл.

Выражение (86) описывает установление квазиравновесного распределения молекулярных агрегатов в мицеллярной области. Из (86) следует, что величины $t_s^{(i)}$, даваемые равенствами

$$t_s^{(i)} = (\Delta n_s)^2/2ij_s^+ \quad (i = 1, 2, \ldots), \qquad (87)$$

представляют собой спектр времен установления этого распределения. Для набольшего из них и, следовательно, характерного времени, которое обозначим через t_s, имеем

$$t_s = (\Delta n_s)^2/2j_s^+. \qquad (88)$$

Чем больше Δn_s и меньше j_s^+, тем, согласно (88), больше время t_s.

Выясним теперь, как устанавливается во времени квазиравновесное распределение молекулярных агрегатов в докритической области $n \lesssim n_c - \Delta n_c$. Замечая, что такая же докритическая область существует и в теории гомогенной нуклеации [29, 30], заключаем, что таким же, как в случае гомогенной нуклеации, будет и установление квазиравновесного распределения молекулярных агрегатов в докритической области. Это установление происходит в результате стремления молекулярных агрегатов, имеющих первоначально число агрегации, равное единице, преодолеть флуктуационно потенциальный горб работы агрегации. Для обозначаемого через t' характерного времени установления квазиравновесного распределения молекулярных агрегатов в докритической области $n \lesssim n_c - \Delta n_c$ имеем тогда из теории гомогенной нуклеации [29, 30] оценку

$$t' \approx n_c\Delta n_c/j_c^+, \qquad (89)$$

где j_c^+ ($j_c^+ > 0$), как и в разделах 4, 5, представляет число мономеров ПАВ, поглощаемых из раствора за единицу времени критическим молекулярным агрегатом (с $n = n_c$). Чем больше n_c и Δn_c и чем меньше j_c^+, тем по оценке (89) больше время t'.

Нам остается в итоге выяснить, как происходит установление во времени квазиравновесного распределения молекулярных агрегатов в той части $n_c + \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_s - \Delta n_s$ закритической области, которая лежит на оси переменной n левее уже рассмотренной мицеллярной области. Очевидно, это установление происходит в результате стремления молекулярных агрегатов, находящихся первоначально в мицеллярной области, флуктуационно преодолеть потенциальный горб работы агрегации. Имеется, таким образом, полная аналогия в установлении квазиравновесного распределения молекулярных агрегатов в областях $n_c + \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_s - \Delta n_s$ и $n \lesssim n_c - \Delta n_c$. Единственное различие заключается в том, что теперь роль n_c играет величина $n_s - n_c$. Учитывая это, получим, по аналогии с (89), для обозначаемого через t'' характерного времени установления квазравновесного распределения молекулярных агрегатов в области $n_c + \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_s - \Delta n_s$ оценку

$$t'' \approx (n_s - n_c)\Delta n_c/j_c^+. \qquad (90)$$

Чем больше n_s и Δn_c и чем меньше n_c и j_c^+, тем по оценке (90) больше время t''.

7. УСТАНОВЛЕНИЕ КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Для построения теории мицеллообразования важным является предположение о квазистационарности распределения молекулярных агрегатов в околокритической области их размеров. Выясним, как устанавливается во времени это квазистационарное распределение. Развитие во времени t концентраций c_n молекулярных агрегатов определяется уравнением неразрывности (47), где, однако, поток $J_n(t)$ молекулярных агрегатов в околокритической области определяется соотношением (53). Граничные условия в околокритической области к кинетическому уравнению, образуемому соотношениями (47) и (53), даются соотношениями (68). Для квазиравновесной концентрации $c_n^{(e)}$ агрегатов в (68) имеем по флуктуационному принципу Больцмана

$$c_n^{(e)} = \text{const} \times \exp[-(W_n - W_c)] \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c). \qquad (91)$$

Перейдем в околокритической области от переменной n к переменной v:

$$v \equiv (n - n_c)/\Delta n_c \quad (-1 \lesssim v \lesssim 1). \qquad (92)$$

Полагая

$$c(v, t) \equiv c_n(t), \quad c^{(e)}(v) \equiv c_n^{(e)} \quad (-1 \lesssim v \lesssim 1), \qquad (93)$$

получим из (47) и (53) кинетическое уравнение

$$\frac{\partial c(v,t)}{\partial t} = -\frac{j_c^+}{(\Delta n_c)^2}\frac{\partial}{\partial v}\left(2v - \frac{\partial}{\partial v}\right)c(v,t) \quad (-1 \lesssim v \lesssim 1) \qquad (94)$$

(оператор дифференцирования $\partial/\partial v$ действует на все выражение справа от него). Из (68) имеем при этом граничные условия

$$c(v,t)/c^{(e)}(v) \approx 1 \quad (v \approx \mp 1). \qquad (95)$$

Учитывая аппроксимацию (37), из (91)–(93) имеем также

$$c^{(e)}(v) = \text{const} \times \exp(v^2) \qquad \lesssim v \lesssim 1). \quad (96)$$

Заметим при этом, что константа в (96) может быть различной слева и справа от околокритической области. Очевидно, что для нахождения решения уравнения (94) с граничным условием (95) нельзя использовать непосредственно полученные в предыдущем разделе результаты, поскольку (94) и (95) отличаются от (80) и (81).

Квазистационарное распределение молекулярных агрегатов по размерам, которое с течением времени будет устанавливаться в околокритической области, обозначим через $c^{(s)}(v)$. Оно удовлетворяет кинетическому уравнению (94) и граничным к нему условиям (95). Принимая это во внимание, замечая, что в силу (83) справедливо

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\left(2\xi - \frac{\partial}{\partial\xi}\right)H_i(\xi) = 2(i+1)H_i(\xi) \quad (i = 0, 1, \ldots), \quad (97)$$

и учитывая, что распределение $c^{(e)}(v)$ растет, согласно (96), весьма быстро с ростом $|v|$, представим общее решение уравнения (94) при граничных к нему условиях (95) в виде

$$c(v, t) = c^{(s)}(v) + \sum_{i=0}^{\infty} p_i \exp[-2(i+1)j_c^+ t/(\Delta n_c)^2]H_i(v) \quad (-1 \lesssim v \lesssim 1). \quad (98)$$

Здесь не зависящие от v и t коэффициенты p_i выражаются с помощью (84) через начальное распределение $c(v, t)|_{t=0}$ в околокритической области. Полученное решение является действительно общим – представляет собой разложение разности $c(v, t) - c^{(s)}(v)$ по полной системе $H_i(v)$ ($i = 0, 1, \ldots$) полиномов Эрмита. Быстрый рост $c^{(e)}(v)$ с ростом $|v|$ был необходим для того, чтобы обеспечить малость вклада в граничные условия (95) от полиномиальной суммы по i в (98), а, следовательно, и обеспечить соблюдение граничных условий (95).

Выражение (98) описывает установление квазистационарного распределения молекулярных агрегатов в околокритической области. Из (98) видно, что величины $t_c^{(i)}$, даваемые равенствами

$$t_c^{(i)} = (\Delta n_c)^2/2(i+1)j_c^+ \quad (i = 0, 1, \ldots), \quad (99)$$

представляют собой спектр времен установления этого распределения. Для наибольшего из них и, следовательно, характерного времени, которое обозначим через t_c, имеем

$$t_c = (\Delta n_c)^2/2j_c^+. \quad (100)$$

Чем больше Δn_c и меньше j_c^+, тем по формуле (100) больше время t_c.

8. СТАДИЯ БЫСТРОЙ РЕЛАКСАЦИИ МИЦЕЛЛЯРНОГО РАСТВОРА

Выясним связь времени t_s и экспериментально наблюдаемого времени быстрой релаксации мицеллярного раствора. Это позволит уточнить введенное Анианссоном [1–3] и широко используемое в литературе [4–6, 31] понятие о быстрой релаксации мицеллярного раствора как о протекающем за малые времена после начального возмущения работы агрегации процессе локальной перестройки распределения мицелл без изменения числа мицелл в мицеллярной области.

Будем помечать верхним индексом нуль величины по окончании быстрой релаксации мицеллярного раствора. Обозначим через

$$\xi_n = (c_n - c_n^{(0)})/c_n^{(0)} \quad (101)$$

относительное отклонение текущей концентрации c_n агрегатов от $c_n^{(0)}$. Предполагая, что быстрая релаксация осуществляется посредством испускания и поглощения мономеров агрегатами лишь в мицеллярной области, будем в (101) иметь в виду только агрегаты в мицеллярной области и мономеры при $n = 1$. Наряду с числом агрегации n по аналогии с (78) будем использовать для описания агрегатов в мицеллярной области переменную

$$\tilde{u} = (n - n_s^{(0)})/\Delta n_s^{(0)}, \quad (102)$$

лежащую примерно в пределах $-1 < \tilde{u} < 1$. Заметим, что в (78) величины n_s и Δn_s относились к состоянию при текущей концентрации мономеров, которая предполагалась постоянной или медленно меняющейся во времени. В соотношении же (102) величины $n_s^{(0)}$ и $\Delta n_s^{(0)}$ относятся к состоянию по окончанию быстрой релаксации.

Принимая во внимание (46), (38) и (102), для распределения $c_n^{(0)}$ мицелл по размерам по окончании быстрой релаксации имеем

$$c_n^{(0)} = \frac{c_M^{(0)}}{\pi^{1/2}\Delta n_s^{(0)}} e^{-\tilde{u}^2} \quad (-1 < \tilde{u} < 1). \quad (103)$$

В разделе 6 мы уже рассматривали решение кинетического уравнения агрегации в мицеллярной области. При этом само кинетическое уравнение (80) было записано в приближении постоянства концентрации мономеров в растворе. При достаточно большой концентрации мицелл в мицеллярной области при концентрации мономеров выше первой ККМ локальная перестройка распределения мицелл по размерам может приве-

сти к заметному изменению концентрации мономеров. Следовательно, считать фиксированной концентрацию мономеров при рассмотрении быстрой релаксации нельзя, и мы должны уточнить форму кинетического уравнения.

Ввиду (101) имеем для мономеров и для агрегатов в мицеллярной области

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(1 + \xi_n(t)), \tag{104}$$

$$j_n^+(c_1(t)) = j_n^{+(0)}(1 + \xi_1(t)), \tag{105}$$

где $j_n^{+(0)} \equiv j_n^+(c_1^{(0)})$. При этом по окончании быстрой релаксации в мицеллярной области будет справедливо

$$j_n^{+(0)} c_n^{(0)} = j_{n+1}^- c_{n+1}^{(0)} \tag{106}$$

(j_{n+1}^- не зависит от концентрации мономеров).

Согласно определению (21), поток J_n может быть с учетом (104)–(106) записан как

$$J_n = j_n^{+(0)} c_n^{(0)}(\xi_n - \xi_{n+1}) + \\ + j_n^{+(0)} c_n^{(0)} \xi_1 + j_n^{+(0)} c_n^{(0)} \xi_1 \xi_n. \tag{107}$$

При приближении к состоянию, устанавливающемуся по окончании быстрой релаксации, имеем $\xi_n \ll 1$. Поэтому будем пренебрегать произведением $\xi_1\xi_n$ по сравнению с остальными слагаемыми в (107). В мицеллярной области, в которой $n \gg 1$, получаем из (107):

$$J_n \simeq -j_n^{+(0)} c_n^{(0)} \frac{\partial \xi_n}{\partial n} + j_n^{+(0)} c_n^{(0)} \xi_1. \tag{108}$$

С учетом (47), (104) и (108) искомое кинетическое уравнение в мицеллярной области на стадии быстрой релаксации может быть записано как

$$c_n^{(0)} \frac{\partial \xi_n(t)}{\partial t} \simeq \frac{\partial}{\partial n}\left(j_n^{+(0)} c_n^{(0)} \frac{\partial \xi_n(t)}{\partial n} \right) - \\ - \xi_1(t) \frac{\partial}{\partial n}(j_n^{+(0)} c_n^{(0)}). \tag{109}$$

Как и при выводе соотношения (54), в правой части (109) можно положить $j_n^{+(0)} \simeq j_s^{+(0)}$. Важная особенность уравнения (109) состоит в присутствии последнего слагаемого в правой части. Из-за этого слагаемого кинетическое уравнение оказывается неоднородным. При $\xi_1(t) = 0$ уравнение (109) может быть преобразовано в уравнение (80).

Для определения текущей концентрации мономеров необходимо воспользоваться в дополнение к (109) уравнением (8) баланса ПАВ в единице объема материально изолированного раствора. Подставляя (104) в правую часть (8) и учитывая, что по окончании быстрой релаксации количество ПАВ в растворе остается прежним, находим

$$c_1^{(0)} \xi_1(t) = -\sum_{n=2}^{\infty} n c_n^{(0)} \xi_n(t), \tag{110}$$

где определение (101) распространено на все $n \geq 1$.

Будем искать решение уравнений (109) и (110) в виде разложения

$$\xi_n(t) = \sum_{i=0}^{\infty} q_i(t) H_i(\tilde{u}) \quad (-1 < \tilde{u} < 1) \tag{111}$$

по полной системе полиномов Эрмита $H_i(\tilde{u})$, где $q_i(t)$ – не зависящие от $\tilde{u}$ коэффициенты разложения, являющиеся искомыми функциями времени t. Подставляя (111) в (110) и полагая, что основной вклад в сумму в правой части (110) вносит мицеллярная область, переходя в правой части (110) от суммирования по n к интегрированию по $\tilde{u}$, получаем с учетом (103), (102) и соотношения (84) ортогональности и нормировки полиномов Эрмита:

$$c_1^{(0)} \zeta_1(t) = -c_M^{(0)} \Delta n_s^{(0)} q_1(t) - c_M^{(0)} n_s^{(0)} q_0. \tag{112}$$

Подставим теперь (111) и (112) в уравнение (109). Снова используя (103), (102), умножая скалярно обе части (109) на H_i ($i = 0, 1, 2, \ldots$), находим с учетом (83) и (84):

$$\partial q_0(t)/\partial t = 0, \text{ т.е. } q_0 = \text{const}, \tag{113}$$

$$\frac{\partial q_1(t)}{\partial t} = -\frac{2 j_s^{+(0)}}{(\Delta n_s^{(0)})^2} q_1(t) - \\ - j_s^{+(0)} \frac{c_M^{(0)}}{c_1^{(0)}} \left[q_1(t) + \frac{n_s^{(0)}}{\Delta n_s^{(0)}} q_0 \right], \tag{114}$$

$$\frac{\partial q_i(t)}{\partial t} = -\frac{2 j_s^{+(0)} i}{(\Delta n_s^{(0)})^2} q_i(t) \quad (i = 2, 3, \ldots). \tag{115}$$

Положим

$$q_0 = 0. \tag{116}$$

При соблюдении равенства (116), из (114) и (115) вытекают соотношения

$$q_1(t) = q_1(0) e^{-t/t_1}, \tag{117}$$

$$q_i(t) = q_i(0) e^{-it/t_s^{(0)}} \quad (i = 2, 3, \ldots). \tag{118}$$

Здесь $q_1(0)$, $q_2(0)$, ... – значения коэффициентов $q_1(t)$, $q_2(t)$, ... в начальный для быстрой релакса-

ции момент времени $t = 0$. Времена t_1 и $t_s^{(0)}$ даются равенствами

$$t_1 = \frac{1}{j_s^{+(0)}[2/(\Delta n_s^{(0)})^2 + c_M^{(0)}/c_1^{(0)}]}, \quad (119)$$

$$t_s^{(0)} = (\Delta n_s^{(0)})^2/2j_s^{+(0)} \quad (120)$$

(заметим, что время $t_s^{(0)}$ аналогично характерному времени t_s, даваемому соотношением (88). Согласно (112) и (117) при соблюдении равенства (116) справедливо также и соотношение

$$\xi_1(t) = -\frac{c_M^{(0)}\Delta n_s^{(0)}}{c_1^{(0)}} q_1(0) e^{-t/t_1}. \quad (121)$$

Ввиду (104) и (121) концентрация мономеров $c_1(t)$ меняется на протяжении быстрой релаксации раствора – увеличивается при $q_1(0) > 0$ и, наоборот, уменьшается при $q_1(0) < 0$. Чем больше начальное возмущение раствора, тем больше изменение концентрации $c_1(t)$.

Согласно (119) и (120),

$$t_1 < t_s^{(0)}, \quad (122)$$

$$t_1 = t_s^{(0)} \quad (c_M^{(0)}/c_1^{(0)} \ll 2/(\Delta n_s^{(0)})^2). \quad (123)$$

Сильное неравенство $c_M^{(0)}/c_1^{(0)} \ll 2/(\Delta n_s^{(0)})^2$ может иметь место только вблизи первой ККМ. С дальнейшим ростом брутто-концентрации раствора отношение $c_M^{(0)}/c_1^{(0)}$ будет быстро возрастать, и время t_1 может быть заметно меньше времени $t_s^{(0)}$.

Из (104), (111), (116)–(118) следует

$$c_n(t)\big|_{t \gg t_s^{(0)}} = c_n^{(0)} \quad \text{(мицеллярная область)}, \quad (124)$$

где учтено (122), а ввиду (121) также и

$$c_1(t)\big|_{t \gg t_1} = c_1^{(0)}. \quad (125)$$

Соотношения (124) и (125) показывают, что не зависящее от времени t распределение $c_n^{(0)}$ агрегатов в мицеллярной области и концентрация $c_1^{(0)}$ мономеров действительно устанавливаются с ростом времени. Если пренебречь вкладами в разложение (111) от его высших членов с $i = 2, 3, \ldots$, то условие $t \gg t_s^{(0)}$ применимости соотношения (124) можно заменить на более слабое в силу (122) условие $t \gg t_1$. Видно тогда, что даваемое равенством (119) время t_1 представляет собой время быстрой релаксации мицеллярного раствора.

Быстрая релаксация мицеллярного раствора при его брутто-концентрациях между первой и второй ККМ, описанная в [1–7], наблюдалась экспериментально [31–34] и обнаруживалась при численном моделировании [35]. Эта релаксация может быть вызвана мгновенным внешним возмущением мицеллярного раствора, в некоторый начальный момент времени находившегося в равновесии (например, скачком его температуры или давления). Такое внешнее возмущение не рассматривалось в предыдущих разделах, где эволюция раствора ПАВ происходила только благодаря внутренним процессам, начиная с момента, когда имелись только мономеры ПАВ, а агрегаты ПАВ отсутствовали.

Из (44) с учетом (102)–(104), (111), (116) и соотношений ортогональности и нормировки полиномов Эрмита (84) следует

$$c_M(t) = c_M^{(0)}, \quad (126)$$

т.е. полная концентрация мицелл на протяжении быстрой релаксации мицеллярного раствора остается неизменной. Однако на бóльших временах полная концентрация мицелл будет медленно изменяться квазистационарными прямым и обратным потоками молекулярных агрегатов через потенциальный горб работы агрегации до тех пор, пока не установится полное агрегативное равновесие мицеллярного раствора.

9. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ КИНЕТИКИ РЕЛАКСАЦИИ МИЦЕЛЛЯРНОГО РАСТВОРА

Введенные в разделе 5 квазистационарные прямой J' и обратный J'' потоки молекулярных агрегатов приводят к флуктуационному переходу за единицу времени в единице объема мицеллярного раствора числа $J' + J''$ ($J'' < 0$) молекулярных агрегатов из докритической области в мицеллярную. Для изменения во времени полной концентрации c_M мицелл имеем, следовательно, уравнение

$$\partial c_M/\partial t = J' + J''. \quad (127)$$

В интересном для практики случае, в котором брутто-концентрация ПАВ превышает первую ККМ, справедливы сильные неравенства (35). Согласно второму из неравенств (35), разброс Δn_s чисел агрегации мицелл относительно их среднего числа агрегации n_s весьма мал. Поэтому число мономеров ПАВ, поглощенных мицеллами в единице объема мицеллярного раствора, с высокой точностью равно $n_s c_M$. Вследствие первого из условий (36) и вытекающей из него при не слишком больших n_c высокой крутизны потенциального горба работы агрегации будет справедливо неравенство

$$\sum_{n=2}^{n_c+\Delta n_c} n c_n \ll c_1.$$

В результате для количества ПАВ в материально изолированном растворе при брутто-концентрации ПАВ выше первой ККМ, но ниже второй ККМ, имеем в каждый текущий момент времени из (8) уравнение бимодальной аппроксимации

$$c_1 + n_s c_M = c. \qquad (128)$$

Ввиду (45) и определения $c_s \equiv c_n|_{n=n_s}$ член $n_s c_M$ важен в (128), когда $\exp W_s$ не сильно превышает величину $n_s \Delta n_s$, большую ввиду (35). Чем сильнее неравенство $\exp W_c \gg \exp W_s$ в (36), тем заметнее роль члена $n_s c_M$.

Проследим эволюцию мицеллярного раствора до финального состояния равновесия, полагая, что в начальный момент времени, когда в раствор вводится и перемешивается по его объему ПАВ, все растворенное ПАВ представляет собой почти только одни мономеры. В начальный момент времени, следовательно, справедливы условия: $c_1 = c$, $c_M = 0$, $J'' = 0$ (из двух потоков J' и J'' существует лишь прямой поток J'). С течением времени концентрация c_1 уменьшается (при заданной брутто-концентрации c), а концентрация мицелл c_M становится отличной от нуля и постепенно увеличивается. Соответственно возникает обратный поток молекулярных агрегатов J'', который все более и более конкурирует с их прямым потоком J'. На достаточно больших временах обратный поток J'' начинает полностью компенсировать прямой поток J'. Тогда и наступает конечное состояние равновесия материально изолированного мицеллярного раствора.

Как следует из (128) и явных выражений (72), (74) для потоков J' и J'' при известной зависимости работы агрегации W_n от n и при известной зависимости величин n_c, n_s, Δn_c, Δn_s, W_c, W_s, j_c^+ от концентрации c_1, уравнение (127) при материальной изолированности раствора может быть сведено к нелинейному дифференциальному уравнению первого порядка по времени для функции $c_1(t)$, правая часть которого не зависит от t. Решение этого уравнения может быть записано в общем виде в квадратурах сразу во всей области времен. Однако явная зависимость W_n от n известна лишь для нескольких моделей мицелл [19–21, 36–40]. Поэтому представляет интерес построение аналитических решений задачи о кинетике агрегации мицеллярного раствора на заключительной стадии мицеллообразования при использовании только общих, наиболее представительных характеристик работы агрегации W_n, а не полной зависимости W_n от n.

Помечая величины в конечном состоянии равновесия материально изолированного мицеллярного раствора волнистой чертой сверху, имеем

$$\tilde{J}' + \tilde{J}'' = 0. \qquad (129)$$

Используя (72) и (74) в (129), получим

$$\tilde{c}_M = \pi^{1/2} \tilde{c}_1 \Delta \tilde{n}_s \exp(-\tilde{W}_s). \qquad (130)$$

Из (130) и формул (42) и (46) для квазиравновесных распределений $c_n^{(e)}$ молекулярных агрегатов в докритической и в закритической областях их размеров следует, что в конечном состоянии равновесия мицеллярного раствора устанавливается полное равновесие между всеми молекулярными агрегатами мицеллярного раствора, а не только квазиравновесие между молекулярными агрегатами в докритической и закритической областях по отдельности. Согласно (130), (42) и (46), оно характеризуется распределением молекулярных агрегатов

$$\tilde{c}_n^{(e)} = \tilde{c}_1 \exp(-\tilde{W}_n). \qquad (131)$$

Учитывая (130) в (128), имеем

$$\tilde{c}_1 + \pi^{1/2} \tilde{c}_1 \tilde{n}_s \Delta \tilde{n}_s \exp(-\tilde{W}_s) = c. \qquad (132)$$

При заданной брутто-концентрации c и при известных зависимостях n_s, Δn_s и W_s от концентрации c_1 мономеров соотношение (132) дает уравнение для нахождения равновесной концентрации $\tilde{c}_1$. После того, как равновесная концентрация $\tilde{c}_1$ мономеров ПАВ будет найдена, нахождение равновесной концентрации c_M осуществляется с помощью вытекающего из (128) соотношения

$$\tilde{c}_M = (c - \tilde{c}_1)/\tilde{n}_s. \qquad (133)$$

Если из эксперимента известна равновесная концентрация $\tilde{c}_1$ мономеров ПАВ, то концентрация c и равновесная концентрация $\tilde{c}_M$ определяются соотношениями (132) и (133). Если же из эксперимента известна равновесная концентрация $\tilde{c}_M$ мицелл, то нахождение равновесной концентрации $\tilde{c}_1$ может быть проведено путем решения уравнения (130) относительно $\tilde{c}_1$, а последующее нахождение концентрации c осуществляется с помощью соотношения (133). Таким образом, тогда как в неравновесном мицеллярном растворе из трех характерных концентраций c_1, c_M и c независимыми были (благодаря уравнению (128)) две концентрации, то в равновесном растворе (благодаря дополнительному уравнению (129)) будет независимой всего лишь одна концентрация.

Из (19) следует

$$\partial W_n / \partial c_1 = -(n-1)/c_1. \qquad (134)$$

Учитывая определение $W_s \equiv W_n|_{n=n_s}$ минимума W_s работы W_n, имеем

$$\frac{\partial W_s}{\partial c_1} = \left.\frac{\partial W_n}{\partial c_1}\right|_{n=n_s} + \left.\frac{\partial W_n}{\partial n}\right|_{n=n_s}\frac{\partial n_s}{\partial c_1}. \quad (135)$$

Поскольку при $n = n_s$ работа W_n минимальна, то по необходимому для этого условию $(\partial W_n/\partial n)_{n=n_s} = 0$ получаем из (135) с учетом (134):

$$\partial W_s/\partial c_1 = -(n_s - 1)/c_1, \quad (136)$$

а, следовательно, и

$$\partial W_s/\partial c_1 < 0. \quad (137)$$

Такие же соображения могут быть применены и к максимуму $W_c \equiv W_n|_{n=n_c}$ работы W_n. Наряду с (136) и (137) имеем тогда

$$\partial W_c/\partial c_1 = -(n_c - 1)/c_1, \quad (138)$$

$$\partial W_c/\partial c_1 < 0. \quad (139)$$

Согласно (137), величина в левой части уравнения (132) монотонно растет с ростом концентрации $\tilde{c}_1$. Это показывает, что решение уравнения (132) относительно $\tilde{c}_1$ при заданной брутто-концентрации c единственно. Согласно (137), будет единственно и решение уравнения (130) относительно концентрации $\tilde{c}_1$ при заданной концентрации $\tilde{c}_M$. При $\tilde{n}_s \gg 1$ зависимость от $\tilde{c}_1$ второго слагаемого в левой части (132) посредством множителя $\exp(-\tilde{W}_s)$ является ввиду (136) весьма острой. Зависимость же от $\tilde{c}_1$ посредством множителей $\tilde{n}_s$ и $\Delta\tilde{n}_s$ оказывается гораздо более слабой. Это позволяет тогда сделать на основании (132), (136) и (137) следующий вывод. По мере превышения брутто-концентрации c над первой ККМ концентрация мономеров $\tilde{c}_1$ тоже начинает все более превышать первую ККМ, однако превышать весьма медленно, оставаясь вблизи первой ККМ.

Сравним два мицеллярных раствора, в которых концентрации мономеров в состоянии равновесия почти одинаковы, так что величины $\tilde{n}_s$, $\tilde{n}_c$ и $\Delta\tilde{n}_s$, слабо чувствительные к концентрации мономеров [40], практически совпадают. Помечая величины в этих растворах верхними индексами 1 и 2, имеем тогда $\tilde{c}_1^{(1)}/\tilde{c}_1^{(2)} \approx 1$, а, в силу (136), (138), имеем также

$$\exp\tilde{W}_s^{(1)}/\exp\tilde{W}_s^{(2)} = (\tilde{c}_1^{(2)}/\tilde{c}_1^{(1)})^{\tilde{n}_s - 1}, \quad (140)$$

$$\exp\tilde{W}_c^{(1)}/\exp\tilde{W}_c^{(2)} = (\tilde{c}_1^{(2)}/\tilde{c}_1^{(1)})^{\tilde{n}_c - 1}. \quad (141)$$

Из (130), (140) следует

$$\tilde{c}_M^{(1)}/\tilde{c}_M^{(2)} = (\tilde{c}_1^{(1)}/\tilde{c}_1^{(2)})^{\tilde{n}_s}. \quad (142)$$

Так как $\tilde{n}_s \gg 1$, то соотношение (142) показывает, что при почти одинаковых концентрациях мономеров в равновесных растворах концентрации мицелл в них могут весьма различаться. Согласно (141) и (142), имеем

$$\exp\tilde{W}_c^{(1)}/\exp\tilde{W}_c^{(2)} = (\tilde{c}_M^{(2)}/\tilde{c}_M^{(1)})^{(\tilde{n}_c - 1)/\tilde{n}_s}. \quad (143)$$

10. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНАЯ СТАДИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Решение системы уравнений (127) и (128), описывающих кинетику агрегации мицеллярного раствора после начального ведения в раствор и перемешивания по его объему ПАВ и установления квазиравновесных распределений агрегатов в докритической и закритической областях их размеров и квазистационарного распределения агрегатов в околокритической области, начнем с времен, на которых концентрации c_1 и c_M уже близки к их значениям $\tilde{c}_1$ и $\tilde{c}_M$ в конечном состоянии равновесия раствора, а обратный поток J'' почти полностью компенсирует прямой поток J'. Эти времена соответствуют заключительной стадии мицеллообразования.

Малость отклонений характеристик раствора от их равновесных значений на заключительной стадии позволяет линеаризовать систему уравнений кинетики агрегации на этой стадии и тем самым существенно упростить ее. Будем обозначать символом δ перед величинами их отклонения от значений в конечном состоянии равновесия мицеллярного раствора. Имеем

$$c_1 = \tilde{c}_1 + \delta c_1, \quad c_M = \tilde{c}_M + \delta c_M. \quad (144)$$

Линеаризуя по δc_1 и δc_M уравнения (127), (128) и выражения (72), (74) для потоков J' и J'', а также учитывая равенство (129) и постоянство брутто-концентрации c в материально изолированном растворе, получим

$$\frac{\partial\delta c_M}{\partial t} = \tilde{J}'\left(\frac{1+\gamma+\eta}{\tilde{c}_1}\delta c_1 - \frac{1}{\tilde{c}_M}\delta c_M\right), \quad (145)$$

$$(1+\lambda)\delta c_1 + \tilde{n}_s\delta c_M = 0. \quad (146)$$

Здесь γ, η и λ – безразмерные параметры, определяемые равенствами

$$\gamma = -\tilde{c}_1(\partial W_s/\partial c_1)|_{c_1=\tilde{c}_1}, \quad \eta = \tilde{c}_1(\partial\ln\Delta n_s/\partial c_1)|_{c_1=\tilde{c}_1},$$
$$\lambda = \tilde{c}_M(\partial n_s/\partial c_1)|_{c_1=\tilde{c}_1}. \quad (147)$$

Эти параметры характеризуют влияние концентрации мономеров c_1 в окрестности ее равновесно-

го значения $\tilde{c}_1$ на величины W_s, Δn_s и n_s. Аналогичное влияние концентрации c_1 на величины j_c^+, W_c и Δn_c в выражениях (72) и (74) выпало из уравнения (145) вследствие того, что зависимости J' и J'' от j_c^+, W_c и Δn_c в выражениях (72) и (74) одинаковы. Из (136) и первого соотношения в (147) вытекает

$$\gamma = \tilde{n}_s - 1. \tag{148}$$

Для потока $\tilde{J}'$ в (145) имеем согласно (72):

$$\tilde{J}' = \tilde{c}_1 \tilde{j}_c^+ \exp(-\tilde{W}_c)/\pi^{1/2} \Delta \tilde{n}_c. \tag{149}$$

Ввиду (129), обратный поток $\tilde{J}''$ отличается от прямого потока $\tilde{J}'$ лишь знаком.

Решение системы уравнений (145) и (146) не представляет труда. Находим

$$\delta c_1 = -\frac{\tilde{n}_s}{1+\lambda} \delta c_M, \tag{150}$$

$$\delta c_M = \text{const} \times \exp(-t/t_r), \tag{151}$$

где время t_r определяется равенством

$$\frac{1}{t_r} = \tilde{J}' \left[\frac{\tilde{n}_s(1+\gamma+\eta)}{\tilde{c}_1(1+\lambda)} + \frac{1}{\tilde{c}_M} \right]. \tag{152}$$

Оценим роль параметров η и λ в (152). Из (148) и второго соотношения в (147) имеем

$$\frac{\eta}{1+\gamma} = \frac{\tilde{c}_1}{\tilde{n}_s} \left(\frac{\partial \ln \Delta n_s}{\partial c_1} \right) \Bigg|_{c_1 = \tilde{c}_1}. \tag{153}$$

Величина Δn_s меняется весьма слабо с изменением c_1 [40]. Ввиду первого из неравенств (35) еще значительно слабее, чем Δn_s, меняется величина $\ln \Delta n_s$ с изменением концентрации c_1. Далее, согласно (35), с большим запасом справедливо $n_s \gg 1$. Из (153) тогда следует $|\eta/(1+\gamma)| \ll 1$, что позволяет пренебречь параметром η в (152). Точно так же, в силу слабой зависимости от концентрации c_1 среднего числа агрегации мицелл n_s [40], из третьего соотношения в (147) следует $|\lambda| \ll 1$, что позволяет пренебречь и параметром λ в (152).

Опуская параметры η и λ в (152), учитывая (148), находим

$$\frac{1}{t_r} = \tilde{J}' \left(\frac{\tilde{n}_s^2}{\tilde{c}_1} + \frac{1}{\tilde{c}_M} \right). \tag{154}$$

Подставляя (149) в (154), получаем

$$t_r = \frac{\pi^{1/2} \tilde{c}_M \Delta \tilde{n}_c \exp \tilde{W}_c}{\tilde{c}_1 \tilde{j}_c^+} \left(1 + \frac{\tilde{n}_s^2 \tilde{c}_M}{\tilde{c}_1} \right)^{-1}. \tag{155}$$

Согласно (155), время t_r положительно. Таким образом, решения (150) и (151) описывают необратимое стремление материально изолированного мицеллярного раствора к состоянию конечного равновесия. Видим, что даваемое равенством (155) время t_r представляет собой время релаксации раствора на заключительной стадии мицеллообразования. Для константы в выражении (151) имеем неравенство const < 0. Действительно, именно оно обеспечивает в соответствии с (151) увеличение концентрации мицелл c_M со временем, а в соответствии с (150) при $|\lambda| \ll 1$ – уменьшение концентрации мономеров c_1 со временем. Согласно (155), время релаксации мицеллярного раствора не зависит от его объема.

Как ясно из (128), величина $\tilde{n}_s \tilde{c}_M/\tilde{c}_1$ представляет собой отношение количества вещества, накопленного мицеллами в конечном состоянии равновесия раствора, к количеству вещества, оставшемуся в виде мономеров. В терминах степени мицеллизации α [18],

$$\alpha \equiv n_s c_M / c, \tag{156}$$

это отношение равно $\tilde{\alpha}/(1-\tilde{\alpha})$. В типичном случае даже критическая степень мицеллизации, соответствующая первой ККМ, оказывается ~0.1, а в рассматриваемом случае между первой и второй ККМ степень мицеллизации будет еще больше. При $\tilde{n}_s \gg 1$ тогда выполняется условие

$$\tilde{n}_s^2 \tilde{c}_M / \tilde{c}_1 \gg 1. \tag{157}$$

С учетом (157) получаем из (155)

$$t_r = \frac{\pi^{1/2} \Delta \tilde{n}_c \exp \tilde{W}_c}{\tilde{n}_s^2 \tilde{j}_c^+}. \tag{158}$$

Установим связь между временем t_r и концентрацией мицелл в конечном состоянии равновесия раствора при малом изменении равновесной концентрации мономеров, при котором величины $\tilde{n}_s$, $\tilde{n}_c$, $\Delta \tilde{n}_s$ и $\Delta \tilde{n}_c$, слабо чувствительные к концентрации мономеров [40], остаются практически неизменными. Учитывая тогда (142), (143) и то, что интенсивность $\tilde{j}_c^+$ поглощения мономеров критическим молекулярным агрегатом из раствора пропорциональна концентрации мономеров в растворе, имеем на основании (158):

$$t_r^{(1)}/t_r^{(2)} = (\tilde{c}_M^{(2)}/\tilde{c}_M^{(1)})^{\tilde{n}_c/\tilde{n}_s}. \tag{159}$$

Как и ранее, верхние индексы 1 и 2 помечают величины в двух весьма близких по концентрации мономеров, но, возможно, весьма различных по концентрации мицелл в конечных состояниях равновесия раствора.

Согласно (159), время релаксации раствора t_r убывает с ростом полной концентрации мицелл

$\tilde{c}_M$ пропорционально $\tilde{c}_M^{\tilde{n}_c/\tilde{n}_s}$. Чем больше концентрация мицелл в конечном состоянии равновесия раствора, тем больше в нем брутто-концентрация ПАВ. Из (159) тогда следует, что время релаксации раствора убывает с ростом в нем брутто-концентрации ПАВ выше первой ККМ. Впервые время t_r было введено в рассмотрение в работе Анианссона и Волла [1], где оно было названо временем медленной релаксации мицеллярного раствора.

11. ВЫХОД НА ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНУЮ СТАДИЮ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Обратимся к решению системы уравнений (127) и (128) кинетики агрегации мицеллярного раствора на временах, предшествующих заключительной стадии мицеллообразования. Предполагая равенства $n_s = \tilde{n}_s$, $\Delta n_s = \Delta\tilde{n}_s$, $n_c = \Delta\tilde{n}_c$ и $\Delta n_c = \Delta\tilde{n}_c$, справедливость которых покажем в конце раздела, имеем из (127), (128) при заданной брутто-концентрации c раствора

$$c_1 + \tilde{n}_s c_M = c, \tag{160}$$

$$\partial c_1/\partial t = -\tilde{n}_s(J' + J''). \tag{161}$$

При выводе уравнения (145) была использована линеаризация экспоненты $\exp W_s$ по отклонению δc_1. Написав для $\exp W_s$ разложение в ряд Тейлора по степеням δc_1, учитывая (136), видим, что эта линеаризация практически справедлива при

$$\delta c_1/\tilde{c}_1 < 1/\tilde{n}_s. \tag{162}$$

Условие (162) выделяет область, в которой на оси концентрации c_1 мономеров происходит заключительная стадия мицеллообразования. Хотя при $\tilde{n}_s \gg 1$ это область и весьма узка, однако в ней относительное изменение экспоненты $\exp W_s$ может быть, в силу (136), уже существенным.

При $\Delta n_s = \Delta\tilde{n}_s$ и $\Delta n_c = \Delta\tilde{n}_c$ из (72), (74) с учетом (129) имеем

$$J' = \tilde{J}'\frac{c_1 j_c^+}{\tilde{c}_1 \tilde{j}_c^+}\exp(-W_c + \tilde{W}_c), \tag{163}$$

$$J'' = -\tilde{J}'\frac{c_M j_c^+}{\tilde{c}_M \tilde{j}_c^+}\exp(W_s - \tilde{W}_s - W_c + \tilde{W}_c). \tag{164}$$

С помощью (163) и (164) получаем

$$\frac{|J''|}{J'} = \frac{c_M \tilde{c}_1}{\tilde{c}_M c_1}\exp(W_s - \tilde{W}_s). \tag{165}$$

При $n_s = \tilde{n}_s$, согласно (136), имеем,

$$\exp(W_s - \tilde{W}_s) = (\tilde{c}_1/c_1)^{\tilde{n}_s - 1}. \tag{166}$$

Используя (166) и очевидное неравенство $c_M \le \tilde{c}_M$, получаем из (165) с учетом (144)

$$|J''|/J' \le \exp[-\tilde{n}_s \ln(1 + \delta c_1/\tilde{c}_1)]. \tag{167}$$

Согласно (167), при $\delta c_1/\tilde{c}_1 > 1/\tilde{n}_s$ будет практически справедливо

$$|J''|/J' \ll 1. \tag{168}$$

Неравенство (168) позволяет свести уравнение (161) к виду

$$\partial c_1/\partial t = -\tilde{n}_s J' \quad (\delta c_1/\tilde{c}_1 \gtrsim 1/\tilde{n}_s). \tag{169}$$

Подчеркнем различную относительную роль обратного потока J'' по сравнению с прямым потоком J' при переходе из области концентраций мономеров $\delta c_1/\tilde{c}_1 > 1/\tilde{n}_s$ к области $\delta c_1/\tilde{c}_1 < 1/\tilde{n}_s$. В области $\delta c_1/\tilde{c}_1 > 1/\tilde{n}_s$ обратный поток J'', согласно (168), не играет заметной роли, однако, при $\delta c_1/\tilde{c}_1 < 1/\tilde{n}_s$ он уже весьма существен. Именно поток J'', согласно выражению (74), в которое входит $\exp W_s$, и определил само условие (162).

При $n_c = \tilde{n}_c$ из (138) имеем

$$\exp(W_c - \tilde{W}_c) = (\tilde{c}_1/c_1)^{\tilde{n}_c - 1}. \tag{170}$$

Подставляя (170) в (163) и учитывая, что величина j_c^+ пропорциональна c_1, находим

$$J' = \tilde{J}'(c_1/\tilde{c}_1)^{\tilde{n}_c + 1}. \tag{171}$$

Подставляя (171) в (169), получим

$$\partial c_1/\partial t = -\tilde{n}_s\tilde{J}'(c_1/\tilde{c}_1)^{\tilde{n}_c + 1} \quad (\delta c_1/\tilde{c}_1 \gtrsim 1/\tilde{n}_s). \tag{172}$$

Чтобы область концентраций $\delta c_1/\tilde{c}_1 > 1/\tilde{n}_s$ мономеров в растворе существовала реально, необходимо, чтобы концентрация мономеров $(1 + 1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$, соответствующая, согласно (144) и (162), началу заключительной стадии мицеллообразования, была меньше концентрации $c_1 = c$ мономеров, соответствующей началу всего процесса мицеллообразования. Должно быть, таким образом,

$$(1 + 1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1/c < 1. \tag{173}$$

В противном случае, во всей области $c \ge c_1 \ge \tilde{c}_1$ процесса мицеллообразования соблюдалось бы условие (162). И тогда с самого начала процесса осуществлялась бы его заключительная стадия, а время релаксации раствора t_r на этой стадии определяло бы и полное время установления равновесия в мицеллярном растворе.

Ниже будем считать, что (173) справедливо. Это, как показывает вытекающее из (160) равенство

$$\frac{(1+1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1}{c} = \frac{\tilde{n}_s+1}{\tilde{n}_s+\tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1}, \qquad (174)$$

возможно лишь при неравенстве $\tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1 > 1$, которое согласуется с условием (157) и заведомо выполнено выше первой ККМ.

Интегрируя уравнение (172) по c_1 от $c_1 = (1 + 1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$ до $c_1 = c$, получим для времени t_0 достижения заключительной стадии мицеллообразования следующее соотношение:

$$t_0 = \frac{\tilde{c}_1}{\tilde{n}_s\tilde{n}_c\tilde{J}'(1+1/\tilde{n}_s)^{\tilde{n}_c}}\left\{1-\left[\frac{(1+1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1}{c}\right]^{\tilde{n}_c}\right\} \qquad (175)$$
$$((1+1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1/c < 1),$$

или, в соответствии с (149),

$$t_0 = \frac{\pi^{1/2}\Delta\tilde{n}_c\exp(\tilde{W}_c)}{\tilde{n}_s\tilde{n}_c\tilde{j}_c^+(1+1/\tilde{n}_s)^{\tilde{n}_c}}\left\{1-\left[\frac{(1+1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1}{c}\right]^{\tilde{n}_c}\right\} \qquad (176)$$
$$((1+1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1/c < 1).$$

За время t_0 как раз и происходит накопление вещества в мицеллах (на заключительной стадии мицеллообразования это накопление уже ничтожно мало).

Установим связь между временем t_0 и концентрацией мицелл в конечном состоянии равновесия раствора при малом изменении равновесной концентрации мономеров, при котором величины $\tilde{n}_s$, $\tilde{n}_c$, $\Delta\tilde{n}_s$ и $\Delta\tilde{n}_c$ остаются практически неизменными. Пренебрегая в (176) малой, в силу (173) и $\tilde{n}_c \gg 1$, величиной $[(1+1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1/c]^{\tilde{n}_c}$, учитывая (142), (143) и то, что значение j_c^+ пропорционально концентрации $\tilde{c}_1$, имеем в полной аналогии с соотношением (159):

$$t_0^{(1)}/t_0^{(2)} = (\tilde{c}_M^{(2)}/\tilde{c}_M^{(1)})^{\tilde{n}_c/\tilde{n}_s} \qquad (177)$$
$$((1+1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1^{(1)}/c^{(1)} < 1, (1+1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1^{(2)}/c^{(2)} < 1).$$

Согласно (177), время t_0 убывает с ростом концентрации мицелл $\tilde{c}_M$ в конечном состоянии равновесия раствора обратно пропорционально $\tilde{c}_M^{\tilde{n}_c/\tilde{n}_s}$.

Из уравнения (172) и $\tilde{n}_c \gg 1$ видно, что скорость убывания концентрации c_1 мономеров со временем относительно велика в области, в которой величина c_1 хотя бы незначительно превышает $\tilde{c}_1$, т.е. в которой $(c_1/\tilde{c}_1)^{\tilde{n}_c} \gg 1$. Эта область, следовательно, не проявляется практически при интегрировании уравнения (172). Действительно, начальное для концентрации c_1 значение c проявляется в (175), (176) лишь во втором, отрицательном, слагаемом в фигурных скобках. Это слагаемое будет много меньше единицы и, следовательно, не повлияет на время t_0, если даже вместо c возьмем для c_1 начальное значение $c_1^{(i)}$, которое хотя бы незначительно больше, чем $(1 + 1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$. Так, при $\tilde{n}_s \sim 10^2$ и $\tilde{n}_c \sim 30$ достаточно уже взять $c_1^{(i)} \simeq (1 + 7/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$. Чрезвычайная узость области $(1 + 7/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1 > c_1 > (1 + 1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$ интегрирования по c_1, дающей подавляющий вклад в t_0, и оправдывает предполагавшиеся выше равенства $n_s = \tilde{n}_s$, $\Delta n_s = \Delta\tilde{n}_s$, $n_c = \tilde{n}_c$, $\Delta n_c = \Delta\tilde{n}_c$.

12. ИЕРАРХИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ВРЕМЕН МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Приступим теперь к обсуждению иерархии характерных кинетических времен мицеллообразования. Существование иерархии необходимо, чтобы качественно обоснованные в предыдущих разделах квазиравновесные концентрации молекулярных агрегатов в докритической и закритической областях их размеров и квазистационарная концентрация молекулярных агрегатов в околокритической области их размеров действительно устанавливались. Иерархия даст также наглядное представление об относительных величинах времен возникновения и распада мицелл и сложного многостадийного процесса приближения мицеллярного раствора к конечному состоянию равновесия.

Обозначим среднее время между соседними испусканиями мономера ПАВ мицеллой через τ_1. Согласно вероятностно-статистическим представлениям, среднее время между соседними испусканиями мономера ПАВ молекулярным агрегатом, содержащим n молекул, определяется временем $1/j_n^-$. Учитывая в мицеллярной области условие $\Delta n_s \gg 1$ применимости макроскопического описания кинетики мицеллообразования, получим из (25) и (49) с высокой точностью, что $j_n^- = j_s^+$ при $n_s - \Delta n_s \lesssim n \lesssim n_s + \Delta n_s$. Принимая во внимание это равенство, находим

$$\tau_1 = 1/j_s^+. \qquad (178)$$

Очевидно, τ_1 представляет и среднее время, за которое какая-то из всех n_s содержащихся в мицелле молекул ПАВ успевает покинуть мицеллу. Поскольку вероятность испускания мицеллой какой-то из таких молекул больше в n_s раз вероят-

ности испускания мицеллой выделенной в ней меченной молекулы ПАВ, то $n_s\tau_1$ определяет среднее время, за которое меченная молекула ПАВ успела бы покинуть мицеллу, т.е. среднее время оседлой жизни молекулы ПАВ в мицелле. Чем меньше время τ_1, тем более способны мицеллы к обновлению состава содержащихся в них молекул.

Определим теперь среднее время жизни мицеллы. В разделе 5 были найдены прямой квазистационарный поток J' молекулярных агрегатов, преодолевающих флуктуационно потенциальный горб работы агрегации со стороны докритической области, и обратный квазистационарный поток J'' молекулярных агрегатов, преодолевающих флуктуационно потенциальный горб работы агрегации со стороны закритической области. Существование обратного потока J'' приводит к флуктуационному переходу за единицу времени в единице объема мицеллярного раствора числа $-J''$ молекулярных агрегатов ($J'' < 0$) из мицеллярной области в докритическую (отток молекулярных агрегатов из мицеллярной области в область $n \gtrsim n_s + \Delta n_s$ практически не происходит вследствие весьма быстрого нарастания в этой области с ростом n работы образования молекулярного агрегата).

Флуктуационный переход молекулярных агрегатов из мицеллярной области в докритическую означает "распад" мицелл. Этот распад происходит не путем единичного акта, а путем многоступенчатого механизма обмена молекулярных агрегатов мономерами ПАВ с мицеллярным раствором. Такой механизм и был положен в разделе 2 в основу вывода кинетического уравнения агрегации.

За время

$$\tau_M = c_M/|J''| \qquad (179)$$

(c_M – полная концентрация мицелл, принято во внимание $J'' < 0$) мицеллярную область покинули бы в результате флуктуационного перехода в докритическую область все мицеллы. Время τ_M, даваемое равенством (179), и представляет, следовательно, среднее время жизни мицеллы.

Используя формулу (74) для потока J'', представим (179) в виде

$$\tau_M = \pi\Delta n_c\Delta n_s \exp(W_c - W_s)/j_c^+. \qquad (180)$$

Согласно (180), время τ_M не зависит от полной концентрации c_M мицелл и объема мицеллярного раствора. Чем больше время τ_M, тем более устойчивы мицеллы как молекулярные агрегаты.

Испускание молекулярными агрегатами мономеров ПАВ в мицеллярный раствор и флуктуационный переход молекулярных агрегатов из мицеллярной области в докритическую происходят не только на начальных стадиях мицеллообразования. Они происходят и по мере установления конечного равновесия мицеллярного раствора и даже после этого установления. Не только к начальным стадиям мицеллообразования, но и ко всему последующему развитию мицеллярного раствора относятся, следовательно, характерные кинетические времена τ_1 и τ_M. Однако уже на начальных стадиях мицеллообразования, на которых формируются кинетические величины j_s^+ и J'', времена τ_1 и τ_M имеют объективный физический смысл.

Рассмотрим найденные характерные времена кинетики мицеллообразования: τ_1, τ_M, t_s, t', t'', t_c, t_1, t_r и t_0. Если времена t_s и t' установления квазиравновесных концентрации молекулярных агрегатов соответственно в мицеллярной и в докритической областях их размеров, время t'' установления квазиравновесной концентрации молекулярных агрегатов в той части закритической области, которая лежит на оси переменной n левее мицеллярной области, время t_c установления квазистационарной концентрации молекулярных агрегатов в околокритической области дают представление об эволюции ансамбля молекулярных агрегатов в характерных диапазонах чисел агрегации, то среднее время τ_1 между последовательными испусканиями мономеров ПАВ мицеллой и среднее время τ_M жизни мицеллы характеризуют отдельную мицеллу, а времена t_1 и t_r быстрой и медленной релаксации и время t_0 достижения заключительной стадии мицеллообразования описывают релаксационное поведение всего мицеллярного раствора.

Согласно (89), (90) и (100), имеем

$$t'/t_c \approx 2n_c/\Delta n_c, \quad t''/t_c \approx 2(n_s - n_c)/\Delta n_c. \qquad (181)$$

Учитывая условия (34) и используя оценку $n_s - n_c \gtrsim n_c$ (которая допускает и равенство порядка величин $n_s - n_c$ и n_c), получим из (181)

$$t''/t_c \gtrsim t'/t_c \gg 1. \qquad (182)$$

Согласно (88) и (100), имеем

$$t_c/t_s = (\Delta n_c/\Delta n_s)^2(j_s^+/j_c^+). \qquad (183)$$

Аналитические модели для работы W_n агрегации в растворе ПАВ не дают большого различия в значениях Δn_c и Δn_s [40]. Полагая маловероятным существование большого различия также в значениях j_c^+ и j_s^+, из (183) получим

$$t_c/t_s \sim 1. \qquad (184)$$

Согласно (88) и (178), имеем

$$t_s/\tau_1 = (\Delta n_s)^2/2. \qquad (185)$$

Учитывая в (185) первое из условий (35), получим

$$t_s/\tau_1 \gg 1. \qquad (186)$$

Сравнивая соотношение (176) для t_0 с соотношением (158) для t_r, учитывая, что условия (173) и (157) применимости этих соотношений совместны, получим

$$\frac{t_0}{t_r} = \frac{\tilde{n}_s}{\tilde{n}_c(1+1/\tilde{n}_s)^{\tilde{n}_c}}\left[1-\left(\frac{\tilde{n}_s+1}{\tilde{n}_s+\tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1}\right)^{\tilde{n}_c}\right] \quad (187)$$
$$(\tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1 \gg 1).$$

Положим в оценках $\tilde{n}_s \sim 10^2$ и $\tilde{n}_c \sim 30$, что вполне реалистично. Выше первой ККМ, когда $\tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1 > 10$, отношение t_0/t_r согласно (187) незначительно растет с ростом брутто-концентрации, но остается все же меньше, чем 2.5. Очевидно, сумма $t_0 + t_r$ определяет полное время установления конечного состояния равновесия раствора. Будучи по (176) и (158) пропорциональными экспоненте $\exp\tilde{W}_c$, времена t_0 и t_r весьма чувствительны, как и эта экспонента, к концентрации мономеров $\tilde{c}_1$. Наблюдать тогда в эксперименте выявленное выше сравнительно небольшое отличие t_0 и даже $t_0 + t_r$ от t_r практически нереально. Можно, следовательно, утверждать, что время t_r определяет не только время релаксации раствора на заключительной стадии мицеллообразования, но и достаточно точно оценивает полное время установления равновесия в мицеллярном растворе:

$$t_r/t_0 \sim 1. \quad (188)$$

Согласно (158) и (90), имеем

$$t_r/t'' \approx \pi^{1/2}\exp\tilde{W}_c/[(\tilde{n}_s-\tilde{n}_c)\tilde{n}_s^2] \quad (189)$$
$$(\tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1 \gg 1)$$

(мы использовали оценку (90) применительно к заключительной стадии мицеллообразования). Учитывая, что первое из неравенств (36) является чрезвычайно сильным благодаря своему экспоненциальному характеру, так что выполнено $\exp(\tilde{W}_c)/[(\tilde{n}_s - \tilde{n}_c)\tilde{n}_s^2] \gg 1$ (в соответствии с (130) это же означает, что второе из неравенств (36) существенно сильнее, чем неравенство (157)), получаем из (189) с весьма большим запасом

$$t_r/t'' \gg 1 \quad (\tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1 \gg 1). \quad (190)$$

Согласно (180) и (158), с учетом (130) находим

$$\tau_M/t_r = \tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1 \quad (\tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1 \gg 1) \quad (191)$$

(мы использовали выражение (180) применительно к заключительной стадии мицеллообразования). Из (191) следует непосредственно

$$\tau_M/t_r \gg 1 \quad (\tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1 \gg 1). \quad (192)$$

Совокупность соотношений (182), (184), (186), (188), (190) и (192) выявляет следующую иерархию кинетических времен мицеллообразования в ситуации, когда в начальный момент времени ПАВ представлено в растворе только мономерами, и эволюция к равновесному состоянию мицеллярного раствора обусловлена только внутренними факторами:

$$\tau_M \gg t_0 \sim t_r \gg t'' \gtrsim t' \gg t_c \sim t_s \gg \tau_1 \quad (193)$$
$$(\tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1 \gg 1).$$

Последние четыре соотношения в иерархической цепочке (193) не связаны с ограничением (157).

Согласно (193), времена t_s, t', t'' и t_c много меньше времен t_0 и t_r. Это подтверждает строго, что квазиравновесные концентрации молекулярных агрегатов в околокритической области действительно устанавливаются. Как следствие чрезвычайно сильных неравенств (36), утверждение о малости времен t_s, t', t'', t_c по сравнению с временами t_0 и t_r справедливо, что ясно из пропорциональности времен t_0 и t_r экспоненте $\exp\tilde{W}_c^+$, и в общем случае, не связанном с ограничением (157).

Рассмотрим теперь иерархию кинетических времен в случае внешнего возмущения мицеллярного раствора. Важную роль в этом случае играет время t_1 быстрой релаксации раствора, рассмотренной в разделе 8. Именно оно будет теперь характеризовать установление квазиравновесий в докритической и закритической областях размеров молекулярных агрегатов. Согласно вытекающему из (100) и (119) при $j_c^{+(0)} \sim j_s^{+(0)}$ соотношению

$$t_1 \lesssim t_c, \quad (194)$$

время t_c будет сохранять свое значение времени установления квазистационарного состояния в околокритической области размеров молекулярных агрегатов и при внешнем возмущении мицеллярного раствора.

Исходными для дальнейшего рассмотрения служат достигнутые в конце быстрой релаксации раствора значения $c_1^{(0)}$ и $c_M^{(0)}$ концентраций мономеров и мицелл. Очевидно, полученные в разделе 10 выражения для времени t_r релаксации раствора на заключительной стадии мицеллообразования остаются справедливыми и в случае внешнего возмущения раствора, причем как при $c_1^{(0)} > \tilde{c}_1$, так и при $c_1^{(0)} < \tilde{c}_1$. Из (158) и (119) имеем

$$\frac{t_r}{t_1} = \frac{2\pi^{1/2}\tilde{j}_s^+\Delta\tilde{n}_c(1+\tilde{c}_M(\Delta\tilde{n}_s)^2/2\tilde{c}_1)\exp\tilde{W}_c}{\tilde{j}_c^+(\Delta\tilde{n}_s)^2\tilde{n}_s^2} \quad (195)$$
$$(\tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1 \gg 1)$$

(мы использовали выражение (119) применительно к заключительной стадии мицеллообразования). Вытекающее из (195) с учетом сильных неравенств (36) (как мы уже отмечали, второе из неравенств (36) было существенно сильнее, чем (157)), оценок $\tilde{j}_c^+ \sim \tilde{j}_s^+$ и $\tilde{c}_M(\Delta\tilde{n}_s)^2/\tilde{c}_1 \sim 1$ неравенство

$$t_r \gg t_1 \tag{196}$$

ответственно за возможность разделения процессов релаксации мицеллярного раствора на быстрые и медленные. Очевидно, что времена τ_1 и τ_M сохраняют свой смысл безотносительно к присутствию или отсутствию внешнего возмущения. При этом остается справедливым (192). Заметим, что, согласно (184), (186) и (194),

$$t_1/\tau_1 \gg 1, \tag{197}$$

а, согласно (192), из неравенства (196) следует неравенство

$$\tau_M \gg t_1, \tag{198}$$

подразумевавшееся при обсуждении стадии быстрой релаксации.

Рассмотрим теперь обобщение на случай внешнего возмущения раствора полученных в разделе 11 выражений для времени t_0 выхода на заключительную стадию мицеллообразования. Интересуясь не самим временем t_0 продолжительности этапа установления заключительной стадии, а его максимальным значением ($\max t_0$), сформулируем основные результаты. Если $c_1^{(0)} > \tilde{c}_1$ и соответственно концентрация c_1 убывает, а концентрация c_M растет, то $\max t_0$ достигается практически при соблюдении неравенства $c_1^{(0)} > (1 + 7/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$.

Тогда

$$\max t_0/t_r \simeq 2.5 \quad (\tilde{n}_c/\tilde{n}_s \simeq 1/3,\ c_1^{(0)} > \tilde{c}_1), \tag{199}$$

причем подавляющий вклад в $\max t_0$ вносит лишь весьма узкая область $(1 + 7/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1 > c_1 > (1 + 1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$ интегрирования по c_1, в которой с высокой точностью справедливы использованные при нахождении $\max t_0$ равенства $n_s = \tilde{n}_s$, $n_c = \tilde{n}_c$, $\Delta n_s = \Delta\tilde{n}_s$, $\Delta n_c = \Delta\tilde{n}_c$. Если же $c_1^{(0)} < \tilde{c}_1$ и соответственно концентрация c_1 растет, а концентрация c_M убывает, то $\max t_0$ достигается практически при соблюдении неравенства $c_1^{(0)} < (1 - 4/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$.

Тогда

$$\max t_0/t_r \simeq 0.77 \quad (\tilde{n}_c/\tilde{n}_s \simeq 1/3,\ c_1^{(0)} < \tilde{c}_1), \tag{200}$$

причем подавляющий вклад в $\max t_0$ вносит лишь весьма узкая область $(1 - 4/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1 < c_1 < (1 - 1/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$ интегрирования по c_1, в которой с высокой точностью справедливы использованные при нахождении $\max t_0$ равенства $n_s = \tilde{n}_s$, $n_c = \tilde{n}_c$, $\Delta n_s = \Delta\tilde{n}_s$, $\Delta n_c = \Delta\tilde{n}_c$ и $c_M/\tilde{c}_M = 1$.

Заметим, что в несущественных для нахождения $\max t_0$ (но не самого времени t_0 во всем диапазоне его возможного изменения) областях $c_1^{(0)} > c_1 > (1 + 7/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$ и $c_1^{(0)} < c_1 < (1 - 4/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$ интегрирования по c_1 могут при соблюдении сильных неравенств $c_1^{(0)} \gg (1 + 7/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$ и соответственно $c_1^{(0)} \ll (1 - 4/\tilde{n}_s)\tilde{c}_1$ быть значительными происходящие по окончании быстрой релаксации мицеллярного раствора изменения c_1 и даже c_M.

В итоге видим, что соотношения (192), (194), (196)–(200) выявляют следующую иерархию кинетических времен мицеллообразования при внешнем возмущении мицеллярного раствора:

$$\tau_M \gg \max t_0 \sim t_r \gg t_c \gtrsim t_1 \gg \tau_1 \quad (\tilde{n}_s^2\tilde{c}_M/\tilde{c}_1 \gg 1). \tag{201}$$

Время τ_M занимает первое место, а время τ_1 – последнее место в записанных в порядке убывания характерных кинетических времен иерархических цепочках соотношений (193) и (201). Это демонстрирует, что мицеллы являются устойчивыми молекулярными образованиями, однако весьма способными к обновлению состава содержащихся в них молекул. Видно, что среднее время жизни мицелл существенно превосходит время медленной релаксации мицеллярного раствора, с которым его иногда связывают.

Рассмотренная выше иерархия характерных времен процесса мицеллообразования между первой и второй ККМ в неионных растворах ПАВ была недавно подтверждена прямым численным решением системы уравнений (22) и (26) кинетики агрегации в рамках квазикапельной модели мицелл в [35]. Результаты молекулярно-динамического моделирования кинетики спонтанного мицеллообразования между первой и второй ККМ приведены в [41]. Данные относительно развития экспериментальных исследований характерных кинетических времен мицеллообразования и их значения для разнообразных технологических процессов с растворами ПАВ обсуждаются в [42, 43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени в литературе имеются сравнительно надежные сведения о положении потенциальной ямы работы образования молекулярного агрегата ПАВ на оси чисел агрегации (о среднем размере мицелл), а также о полуширине этой ямы (о разбросе размеров мицелл) и даже

о ее глубине – минимуме работы (по данным о концентрации мицелл). Менее надежны сведения о положении и полуширине потенциального горба работы. Еще менее надежны сведения о высоте потенциального горба – максимуме работы. Однако именно этот максимум, согласно формулам (158), (176) и (180), влияет на протекание самых медленных процессов мицеллообразования. Поскольку это влияние – экспоненциальное, то оно оказывается чрезвычайно сильным.

Формула (158) позволяет найти чрезвычайно большую и весьма чувствительную к концентрации мономеров ПАВ (в силу (36), (138) и $\tilde{n}_c \gg 1$) величину $\exp \tilde{W}_c$ по экспериментальным данным о времени медленной релаксации мицеллярного раствора. Хотя сведения о максимуме работы и будут при этом получаться по скорости установления равновесного состояния мицеллярного раствора, они будут справедливы и для произвольного состояния мицеллярного раствора. Действительно, работа образования молекулярного агрегата, а, следовательно, и ее максимальное значение не связаны по их физическому смыслу с тем, находится или нет мицеллярный раствор в равновесии.

Подчеркнем, что только представленный в предыдущих разделах кинетический подход к проблеме мицеллообразования позволил связать максимум работы образования молекулярного агрегата ПАВ с экспериментом. В формулы равновесной теории мицеллообразования этот максимум вообще не входит. В них входит, согласно соотношению (130) для равновесной полной концентрации мицелл, лишь минимум работы образования молекулярного агрегата ПАВ.

В рамках любой термодинамической модели работы агрегации в мицеллярных растворах величины максимума и минимума работы агрегации, равно как и их положения на оси чисел агрегации, связаны между собой [40]. Тогда экспериментальная информация о характерных кинетических временах агрегационных процессов в мицеллярном растворе с помощью рассмотренных выше соотношений кинетики агрегации может быть соотнесена с данными о равновесных свойствах этого же раствора. Таким образом, рассмотренный кинетический подход к проблеме мицеллообразования может быть систематической основой для проверки согласованности моделей мицелл.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32134).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aniansson E.A.G., Wall S.N.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 10. P. 1024.
2. *Almgren M., Aniansson E.A.G., Holmaker K.* // Chem. Phys. 1977. V. 19. P. 1.
3. *Aniansson E.A.G.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. B. 82. S. 981.
4. *Hoffmann H.* // Progr. Colloid and Polymer Sci. 1978. V. 65. P. 148.
5. *Kahlweit M., Teubner M.* // Adv. Coll. Int. Sci. 1980. V. 13. № 1–2. P. 1.
6. *Aniansson E.A.G.* // Techniques and Applications of Fast Reactions in Solution / Ed. by W.J. Gettins and E. Wyn-Jones. Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1979. P. 249.
7. *Wall S., Elvingson C.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 2695.
8. *Billingham J., Coveney P.V.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 1953.
9. *Coveney P.V., Wattis J.A.D.* // Proc. Roy. Soc. (L.). A. 1996. V. 452. P. 2079.
10. *Waton G.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 47. P. 9727.
11. *Беккер Р.* Теория теплоты. М.: Энергия, 1974.
12. *Куни Ф.М.* // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. С, 674.
13. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Там же. 1993. Т. 55. С. 45.
14. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П.* // УФН. 2001. Т. 171. № 4. С. 345.
15. *Porte G., Poggi Y., Appell J., Maret G.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 5713.
16. *Bernheim-Groswasser A., Wachtel E., Talmon Y.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 4131.
17. *May S., Ben-Shaul A.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 630.
18. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
19. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Гринин А.П., Щекин А.К.* // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. № 5. С. 670.
20. *Русанов А.И., Гринин А.П., Куни Ф.М., Щекин А.К.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 4. С. 651.
21. *Гринин А.П., Русанов А.И., Куни Ф.М., Щекин А.К.* // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 2. С. 168.
22. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Щекин А.К.* // Там же. 2000. Т. 62. № 2. С. 199.
23. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П., Русанов А.И.* // Там же. 2000. Т. 62. № 2. С. 204.
24. *Куни Ф.М., Гринин А.П., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Там же. 2000. Т. 62. № 4. С. 505.
25. *Куни Ф.М., Гринин А.П., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Там же. 2001. Т. 63. № 2. С. 220.
26. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П., Русанов А.И.* // Там же. 2001. Т. 63. № 6. С. 792.
27. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 208 с.
28. *Ball J.M., Carr J., Penrose O.* // Communs. Math. Phys. 1986. V. 104. P. 657.
29. *Binder K.* // Phys. Rew. B. Solid State. 1977. V. 15. № 19. P. 4425.
30. *Куни Ф.М., Гринин А.П.* // Коллоидн. журн. 1984. Т. 46. № 1. С. 23.

31. *Гормелли Дж., Г инз У., Уин-Дж* // Молекулярные взаим ствия. Т. 2. / Пе Г. Ратайчака и У. Орвилл-Томаса. М.: Мир С. 151.
32. *Telgmann T., Kaatze U.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 7758.
33. *Telgmann T., Kaatze U.* // Ibid. 1997. V. 101. P. 7766.
34. *Chertkov E.V., Saidov A.A., Khabibullaev P.K.* // Colloids and Surfaces. A. 2000. V. 168. P. 185.
35. *Гринин А.П., Гребеньков Д.С.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 5. С. 603.
36. *Tanford C.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 21. P. 2469.
37. *Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. № 9. P. 1525.
38. *Tanford C.* The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes. 2 ed. Toronto: J. Wiley & Sons Inc., 1980.
39. *Nagarajan R., Ruckenstein E.* // Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures / Eds by J.V. Sengers et al. IUPAC, 2000. P. 589.
40. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П., Русанов А.И.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 4. С. 500.
41. *Marrink S.J., Tieleman D.P., Mark A.E.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. P. 12165.
42. *Patist A., Oh S.G., Leung R., Shah D.O.* // Colloids and Surfaces. A. 2001. V. 176. P. 3.
43. *Patist A., Kanicky J.R., Shukla P.K., Shah D.O.* // J. Colloid and Interface Sci. 2002. V. 245. P. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 991–993

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСАЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ВАНАДИЯ(V)

© 2005 г. П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2004 г.

При 298.15 K и $I = 1.0(NaClO_4)$ калориметрическим методом измерены энтальпии смешения раствора оксотрихлорида ванадия ($c_{VOCl_3} = 0.2099$ моль/л) в хлорной кислоте с раствором оксалата натрия ($c_{Na_2C_2O_4} = 0.06$ моль/л) и энтальпии смешения хлорной кислоты ($c_{HClO_4} = 1.2347$ моль/л) с раствором оксалата натрия ($c_{Na_2C_2O_4} = 0.06$ моль/л). Из полученных данных рассчитаны термодинамические характеристики реакции образования комплекса $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$.

Термохимия комплексных соединений ванадия(V) изучена недостаточно. В большинстве опубликованных работ основное внимание уделяется синтезу и определению состава образующихся комплексов и лишь в некоторых из них даны количественные характеристики реакций комплексообразования ванадия(V) в растворах [1–4].

Авторы [1] на основании спектрофотометрических измерений пришли к выводу о существовании оксалатных комплексов с отношением $V : C_2O_4^{2-} =$ $= 1 : 1, 1 : 2$ и $1 : 4$. Для первых двух рассчитаны логарифмы кажущихся констант устойчивости, которые для ионной силы $I = 0.1$, соответственно равны 7.8 (21°C) и 7.6 (24°C). Авторы [2] подтвердили существование комплексов 1 : 1 и 1 : 2. По изменению скорости реакции окисления-восстановления между иодидом и броматом калия в присутствии ванадия и щавелевой кислоты были рассчитаны константы устойчивости комплексов, которые при 25°C и $I = 0.2$ оказались равными $\beta_1 = (0.98 \pm 0.24) \times 10^3$ и $\beta_2 = (5.96 \pm 1.4) \times 10^2$. Константы устойчивости оксалатного комплекса 1 : 1 определены также в [3] по данным спектрофотометрического исследования сдвига равновесия реакции

$$10VO_2^+ + 8H_2O = H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 14H^+$$

гидролиза катиона VO_2^+ в присутствии щавелевой кислоты. При 20°C в перхлоратной среде ($I = 1.0$) константа устойчивости равна $(1.2 \pm 0.2) \times 10^5$. В [4] константы устойчивости оксалатных комплексов определены при различных ионных силах растворов. При этом использован спектрофотометрический метод, основанный на измерении оптической плотности серии растворов с постоянной концентрацией ванадия и переменной концентрацией щавелевой кислоты. Состав растворов был таким, что ванадий присутствовал только в виде частиц VO_2^+, $VO_2C_2O_4^-$ и $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ (табл. 1).

Значения β_1 и β_2 для $I = 0$ были получены экстраполяцией величин $\lg\beta_i$ на нулевое значение $\sqrt{I}$. Значения β_1 для оксалатного комплекса, полученные в [3] и [4] при различных вариантах спектрофотометрического метода, весьма близки. По нашему мнению, наиболее надежным значением β_2 является величина, приведенная в [4]. При $I = 1.0$ ($NaClO_4$) и 20°C значения $\lg\beta_1 = 5.08$ и $\lg\beta_2 = 8.50$. Для выбора условий проведения эксперимента и расчета тепловых эффектов реакции комплексообразования ванадия(V) со щавелевой кислотой необходимы константы ионизации

Таблица 1. Константы устойчивости растворов при 20°C в зависимости от ионной силы

I	β_1	β_2
0	4.4×10^6	1.58×10^{10}
0.006	$(3.12 \pm 0.19) \times 10^6$	$(3.96 \pm 0.48) \times 10^9$
0.02	$(2.01 \pm 0.45) \times 10^6$	$(6.61 \pm 0.16) \times 10^9$
0.1	$(8.73 \pm 1.85) \times 10^5$	$(3.52 \pm 0.18) \times 10^9$
1.0	$(7.49 \pm 3.88) \times 10^4$	$(3.09 \pm 0.2) \times 10^8$

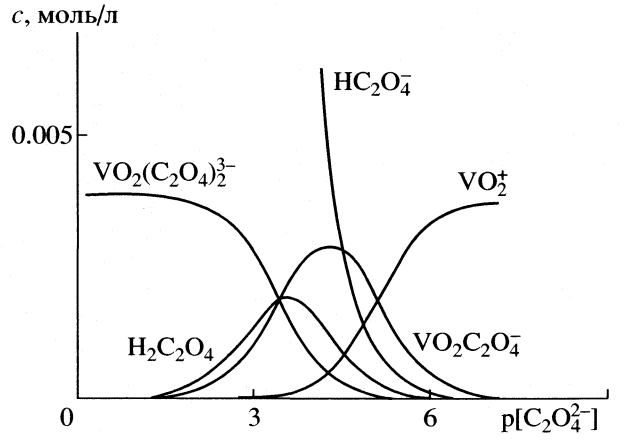


Диаграмма равновесий в системе V(V)–$C_2O_4^{2-}$–H_2O при 298.15 K и I = 1.0 ($NaClO_4$): $c_{VO_2^+}$ = 3.64 × 10^{-3}; c_{H^+} = 2.25 × 10^{-2} моль/л (c – равновесные концентрации)

щавелевой кислоты. Средние значения констант ионизации pK_1 = 3.55 и pK_2 = 4.60 взяты из [5–10].

Из диаграммы равновесий в системе V(V)–$C_2O_4^{2-}$–H_2O (рисунок) видно, что при p[$C_2O_4^{2-}$] < 1.5 ванадий(V) полностью связан в оксалатный комплекс $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ и возможно независимое определение энтальпии реакции образования комплекса.

Таблица 2. Тепловые эффекты взаимодействия (Дж) 0.74 мл раствора $VOCl_3$ и $HClO_4$ с 39.99 мл 0.06 М раствора оксалата натрия при 298.15 K и I = 1.0 ($NaClO_4$)

$-\Delta H_{dil(1)}$	$-\Delta H_{mix(1)}$	$\Delta H_{mix(2)}$
c_1 = 0.2099, c_2 = 0.8149		c_1 = 0, c_2 = 1.2347
0.695	0.424	3.591
0.694	0.423	3.593
0.695	0.423	3.599
0.696	0.425	3.598
	0.429	3.595
	0.425	
(0.695 ± 0.001)	(0.425 ± 0.002)	(3.595 ± 0.004)

Примечание. Для расчета доверительного интервала среднего значения $\Delta H_{ср}$ (величины в скобках) критерий Стьюдента был взят при вероятности 0.95; c_1 и c_2 – концентрации $VOCl_3$ и $HClO_4$, моль/л соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения энтальпии смешения использовали прецизионный калориметр с изотермической оболочкой [11, 12]. Все детали калориметра, соприкасающиеся с агрессивной средой, изготовлены из металлического тантала и тефлона. Работу калориметра проверяли по энтальпии растворения хлорида калия квалификации "ос.ч." в воде. Полученные результаты хорошо согласуются с общепринятыми величинами, например, нами получено значение $\Delta_{sol}H$(KCl, р-р, 3255H_2O) = = 17408 ± 18 Дж/моль, а в справочнике [13] приведена величина 17401 ± 21 Дж/моль, что свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей в работе калориметра.

В работе использовали хлорную кислоту, оксалат и перхлорат натрия квалификации "х.ч.". Концентрации растворов хлорной кислоты определяли обычными титриметрическими методами. Растворы $NaClO_4$ и $Na_2C_2O_4$ готовили по точной навеске. Препарат $VOCl_3$(ж) квалификации "х.ч." подвергался дополнительной очистке двухкратной перегонкой. Основная трудность приготовления раствора $VOCl_3$ заключалась в том, что оксотрихлорид ванадия легко поглощает влагу из воздуха и гидролизуется. Поэтому раствор $VOCl_3$ готовили разрушением ампулы, заполненной $VOCl_3$(ж), на специально разработанной установке [12]. Определение концентрации раствора оксотрихлорида ванадия проводили редоксиметрическим методом, используя дифениламин в качестве индикатора.

При проведении основных опытов в стаканчик калориметра вносили 39.99 мл водного раствора оксалата натрия, содержащего необходимое количество перхлората натрия для поддержания постоянной ионной силы раствора, равной 1.0. При заполнении ампулы раствором оксотрихлорида ванадия и хлорной кислоты использовали точно откалиброванный капилляр вместимостью 0.74 мл. Постоянство объема раствора контролировали взвешиванием ампулы до и после заполнения на весах ВЛР-20 с точностью ±5 × 10^{-5} г, после чего ампулу запаивали. Концентрации оксотрихлорида ванадия и ионов водорода во всех опытах сохранялись постоянными (c_{VOCl_3} = 0.2099 моль/л, (c_{H^+} = 1.2347 моль/л).

Для внесения необходимых поправок определены теплоты разведения растворов в растворе "фонового" электролита. Поправка на разрушение ампулы учитывалась автоматически. Экспериментальные данные по тепловым эффектам смешения и разведения приведены в табл. 2.

Таблица 3. Равновесный состав раствора оксалата натрия до (A) и после (B) калориметрического опыта при 298.15 K и $I = 1.0$ ($NaClO_4$)

Раствор	A	B (1)	B (2)
		I	
$[C_2O_4^{2-}]$	6.00×10^{-2}	2.95×10^{-2}	3.67×10^{-2}
$[HC_2O_4^-]$	0	2.22×10^{-2}	2.22×10^{-2}
$[VO_2C_2O_4^-]$	0	4.64×10^{-5}	0
$[VO_2(C_2O_4)_2^{3-}]$	0	3.59×10^{-3}	0
		II	
$C(C_2O_4^{2-})$	6.00×10^{-2}	5.89×10^{-2}	5.89×10^{-2}
$C(VO_2^+)$	0	3.64×10^{-3}	0
$C(H^+)$	0	2.25×10^{-2}	2.25×10^{-2}

Обозначения: I – равновесные концентрации частиц VO_2^+, HVO_3, VO_3^-, HVO_4^{2-}, VO_4^{3-} (в конечном растворе не превышают 3×10^{-8} моль/л), II – общие концентрации базисных частиц (моль/л).

ОБСУЖДЕНИЕРЕЗУЛЬТАТОВ

При обработке экспериментальных данных учтена возможность протекания в системе следующих процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования:

$$VO_2^+ + 2C_2O_4^{2-} = VO_2(C_2O_4)_2^{3-}, \quad (1)$$

$$VO_2^+ + C_2O_4^{2-} = VO_2C_2O_4^-, \quad (2)$$

$$H^+ + C_2O_4^{2-} = HC_2O_4^-, \quad (3)$$

$$2H^+ + C_2O_4^{2-} = H_2C_2O_4, \quad (4)$$

$$VO_2^+ + H_2O = HVO_3 + H^+, \quad (5)$$

$$VO_2^+ + H_2O = VO_3^- + 2H^+, \quad (6)$$

$$VO_2^+ + 2H_2O = HVO_4^{2-} + 3H^+, \quad (7)$$

$$VO_2^+ + 2H_2O = VO_4^{3-} + 4H^+, \quad (8)$$

$$H^+ + OH^- = H_2O. \quad (9)$$

Расчет равновесий выполнен по методу Бринкли [14] с использованием программы RRSU [15]. Величины констант устойчивости оксалатных комплексов при $I = 1.0(NaClO_4)$ взяты из [4], а значения констант гидролиза ванадия(V) – из [16]. Результаты расчета (табл. 3) свидетельствуют, что при выбранных концентрационных условиях в системе реализуются процессы (1) и (3), и тепловой эффект реакции (1) может быть рассчитан из соотношения

$$n\Delta H_{(1)} = \Delta H_{mix(1)} - \Delta H_{mix(2)} - \Delta H_{dil(1)} + \Delta H_{dil(2)}, \quad (10)$$

где n, моль – количество VO_2^+, участвующего в реакции; $\Delta H_{mix(1)}$, Дж – тепловой эффект смешения раствора $VOCl_3$ и $HClO_4$ с раствором $Na_2C_2O_4$; $\Delta H_{mix(2)}$, Дж – тепловой эффект смешения раствора $HClO_4$ с раствором $Na_2C_2O_4$; $\Delta H_{dil(1)}$, Дж – тепловой эффект разведения раствора $VOCl_3$ и $HClO_4$; $\Delta H_{dil(2)}$, Дж – тепловой эффект разведения раствора $HClO_4$. Из экспериментальных данных найдено, что $\Delta H_{dil(2)} = 0$.

При совместном использовании выполненных в настоящей работе термохимических измерений и результатов спектрофотометрических исследований [4] получены следующие значения термодинамических характеристик исследуемой реакции: $\lg\beta = 8.50 \pm 0.04$, $\Delta G = -48518 \pm 228$ Дж/моль, $\Delta H = -21410 \pm 34$ Дж/моль, $\Delta S = 90.92 \pm \pm 0.77$ Дж/(моль K).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kurihaka M., Nozaki T.* // J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc. 1962. V. 83. P. 708.
2. *Яцимирский К.Б., Калинина В.Е.* // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 9. С. 1328.
3. *Ивакин А.А.* // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 39. С. 2406.
4. *Воронова Э.М., Ивакин А.А.* // Тр. ин-та химии УФАН СССР. 1969. Вып. 14. С. 1564.
5. *Seleine T.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 1463.
6. *Moorhead E., Sutih N.* // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1866.
7. *Rajan K., Martell A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 523.
8. *Crenthe I., Garothmmar G.* // Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. P. 93.
9. *Ciavatta L., Grimaldi M., Paoletta G.* // Gazetta. 1970. V. 100. P. 100.
10. *Bottan E.* // Monatch. Chem. 1975. V. 106. P. 451.
11. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 699.
12. *Васильев В.П., Воробьев П.Н.* // Там же. 1969. Т. 43. С. 2859.
13. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Вып. 10.
14. *Бугаевский А.А., Дунай Б.А.* // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. С. 205.
15. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
16. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 994–999

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3:547.422

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,6-ГЕКСАНДИОЛА В ОБЛАСТИ ОТ $T \longrightarrow 0$ ДО 370 K

© 2005 г. Н. Н. Смирнова, К. В. Кандеев, Т. А. Быкова

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

Поступила в редакцию 31.05.2004 г.

Методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости 1,6-гександиола в кристаллическом и жидком состояниях в области температур 6.5–370 K при стандартном давлении с погрешностью в основном ±0.2%. Определены температура и энтальпия его плавления, первая и вторая криоскопические константы, фрактальная размерность δ в функции теплоемкости мультифрактального варианта теории теплоемкости твердых тел; оценена изохорная теплоемкость C_V, её решеточные $C_{V,\text{реш}}$ и атомные $C_{V,\text{ат}}$ слагаемые. По полученным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области температур от $T \longrightarrow 0$ K до 370 K и стандартные термодинамические характеристики образования 1,6-гександиола при 298.15 K: $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$, $\ln K_f^\circ$.

1,6-Гександиол (I) – представитель ряда гликолей, широко используемых в промышленном высоко тоннажном производстве полиэфиров и полиуретанов [1]. Для оптимизации современных технологических режимов синтеза полимеров термодинамическое изучение гликолей имеет несомненный теоретический и практический интерес. Авторы [2] изучили термодинамические свойства этиленгликоля и некоторых его гомологов. Термодинамические свойства I практически не изучены, имеются лишь сведения об энтальпии сгорания и образования [3]. Для расчета термодинамических характеристик реакций с участием I в широкой области температур необходимо провести более полное калориметрическое изучение.

Цель настоящей работы – изучение термодинамических свойств I: температурной зависимости теплоемкости в области 6.5–370 K, выявление возможных физических превращений при нагревании и охлаждении и определение их термодинамических характеристик; оценка фрактальной размерности δ для области 20–50 K, изохорной теплоемкости, ее решеточного и атомного слагаемых; расчет стандартных термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \longrightarrow 0$ K до 370 K и стандартных термодинамических характеристик образования кристаллического I при 298.15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец. Образец I, предоставленный фирмой Aldrich, предварительно откачивали в вакууме. Содержание примесей в изученном образце I, определенное калориметрически по понижению температуры плавления составило 0.95 ± 0.02 мол. %. Примеси не идентифицированы.

Аппаратура и методика измерений. Для изучения температурной зависимости теплоемкости I в области 6–370 K использовали полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр [4, 5]. По результатам калибровок и поверок калориметра выявлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах находится в пределах 2%, при повышении температуры до 40 K она уменьшается до 0.5% и становится равной 0.2% при $T > 40$ K. Погрешность измерения температур физических превращений ±0.02 K, энтальпий физических превращений ±0.5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Теплоемкость C_p° образца I изучена в интервале температур 6.5–370 K. Масса образца, помещенного в калориметрическую ампулу, составляла 0.4609×10^{-3} кг. В восьми сериях, отражающих последовательность измерений C_p°, получено 181 экспериментальное значение C_p° (табл. 1). Теплоемкость исследуемого образца со-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) 1,6-гександиола (M = 118.17 г/моль)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 5		Серия 6		100.34	94.36	175.23	139.1	245.04	182.0	307.96	435.2
6.62	0.389	35.97	29.13	102.79	96.20	177.61	141.2	247.31	184.1	309.51	501.9
7.15	0.485	38.45	32.16	105.24	97.69	179.98	143.4	249.56	185.0	311.34	590.0
7.59	0.608	40.95	35.23	107.68	99.41	182.34	145.0	251.83	186.4	312.87	770.4
8.03	0.723	43.44	38.59	110.13	101.1	184.71	146.0	254.09	188.3	313.90	949.5
8.42	0.834	45.95	41.69	112.57	102.7	187.08	147.5	256.35	189.7	314.24	4389
8.87	0.947	48.45	44.65	Серия 2		189.45	148.9	258.58	191.1	314.73	7217
9.37	1.15	50.95	47.48	115.01	104.2	191.81	150.2	259.54	192.1	315.09	10547
9.87	1.30	53.45	50.29	117.45	105.6	194.16	151.6	261.74	194.0	315.30	14512
10.35	1.59	55.96	52.98	119.88	107.1	196.52	152.9	263.93	195.9	315.51	18137
10.82	1.84	58.46	55.81	122.31	108.4	198.84	154.1	266.13	196.8	316.65	920.5
11.27	2.03	60.96	59.06	124.74	110.1	201.19	155.5	268.33	198.2	317.31	314.0
11.71	2.28	63.46	61.81	127.17	111.3	203.53	157.0	270.50	199.6	Серия 8	
12.16	2.62	65.96	64.43	129.60	112.7	Серия 3		272.69	201.5	318.05	315.1
12.74	2.94	68.46	66.61	132.01	114.2	205.88	158.2	Серия 4		319.77	316.8
13.45	3.46	70.97	69.43	134.44	115.4	208.22	159.3	274.86	202.40	322.57	320.1
14.15	3.94	73.46	72.82	136.86	117.0	210.56	160.8	277.04	204.30	325.69	322.9
14.92	4.62	75.96	74.81	139.27	118.4	212.89	161.8	279.20	206.70	328.79	325.9
15.62	5.131	78.45	76.53	141.69	119.6	215.22	162.8	281.34	208.60	331.83	328.8
16.30	5.730	80.93	78.91	144.10	121.4	217.53	164.5	283.48	210.5	334.90	332.2
16.98	6.388	83.43	81.14	146.51	122.7	219.85	166.4	285.62	213.3	337.94	335.5
17.66	7.126	85.94	83.05	148.93	123.7	222.16	167.9	288.70	215.5	340.98	338.7
18.33	7.815	88.44	84.93	151.33	125.0	224.47	168.6	291.30	217.9	343.99	342.5
19.01	8.440	90.93	86.74	153.73	126.4	226.76	170.4	293.11	220.3	346.94	345.8
19.69	9.113	Серия 1		156.13	127.8	229.07	171.7	Серия 7*		349.92	349.1
21.32	10.89	83.15	81.60	158.53	129.1	231.38	173.4	296.91	227.0	352.89	352.6
23.71	13.62	85.63	83.42	160.92	130.5	233.68	175.3	299.70	236.1	355.83	355.9
26.13	16.54	88.09	85.26	163.31	131.9	235.93	176.4	301.12	240.6	358.75	359.1
28.57	19.51	90.54	87.12	165.70	133.4	238.22	177.7	302.90	268.9	361.66	362.4
31.03	22.78	92.99	89.04	168.09	134.5	240.50	178.7	303.87	289.3	364.55	365.5
33.49	26.13	95.45	90.85	170.48	135.8	242.77	180.4	305.81	351.4	367.10	368.0
		97.90	92.29	172.85	137.5					369.95	371.5

Примечание. Для серии 7 приведены кажущиеся значения C_p° в интервале плавления.

ставляла от 40 до 60% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p° проводили с помощью степенных и полулогарифмических полиномов. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от соответствующей усредняющей кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало 0.12% в интервале 6.5–90 K и 0.052% – в области 90–370 K. Все экспериментальные точки и усредняющая кривая $C_p^\circ = f(T)$ для области 6.5–370 K приведены на рис. 1.

Выявлено, что в указанной области температур I существует в кристаллическом и жидком состояниях (кривые *АД* и *ГЖ* соответственно). Теплоемкость I в этих состояниях не имеет каких-либо особенностей – она плавно увеличивается с ростом

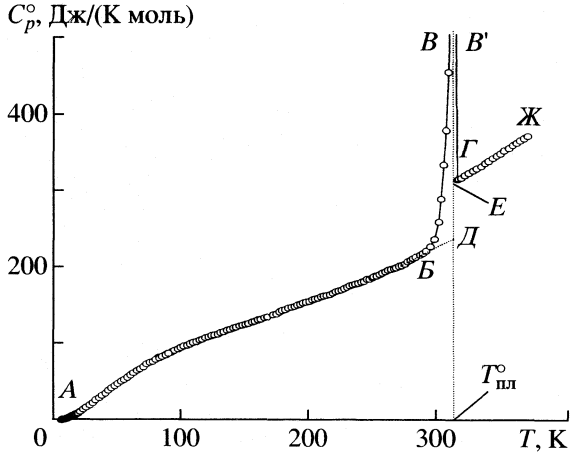


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости 1,6-гександиола: *АБД* – кристалл, *ЕГЖ* – жидкость, *ББВ'Г* – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления.

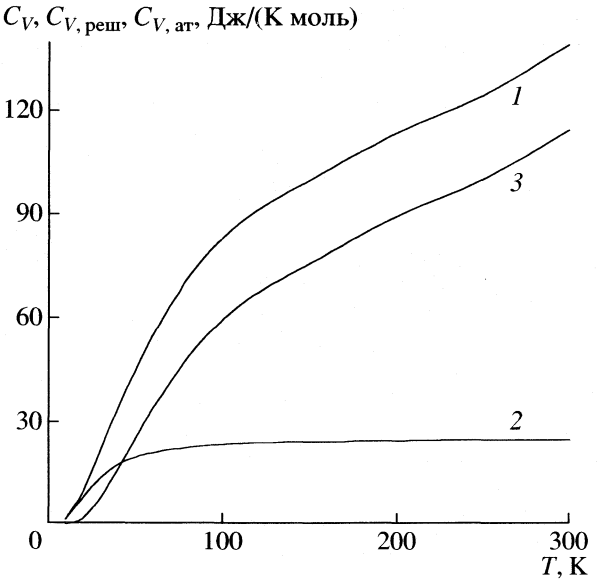


Рис. 2. Изохорная теплоемкость 1,6-гександиола (*1*) и ее слагаемые: решеточное (*2*) и атомное (*3*).

температуры. Резкое увеличение C_p° и разрыв графика $C_p^\circ - T$ (участок *ББВ'Г* на рис. 1) обусловлены плавлением кристаллов. Теплоемкость в интервале 0–6.5 K получена экстраполяцией экспериментальных данных по функции теплоемкости твердых тел Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \qquad (1)$$

где D – символ функции Дебая, $n = 3$ и $\Theta_D = 112.2$ K – специально подобранные параметры. Уравнение (1) с указанными параметрами описывает экспериментальные значения C_p° в интервале 6.5–10 K с погрешностью 1%. Приняли, что при $T < 6.5$ K оно описывает теплоемкость I с той же погрешностью.

Представлялось интересным оценить фрактальную размерность δ для I. Согласно фрактальной теории теплоемкости [6, 7], δ – важнейший параметр, описывающий характер гетеродинамичности структуры изученного образца. Для твердых тел цепной структуры зависимость C_p° от T при пониженных температурах пропорциональна T, слоистой структуры – T^2, пространственной – T^3. В фрактальной теории теплоемкости [6, 7] показатель степени при T в функции теплоемкости обозначается как δ и называется фрактальной размерностью. Согласно [6], δ можно оценить по экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_V$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения:

$$C_V = 3\delta(\delta + 1)kN\gamma(\delta + 1)\xi(\delta + 1)(T/\theta_{max})^\delta, \qquad (2)$$

где N – число частиц в молекуле, k – постоянная Больцмана, $\gamma(\delta + 1)$ – гамма-функция, $\xi(\delta + 1)$ – ξ-функция Римана, Θ_{max} – характеристическая температура, и фрактальная размерность δ, согласно [8], может принимать значения от 1 до 4.

Без существенной погрешности можно принять $C_p^\circ = C_V$ при $T < 50$–60 K. По графику $\ln C_p^\circ$ от $\ln T$ для I и уравнению (2) нашли, что в интервале 20–50 K значение $\delta = 2$, $\Theta_{max} = 243.3$ K. С найденными значениями параметров δ и Θ_{max} уравнение (2) воспроизводит экспериментальные значения C_p° в указанном интервале температуры с погрешностью в пределах 1%. Полученное значение свидетельствует о слоистой структуре I [8].

На рис. 2 представлены изохорная теплоемкость C_V (I) и ее слагаемые – решеточное ($C_{V,реш}$) и атомное ($C_{V,ат}$), рассчитанные по методу Лорда–Альтберга–Эндрюса [9]. При оценке изохорной теплоемкости C_V использовали формулу Нернста–Линдемана [10]:

$$C_p^\circ - C_V = A_0(C_V)^2 T/T_{пл}^\circ, \qquad (3)$$

где $A_0 = 0.00512$ моль/(К Дж) – универсальная константа, $T_{пл}^\circ = 316.04 \pm 0.03$ K – равновесная температура плавления I 100%-ной степени чистоты.

При расчетах полагали, что при $T < 30$ K атомные колебания еще не возбуждены, а величина изохорной теплоемкости определяется решеточной составляющей. Используя уравнение (1) и определенные значения параметров n и Θ_D, вычислили решеточный вклад в C_V для области $0 - T_{пл}^\circ$.

Поскольку наборы частот атомных колебаний неизвестны, атомную составляющую определили по уравнению: $C_{V,\text{ат}} = C_V - C_{V,\text{реш}}$. Атомные колебания начинают возбуждаться при $T \cong 25$ K. Получилось, что зависимость $C_{V,\text{реш}}$ от T для I – кривая с насыщением (рис. 2, кривая *2*), величина $C_{V,\text{реш}}$ становится постоянной уже при 70 K, в то время как атомная составляющая плавно увеличивается с ростом температуры (рис. 2, кривая *3*). Вклады атомного и решеточного слагаемых в C_V одинаковы при $T = 42$ K. Соотношение $C_p^\circ/C_V = \gamma$ для I изменяется в пределах от 1 до 1.7 с ростом температуры от 0 до 300 K, что типично для органических кристаллов [11].

В табл. 2 приведены результаты измерений термодинамически равновесных температур плавления T_f° в зависимости от доли расплава F вещества. Определенные значения T_f° хорошо воспроизводятся уравнением прямой:

$$T_f^\circ = T_0^\circ - F^{-1}(T_0^\circ - T_{1.0}^\circ), \quad (4)$$

где T_0° и $T_{1.0}^\circ$ – температуры плавления, соответствующие $F^{-1} = 0$ и $F^{-1} = 1$. Отклонение экспериментальных точек T_f° от усредняющей прямой не превышает ±0.035%. Величина T_0° есть термодинамически равновесная температура плавления I 100%-ной степени чистоты, $T_{1.0}^\circ$ – исследуемого образца. Полученные значения T_0° и $T_{1.0}^\circ$ (табл. 2) приняты равными соответствующим температурам плавления. Обоснования этого допущения и методики обработки приведены, например, в работе [12].

Понижение температуры плавления исследованного образца по сравнению с ее значением для I 100%-ной степени чистоты $\Delta T_{\text{пл}}^\circ = (T_0^\circ - T_{1.0}^\circ) = 0.31 \pm 0.01$ K указывает на наличие примесей. Суммарное содержание примесей $x_2 = 0.95 \pm 0.02$ мол. % вычислили по уравнению Россини [12]:

$$-\ln(1 - x_2) = A\Delta T_{\text{пл}}^\circ(1 + B\Delta T_{\text{пл}}^\circ), \quad (5)$$

где $A = \Delta H_{\text{пл}}^\circ/R(T_{\text{пл}}^\circ)^2$ и $B = \{(T_{\text{пл}}^\circ)^{-1} - \Delta C_p^\circ(T_{\text{пл}}^\circ)/2\Delta H_{\text{пл}}^\circ\}$ – первая и вторая криоскопические константы, определенные по калориметрическим данным: $A = 0.0307 \pm 0.0003$ K^{-1}, $B = 0.0017 \pm 0.0001$ K^{-1}; $\Delta C_p^\circ(T_{\text{пл}}^\circ)$ – разность мольных теплоемкостей I в жидком и кристаллическом состояниях при $T_{\text{пл}}^\circ$ (отрезок DE, рис. 1), $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ – энтальпия плавления I.

Энтальпию плавления I определяли экспериментально методом непрерывного ввода энергии

Таблица 2. Зависимость термодинамически равновесных температур плавления (T_f°, K) 1,6-гександиола от доли расплава F

F	Опыт	Расчет
0.1613	314.05	314.12
0.2215	314.55	314.64
0.3127	314.97	315.05
0.3935	315.29	315.25
0.4702	315.44	315.38
0.6902	315.63	315.59
1	–	315.73
∞	–	316.04

[13]. Методика обработки экспериментальных данных аналогична описанной в работе [14]. Полученное экспериментальное значение $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ в пределах погрешности определения совпадает с приведенным в [15]. Стандартные термодинамические характеристики плавления I равны: $T_{\text{пл, н}}^\circ - T_{\text{пл, к}}^\circ =$ = 295–318 K, $T_{\text{пл}}^\circ = 316 \pm 0.03$ K, $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 25.5 \pm$ ± 0.1 кДж/моль, $\Delta S_{\text{пл}}^\circ = 80.7 \pm 0.2$ Дж/(K моль). Энтропию плавления $\Delta S_{\text{пл}}^\circ$ вычисляли по значениям $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ и $T_{\text{пл}}^\circ$ по формуле:

$$\Delta S_{\text{пл}}^\circ = \Delta H_{\text{пл}}^\circ/T_{\text{пл}}^\circ. \quad (6)$$

В табл. 3 приведены значения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропии $S^\circ(T)$ и функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для I в кристаллическом и жидком состояниях, вычисленные по экспериментальным данным. Величины энтальпии и энтропии нагревания рассчитаны численным интегрированием по кривым $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$, температуре и энтальпии плавления, функция Гиббса – по уравнению Гиббса–Гельмгольца при соответствующих температурах. Методика расчетов приведена, например, в работе [16]. Полагали, что погрешность вычисленных значений функций составляет от 2 до 1% при $T < 30$ K, 0.6% в интервале 30–80 K и 0.3% в области 80–370 K.

Термодинамические характеристики образования I из простых веществ при 298.15 K и стандартном давлении равны: $\Delta_f H^\circ = -583.86 \pm 0.72$ кДж/моль [3], $\Delta_f S^\circ = -920.8 \pm 1.3$ Дж/(K моль), $\Delta_f G^\circ = -309.3 \pm$ ± 1.1 кДж/моль, $\ln K_f^\circ = 124.8$.

Стандартную энтропию образования I при 298.15 K рассчитали по абсолютным значениям энтропии I (табл. 3), углерода в форме графита, газообразных водорода и кислорода [17]. Функцию

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции 1,6-гексадиола

T, K	C_p°, Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
		Кристалл		
5	0.171	0.00021	0.0571	0.000071
10	1.36	0.00350	0.459	0.00112
15	4.636	0.01761	1.563	0.00582
20	9.368	0.05243	3.529	0.01818
25	15.15	0.1137	6.240	0.04226
30	21.47	0.2048	9.541	0.08141
40	34.11	0.4835	17.48	0.2156
50	46.43	0.8875	26.44	0.4344
60	57.80	1.408	35.90	0.7457
80	77.99	2.773	55.40	1.659
100	94.00	4.501	74.62	2.960
120	107.3	6.518	92.97	4.638
140	118.6	8.779	110.4	6.673
160	130.2	11.27	127.0	9.047
180	142.7	13.99	143.0	11.75
200	154.9	16.97	158.7	14.76
220	166.3	20.18	174.0	18.09
240	178.8	23.63	189.0	21.72
260	192.5	27.35	203.8	25.65
280	207.3	31.34	218.6	29.87
298.15	222.4	35.25	232.1	33.96
300	223.8	35.66	233.5	34.40
316.04	236.6	39.35	245.5	38.24
		Жидкость		
316.04	312.1	64.85	326.2	38.24
320	317.1	66.10	330.1	39.54
330	327.1	69.32	340.0	42.89
350	349.4	76.08	359.9	49.89
370	371.7	83.29	379.9	57.28

Примечание. Погрешности определения функций при 298.15 K: C_p° – ±0.4 Дж/(К моль), $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ – ±0.1 кДж/моль, $S^\circ(T)$ – ±0.5 Дж/(К моль), $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ – ±0.2 кДж/моль.

Гиббса образования вычислили по значениям $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$, логарифм термодинамической константы $\ln K_f^\circ$ – по уравнению изотермы Вант–Гоффа.

Выражаем благодарность Министерству науки, промышленности и технологии России за финансовую поддержку исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мономеры для поликонденсации / Под ред. В.В. Коршака. М.: Мир, 1976. 632 с.
2. *Петров И.А., Васильев В.М.* Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1984. 240 с.
3. *Knauth P., Sabbah R.* // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 68. P. 731.
4. *Косов В.И., Малышев В.М., Мильнер Г.А. и др.* // Измерительная техника. 1985. № 11. С. 195.
5. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
6. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.

7. *Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С.* // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
8. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
9. *Lord R.C., Ahltberg J.E., Andrews D.H.* // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. № 8. P. 649.
10. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1967. 738 с.
11. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. № 9. С. 1374.
12. *Александров Ю.А.* Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. 162 с.
13. *Tammann G.* Krystallisieren und Schemelsen Leipzig: Y.A. Barth. Verlag, 1903. 348 s.
14. *Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2119.
15. *Gardner P.J., Hussain K.S.* // J. Chem. Thermodyn. 1972. V. 4. P. 689.
16. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
17. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1000–1004

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3:547.422

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 5-ЭТИЛИДЕНБИЦИКЛО[2,2,1]-ГЕПТ-2-ена В ОБЛАСТИ ОТ $T \longrightarrow 0$ ДО 350 K

© 2005 г. Т. А. Быкова*, Л. В. Никищенкова*, Н. Н. Смирнова*, Г. П. Белов, Е. В. Новикова****

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

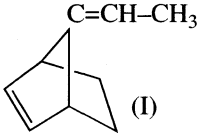
E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

***Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области*

Поступила в редакцию 31.05.2004 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости 5-этилиденбицикло[2,2,1]-гепт-2-ена в стеклообразном, переохлажденном жидком и жидком состояниях в области 7–350 K с погрешностью ~0.2%. Определены параметры стеклования и стеклообразного состояния изученного соединения: температура T_g°, увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$; оценены конфигурационная и нулевая энтропии S_{conf}° и $S^\circ(0)$. По полученным экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции 5-этилиденбицикло[2,2,1]-гепт-2-ена: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \longrightarrow 0$ до 350 K, а также стандартная энтропия $\Delta_f S^\circ$ образования его из простых веществ при 298.15 K.

5-этилиденбицикло[2,2,1]-гепт-2-ен или 5-этилиден-2-норборнен



(I)

является одним из представителей класса мостиковых углеводородов и используется, главным образом, в качестве сомономера при получении этилен-пропиленовых каучуков [1], а также других сополимеров, таких как сополимер I с монооксидом углерода, которые относятся к совершенно новому классу полимеров – поликетонов, обладающих рядом ценных свойств [2–5]. Данные об изучении зависимости теплоемкости I от температуры в широком диапазоне температур отсутствуют, также не изучены физические превращения вещества и их термодинамические характеристики, однако, они необходимы для расчета термодинамических параметров реакций, протекающих с участием данного соединения.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости I в области 7–350 K, выявление возможных физических превращений, происходящих при нагревании и охлаждении, оценка их термодинамических характеристик; расчет по полученным экспериментальным данным термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–350 K и стандартной энтропии $\Delta_f S^\circ$ образования I из простых веществ при 298.15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики исследуемого образца. Использовали образец 5-этилиденбицикло[2,2,1]-гепт-2-ена производства ОАО "Нижнекамскнефтехим", очищенный методом сверхчеткой ректификации. Согласно паспортным данным, содержание основного вещества в нем составляло 99.5 мол. %. На основании анализа ^{1}H ЯМР-спектроскопии найдено, что исследованный образец представлял собой смесь 76% *экзо*- и 24% *эндо*-изомеров.

Аппаратура и методика измерений. Изучение температурной зависимости теплоемкости I проводили с помощью полностью автоматизированной теплофизической установки БКТ-3 – адиабатического вакуумного калориметра, конструкция которого и методика измерений теплоемкости C_p° описаны в работах [6, 7]. Надежность работы калориметра проверяли путем измерения теплоемкости меди особой чистоты, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из анализа полученных результатов следует, что погрешность измерения

C_p° при гелиевых температурах находится в пределах 2%; при повышении температуры до 40 K она уменьшается до 0.5% и при $T > 40$ K составляет ~0.2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

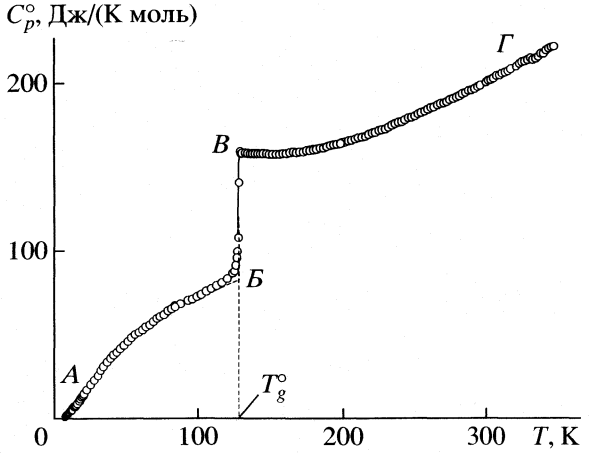
Теплоемкость. Температурную зависимость теплоемкости I измеряли в области 7–350 K. Масса вещества, помещенного в калориметрическую ампулу, составляла 0.7069×10^{-3} кг. В 10 сериях, номера которых отражают последовательность измерений теплоемкости, получено 208 экспериментальных значений C_p° (табл. 1). Теплоемкость исследуемого образца всюду составляла 35–70% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение полученных экспериментальных точек C_p° проводили с помощью степенных и полулогарифмических полиномов таким образом, чтобы среднеквадратичное отклонение их от усредняющей кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости. Все экспериментальные точки C_p° и усредняющая кривая $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рисунке.

Видно, что в областях 7–115 и 133–350 K (соответственно кривые *АБ* и *ВГ*) теплоемкость I плавно увеличивается с ростом температуры; резкое повышение C_p° в интервале 115–133 K (кривая *БВ*) обусловлено расстеклованием образца, которое воспроизводилось всякий раз при охлаждении и последующем нагревании вещества. В условиях нашей аппаратуры не удалось определить теплоемкость I в кристаллическом состоянии.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния. Температуру стеклования $T_g^\circ = 127.2 \pm \pm 0.5$ K определяли по зависимости энтропии от температуры методом [8]. Увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ) = 75.5$ Дж/(K моль) нашли графически (отрезок *БВ* на рисунке). Значение $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$ использовали для оценки конфигурационной энтропии стеклообразного мономера по формуле Адама–Гиббса [9]:

$$S_{conf}^\circ = \Delta C_p^\circ(T_g^\circ)\ln(T_g^\circ/T_2^\circ), \qquad (1)$$

где T_2° – температура Кауцмана [10] – гипотетическая температура, при которой энтропии веществ в стеклообразном и кристаллическом состояниях одинаковы. Получили $S_{conf}^\circ = 19$ Дж/(K моль). При расчете исходили из того, что в уравнении (1), как известно, $T_g^\circ/T_2^\circ = 1.29 \pm 0.14$ [9, 11]. Ранее, например, в работах [11, 12], было показано, что величина S_{conf}° близка к "нулевой" энтропии



Теплоемкость 5-этилиденбицикло[2,2,1]-гепт-2-ена: *АБ* – стеклообразный, *ВГ* – жидкий (переохлажденный жидкий), *БВ* – увеличение теплоемкости при расстекловании.

$S°(0)$ (в некоторых случаях даже равна ей), этот факт можно использовать при оценке абсолютных значений энтропии стеклующихся веществ.

Термодинамические функции. По данным о температурной зависимости теплоемкости стеклообразного, переохлажденного жидкого и жидкого вещества I рассчитали его термодинамические функции для области 0–350 K (табл. 2). При этом зависимость $C_p^\circ = f(T)$ для него экстраполировали от температуры начала измерения C_p° до $T \longrightarrow 0$ K по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \qquad (2)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, $n = 3$ и $\Theta_D = 73.10$ K – специально подобранные параметры. С указанными параметрами уравнение (2) описывает температурную зависимость теплоемкости I в интервале от 7 до 10 K с погрешностью в среднем ±1.9%. При расчете функций полагали, что при $T < 7$ K уравнение (2) с подобранными параметрами n и Θ_D воспроизводит теплоемкость изученного соединения с аналогичной погрешностью. Энтальпию $H°(T) - H°(0)$ и энтропию $S°(T)$ определяли численным интегрированием кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. При расчете энтропии стеклообразного I принимали значение конфигурационной энтропии S_{conf}° равным его "нулевой" энтропии $S°(0)$. Функцию Гиббса $G°(T) - H°(0)$ рассчитали по соответствующим значениям $H°(T) - H°(0)$ и $S°(T)$ по методике, аналогичной опубликованной в работах [12, 13]. Погрешность вычисленных значений термодинамических функций составляет 2.2% при $T < 20$ K, 0.6% при повышении температуры до 40 K и 0.3% в диапазоне 40–350 K.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости этилиденнорборнена, Дж/(К моль), M = 120.1938 г/моль

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 7		58.01	51.68	137.28	158.8	215.12	169.1	307.16	204.3
7.01	1.715	60.57	53.22	138.04	158.6	217.45	169.9	309.23	205.0
7.53	2.105	63.12	55.05	138.79	158.4	219.77	170.8	311.28	206.0
7.98	2.436	65.65	56.37	139.54	158.3	222.10	171.4	313.33	206.8
8.38	2.777	68.17	58.17	140.29	159.3	224.37	172.3	315.36	207.6
8.78	3.059	70.70	59.86	141.04	159.3	226.69	172.6	317.38	208.7
9.17	3.439	72.90	61.18	141.80	158.7	228.99	173.4	319.39	209.4
9.57	3.806	75.79	62.38	142.55	158.4	231.30	174.5	321.39	210.4
9.96	4.161	78.32	64.54	143.31	158.8	233.59	175.6	323.39	211.7
10.36	4.485	80.90	65.75	144.06	159.1	235.89	176.3	325.38	212.8
10.76	4.812	Серия 1		144.82	158.0	238.17	176.9	327.34	213.1
11.16	5.138	82.95	67.64	145.57	158.5	240.45	177.5	329.32	213.9
11.67	6.036	85.99	67.67	146.33	158.3	242.73	178.5	331.31	215.3
11.97	5.884	89.07	69.90	147.09	157.9	245.01	179.7	333.04	214.0
12.55	6.459	79.16	70.63	Серия 3		247.29	180.2	335.00	214.8
Серия 8		95.23	71.52	148.75	158.2	249.55	180.7	336.94	216.0
13.01	7.667	98.30	72.83	150.95	158.2	251.83	181.8	338.83	218.0
13.53	7.671	101.35	74.19	153.37	158.2	254.08	182.7	340.73	218.0
14.31	8.397	104.70	75.94	155.78	158.2	256.34	183.5	342.58	219.9
15.07	9.212	108.35	77.67	158.18	158.6	258.60	184.7	344.45	220.9
15.83	10.11	111.99	79.52	160.59	158.6	260.74	185.6	346.30	221.8
16.59	11.15	115.63	81.49	163.00	159.4	262.99	186.1	348.15	221.9
17.36	12.18	119.26	83.89	165.39	159.8	265.22	187.2	Серия 5	
18.15	13.22	122.90	87.16	167.80	159.4	267.44	188.0	167.62	159.4
18.95	14.21	126.48	100.1	170.19	160.0	269.66	188.5	169.81	159.8
19.75	15.23	Серия 2		172.59	160.0	271.86	189.3	172.19	159.9
21.65	17.69	124.16	88.37	174.98	160.6	274.07	190.2	174.57	160.8
24.23	20.64	125.12	91.93	177.37	160.9	276.26	191.1	176.95	160.9
26.85	23.31	126.05	96.40	179.76	161.1	278.46	191.8	179.32	161.2
29.42	25.81	126.92	108.6	182.14	161.9	280.65	192.7	181.70	161.2
Серия 9		127.68	141.4	184.52	162.2	282.83	193.9	184.06	161.9
31.43	28.94	128.37	161.2	186.87	162.5	285.00	194.7	186.42	163.0
33.34	31.18	129.10	158.7	189.24	163.2	287.17	195.5	Серия 6	
35.92	33.88	129.84	158.8	191.62	163.5	289.31	196.2	174.59	160.6
38.53	36.21	130.58	158.6	193.98	163.8	291.46	197.0	176.79	160.4
Серия 10		131.32	158.5	196.35	164.2	293.60	198.1	179.16	161.0
40.68	38.26	132.06	158.1	198.71	165.0	295.55	198.8	181.53	161.1
42.65	39.92	132.80	158.2	201.06	165.6	297.67	200.1	183.88	162.1
45.22	41.98	133.55	157.7	203.41	166.1	299.78	200.7	186.24	162.3
47.80	44.11	134.29	158.8	205.77	166.7	Серия 4		188.61	162.8
50.37	46.22	135.04	158.4	208.11	167.5	301.16	201.8	190.96	163.5
52.93	48.41	135.79	159.0	210.44	168.0	303.06	202.3	193.32	163.8
55.47	50.47	136.53	159.1	212.78	168.4	305.12	202.9	195.67	164.3
								198.02	164.8

Таблица 2. Термодинамические функции 5-этилиденбицикло[2,2,1]-гепт-2-ена (p = 101.325 кПа)

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
Стеклообразное состояние				
5	0.6213	0.0008	19.4	0.0963
10	4.160	0.0117	20.8	0.1960
15	9.200	0.0448	23.4	0.3061
20	15.49	0.1065	26.9	0.4314
25	21.42	0.1989	31.0	0.5759
30	27.19	0.3205	35.4	0.7419
40	37.58	0.6475	44.7	1.142
50	45.81	1.064	54.0	1.636
60	52.91	1.559	63.0	2.222
70	59.41	2.121	71.7	2.896
80	65.50	2.746	80.0	3.654
90	69.60	3.425	88.0	4.494
100	73.20	4.139	95.5	5.412
127.2	83.30	6.269	114	8.271
Жидкое (переохлажденное жидкое) состояние				
127.2	158.8	6.269	114	8.271
150	158.3	9.888	140	11.18
200	165.3	17.93	187	19.41
250	181.3	26.56	225	29.73
298.15	200.1	35.73	259	41.38
300	200.9	36.10	260	41.86
350	223.7	46.69	292	55.51

Используя значение абсолютной энтропии I при 298.15 K (табл. 2), рассчитали стандартную мольную энтропию образования его в жидком состоянии при 298.15 K: $\Delta_f S^\circ = -596.9 \pm 1.0$ Дж/(K моль). Она соответствует процессу

$$9C(к, гр.) + 6H_2(г) \longrightarrow C_9H_{12}(ж).$$

В круглых скобках указаны физические состояния реагентов: к – кристаллический, г – газообразный, ж – жидкий, гр – графит. Значения абсолютных энтропий углерода в форме графита и газообразного водорода взяты из работы [14].

Интересно было сопоставить поведение I и 2,5-норборнадиена (II), а также норборнена (III), изученных ранее в работах [15, 16], в зависимости от температуры. В рассматриваемой области температур I существует в стеклообразном, переохлажденном жидком и жидком состояниях, в то время как для II и III наблюдаются два перехода: из кристаллического в жидкокристаллическое, а затем в жидкое состояние при температурах соответственно 202.03, 255.62 и 130.30, 319.45. В отличие от II и III кристаллизацию I в условиях нашей аппаратуры провести не удалось. Возможно, это обусловлено стерическими затруднениями, связанными с наличием заместителя у циклического атома углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Недорезова П.М. и др.* // Полимеры и композиты: Сб. докл. ежегодн. науч. конф. Звенигород, 2001. М.: Изд-во ИХВ РАН, 2001. С. 22.
2. *Sen A.* // Acc. Chem. Res. 1993. V. 26. № 6. P. 303.
3. *Белов Г.П., Новикова Е.В.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 292.
4. *Белов Г.П.* // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. 43С. № 9. С. 1651.
5. *Белов Г.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1475.

6. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
7. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
8. *Alford S., Dole M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
9. *Adam G., Gibbs J.U.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
10. *Kauzmann W.* // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 218.
11. *Bestul A., Chang S.S.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.
12. *Lebedev B.V.* // Thermochimica Acta. 1997. V. 297. P. 143.
13. *Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н.* Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Н. Новгород: Изд. Нижегородского гос. ун-та, 1999. 275 с.
14. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1972. Вып. 1. Ч. 1.
15. *Быкова Т.А., Смирнова Н.Н., Никищенкова Л.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 1927.
16. *Lebedev B.V., Smirnova N.N., Kiparisova E.G., Makovetsky K.L.* // Makromol. Chem. 1992. B. 193. S. 1399.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1005–1009

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИКАЛИЙНАТРИЙУРАНИЛТРИКАРБОНАТА

© 2005 г. Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, М. А. Князева, Т. А. Быкова, Е. В. Замковая

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 08.06.2004 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования при 298.15 K кристаллического $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ (–4001.0 ± 8.5 кДж/моль). Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 8–560 K изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции этого соединения. Вычислена его стандартная энтропия [–955.5 ± 2.1 Дж/(моль K)] и функция Гиббса образования (–3716.0 ± 9.0 кДж/моль) при 298.15 K.

В данной работе приведены результаты определения стандартной энтальпии образования и измерения теплоемкости кристаллического $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ – синтетического аналога минерала гримзелита.

Синтез трикалийнатрийуранилтрикарбоната осуществляли взаимодействием карбоната уранила квалификации "х.ч." с карбонатом натрия и калия квалификации "ос.ч.". Для этого 0.001 кг UO_2CO_3 заливали раствором, содержащим необходимое для стехиометрии получаемого соединений количество карбоната натрия и калия, и упаривали до сухого остатка при 80°C.

Элементный анализ на содержание натрия, калия и урана проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 ат. %. Содержание углерода определяли с помощью термогравиметрии по удалению трех молей оксида углерода (IV) из соединения при 800°C. По данным элементного анализа, состав полученного соединения отвечал формульной единице $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$: Na_2O – 5.25(5.25), K_2O – 23.90(23.94), UO_3 – 48.50(48.45), CO_2 – 22.35(22.37)% (в скобках приведены вычисленные значения). Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0, CoK_α-излучение. По результатам рентгенофазового анализа $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ имеет слоистое строение. Основой структуры является катион-уранил-анионный комплекс, в состав которого входят уранил-карбонатные анионы $\{UO_2(CO_3)_3\}^{4-}$ и связывающие их в слой ионы натрия [1]. Состав слоя отражает формула $\{Na[UO_2(CO_3)_3]\}^{3-}$. Слои связаны между собой тремя катионами калия на формульную единицу. Индицирование рентгенограммы соединения было выполнено в тригональных осях. Параметры элементарной ячейки $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ оказались равными: a = 9.259 (4), c = 8.205 (7) Å, что находится в соответствии со структурными данными [1].

Термохимия трикалийнатрийуранилтрикарбоната. Экспериментальный термохимический материал получали с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [2, 3]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего (V = 5 см^3), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего (V = 40 см^3) с раствором фтороводородной кислоты. Смешивание реагентов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Щ-516. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2). Систематическую погрешность измерений оценивали в серии опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации "ос.ч." в бидистиллированной воде.

Энтальпия растворения KCl (0.2 M) составила $\Delta_r H°$ = 17.53 ± 0.04 кДж/моль. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты определения энтальпии растворения $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ в 13.5 M водном растворе фтороводородной кислоты при 298.15 K.

Для расчета стандартной энтальпии образования $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ была выбрана приведенная ниже термохимическая схема. При 298.15 K опре-

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ в 13.5 М растворе фтороводородной кислоты при 298.15 K

m, г	$\Delta T_{оп}$, K	$\Delta T_н$, K	q, Дж	C_p, Дж/K	$-\Delta_r h°$, Дж	$-\Delta_r H°$, кДж/моль
0.31345	0.320	0.144	32.14	223.2	71.42	134.5
0.31330	0.319	0.145	32.26	222.5	70.98	133.7
0.31785	0.323	0.146	32.41	222.0	71.71	133.2

Обозначения: m – масса вещества, $\Delta T_{оп}$ – подъем температуры в результате химической реакции, $\Delta T_н$ – подъем температуры в результате пропускания электрического тока через нагреватель, q – количество электрической энергии, прошедшей через нагреватель, C_p – энергетический эквивалент калориметрической системы, $\Delta_r h°$ – стандартная энтальпия химической реакции в расчете на указанную навеску вещества. Среднее значение $\Delta_r H° = -133.8 \pm 0.4$ кДж/моль.

деляли энтальпии реакций следующих соединений с 13.5 М фтороводородной кислотой (табл. 2)

$$UO_2CO_3(к) + HF(р) \longrightarrow \text{Раствор 1}, \quad (1)$$

$$Na_2CO_3(к) + \text{раствор 1} \longrightarrow \text{Раствор 2}, \quad (2)$$

$$K_2CO_3(к) + \text{раствор 2} \longrightarrow \text{Раствор 3}, \quad (3)$$

$$K_3Na[UO_2(CO_3)_3](к) + HF(р) \longrightarrow \text{Раствор 4}. \quad (4)$$

По данным авторов [4] комплексообразование в растворах 3, 4 приводит к практически полному смещению равновесия реакций (3), (4) вправо; кроме того навески реагентов были подобраны таким образом, чтобы количество выделяющегося CO_2 в реакциях (1), (2) и (3) было равно количеству выделяющегося газа в (4)

$$UO_2CO_3(к) + 0.5Na_2CO_3(к) + 1.5K_2CO_3(к) \longrightarrow K_3Na[UO_2(CO_3)_3](к), \quad (5)$$

энтальпия которой по закону Гесса равна

$$\Delta_r H_5^\circ = \Delta_r H_1^\circ + 0.5\Delta_r H_2^\circ + 1.5\Delta_r H_3^\circ - \Delta_r H_4^\circ =$$

$$= -9.7 \pm 1.5 \text{ кДж/моль}.$$

По величине $\Delta_r H_5^\circ(298)$ и известным энтальпиям образования кристаллических UO_2CO_3 ($-1698.0 \pm \pm 8.0$) [5], Na_2CO_3 (-1129.43 ± 0.25) [6] и K_2CO_3 (-1153.1 ± 2.1) [6] вычисляли стандартную энтальпию образования при 298.15 K кристаллического трикалийнатрийуранилтрикарбоната

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения соединений в водном растворе 13.5 М фтороводородной кислоты при 298.15 K

Реакция	$-\Delta_r H°$, кДж/моль	$-\Delta_r \overline{H}°$, кДж/моль
(1)	56.4, 54.2, 51.4	54.0 ± 1.4
(2)	49.6, 49.8, 49.4	49.6 ± 0.1
(3)	43.3, 43.0, 43.1	43.1 ± 0.1
(4)	134.5, 133.7, 133.2	133.8 ± 0.4

Обозначения: $\Delta_r \overline{H}°$ – среднее значение.

$$\Delta_f H°(K_3Na[UO_2(CO_3)_3], к) =$$

$$= \Delta_r H_5^\circ + \Delta_f H°(UO_2CO_3, к) + 0.5\Delta_f H°(Na_2CO_3, к) +$$

$$+ 1.5\Delta_f H°(K_2CO_3, к) = -4001.0 \pm 8.5 \text{ кДж/моль}.$$

Теплоемкость и термодинамические функции трикалийнатрийуранилтрикарбоната. Теплоемкость $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ в интервале 8–360 K измеряли с помощью универсальной теплофизической установки ТАУ-1 [7]. Вещество помещали в калориметрическую ампулу из нержавеющей стали, объемом 1.5 $см^3$. Температуру измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики измерений была изучена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали с надежными значениями теплоемкости бензойной кислоты в пределах 1.0–3.0% в интервале 10–40 K; 0.5% в интервале 40–80 K и 0.2–0.3% в интервале 80–360 K. Таким же был разброс экспериментальных значений теплоемкости изученного вещества около усредняющей кривой.

Теплоемкость в интервале 330–560 K измеряли с помощью адиабатического динамического калориметра, работающего по принципу тройного теплового моста (АДКТТМ) со скоростью нагрева 1.5 K/мин. Экспериментальные точки температурной зависимости изобарной теплоемкости трикалийнатрийуранилтрикарбоната в интервале 8–420 K приведены в табл. 3. На рисунке представлена данная зависимость во всем изученном интервале температур. В интервале 390–410 K на кривой $C_p = f(T)$ для $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ наблюдается эндотермический пик. Графическим интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ в области перехода определяли энтальпию перехода ($\Delta_{tr}H° = 0.8 \pm \pm 0.1$ кДж/моль), а по максимуму пика определяли температуру перехода, которая оказалась равной $T_{tr} = 395 \pm 1$ K, тогда энтропия перехода $\Delta_{tr}S° = = 2.0$ Дж/(моль K). Данный обратимый переход можно отнести к типу порядок-беспорядок [8].

Эндотермический пик в интервале 490–550 K и аномальное увеличение теплоемкости выше 550 K

Таблица 3. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж/(моль K)) кристаллического $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
8.25	1.311	77.87	167.2	164.70	291.4	256.42	363.4	355.06	427.6
9.05	2.224	80.39	173.1	167.10	293.4	259.21	364.8	357.28	430.4
9.86	3.081	81.85	178.8	169.49	295.5	262.02	366.7	359.42	431.8
10.61	3.832	82.92	179.7	171.88	296.9	264.80	368.2	361.61	436.0
11.36	4.633	84.34	183.0	174.27	297.9	267.59	369.9	363.72	436.7
12.13	5.392	85.45	185.4	176.65	299.8	270.24	372.3	365.87	441.0
13.11	5.887	86.79	187.1	179.03	300.4	273.11	373.8	366.85	444.9
14.17	7.202	87.98	189.7	181.41	302.4	275.91	375.9	368.78	447.5
15.22	8.731	89.25	191.9	183.79	303.9	278.66	377.1	370.20	448.6
16.27	10.68	91.71	196.6	186.17	305.4	281.37	379.7	371.78	451.0
17.33	12.69	94.16	199.8	188.54	306.5	284.07	380.4	372.61	453.4
18.41	14.99	96.61	203.9	190.91	308.1	286.76	381.3	374.51	453.9
19.50	17.71	99.06	207.9	193.24	310.2	289.43	384.3	376.37	457.5
22.05	22.65	101.51	212.1	195.60	312.2	292.11	385.1	378.22	460.4
24.76	29.60	103.96	215.3	197.97	313.2	294.76	386.3	380.05	466.3
27.43	37.02	106.40	219.3	200.33	315.8	297.41	388.0	381.86	469.9
30.07	44.12	108.84	222.6	202.67	316.2	300.01	390.1	383.65	474.0
32.71	50.68	111.28	226.7	205.02	318.0	302.63	392.8	385.42	478.7
36.21	60.30	113.72	229.8	207.36	319.9	305.23	394.1	387.19	488.2
38.46	66.66	116.37	232.7	209.70	321.4	307.82	393.4	388.95	501.2*
41.03	74.45	118.85	236.2	212.03	323.6	310.38	395.0	390.02	514.8*
43.61	82.16	121.28	239.3	214.37	325.0	312.93	398.3	391.54	546.6*
46.19	89.72	123.70	242.6	216.70	326.5	315.24	397.6	393.60	606.8*
48.75	97.03	126.13	245.6	219.03	328.9	317.76	399.5	395.20	627.5*
51.31	105.1	128.56	249.6	221.35	330.7	320.23	401.9	396.16	611.0*
53.87	112.1	130.98	252.0	223.66	332.9	322.68	403.1	397.30	589.1*
56.43	119.7	133.41	255.6	225.97	335.9	325.11	404.3	399.39	543.1*
58.98	124.7	135.83	258.7	228.27	337.5	327.56	406.2	401.09	530.1*
50.24	102.4	138.25	260.9	230.52	339.6	329.99	407.6	402.82	524.2*
52.48	108.9	140.67	263.5	232.82	343.0	332.37	408.2	404.57	524.2*
55.03	116.4	143.09	267.2	235.11	345.9	334.77	410.0	406.35	526.6*
57.59	122.1	145.50	269.9	237.40	347.6	337.15	411.9	408.16	531.3*
60.15	125.8	147.91	272.6	239.69	349.2	339.51	413.1	410.00	537.2
62.71	129.3	150.31	275.9	241.98	352.2	341.85	416.3	411.87	542.5
65.25	136.2	152.72	278.4	244.25	353.2	344.13	417.2	413.74	547.8
67.76	148.2	155.11	281.3	246.52	355.2	346.43	419.1	415.63	554.3
70.27	154.3	157.50	284.6	248.79	356.9	348.72	421.3	417.53	560.8
72.81	155.0	159.90	288.2	251.06	358.9	350.99	423.7	419.44	564.9
75.35	161.5	162.30	290.6	253.60	361.0	352.87	425.4	421.36	570.2

Примечание. Звездочкой отмечены эффективные значения теплоемкости в области перехода.

Таблица 4. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H(T) - H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль K)	$-[G(T) - H(0)]$, кДж/моль
кристалл I (тригональный)				
0	0	0	0	0
5	0.4335	0.000624	0.1846	0.000299
10	2.896	0.007791	1.076	0.002974
15	8.796	0.03527	3.232	0.01320
20	18.57	0.1027	7.033	0.03797
25	29.98	0.2229	12.36	0.08613
30	44.28	0.4085	19.08	0.1639
35	56.56	0.6608	26.84	0.2787
40	71.24	0.9792	35.32	0.4336
45	86.82	1.374	44.61	0.6331
50	101.5	1.846	54.53	0.8808
55	114.7	2.387	64.84	1.179
60	126.8	2.991	75.34	1.529
65	138.5	3.654	85.95	1.933
70	150.1	4.376	96.65	2.389
75	161.7	5.155	107.4	2.899
80	175.7	5.999	118.3	3.463
90	193.0	7.843	140.0	4.755
100	209.6	9.857	161.2	6.261
110	224.3	12.03	181.9	7.977
120	237.9	14.34	202.0	9.896
130	250.9	16.78	221.5	12.01
140	263.3	19.36	240.6	14.33
150	275.2	22.05	259.1	16.82
160	287.8	24.87	277.3	19.51
170	295.4	27.79	295.0	22.37
180	301.3	30.77	312.1	25.41
190	307.4	33.81	328.5	28.61
200	314.4	36.92	344.5	31.97
210	322.3	40.11	360.0	35.50
220	330.9	43.37	375.2	39.17
230	339.9	46.73	390.1	43.00
240	348.7	50.17	404.8	46.98
250	357.2	53.70	419.2	51.10
260	365.1	57.31	433.3	55.36
270	372.3	61.00	447.3	59.76
273.15	374.4	62.17	451.6	61.18
280	378.8	64.75	460.9	64.30
290	384.6	68.57	474.3	68.98
298.15	389.0	71.73	485.0	72.89
300	390.0	72.45	487.4	73.79
310	395.4	76.37	500.3	78.73
320	400.9	80.35	513.0	83.79
330	407.0	84.39	525.4	88.99
340	414.2	88.50	537.6	94.30
350	422.7	92.68	549.8	99.74
360	433.2	96.96	561.8	105.3
370	446.0	101.4	573.9	111.0
380	466.0	105.9	586.0	116.8
390	490.0	110.7	598.4	122.7
395	501.4	113.2	604.7	125.7
кристалл II				
395	501.4	114.0	606.7	125.7
400	512.6	116.5	613.1	128.7
410	537.2	121.7	626.0	135.0
420	566.3	127.3	639.3	141.2

по результатам термогравиметрического анализа связаны с декарбоксилированием соединения.

Для расчета термодинамических функций экспериментальные значения теплоемкости кристаллического $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ в интервале 8–18 K экстраполировали к 0K по уравнению $C_p = 5.27 \times \times 10^{-3}T^{2.74}$ (погрешность экстраполяции составила 3%), т.е. использовали функцию вида $C_p = AT^n$. Значение степени в данном уравнении показывает, что структура $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ занимает промежуточное положение между слоистыми и каркасными структурами [9]. Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии изученного вещества. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости вещества для ряда температур приведены в табл. 4.

Абсолютная энтропия при 298.15 K трикалийнатрийуранилтрикарбоната $S°(K_3Na[UO_2(CO_3)_3], к) = = 485.0 \pm 2.1$ Дж/(моль K). По полученной величине и соответствующим абсолютным энтропиям простых веществ (51.30 ± 0.21 Na [6], 64.68 ± 0.21 K [6], 5.74 ± 0.13 C (графит) [10], 50.21 ± 0.17 U [11], 205.037 ± 0.033 Дж/(моль K) O_2 [12] вычисляли стандартную энтропию образования при 298.15 K изученного соединения:

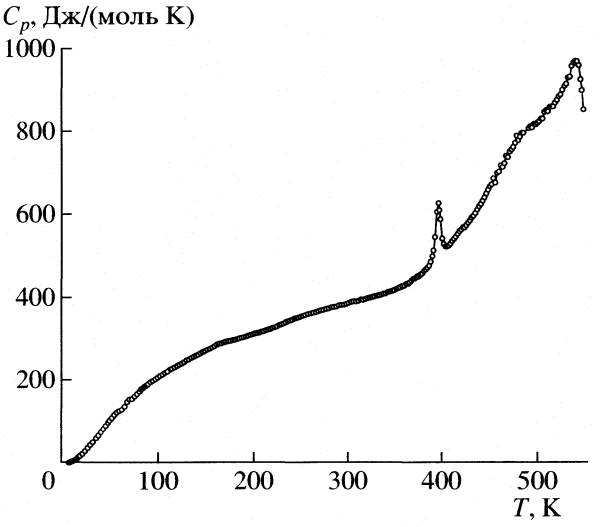
$$\Delta_f S°(K_3Na[UO_2(CO_3)_3], к) =$$
$$= -955.5 \pm 3.0 \text{ Дж/(моль K)}.$$

По этой величине и стандартной энтальпии образования вычисляли стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 K трикалийнатрийуранилтрикарбоната:

$$\Delta_f G°(K_3Na[UO_2(CO_3)_3], к) =$$
$$= -3716.0 \pm 9.0 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена теплоемкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$. Установлен и интерпретирован ряд аномалий на температурной зависимости теплоемкости данного соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33055 и ЦКП "Точная калориметрия", проект № 00-03-40136) и гранта Президента РФ на поддержку молодых российских ученых и ведущих научных школ на выполнение научных исследований (код проекта № МК-2175.2003.03).



Температурная зависимость изобарной теплоемкости $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mazzi F., Rinaldi F.* // Period di mineral. 1961. V. 30. № 1. P. 1.
2. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьёв А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. С. 184.
3. *Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1366.
4. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 504 с.
5. *Кац Дж., Сиборг Г., Морсс Л.* Химия актиноидов. Ч. 3. М.: Мир, 1999. С. 647.
6. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X. Ч. I–II.
7. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибанин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
8. Физика и химия твердого состояния органических веществ / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1967. 738 с.
9. *Тарасов В.В.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 24. С. 111.
10. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. IV. Ч. 2. С. 431.
11. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. VIII. Ч. I. 527 с.
12. *Codata Key Values* // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. № 1. P. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1010–1013

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.979.733

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С "ПЕРЕПОЯСАННЫМИ" ПОРФИРИНАМИ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

© 2005 г. Е. М. Кувшинова*, С. Г. Пуховская, А. С. Семейкин*, О. А. Голубчиков***

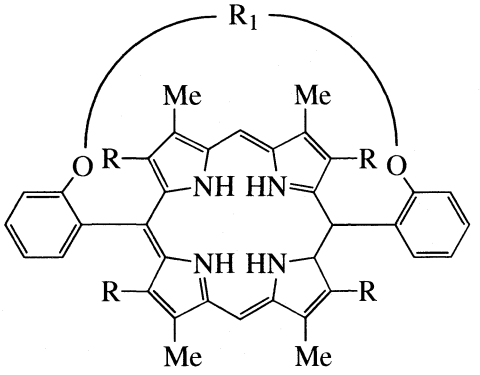
** Ивановский государственный химико-технологический университет*

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

Поступила в редакцию 06.04.2004 г.

Исследована кинетика образования β-алкилзамещенных 5,15-дифенилпорфиринов и диссоциации их медных комплексов в уксусной кислоте и уксуснокислых растворах трифторуксусной кислоты. Установлено, что кинетические параметры этих процессов зависят от степени экранирования реакционного центра и деформации тетрапиррольного ароматического макроцикла.

В [1–8] установлено, что порфирины с плоской структурой и деформированным макроциклом по скоростям образования металлокомплексов и их диссоциации отличаются на несколько порядков. С целью систематического изучения влияния геометрии тетрапиррольного макроцикла на его координационные свойства синтезированы β-алкилзамещенные 5,15-дифенилпорфирины, бензольные кольца которых соединены через *орто*-положения мостиковыми группами различной длины. Исследована кинетика реакций образования медных комплексов "перекрытых" порфиринов в уксусной кислоте и кинетика их диссоциации в смесях уксусной и трифторуксусной кислот



$H_2P(I)$, R = Et, $R_1 = -(CH_2)_5-$; $H_2P(II)$, R = Et, $R_1 = -(CH_2)_6-$;

$H_2P(III)$, R = Et, $R_1 = -(CH_2)_4O-C_6H_4-O(CH_2)_4-$;

$H_2P(IV)$, R = Bu, $R_1 = -(CH_2)_4O-C_6H_4-O(CH_2)_4-$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порфирины $H_2P(I)$–$H_2P(IV)$ получали конденсацией дипирролилметанов, катализируемой трихлоруксусной кислотой, с соответствующими диальдегидами в ацетонитриле с последующим окислением промежуточных порфириногенов *п*-хлоранилом [9]. Очистку порфиринов проводили хроматографически на силикагеле и оксиде алюминия II и III степени активности. Проявитель – смесь хлороформа с бензолом. Индивидуальность соединений проверяли методом ТСХ на силуфоле. Электронные спектры поглощения и ЯМР-спектры порфиринов не отличались от описанных в литературе [9].

Медные комплексы получали кипячением порфиринов с 50-кратным мольным избытком ацетата меди в ДМФА и очищали хроматографированием на оксиде алюминия III степени активности. В качестве проявителя использовали хлороформ. Контроль чистоты комплексов проводили по электронным спектрам поглощения.

Ацетат меди марки "ч.д.а" очищали перекристаллизацией из водной уксусной кислоты и обезвоживали при 380–390 K. Уксусную кислоту марки "х.ч." обезвоживали дробным вымораживанием и перегоняли с дефлегматором. Содержание воды контролировали титрованием по методу Фишера, оно составляло не более 0.03%. Трифторуксусную кислоту (ТФК) марки "ч." смешивали с концентрированной серной кислотой в соотношении 10 : 1. Обезвоженную CF_3COOH отгоняли из смеси с дефлегматором, собирая фракцию с температурой кипения 72–73°C при атмосферном давлении, затем повторно перегоняли.

Скорость реакций комплексообразования β-алкилзамещенных 5,15-дифенилпорфиринов с ацетатом меди и диссоциации их медных комплексов исследовали спектрофотометрическим методом на приборах Specord M-400 и Hitachi U-2000 в термостатируемых кюветах на шлифах в интервале температур от 288 до 328 K. Колебания температуры не превышали ±0.1 K. Во всех случаях, в спектрах реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки. В ходе каждого опыта сни-

Таблица 1. Эффективные константы скорости координации порфиринов H_2P(I–IV) ацетатом меди в уксусной кислоте, λ – аналитическая длина волны, $c_{Cu(AcO)_2} = 2.5 \times 10^{-3}$

Порфирин	$k_{эф} \times 10^2$, $с^{-1}$			
	λ, нм	288 K	298 K	308 K
H_2P(I)	534	0.36 ± 0.02	0.80 ± 0.05	1.65 ± 0.07
H_2P(II)	539	0.46 ± 0.03	0.85 ± 0.04	1.50 ± 0.03
H_2P(III)	532	1.49 ± 0.08	3.2 ± 0.1	6.0 ± 0.3
H_2P(IV)	531	1.20 ± 0.06	2.60 ± 0.10	5.00 ± 0.20

мали 15–20 замеров изменения оптической плотности раствора через определенный промежуток времени на конкретной длине волны. Средняя квадратичная погрешность определения $k_{эф}$ = 5–8% при доверительной вероятности 95%. Кинетические параметры реакций образования и диссоциации металлокомплексов порфиринов представлены в табл. 1–3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция комплексообразования порфиринов с ацетатом меди

$$H_2P + Cu(AcO)_2 \longrightarrow CuP + 2AcOH \quad (1)$$

подчиняется кинетическому уравнению [10]

$$d[H_2P]/dt = -k[H_2P][Cu(AcO)_2]^n, \quad (2)$$

где H_2P – порфирин, CuP – его медный комплекс, k – константа скорости реакции (1). Образование медных комплексов исследуемых порфиринов имеет первый кинетический порядок по лиганду. Это подтверждается линейностью зависимостей в координатах $\lg(c^0_{H_2P}/c_{H_2P})$–t ($c^0_{H_2P}$ и c_{H_2P} – начальная и текущая концентрации порфирина). Кинетические опыты проводили в условиях, по крайней мере, стократного избытка соли $Cu(AcO)_2$ по отношению к порфирину, что позволило рассчитать эффективные константы ($k_{эф}$) реакции (1) по уравнению

$$k_{эф} = (1/t)\ln[(A_0 - A_\infty)/(A - A_\infty)], \quad (3)$$

где A_0, A, A_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент, в момент времени t и по окончании реакции соответственно.

Для определения кинетического порядка реакции по соли металла в уксусной кислоте исследовали зависимость $k_{эф}$ образования CuP(III) от концентрации ацетата меди. В логарифмических координатах (рис. 1) эта зависимость линейна, и тангенс угла наклона равен 0.5. Дробный кинетический порядок, судя по данным [11, 12], обусловлен тем, что ацетат меди в уксусной кислоте существует в виде равновесной смеси моноядерных и кинетически инертных биядерных комплексов, причем равновесие смещено в пользу биядерных сольватокомплексов меди. Константы скорости полуторного порядка рассчитывали по уравнению

$$k_{n+1} = k_{эф}/c^{0.5}_{Cu(AcO)_2}. \quad (4)$$

Кинетику реакции диссоциации медных комплексов порфиринов

$$CuP + 4H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + H_4P^{2+}, \quad (5)$$

(H_4P^{2+} – дикатион порфирина) исследовали в уксуснокислых растворах ТФК, мольный избыток которой по отношению к CuP составил ~100 раз. В этих условиях реакция имеет первый кинетический порядок по CuP, что доказывают линейные зависимости в координатах $\ln(c_{MP}/c^0_{MP})$–t (c_{MP} и c^0_{MP} – текущая и начальная концентрация металлопорфирина соответственно, t – время). Эффективные константы скорости ($k_{эф}$) реакции диссоциации, рассчитанные по уравнению (3), сохраняют удовлетворительное постоянство (табл. 2.) Константы скорости n + 1 порядка рассчитывали по уравнению

$$k_{n+1} = k_{эф}/c^n_{CF_3COOH}. \quad (6)$$

На рис. 2 показана зависимость $k_{эф}$ от c_{CF_3COOH}, свидетельствующая, что реакция (5) имеет кинетический порядок по сольватированному протону, равный 0.5. По-видимому, нецелочисленный порядок реакции обусловлен тем, что в уксусно-

Таблица 2. Эффективные константы скорости диссоциации медных комплексов порфиринов CuP(I–IV) в системе уксусная кислота – ТФК, λ – аналитическая длина волны, $c_{CF_3COOH} = 0.013$ моль/л

Порфирин	$k_{эф} \times 10^3$, $с^{-1}$				
	λ, нм	298 K	308 K	318 K	328 K
CuP(I)	554	8.2 ± 0.4	9.6 ± 0.5	11.1 ± 0.6	–
CuP(II)	548	7.0 ± 0.3	8.4 ± 0.4	10.2 ± 0.5	12.0 ± 0.6
CuP(III)	541	3.9 ± 0.2	5.3 ± 0.3	7.3 ± 0.4	9.3 ± 0.5
CuP(IV)	541	4.5 ± 0.2	6.0 ± 0.3	8.0 ± 0.4	10.5 ± 0.5

Таблица 3. Кинетические параметры реакций образования и диссоциации медных комплексов "перепоясанных" порфиринов H_2P(I–IV)

Порфирин	k_{n+1}^{298}, л/(моль с)	E_a, кДж/моль	A, $с^{-1}$	k_{n+1}^{298}, л/(моль с)	E_a, кДж/моль	$A \times 10^{-6}$, $с^{-1}$
	$CuP + 4H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + H_4P^{2+}$			$H_2P + Cu(OAc)_2 \longrightarrow CuP + 2AcOH$		
H_2P(I)	0.072 ± 0.004	11.8 ± 2	8.44 ± 0.02	0.150 ± 0.008	55 ± 3	695 ± 9
H_2P(I)	0.061 ± 0.003	14.6 ± 1.4	22.22 ± 0.07	0.170 ± 0.007	43 ± 2	5.88 ± 0.02
H_2P(III)	0.034 ± 0.002	25.0 ± 1.2	800 ± 22	0.64 ± 0.03	51 ± 2	540 ± 9
H_2P(IV)	0.040 ± 0.002	23.0 ± 1.4	423 ± 3	0.52 ± 0.03	52 ± 2	663 ± 11

кислых растворах трифторуксусная кислота ведет себя как слабый электролит.

Энергию активации реакций образования и диссоциации металлопорфиринов рассчитывали, исходя из уравнения Аррениуса

$$k = Ae^{-E/RT}. \quad (7)$$

Предэкспоненциальный множитель A рассчитывали по уравнению

$$\ln A = \ln k_{1.5} + E/RT. \quad (8)$$

Данные табл. 1, 3 показывают, что сильно экранированные порфирины H_2P(I, II) реагируют с ацетатом меди несколько медленнее, чем H_2P(III, IV). Очевидно, укорочение мостиковых групп создает определенные пространственные помехи сольватации протонов, покидающих реакционный центр порфиринов в переходном состоянии. Эти помехи наиболее существенны для H_2P(I, II) и минимальны для H_2P(III, IV). Реакционная способность порфиринов H_2P(I и II) при комплексообразовании практически одинакова. Это обусловлено тем, что увеличение длины перепоясывающего фрагмента на одну группу CH_2 не оказывает существенного влияния на степень деформации макроцикла. При переходе от H_2P(IV) к H_2P(I) эффект экранирования реакционного центра, очевидно, не меняется, но существенно возрастает деформация порфиринового остова. Искажение плоскостного строения тетрапиррольного макроцикла приводит к понижению его ароматичности и увеличению основности третичных атомов азота [13, 14], что, в свою очередь, способствует образованию прочных водородных связей атомов азота реакционного центра с молекулами уксусной кислоты. Этот фактор вызывает уменьшение константы скорости реакции комплексообразования, а также снижение предэкспоненциального множителя и незначительный рост энергии активации (табл. 3).

Величины кинетических параметров реакции диссоциации медных комплексов порфиринов CuP(I–IV) также обусловлены эффектами экранирования и искажения порфиринового макроцикла (табл. 2, 3). Действие их противоположно. С одной стороны, при переходе от CuP(IV) к CuP(I) растет деформация порфиринового остова, что способствует увеличению скорости реакции диссоциации и уменьшению энергии и энтропии активации. С другой, уменьшение длины связывающей цепочки приводит к более эффективному экранированию реакционного центра, что долж-

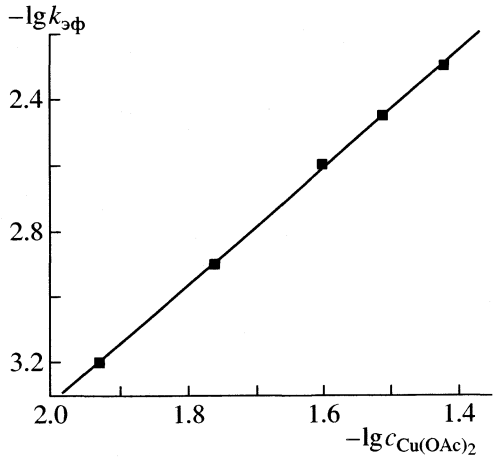


Рис. 1. Зависимость $\lg k_{эф}$ от $\lg c_{Cu(AcO)_2}$ реакции образования CuP(III) в уксусной кислоте при 298 K.

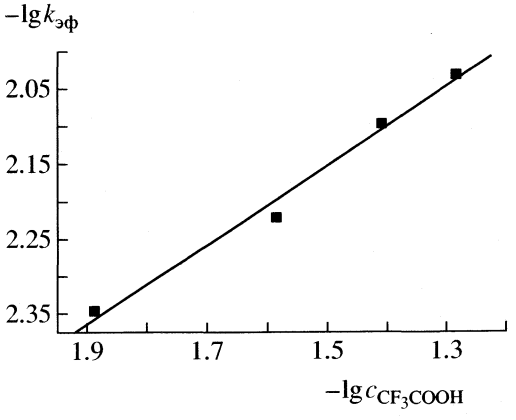


Рис. 2. Зависимость $\lg k_{эф}$ от $\lg c_{CF_3COOH}$ реакции диссоциации CuP(IV) в уксусной кислоте при 298 K.

но препятствовать реакции диссоциации и способствовать росту E и A.

Таким образом, из-за противоположного влияния факторов экранирования реакционного центра и деформации порфиринового макроцикла кинетические параметры образования и диссоциации медных комплексов "перепоясанных" порфиринов H_2P(I–IV) мало зависят от их структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-96458-р2003 цчр а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Голубчиков О.А., Коровина С.Г., Кувшинова Е.М. и др.* // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. Вып. 11. С. 2378.
2. *Голубчиков О.А., Кувшинова Е.М., Коровина С.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 912.
3. *Кувшинова Е.М., Голубчиков О.А., Березин Б.Д.* // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. Вып. 8. С. 1797.
4. *Takeda J., Ohya T., Sato M.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 2877.
5. *Дудкина Н.С., Шатунов П.А., Кувшинова Е.М. и др.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 12. С. 2042.
6. *Кувшинова Е.М., Дудкина Н.С., Пуховская С.Г. и др.* // Там же. 2000. Т. 70. Вып. 6. С. 1010.
7. *Кувшинова Е.М., Кузьмин Д.А., Дудкина Н.С. и др.* // Там же. 2002. Т. 72. Вып. 1. С. 142.
8. *Кувшинова Е.М., Кузьмин Д.А., Дудкина Н.С. и др.* // Там же. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 691.
9. *Семейкин А.С., Гусева Л.Ж., Пуховская С.Г., Голубчиков О.А.* Деп. ВИНИТИ 27.01.2004, № 139–В2004.
10. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
11. *Голубчиков О.А., Койфман О.И., Березин Б.Д.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 6. С. 1469.
12. *Агеева Т.А., Пономарева Е.Л., Голубчиков О.А., Березин Б.Д.* // Координац. химия. 1987. Т. 13. № 7. С. 886.
13. *Венедиктов Е.А., Голубчиков О.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 164.
14. *Коровина С.Г., Шейнин В.Б., Голубчиков О.А., Березин Б.Д.* // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макрогетероциклических соединений. Иваново, 1988. С. 170.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1014–1019

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КОБАЛЬТА НА СИЛИКАГЕЛЕ

© 2005 г. П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, А. С. Лермонтов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: chern@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 08.04.2004 г.

Исследовано влияние пористой структуры силикагеля на кинетику восстановления Co-нанесенных катализаторов. На основе магнитных измерений предложен новый способ определения максимального размера частиц Co в исследуемой системе. Показано, что для силикагеля со средним диаметром пор 10 нм процесс восстановления протекает во внешнедиффузионной области, а для силикагелей с диаметром пор 6 и 3 нм во внутридиффузионной области. Для системы Co/SiO_2 показано, что эффективная энергия активации процесса восстановления на стадии CoO–Co не зависит от размера наночастиц в диапазоне от 3 до 6 нм. Установлено, что для силикагеля с диаметром пор 3 нм наблюдается явление капсулирования частиц Co в порах носителя.

Кобальт-нанесенные катализаторы и, в частности кобальт на силикагеле, являются объектом неослабевающего внимания со стороны многих исследователей, поскольку служат перспективными катализаторами синтеза Фишера–Тропша [1, 2]. Селективность и активность катализаторов определяется рядом факторов, таких как степень восстановления кобальта до металла [3], размер частиц Co [4], пористая структура носителя (удельная поверхность, средний размер пор, объем пор) [5]. Процесс восстановления оксидов кобальта до металла является конечной стадией приготовления катализаторов, а условия проведения этого процесса во многом определяет степень восстановления кобальта до металла и размер частиц Co. В свою очередь кинетика процесса восстановления зависит от пористой структуры носителя, поскольку процесс восстановления может протекать как в кинетической, так и во внешнедиффузионной или во внутридиффузионной области в зависимости от размера пор носителя.

Работ, посвященных исследованию кинетики восстановления оксидов кобальта на носителях, сравнительно мало [6, 7], а полученные результаты противоречивы. Это обусловлено рядом причин, одной из которых является трудность раздельного исследования последовательности реакций восстановления Co_3O_4 до CoO и CoO до Co. Другая причина, возможно, состоит в зависимости кинетических параметров от размера частиц оксида. Поэтому исследование размерной зависимости кинетических параметров процесса восстановления, т.е. зависимости кинетики процесса от размера частиц оксида кобальта является самостоятельной задачей.

Предлагаемый в настоящей работе подход к исследованию кинетики восстановления оксидов Co состоит в использовании метода непрерывного измерения намагниченности [8] непосредственно в процессе восстановления в изотермическом или неизотермическом режимах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты для исследования получали традиционным методом пропитки носителя раствором нитрата Co заданной концентрации. В качестве носителей использовали силикагели CARIACT производства фирмы Fujisilysia chemical ltd. марки Q-3, Q-6 и Q-10 с узким распределением пор по размерам. Распределение пор по размерам, а также удельную поверхность силикагеля определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на абсорбтометре ASAP 2010. На рис. 1 приведены экспериментальные функции распределения пор по размерам. Средний размер пор в носителях Q-3, Q-6 и Q-10 составляет 3, 6 и 10 нм, а удельная поверхность 550, 450 и 300 $м^2/г$ соответственно. Однако для силикагеля Q-10 наблюдается бимодальное распределение пор с максимумами 9 и 11 нм.

После пропитки катализаторы сушили в токе воздуха при 80°C в течение 4 ч, а затем прокаливали при 500°C в течение 6 ч в токе воздуха. Таким образом были получены системы Co_3O_4/SiO_2 с содержанием Co 10 мас. %, которые ниже будут обозначаться как Co/Q-3, Co/Q-6 и Co/Q-10 в зависимости от используемого носителя. Для исследования кинетики восстановления в изотермическом режиме использовали два размера гранул катализатора: 1.7 мм и 0.1 мм.

Восстановление проводили как в изотермическом режиме, так и в режиме температурнопрограммируемого нагрева (ТПВ). В первом случае использовали водород, предварительно прошедший тонкую очистку от следов воды и кислорода, во втором случае, использовали смесь 5 об. % H_2 + Ar, обычно применяемую в экспериментах по ТПВ и так же прошедшую предварительную тонкую очистку от H_2O и O_2.

В качестве реактора использовали измерительную ячейку вибрационного магнитометра, представляющую собой проточный микрореактор объемом 1 мл. Исследуемый образец неподвижно закреплялся между двумя мембранами из пористого кварца. Масса образца составляла 30 мг. За процессом восстановления наблюдали по изменению намагниченности, а также по скорости поглощения водорода в том случае, когда использовалась методика ТПВ. Для окисление частиц Co использовали смесь 1 об. % O_2 в He.

Измерения коэрцитивной силы (H_c) и остаточной намагниченности проводили при температуре 7°C. Намагниченность насыщения (σ_s) определяли методом экстраполяции к бесконечному полю в координатах $1/H$–σ_s.

Оценку размеров частиц Co проводили после восстановления в токе H_2 при 500°C. Полноту восстановления контролировали по изменению намагниченности. После достижения постоянного значения намагниченности исследуемый образец охлаждали до 200°C и при этой температуре заменяли поток водорода на Ar для того, чтобы десорбировать H_2 с поверхности Co, а затем температуру понижали до температуры воды в радиаторе, который служит для охлаждения реактора (7°C).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение размеров частиц Co

Для оценки верхней границы размеров частиц металлического Co использовали зависимость коэрцитивной силы H_c от размера частиц Co. Известно [9], что зависимость H_c от размера частиц ферромагнетика имеет вид кривой с максимумом. Для Co максимум H_c соответствует размеру ~20 нм (однодоменные частицы) [10]. При уменьшении размера частиц от 20 нм наблюдается резкое уменьшение величины H_c. При переходе в суперпарамагнитное состояние H_c обращается в ноль. Для частиц, размер которых >20 нм (многодоменные частицы) с увеличением размера частиц также наблюдается уменьшение H_c, но до некоторого предела, соответствующего массивному металлу.

Известно [11], что при низкотемпературном окислении металлов наблюдается образование тонких оксидных пленок. Кинетика образования тонких пленок оксида при пониженных температурах сравнительно хорошо описывается теорией Кабрера–Мотта [12]. Теория предсказывает существование некоторой критической температуры, ниже которой пленка достигает предельной толщины несколько десятков ангстрем, после чего ее быстрый рост прекращается. Каждой температуре ниже критической соответствует некоторая толщина оксидной пленки (δ), которая определяется следующим законом:

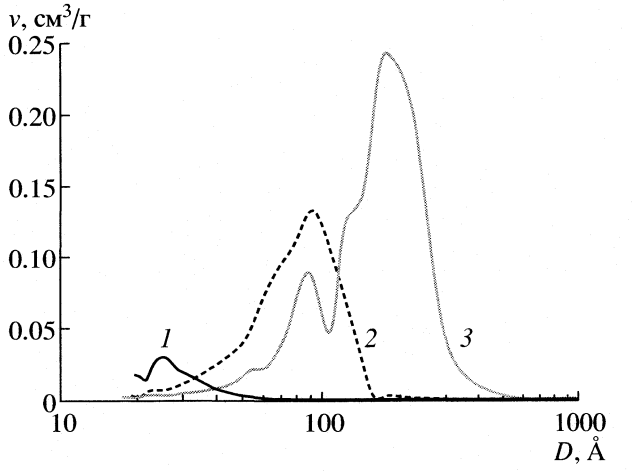


Рис. 1. Распределение диаметра пор в носителях Q-3 (*1*), Q-6 (*2*) и Q-10 (*3*) по размерам.

$$\delta = Veb/(W - 39kT), \qquad (1)$$

где V – потенциал, создаваемый электрическим полем в слое оксида, e – заряд электрона, b – величина, приблизительно равная половине межплоскостного расстояния в кристаллической решетке оксида, W – работа, необходимая для перемещения катионной вакансии с поверхности в объем, k – постоянная Больцмана. Из формулы (1) следует, что предельная толщина существует лишь при температурах $<W/39k$. Проведенные нами эксперименты показали, что при $T < 473$ K процесс роста оксидной пленки прекращается после достижения некоторой толщины, зависящей от температуры [13]. Таким образом, в результате низкотемпературного окисления на поверхности наночастиц Co образуется тонкая пленка оксида, которая препятствует дальнейшему окислению частиц Co. При этом часть частиц Co, диаметр которых $\leq 2\delta$, окисляются полностью. Диаметр остальных частиц уменьшается на 2δ. Таким образом, в исследуемой системе в результате окисления происходит уменьшение максимального размера частиц Co.

В соответствии с вышесказанным, изменение коэрцитивной силы в результате окисления частиц Co будет происходить в сторону увеличения H_c в случае, если система содержит частицы, размер которых превышает 20 нм, или в сторону

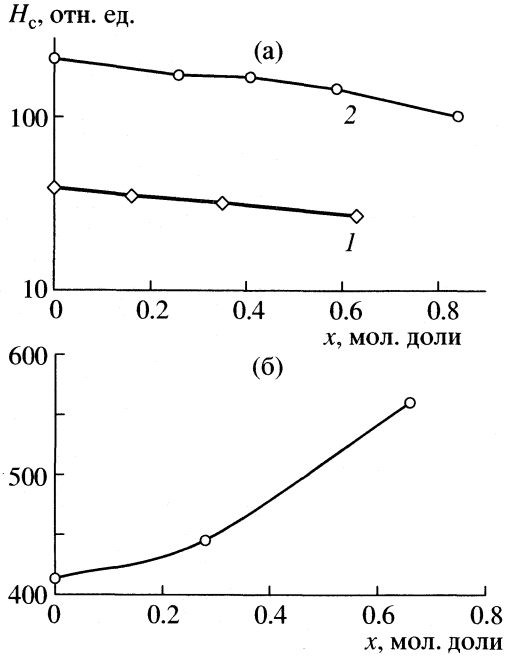


Рис. 2. Зависимости коэрцитивной силы от доли окисленного кобальта (x) для катализаторов а – 10% Co/Q-3 (*1*), 10% Co/Q-6 (*2*) и б – Co/Q-10.

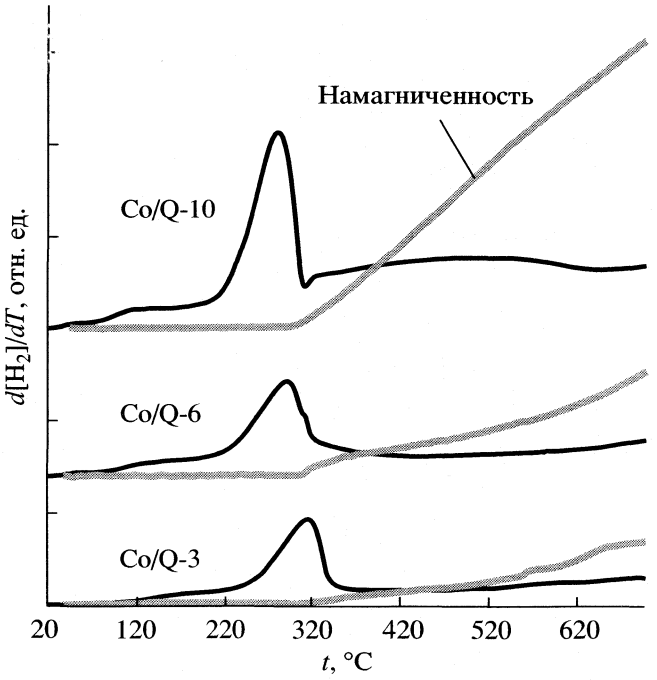


Рис. 3. Спектры ТПВ для катализаторов Co/Q-3, Co/Q-6 и Co/Q-10.

уменьшения H_c, если система состоит из частиц, размер которых <20 нм.

На рис. 2а приведены зависимости H_c от доли окисленного Co для Co/Q-3 и Co/Q-6, где за единицу принимали количество металлического Co после восстановления. На рис. 2б приведена аналогичная зависимость для образца Co/Q-10. Обращает на себя внимание тот факт, что для Co/Q-3 и Co/Q-6 коэрцитивная сила уменьшается по мере окисления Co, а для образца Co/Q-10, напротив, растет. Отсюда следует вывод, что катализаторы Co/Q-3 и Co/Q-6 не содержат частиц Co, размер которых превышает 20 нм. Что касается катализатора Co/Q-10, то, очевидно, в этом случае система содержит частицы, размер которых более 20 нм.

Другой важной характеристикой системы может служить отношение остаточной намагниченности σ_r к намагниченности насыщения σ_s [14]. Доля суперпарамагнитных частиц при условии, что система не содержит многодоменных частиц, может быть определена из отношения

$$\gamma = 1 - 2\sigma_r/\sigma_s. \quad (2)$$

Поскольку в системах Co/Q-3 и Co/Q-6, как было показано выше, не содержится многодоменных частиц, то распределение частиц в данном случае может быть проанализировано с этой позиции. Проведенные нами измерения показали, что в системе Co/Q-3 непосредственно после восстановления 90 мас. % Co находится в суперпарамагнитном состоянии при 280 K. Для системы Co/Q-6 эта величина составляет 70 мас. %. Размер наиболее крупных частиц Co, обладающих суперпарамагнитными свойствами, может быть определена из условия $KV = 25kT$, где K – константа анизотропии Co, V – объем частиц Co, k – постоянная Больцмана, T – температура, при которой производится измерение. Для константы анизотропии мы приняли значение 7×10^6 эрг/см^3 [15]. Расчет показывает, что верхняя граница суперпарамагнитных размеров составляет 6.4 нм.

Таким образом, системы Co/Q-3 и Co/Q-6 содержат в основном частицы Co суперпарамагнитных размеров и незначительное количество частиц, размеры которых лежат в пределах от 6.4 до 20 нм, причем массовая доля таких частиц (однодоменных) для Co/Q-3 составляет 10%, а для Co/Q-6 – 30%. Что касается системы Co/Q-10, то здесь присутствуют частицы, размер которых превышает 20 нм, т. е. многодоменные частицы, присутствие которых в системе не позволяет корректно судить о доле суперпарамагнитных частиц.

Температурнопрограммируемое восстановление

На рис. 3 приведены сравнительные спектры ТПВ для катализаторов Co/Q-3, Co/Q-6 и Co/Q-10 с размером гранул 0.1 мм. На том же рис. 3 приведены соответствующие кривые изменения намагниченности в процессе ТПВ. Из рис. 3 видно, что с увеличением удельной поверхности и уменьшением размера пор носителя происходит уменьшение скорости восстановления, а также увеличе-

ние температуры максимума основного пика от 290°C для Co/Q-10 до 320°C для Co/Q-3.

Температура, при которой отмечается начало роста намагниченности, т. е. появление металлического Co, соответствует окончанию процесса $Co_3O_4 \Rightarrow CoO$. Отсюда следует, в частности, что процесс $CoO \Rightarrow Co$ возможен только после завершения процесса $Co_3O_4 \Rightarrow CoO$.

Количество водорода, пошедшее на восстановление Co_3O_4 до CoO, уменьшается при переходе от катализатора Co/Q-10 к катализатору Co/Q-3 в 2 раза. Можно предположить, что часть Co_3O_4 в процессе восстановления взаимодействует с силанольными группами силикагеля и переходит в поверхностный силикат, последний восстанавливается только при повышенных температурах [16].

Изотермическое восстановление

Исследование изотермического восстановления Co_3O_4 на носителе методом непрерывного измерения намагниченности позволяет исследовать только одну стадию процесса, а именно переход CoO в Co, что позволяет избежать некоторые трудности (наложение процессов $Co_3O_4 \longrightarrow CoO$ и $CoO \longrightarrow Co$), возникающие при интерпретации результатов, полученных другими методами.

Анализ кинетических кривых процесса восстановления, полученных для одного и того же катализатора при различных температурах, показывает, что кривые степень превращения – время не всегда удается перевести в одну кривую из данного семейства с помощью аффинного преобразования (изменения масштаба по оси времени). На рис. 4а приведены зависимости степени превращения от приведенного времени для катализатора Co/Q-10 при трех температурах. Из рис. 4а видно, кинетические кривые для 500 и 400°C в приведенных координатах принадлежат одному семейству, однако, кинетическая кривая для 300°C не аффинна по отношению к кривым для 500 и 400°C. Это может указывать как на сложность структуры реакционной зоны, так и на изменение механизма реакции при понижении температуры до 300°C. Однако аналогичная зависимость для катализатора Co/Q-3, приведенная на рис. 4б, показывает, что в этом случае с точностью до ошибки эксперимента кинетические кривые аффинны во всем исследованном диапазоне температур.

Аффинность кинетических кривых соблюдается при условии, что группа скорость определяющих стадий относится к одной реакционной зоне [17]. Что касается эффективной энергии активации, то последняя может быть найдена лишь в том случае, если кинетические кривые в рассматриваемом диапазоне температур аффинны [17].

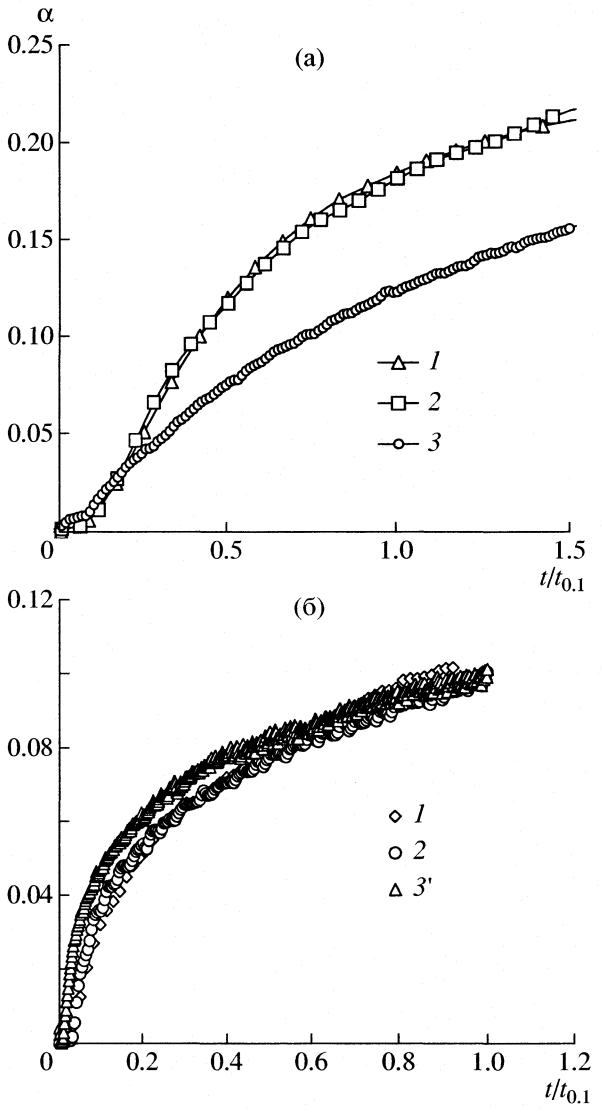


Рис. 4. Зависимости степени превращения от приведенного времени для катализаторов: Co/Q-10 (а) и Co/Q-3 (б) при 500 (*1*), 400 (*2*), 300 (*3*) и 350°C (*3*).

Скорость реакции находили по наклону начального участка зависимости степени превращения от времени, а эффективную энергию активации по зависимости логарифма начальной скорости от обратной температуры.

На рис. 5 приведены аррениусовские зависимости для Co/Q-3, Co/Q-6 и Co/Q-10. Наблюдаемые энергии активации процесса $CoO \longrightarrow Co$ для систем Co/Q-3 и Co/Q-6 составляют ~50 кДж/моль. Однако для Co/Q-10 зависимость логарифма начальной скорости от обратной температуры не спрямляется в аррениусовских координатах. Наблюдается характерный "загиб" кривой при повышенных температурах, который может свидетельствовать о наличии внешнедиффузионного торможения реакции восстановления. Об этом же свидетельствует и анализ кинетических кри-

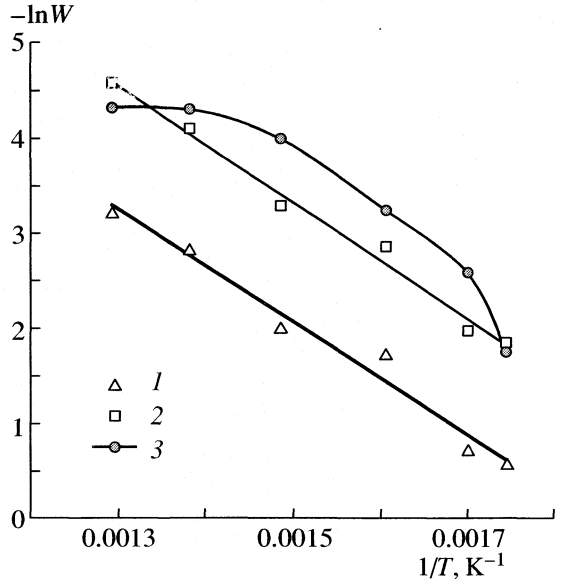


Рис. 5. Зависимости скорости восстановления от $1/T$ для катализаторов Co/Q-3 (*1*), Co/Q-6 (*2*) и Co/Q-10 (*3*).

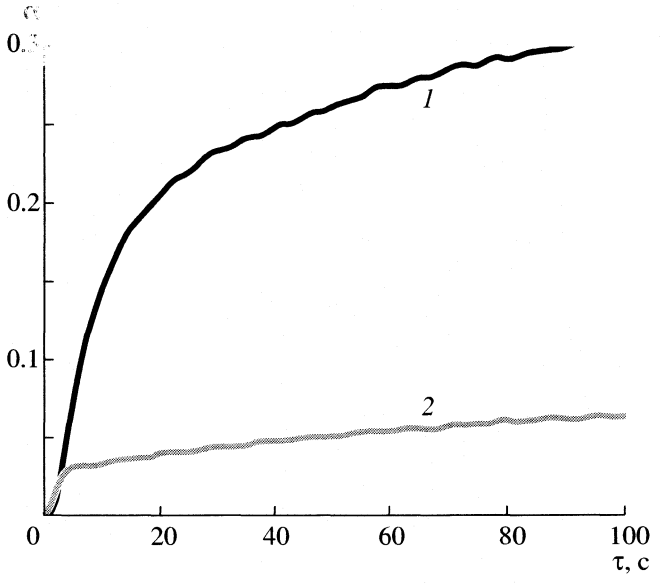


Рис. 6. Кинетические кривые восстановления CoO до Co в катализаторе Co/Q-3 при 500°C для двух размеров гранул носителя: D = 0.1 (*1*) и 1.7 мм (*2*).

вых на аффинность, из которого следует, что при переходе от 400 к 300°C наблюдается изменение кинетики процесса восстановления.

При анализе кинетики восстановления нанесенных на пористые носители оксидов металлов необходимо учитывать возможность внутридиффузионного торможения. Наличие внутридиффузионного торможения может быть установлено путем варьирования размера гранул катализатора. На рис. 6 приведены кинетические кривые для катализатора Co/Q-3 для двух размеров гранул силикагеля (1.7 мм и 0.1 мм). Приведенные на рис. 6 данные свидетельствуют о том, что при восстановлении имеет место внутридиффузионное торможение, поскольку скорость реакции существенно зависит от размера гранул катализатора. О наличии внутридиффузионного торможения свидетельствует также зависимость скорости восстановления от среднего размера пор (скорость реакции растет с ростом размера пор) носителя, наблюдавшаяся в исследуемых нами системах. Оценка длины свободного пробега молекул H_2 и H_2O в диапазоне от 300 до 500°C и атмосферном давлении дает значения от 30 до 40 нм. Таким образом, длина свободного пробега молекул, присутствующих в газовой фазе при восстановлении катализаторов Co/Q-3 и Co/Q-6, больше максимального диаметра пор силикагеля и, следовательно, при восстановлении оксидов Co имеет место кнудсеновская диффузия.

Для оценки влияния внутридиффузионного торможения на скорость восстановления оксидов Co в пористом носителе мы воспользовались рассуждениями, приведенными в [18], из которых следует, что в случае внутридиффузионного торможения эффективная энергия активации в два раза выше полученной экспериментально из аррениусовской зависимости. В пределах ошибки эксперимента E_{ef} для Co/Q-3 и Co/Q-6 составляет 100 ± ± 10 кДж/моль и не наблюдается заметной зависимости E_{ef} от размера частиц. Ранее нами было установлено, что для чистого массивного CoO величина E_{ef} составляет ~90 кДж/моль [19]. В [20] термогравиметрическим методом для реакции восстановления коммерческого образца CoO получено значение E_{ef} = 87 кДж/моль. Можно допустить, что найденная нами эффективная энергия активации восстановления CoO, по всей вероятности, не зависит от размера частиц оксида.

Таким образом, кинетика восстановления оксидов кобальта нанесенных на силикагель существенно зависит от структуры пор силикагеля. Мы предполагаем, что для силикагеля со сравнительно широкими порами (Q-10) на начальных стадиях восстановления в диапазоне от 400 до 500°C наблюдается внешнедиффузионное торможение. В пользу такого предположения свидетельствует сравнительно слабая зависимость скорости восстановления от температуры и именно поэтому кинетические кривые в этом диапазоне температур аффинны. Процесс восстановления, по-видимому, протекает вблизи поверхности гранулы носителя в устьях крупных пор. При понижении температуры ниже 300°C реакция восстановления переходит в кинетический режим. Для силикагеля с более узкими порами (Q-6 и Q-3) восстановление протекает во внутридиффузионной области.

Окисление наночастиц Co при температуре ~20°C

Окисление наночастиц Co при малом парциальном давлении кислорода и температуре ~20°C протекает сравнительно быстро, в течение нескольких секунд, после чего дальнейший рост оксидной пленки прекращается. Образование оксидной пленки приводит, как отмечалось выше, к уменьшению намагниченности от некоторого начального значения, соответствующего восстановленному кобальту – J_0 до значения намагниченности $J(t)$ в момент времени t. Очевидно, что намагниченность J_0 пропорциональна r^3, где r – средний радиус частиц Co, и можно показать, что толщина оксидного слоя δ может быть определена следующим образом:

$$\delta = r\left[1 - \left(\frac{J(t)}{J_0}\right)^{1/3}\right]. \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что при постоянстве толщины оксидного слоя, чем меньше размер частиц Co тем больше падает намагниченность в процессе окисления. Однако в действительности этого не происходит. Падение намагниченности при окислении для образцов катализаторов Co/Q-3, Co/Q-6 и Co/Q-10 составляет 3.4, 36 и 50% соответственно, несмотря на то, что средний размер частиц Co увеличивается от Co/Q-3 к Co/Q-10. Другими словами, в системе, содержащей 90% суперпарамагнитных частиц (Co/Q-3), окисление протекает лишь в незначительной степени, в то время как в системе, содержащей сравнительно крупные частицы Co (Co/Q-10) наблюдается, в результате окисления, уменьшение намагниченности в 2 раза. По нашему мнению, этот факт можно объяснить тем, что в процессе восстановления часть наночастиц Co остается заблокированной в узких порах носителя и, таким образом, становится недоступной для адсорбции кислорода и последующего окисления. Причем, чем меньше диаметр пор, тем больше доля частиц Co капсулированных в этих порах. Процесс декорирования и капсулирования малых частиц металла, нанесенных на силикагель, происходит благодаря высокой подвижности поверхностных силанольных групп, особенно в присутствие паров воды [21].

Таким образом, некоторая доля частиц Co расположенных в узких порах (со средним размером пор 6 и менее нм) обнаруживает магнитные свойства, но остается недоступной для адсорбата.

Работа выполнена в рамках Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32556).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang J., Chen J., Li Y., Sun Y.* // J. Natural Gas Chemistry, 2002. V. 11. P. 99
2. *Adesina A.A.* // Appl. Catal. A 1996. V. 138. P. 345.
3. *Khodakov A.Y., Lynch J., Bazin D. et al.* // J. Catal. 1997. V. 168. P. 16.
4. *Barier A., Hanif A., Dalmon J-A., Martin G.A.* // Appl. Catal. A. 1998. V. 168. P. 333.
5. *Khodakov A.Y., Griboval-Constant A., Bechara R., Zholobenko V.L.* // J. Catal. 2002. V. 206. P. 230.
6. *Choi J.-G.* // Catal. Lett. 1995. V. 35. P. 291.
7. *Moon S.-J., Jeon G.-S., Ihm S.-K.*// J. Korean Inst. Chem. Eng. 1988. V. 26. P. 617.
8. *Чернавский П.А., Лермонтов А.С., Панкина Г.В. и др.* // Кинетика и катализ. 2002. Т.43. С. 292.
9. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 358 с.
10. *Sort J., Surinach S., Munoz J.S. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 014421.
11. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Изд-во иностр. лит., Т. 2. 1963. С. 275.
12. *Cabrera N., Mott N.F.* // Rep. Prog. Phys. 1949. V. 12. P. 163.
13. *Чернавский П.А.* // Журн. физ. химии. 2003. V. 77. P. 636.
14. *Weil L.* // J. Chem. Phys. 1954. V. 51. P. 715.
15. *Respaud M., Broto J.M., Rakoto H. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 2925.
16. *Van Steen E., Sewell G.S., Makhothe R.A. et al.* // J. Catal. 1996. V. 162. P. 220.
17. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 399 с.
18. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика). М.: Наука, 1980. 324 с.
19. *Лермонтов А.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2003.
20. *Zhang J., Liu J., Zhou T., Wei S.* //Acta Metallurgica Sinica (China). 2000. V. 36. P. 837.
21. *Lund C.R.F., Dumesic J.A.* // J. Catal. 1981. V. 72. P. 21.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том [illegible], № 6, с. 1020–1024

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 542.943;541.183

ОКИСЛЕНИЕ CO И АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ СОСТАВА $Pd/ZrO_2(TiO_2)$, ПРИГОТОВЛЕННЫХ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

© 2005 г. А. А. Галкин*, А. О. Туракулова*, В. В. Лунин*, Я. Грамс**

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

***Technical University of Lodz, Poland*

Поступила в редакцию 27.05.2004 г.

Изучена каталитическая активность нанокристаллических образцов $Pd/ZrO_2(TiO_2)$, приготовленных в суб- и сверхкритической воде в реакции окисления CO. Установлено, что катализаторы обеспечивают полную конверсию монооксида углерода при температурах на 150–200 K ниже, по сравнению с промышленными Pd-катализаторами, при тех же объемных скоростях и концентрациях реакционной смеси. Отмечено, что высокая активность нанокристаллических образцов обусловлена, по-видимому, присутствием в их составе твердых растворов $Pd_xM_{1-x}O_2$ (M = Zr, Ti) или интерметаллических фаз, образующихся в процессе приготовления катализаторов в неравновесных условиях. По результатам изучения кинетики сорбции водорода на 1% Pd/ZrO_2 сделан вывод о возможности образования интерметаллидов или оксидных твердых растворов в объемной фазе ZrO_2 в процессе синтеза в сверхкритической воде. Присутствие гидридов оксидных интерметаллидов состава $ZrPdOH_2$, $ZrPdO_2H_4$ и $ZrPdO_5H_3$ в образцах 1% Pd/ZrO_2, обработанных водородом, подтверждено данными вторичной ионной масс-спектрометрии временного разрешения.

Тенденцией современной химической науки является постоянно возрастающий интерес к наноматериалам ввиду их уникальных физико-химических свойств. Применение наночастиц в катализе, с нашей точки зрения, открывает большие потенциальные возможности, поэтому разработка новых методов синтеза, позволяющих получать нанокристаллические гетерогенные катализаторы и носители, является чрезвычайно актуальной задачей.

Ранее мы уже сообщали о разработанном нами новом способе приготовления нанокристаллических оксидных материалов с использованием воды в суб- и сверхкритическом состояниях [1–3]. Данный метод характеризуется высокой экспрессностью и производительностью, является экологически чистым, позволяет контролируемо изменять в широких пределах фазовый/химический состав и свойства многокомпонентных оксидных систем. Синтез нанесенных катализаторов в суб- и сверхкритической воде значительно упрощает процедуру приготовления таких систем, поскольку при этом не возникает необходимости готовить отдельно носитель и затем наносить на него активный компонент: методика приготовления позволяет синтезировать кристаллический образец с развитой поверхностью и заданными физико-химическими свойствами в одну стадию. Следует отметить, что в гидротермальных условиях возможна также стабилизация метастабильных при обычных условиях фаз, что открывает широкие перспективы для приготовления в суб- и сверхкритической воде новых эффективных катализаторов различных процессов.

Целью данной работы является изучение каталитической активности нанокристаллических нанесенных катализаторов $Pd/ZrO_2(TiO_2)$ в реакции окисления CO и кинетики адсорбции водорода исследуемыми системами с целью выявления возможности образования оксидных твердых растворов и фаз со структурой интерметаллидов в процессе приготовления Pd-содержащих катализаторов в гидротермальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов Pd/ZrO_2 и Pd/TiO_2, содержащих 1 мол. % активного компонента, осуществляли с использованием оригинальной проточной установки, описанной в [1]. В качестве исходных соединений использовались ацетат палладия $Pd(CH_3COO)_2$, цирконил нитрат $ZrO(NO_3)_2$ и изопропоксиацетат титана $(CH_3COO)_xTi(OPr)_{4-x}$. Водные растворы, содержащие требуемые соотношения солей металлов, подвергали быстрому гидролизу в суб- (T = 503 K, p = 250 атм, время контакта (τ) – 8.5 с) или сверхкритической (T = 653 K, p = = 250 атм, τ – 4.5 с) воде. Вода в сверхкритическом состоянии использовалась для синтеза системы Pd/ZrO_2, тогда как катализатор Pd/TiO_2 получали

в субкритической воде. Различия в условиях синтеза обусловлены индивидуальными особенностями соединений $ZrO(NO_3)_2$ и $(CH_3COO)_xTi(OPr)_{4-x}$: изопропоксиацетат титана гидролизуется в воде гораздо легче и при более низких температурах, по сравнению с цирконил нитратом. Концентрация используемых для синтеза растворов солей составляла 0.2 М. Образующиеся при гидролизе коллоидные растворы оксидов металлов охлаждали до комнатной температуры, собирали на выходе из экспериментальной установки и упаривали на роторном испарителе.

Фазовый состав катализаторов контролировали методом РФА, измерение удельной поверхности проводили по методу БЭТ, размер частиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии [1].

Каталитические свойства систем $Pd/ZrO_2(TiO_2)$ изучали на примере реакции окисления CO в проточном реакторе при объемных скоростях реакционной смеси 10000 $ч^{-1}$. Объем катализатора составлял 0.5 $см^3$. Использовалась реакционная смесь следующего состава: CO – 2.51 об. %, O_2 – 1.33 об. %, остальное – азот. Перед проведением экспериментов катализаторы выдерживали в токе азота при 773 K в течение одного часа, затем охлаждали до комнатной температуры, заменяли поток азота реакционной смесью и регистрировали изменение состава газовой фазы с помощью газоанализатора МЕГАКОН при политермическом нагреве каталитического реактора.

Изучение кинетики поглощения водорода проводили с помощью статического объемнометрического метода в интервале температур 279–473 K при давлениях 22–30 Па. Перед проведением экспериментов водород очищали с использованием палладиевого капилляра. Образующуюся при восстановлении оксидов воду вымораживали азотной ловушкой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости конверсии монооксида углерода для катализаторов 1% Pd/ZrO_2 и 1% Pd/TiO_2 представлены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, каталитические свойства этих систем существенно различаются. Для катализатора 1% Pd/ZrO_2 50%-ая конверсия CO наблюдается при 369 K. При проведении второго цикла каталитической реакции наблюдается небольшой сдвиг этой температуры в область более высоких значений (388 K), что, по-видимому, связано с укрупнением кристаллитов активного компонента (Pd) на поверхности, вследствие спекания. В последующих циклах каталитическая активность системы 1% Pd/ZrO_2 не изменяется.

Начальная активность катализатора 1% Pd/TiO_2 невысока: 50%-ая конверсия CO достигается лишь при температуре 623 K. Однако с каждым последующим каталитическим циклом катализатор "разрабатывается" и при проведении пятого цикла 50%-ая конверсия наблюдается уже при 393 K, т.е. активность системы 1% Pd/TiO_2 достигает уровня катализатора 1% Pd/ZrO_2. Наблюдаемый эффект может быть связан с увеличением поверхности активного компонента, вследствие протекания процессов сегрегации.

Некоторые сравнительные характеристики нанокристаллических катализаторов 1% Pd/ZrO_2 и 1% Pd/TiO_2

Характеристика	1% Pd/ZrO_2	1% Pd/TiO_2
Фазовый состав	M + T	T (анатаз)
d, нм	3–5	7–9
$s_{уд}$, $м^2/г$	158	195
$[Pd]_\Omega$, %	62/53	54/79
T, K	388	(393)
ΔT, K	313–403	348 (436)

Обозначения: d – размер частиц, $s_{уд}$ – удельная поверхность, $[Pd]_\Omega$ – содержание активного компонента (Pd) на поверхности до/после катализа, T – температура 50%-ной конверсии CO, ΔT – температурный интервал работы катализатора, M – моноклинная фаза, T – тетрагональная фаза; в скобках приведены данные для "разработанного" катализатора.

Для проверки этого предположения мы определили количество поверхностных атомов палладия на поверхности систем 1% $Pd/ZrO_2(TiO_2)$ до и после катализа по методике, разработанной для нанесенных катализаторов, содержащих Pd и Pt [4]. Результаты определения доли поверхностных атомов Pd в катализаторах 1% $Pd/ZrO_2(TiO_2)$ до и после катализа, наряду с другими характеристиками этих систем, приведены в таблице. Для системы 1% Pd/ZrO_2 после катализа наблюдается незначительное уменьшение количества активного металла на поверхности, что хорошо согласуется с данными каталитических экспериментов. В случае образца 1% Pd/TiO_2 наблюдается увеличение доли поверхностных атомов палладия с 54 до 79%, что, по всей видимости, и приводит к увеличению активности данного катализатора от цикла к циклу.

Можно предположить, что сегрегация для системы 1% Pd/TiO_2 в условиях катализа и ее отсутствие в случае катализатора 1% Pd/ZrO_2 объясняется с точки зрения образования метастабильных твердых растворов в системах $PdO–TiO_2$ и $PdO–ZrO_2$ при приготовлении нанесенных катализаторов $Pd/ZrO_2(TiO_2)$ в неравновесных суб- и сверхкритических условиях. На возможность образования таких твердых растворов указывают данные РФА по стабилизации кубической фазы оксида циркония в случае введения в систему 10 мол. % родия [1]. Для двухкомпонентных систем Pd–Zr и Pd–Ti образование различных соединений, таких как интерметаллиды и их гидриды, хорошо извест-

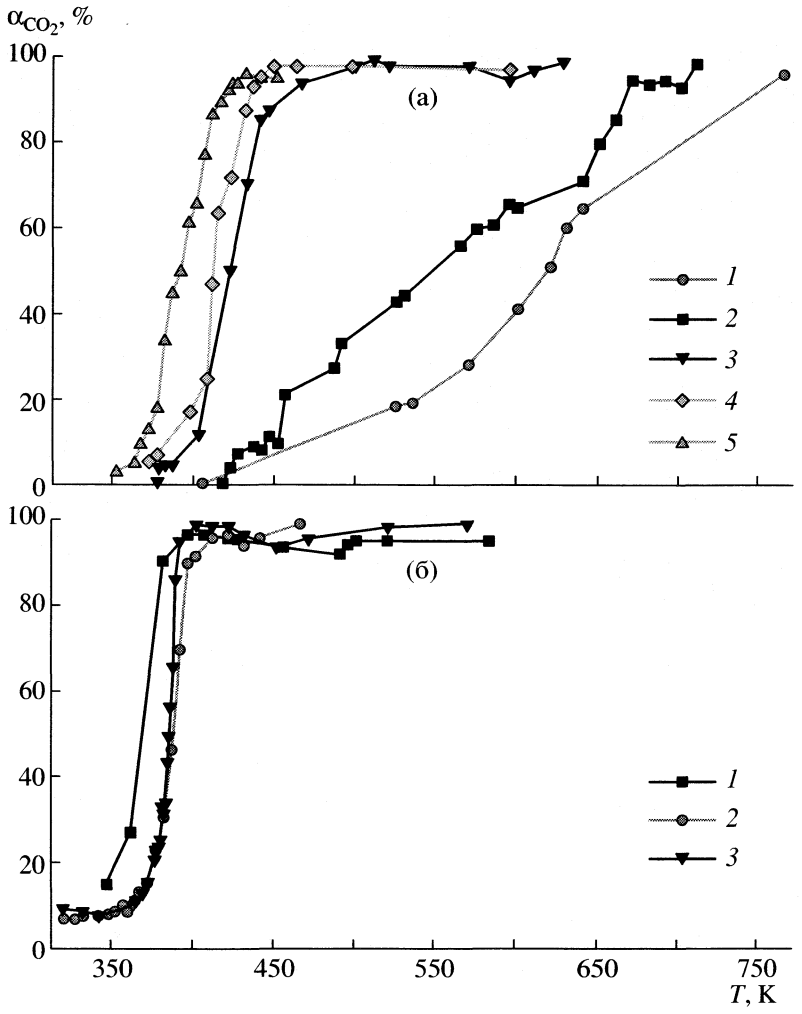


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии (α_{CO_2}, %) монооксида углерода для катализаторов 1% Pd/TiO_2 (а) и 1% Pd/ZrO_2 (б). Циклы 1–5 – кривые *1*–*5* соответственно.

но. Однако можно предположить, что фазовая стабильность гипотетического оксида "$Pd_xTi_{1-x}O_2$" ниже, по сравнению с "$Pd_xZr_{1-x}O_2$", и при понижении парциального давления кислорода в условиях катализа с участием CO процессы фазового распада твердых растворов в системе $PdO–TiO_2$ протекают гораздо быстрее, по сравнению с системой $PdO–ZrO_2$.

Для выявления возможности образования твердых растворов состава $Pd_xM_{1-x}O_2$ (M = Zr, Ti) или интерметаллических фаз в процессе приготовления катализаторов в неравновесных условиях, мы изучили кинетику поглощения водорода нанокристаллической системой Pd–Zr–O. В общем случае, при контакте этой системы с газообразным водородом могут протекать следующие процессы:

1. Восстановление оксида палладия с последующей хемосорбцией водорода по реакции

$$PdO + 3/2H_2 \Leftrightarrow PdH + H_2O. \quad (1)$$

Возможна также диффузия водорода в объем восстановленного палладия с образованием гидридов переменного состава. Следует отметить, что в условиях наших экспериментов (p, T) диффузия водорода в объем палладия не происходит [5].

2. Поглощение водорода может быть связано также с восстановлением оксида циркония. Нанокристаллический оксид циркония не реагирует с водородом в условиях наших экспериментов.

3. Может происходить дополнительное поглощение водорода в результате спилловера с металлического палладия на оксид циркония. Этот водород должен десорбироваться с образца при вакуумировании примерно при тех же температурах, при которых происходило его поглощение. В нашем случае, поглощенный образцом водород не десорбируется при температурах до 373 K, что позволяет исключить явление спилловера.

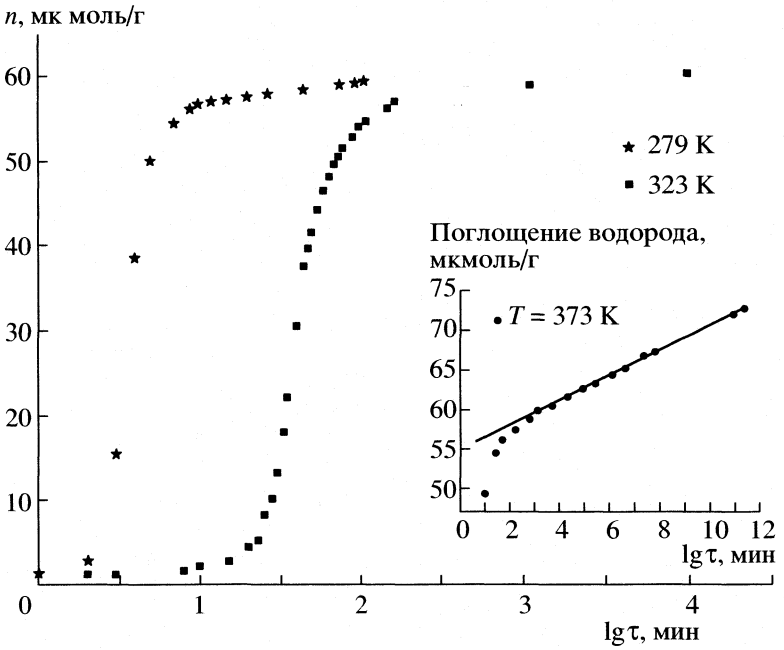


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения водорода (n, мкмоль/г) образцами 1% Pd/ZrO_2 при различных температурах.

4. Интерметаллиды Zr_xPd_y и оксидные системы $Pd_xZr_{1-x}O_2$ также поглощают водород с образованием соответствующих гидридов [6].

Типичные кинетические кривые поглощения водорода образцами 1% Pd/ZrO_2 представлены на рис. 2. Форма кривой определяется суперпозицией трех процессов. На начальном этапе наблюдается характерный для топохимических реакций индукционный период [7]. Продолжительность индукционного периода уменьшается с увеличением температуры экспериментов. Восходящая часть кривой отвечает одновременному протеканию двух процессов по уравнению (1). При $p < 30$ Па и 279–373 K, стехиометрия хемосорбции на металлическом палладии $H/Pd \leq 1$ [8]. После каждого эксперимента мы определяли количество образовавшейся воды в результате восстановления оксида палладия. Количество образующейся воды не зависит от температуры проведения эксперимента и составляет 40 ± 4 мкмоль/г. Таким образом, количество палладия, находящегося на поверхности образца в виде PdO составляет 50% от общего количества палладия в образце. Следовательно, на процесс хемосорбции водорода с образованием PdH должно израсходоваться не более 20 ± 2 мкмоль/г. Суммарный расход водорода по реакции (1) должен составить 60 ± 6 мкмоль/г. Предельные значения поглощения водорода для температур 279–323 K как раз и составляют ~60 мкмоль/г, что подтверждает наше предположение о природе поглощения водорода на втором участке кинетической кривой. При более высоких температурах (373 K) наблюдается дополнительное поглощение водорода (см. рис. 2). Линейность зависимости поглощения водорода в координатах поглощение водорода–время$^{1/2}$ для значений свыше 60 мкмоль/г свидетельствует о диффузионной природе третьего процесса [9]. Это поглощение можно объяснить только присутствием интерметаллидов или оксидных твердых растворов в объемной фазе ZrO_2.

С целью дополнительного подтверждения возможности образования интерметаллидов или оксидных твердых растворов в объемной фазе ZrO_2 в процессе синтеза системы 1% Pd/ZrO_2 в сверхкритической воде, мы провели эксперименты по хемосорбции водорода на образцах, подвергнутых различным термическим обработкам (см. рис. 3).

Обработанный водородом при 279 K образец был прогрет при 1273 K на воздухе. После этого мы снова изучили кинетику поглощения водорода этим образцом. Как видно из рис. 3, форма полученной кинетической кривой аналогична наблюдавшейся ранее, однако максимальное поглощение более чем в 10 раз ниже, чем для исходного образца. Уменьшение поглощения связано с укрупнением частиц металлического палладия вследствие окислительной термообработки при высокой температуре, что хорошо согласуется с литературными данными [10]. Известно, что при температуре распада PdO образуются крупные металлические частицы Pd, которые при охлаждении на воздухе покрываются мелкокристаллическими частицами оксида. В связи с этим, доля оксида, способного восстанавливаться водородом, существенно уменьшается.

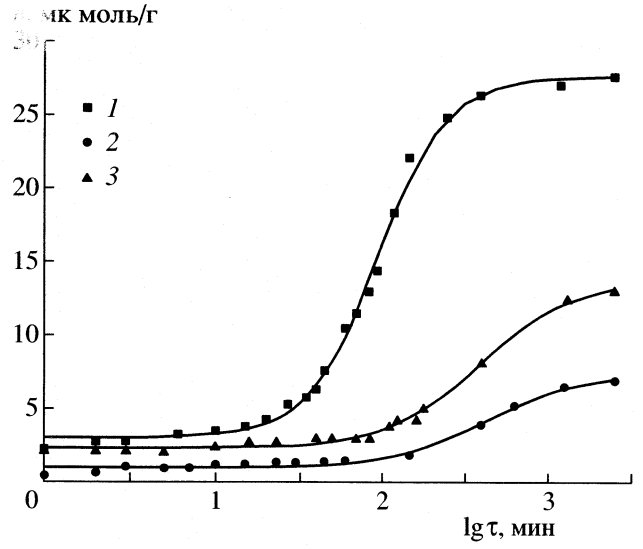


Рис. 3. Хемосорбция водорода на образцах 1% Pd/ZrO_2 при 279 K; предобработка образцов: *1* – 1473 K (2 ч), воздух; *2* – 1273 K (0.5 ч), воздух; *3* – 1473 K (2 ч), воздух; 279 K (24 ч), H_2; 1473 K (0.5 ч), воздух.

Величина поглощения водорода образцом 1% Pd/ZrO_2, прокаленном на воздухе при 1473 K, практически в 6 раз превышает значения предыдущего опыта. Это можно объяснить фазовым распадом интерметаллических соединений, содержащихся в объемной фазе 1% Pd/ZrO_2. В результате этого распада увеличивается доля оксида палладия, способного реагировать с водородом, что и приводит к увеличению поглощения H_2. Если этот образец после обработки водородом повторно прокалить при 1473 K и повторить хемосорбционный эксперимент, то значение поглощения водорода уменьшается в 2 раза, что объясняется теми же причинами, что и в случае образца, прокаленного при 1273 K.

Таким образом, если бы в исследуемой нами системе не присутствовали фазы со структурой интерметаллида, то серия последовательных высокотемпературных обработок привела бы к постепенному снижению поглощения водорода. Наблюдаемая нами картина еще раз доказывает присутствие интерметаллических соединений в образце 1% Pd/ZrO_2, приготовленном в сверхкритической воде.

Присутствие гидридов интерметаллидов состава $ZrPdOH_2$, $ZrPdO_2H_4$ и $ZrPdO_5H_3$ в образцах 1% Pd/ZrO_2, обработанных водородом, подтверждается данными вторичной ионной масс-спектрометрии временного разрешения. При этом, содержание интерметаллидов в исходном образце примерно в 3 раза выше, чем в образце, прокаленном на воздухе при 1473 K, что хорошо согласуется с выводами, сделанными по результатам хемосорбционных экспериментов. Следует отметить, что в исходном образце 1% Pd/ZrO_2 обнаружено присутствие оксидных форм циркония в степени окисления +1 и +3, что и объясняет образование сразу нескольких фаз со структурой интерметаллида в процессе синтеза системы 1% Pd/ZrO_2 в сверхкритической воде.

Таким образом, нанесенные нанокристаллические катализаторы $Pd/ZrO_2(TiO_2)$, приготовленные в суб- и сверхкритической воде, обеспечивают полную конверсию монооксида углерода при температурах на 150–200 K ниже, по сравнению с промышленными низкопроцентными Pd-катализаторами, при тех же объемных скоростях и концентрациях реакционной смеси [11]. Высокая активность нанокристаллических образцов обусловлена, по-видимому, присутствием в их составе твердых растворов $Pd_xM_{1-x}O_2$ (M = Zr, Ti) или интерметаллических фаз, образующихся в процессе приготовления катализаторов в неравновесных условиях с использованием воды в суб- и сверхкритическом состояниях. Возможность стабилизации таких фаз в процессе приготовления нанесенных катализаторов в гидротермальных условиях требует дальнейшего тщательного исследования и открывает широкие перспективы для получения новых эффективных нанокристаллических катализаторов для самых разных каталитических процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Ведущие научные школы России" (код проекта НШ №1275.2003.3), а также Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32595).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галкин А.А., Костюк Б.Г., Кузнецова Н.Н. и др.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 2. С. 1.
2. *Galkin A.A., Kostyuk B.G., Kuznetsova N.N. et al.* // Proc. 7th Int. Meeting on Supercritical Fluids. Antibes. France. December 6–8. 2000. V. 1. P. 179.
3. *Galkin A.A., Kostyuk B.G., Lunin V.V., Poliakoff M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 15. P. 2738.
4. *Лукьянова З.В., Шехобалова В.И., Воронин В.С.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 63. № 2. С. 410.
5. *Benson J.E., Hwang H.S., Boudart M.* // J. Catal. 1973. V. 30. P. 146.
6. *Cantrell J.S., Bowman R.C., Maeland A.J.* // J. Alloys Comp. 2002. V. 330–332. P. 191.
7. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980. 324 с.
8. *Boudart M., Hwang H.S.* // J. Catal. 1975. V. 39. P. 44.
9. *Trapnell B.M.W.* Chemisorption. L.: Butterworths Scientific Publication, 1955. P. 15.
10. *Lyubovsky M., Pfefferle L., Datye A. et al.* // J. Catal. 1999. V. 187. P. 275.
11. *Попова Н.М.* Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 176 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1025–1031

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.1

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНИЗОТРОПНЫХ И ИЗОТРОПНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЖИДКОСТЯХ

© 2005 г. В. А. Городыский

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
E-mail: gorodyskii_vadim@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2003 г.

Изучено влияние температуры на параметр, определяющий энергию изотропных межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в рамках развиваемого подхода, на примере 12 полярных и неполярных ассоциированных и неассоциированных индивидуальных веществ в пределах температурного интервала от точки плавления до критической температуры с учетом энергии ММВ в насыщенных парах. Рассчитаны и проанализированы свойства анизотропной и изотропной составляющей внутренней энергии ММВ для порядка 190-ти жидкостей преимущественно при 20°С. Подтверждена закономерность аддитивного характера формирования изотропной составляющей внутренней энергии межмолекулярных взаимодействий (ΔU_{is}) для большинства жидкостей. Отмечена также зависимость ΔU_{is} не только от состава, но и от структуры молекул. Дополнительно проанализировано влияние межмолекулярной водородной связи в протонных жидкостях как на анизотропную (ΔU_{an}), так и на изотропную составляющую внутренней энергии межмолекулярных взаимодействий. Впервые выделены и проанализированы случаи полярных жидкостей (синильная кислота и моноалкилзамещенные формамида и ацетамида) с аномально высокими значениями ΔU_{an} и положительными значениями ΔU_{is}.

Предложенный подход [1–8] базируется на развитии известной теоремы Фрелиха [9], широко используемой в теоретических исследованиях жидкостей и растворов [10, 11]. Изменение энергии Гельмгольца при отклонении межмолекулярных взаимодействий (ММВ) между N_A-молекулами и их окружением в большом объеме однокомпонентной жидкости (исключающем возможность взаимодействия между собой сольватов), взятое с обратным знаком, называется энергией сольватации Гельмгольца N_A-молекул ($\Delta F_{s(l)}$). Величина $\Delta F_{s(l)}$ [1–8] операционально разделяется на две составляющие: анизотропную ($\Delta F_{an(l)}$) и изотропную ($\Delta F_{is(l)}$)

$$\Delta F_{s(l)} \equiv \Delta F_{an(l)} + \Delta F_{is(l)}. \quad (1)$$

Расчет $\Delta F_{an(l)}$ осуществляется по соотношению [2]

$$\Delta F_{an(l)} = -I_{an}\Lambda_\varepsilon + (3/2)RT, \quad (2)$$

где I_{an} – потенциал анизотропной сольватации N_A-молекул – параметр, статистически усредненный в рамках подхода по потенциалам анизотропной сольватации всех конформеров молекул, их ассоциатов и по всем возбужденным вращательным и колебательным их состояниям, образующимся в разнообразных квазихимических и физико-химических процессах в жидкости; Λ_ε – параметр среды, величина которого определяется электрооптическими характеристиками исследуемой жидкости. Последний член $(3/2)RT$ соответствует максимальному значению поправки, учитывающей флуктуации локального поля действующего на N_A-молекул в большом объеме жидкости (величина которой уменьшается в случае образования ими ассоциатов). В (2) величины I_{an} и Λ_ε определяются выражениями [1–3]

$$I_{an} \equiv (\varepsilon_s - n_f^2)(2\varepsilon_s + n_f^2)3RT/\varepsilon_s(n_f^2 + 2)^2 \quad (3)$$

и

$$\Lambda_\varepsilon \equiv (n_f^2 + 2)(\varepsilon_s - 1)/3(2\varepsilon_s + n_f^2).$$

В итоге [4] имеем:

$$\Delta F_{an(l)} = -(\varepsilon_s - n_f^2)(\varepsilon_s - 1)RT/\varepsilon_s(n_f^2 + 2) + (3/2)RT,$$

где ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость жидкости, n_f – фоновый показатель преломления, обычно равный показателю преломления жидкости на желтой линии натрия. Анизотропная составляющая внутренней энергии сольватации рассчитывалась по уравнению

$$\Delta U_{an(l)} = \Delta F_{an(l)} - T(\partial \Delta F_{an(l)}/\partial T)_V.$$

Полная внутренняя энергия сольватации N_A-молекул в жидкости равна

$$\Delta U_{s(l)} \equiv \Delta U_{an(l)} + \Delta U_{is(l)}. \quad (4)$$

Величина $\Delta U_{s(l)}$ задается известным термодинамическим соотношением [1]

$$\Delta U_{s(l)} - \Delta U_{s(v)} \equiv \Delta U_{s(l-v)} \cong -2(\Delta H_{vap} - p(V_v - V_l)). \quad (5)$$

где $\Delta U_{s(v)}$ – энергия сольватации Гельмгольца насыщенного пара между N_A-молекулами и их окружением, ΔH_{vap} – теплота испарения, p – давление насыщенного пара, V_v и V_l – объемы моля насыщенного пара и жидкости. Коэффициент 2 учитывает тот факт, что в процессе перехода моля жидкости или насыщенного пара в состояние идеального газа необходимо разорвать лишь половину всех парных межмолекулярных связей. В рамках же развиваемого подхода при десольватации N_A-молекул в большом объеме жидкости или насыщенного пара с последующим переходом их в состояние идеального газа (при T,V-const) разрываются все связи между ними и ближайшим окружением (без "захлопывания" полости) [1].

В этой работе (в отличие от [1, 6]) учитывается величина $\Delta U_{s(v)}$ для насыщенного пара, поскольку ее относительный вклад в $\Delta U_{s(l-v)}$ при значительном повышении температуры вплоть до критической становится существенным. Величины изотропной составляющей внутренней энергии сольватации N_A-молекул ΔU_{is} как для жидкости, так и для пара задаются соотношениями

$$\Delta U_{is(l)} \equiv \Delta U_{s(l)} - \Delta U_{an(l)}, \quad \Delta U_{is(v)} \equiv \Delta U_{s(v)} - \Delta U_{an(v)}. \quad (6)$$

Величина $\Delta U_{is(l)}$ и $\Delta U_{is(v)}$ учитывает все виды ММВ, связанные как с силами притяжения, так и отталкивания. Она описывается (в первом приближении) соотношением, по форме совпадающим с интегральным выражением Лондона, Кирквуда–Слейтера, ранее используемом в [1], но отличающимся от него эмпирическим методом задания величины параметра I_{is} только на основе найденных по (6) значений $\Delta U_{is(l)}$:

$$\Delta U_{is(l)} \approx -(3/4) I_{is} \Phi^2_{n(l)}, \quad \Delta U_{is(v)} \approx -(3/4) I_{is} \Phi^2_{n(v)}, \quad \Delta U_{is(l)} - \Delta U_{is(v)} = \Delta U_{is(l-v)}, \quad (7)$$

где $\Phi_{n(l)} \equiv [(n_f^2 - 1)/(n_f^2 + 2)]_{(l)}$, $\Phi_{n(v)} \equiv [(n_f^2 - 1)/(n_f^2 + 2)]_{(v)}$ – функции показателя преломления для жидкости (l) и насыщенного пара (v). При выводе соотношений (7) делалось допущение о близости изотропной составляющей внутренней энергии сольватации – энергии Гельмгольца:

$$\Delta U_{is(l-v)} \approx \Delta F_{is(l-v)} \equiv -(3/4) I_{is} [\Phi^2_{n(l)} - \Phi^2_{n(v)}]. \quad (8)$$

Допущение $(\partial \Delta F_{is(l)}/\partial T)_V \sim 0$ основывается на том, что частная производная $(\partial \Phi_{n(l)}/T)_V$ при постоянном объеме (в пределах независимости электронной поляризуемости от температуры) близка нулю, и на факте слабой зависимости параметра I_{is} от температуры. Учитывалось также и то, что в избранном подходе энтропийный вклад в анизотропную составляющую внутренней энергию сольватации N_A-молекул не превышает обычно величину 7% для полярных жидкостей [1], хотя изменение структуры жидкости при отклонении анизотропных – существеннее, чем изотропных ММВ. Здесь, как и в (7) величина I_{is} – условный потенциал изотропной сольватации – параметр близкий, в частности, – 12 $\Delta F_{is(l-v)}$ при выполнении условия $\Phi^2_{n(l)} - \Phi^2_{n(v)} = 1/9$. Сохранение данного метода задания величины параметра I_{is} позволяет сопоставлять его значение с первым потенциалом ионизации молекул в газовой фазе.

Выражения для энергии Гельмгольца изотропной составляющей ММВ для жидкости и пара по отдельности будут включать в себя флуктуационные члены:

$$\Delta F_{is(l)} \cong -(3/4) I_{is} \Phi^2_{n(l)} + \delta \Delta F_{is,\,fl(l)},$$

$$\Delta F_{is(v)} \cong -(3/4) I_{is} \Phi^2_{n(v)} + \delta \Delta F_{is,\,fl(v)},$$

где $\delta \Delta F_{fl(l)}$, $\delta \Delta F_{is,\,fl(v)}$ – учет вклада трансляционных флуктуаций в среднее локальное поле, действующее на N_A-частиц в жидкости и насыщенном паре. Напомним, что среднее локальное поле, действующее на частицу в индивидуальной жидкости или в растворе, соответствует минимальному значению энергии сольватации [4]. При выводе (8) предполагалось, что вклады в энергию Гельмгольца изотропной сольватации за счет учета флуктуаций локального внутреннего поля жидкости и насыщенного пара при одной и той же температуре приближенно равны. Предельные значения суммарных среднеквадратичных флуктуаций энергии N_A кинетически независимых частиц в жидкости оцениваются по известному выражению [12]

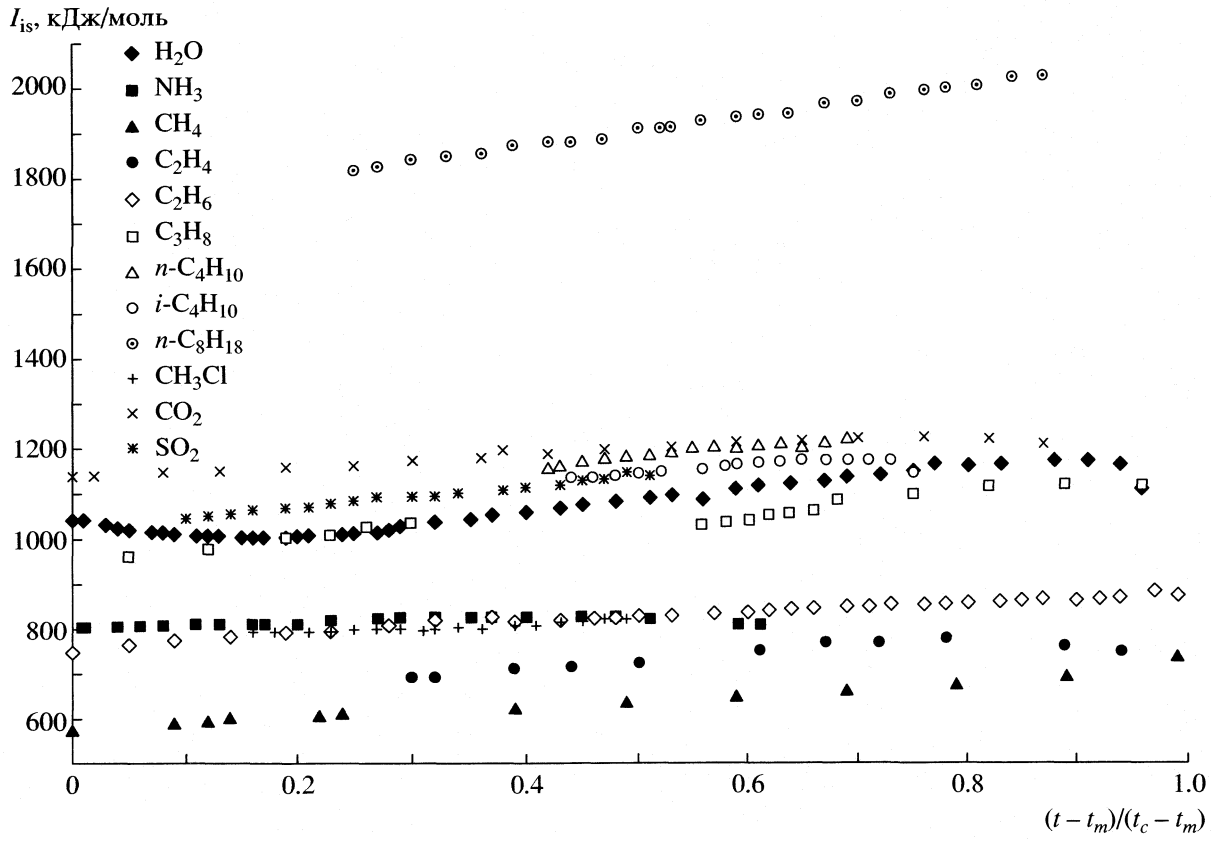
$$\delta \Delta F_{is,\,fl} + \delta \Delta F_{an,\,fl} = T(RC_V)^{1/2},$$

где C_V – мольная теплоемкость при постоянном объеме. Величина I_{is} рассчитается по соотношению

$$I_{is} \approx -(4/3)(\Delta U_{s(l-v)} - \Delta U_{an(l-v)})/(\Phi^2_{n(l)} - \Phi^2_{n(v)}). \quad (9)$$

В (9) также как и в (5) учитывается величина $\Delta U_{is(v)}$. При отсутствии экспериментальных данных о показателе преломления для жидкости и насыщенного пара при различных температурах для определения $\Phi_{n(l)}$ и $\Phi_{n(v)}$, использовались расчеты на основе значений плотностей и соотношения Лорентц–Лоренца. Важно отметить, что в первом приближении при оценке величин $\Delta U_{an(v)}$ и $\Delta U_{is(v)}$ принималось допущение о сохранении неизменным значений I_{is} при переходе от жидкости к насыщенному пару над ней.

На рисунке представлены зависимости I_{is} от приведенной температуры Θ ($\Theta = (T - T_{mp})/(T_c - T_{mp})$, где T – заданная температура, T_{mp} – температура точки плавления, T_c – критическая температура) для 12 различных по своим физическим и химическим свойствам веществ, рассчитанные в широком температурном интервале по соотношению (9) [13–23]. Относительные среднеквадратичные от-



Зависимости параметров изотропных межмолекулярных взаимодействий (I_{is}) веществ от приведенной температуры.

клонения I_{is} от среднего значения (%) для большинства веществ за исключением низших углеводородов и воды не превышают 4% и имеют следующий порядок возрастания:

$$NH_3 - 0.9 < CH_3Cl - 1.1 < n\text{-}C_4H_{10} - 1.6 - i\text{-}C_4H_{10} - 1.6 < CO_2 - 2.5 < SO_2 - 2.7 < n\text{-}C_8H_{18} - 3.0 < C_2H_6 - 3.8 < C_2H_4 - 4.0 < C_3H_8 - 4.3 < H_2O - 5.4 < CH_4 - 5.6.$$

Предварительный статистический анализ полученных зависимостей (аппроксимированных полиномом $I_{is} = I_{is(\Theta=0)} + b\Theta + c\Theta^2 + d\Theta^3$) показывает, что для всех рассматриваемых случаев преобладающее значение имеет свободный член $I_{is(\Theta=0)}$, равный I_{is} при температуре плавления (для апротонных жидкостей см. табл. 1).

Из полученных корреляций виден слабый, но достаточно систематический рост I_{is} с увеличением температуры. Причина его появления, возможно, вызвана ограниченной работоспособностью соотношения Лорентц–Лоренца в широком температурном интервале. Действительно, рост поляризуемости всего на несколько процентов (при увеличении температуры от точки плавления до критической) полностью компенсирует этот эффект. Величина углового коэффициента b также явно зависит от числа конформеров, которые способна иметь молекула. Так в ряду молекул алканов (не имеющих *цис-*, *транс*-изомеров) его величина близка 120 КДж/моль и существенно растет при переходе к *н*-бутану и далее к *н*-октану.

Для воды и аммиака зависимости I_{is} описываются полиномом второй и третьей степени и имеют явно выраженный экстремальный характер, так для воды минимум I_{is} соответствует $\Theta = 0.17$, а для аммиака максимум I_{is} при $\Theta = 0.37$:

$$H_2O, \quad I_{is} = -884\Theta^3 + 1363\Theta^2 - 368\Theta + 1037,$$
$$R = 1.00, \quad N = 46, \quad S_0 = 6 \text{ кДж/моль};$$

$$NH_3, \quad I_{is} = -211\Theta^2 + 146\Theta + 797,$$
$$R = 0.99, \quad N = 21, \quad S_0 = 1 \text{ кДж/моль}.$$

Полученные здесь коэффициенты перед Θ^3, Θ^2 и Θ весьма значительны, но имеют противоположные знаки, это и приводит к слабой зависимости I_{is} от Θ, учитывая, что $0 \le Q \le 1$. Полученные корреляции позволяют уточнить пределы применения допущения (8). В том случае, когда зависи-

Таблица 1. Коэффициенты уравнения $I_{is} = b\Theta + I_{is}(\Theta = 0)$ для апротонных жидкостей

Вещество	b	$I_{is}(\Theta = 0)$	R	N	S_0
CH_4	122	579	0.99	12	4
C_2H_4	152	649	0.95	11	11
C_4H_6	112	769	0.98	34	7
C_3H_8	142	981	0.90	18	28
н-C_4H_{10}	214	1075	0.97	15	5
изо-C_4H_{10}	133	1078	0.95	15	4
н-C_8H_{18}	324	1740	1.00	24	3
CH_3Cl	84	775	0.90	17	3
CO_2	121	1137	0.99	16	4
SO_2	227	1026	0.99	19	3

Обозначения: R – коэффициент корреляции, N – число случаев, S_0 – стандартное отклонение в кДж/моль.

мость I_{is} от Θ можно аппроксимировать полиномом, величина $T(\partial F_{is(l)}/T)_V$ приобретает вид:

$$T(\partial F_{is(l)}/\partial T)_V \approx$$

$$\approx (3/4)(\Phi^2_{n(l)} - \Phi^2_{n(v)})(T/(T_c - T_{mp})(b + 2c\Theta + 3d\Theta^2).$$

В случае воды величина связанной энергии при 293 K равна ~7 кДж/моль, а для аммиака при 198 K ~ –6 кДж/моль. В целом, как видно из рисунка и приведенных корреляций, подтверждается слабая зависимость параметра I_{is} от изменения температуры. Причины и механизмы появления тонкой структуры на исследуемых зависимостях требуют отдельного исследования.

В табл. 2 представлены значения ΔU_{an}, ΔU_{is}, I_{an} и I_{is} для массива жидкостей, расположенные по мере возрастания молекулярного веса. Расчет произведен преимущественно при температуре 20°C или при температурах, близких к точке плавления при допущениях: $\Delta U_{an(v)} \approx 0$ и $\Delta U_{is(v)} \approx 0$ и приближении: $p(V_v - V_l) \approx RT$. Эти допущения и приближение вносят незначительную погрешность в определяемые величины при используемых температурах далеких от критических. Приведенные в табл. 2 новые и отдельные уточненные [6] значения позволяют выбирать жидкости с оптимальными параметрами для обеспечения необходимого сольватохромного или сольватокинетического эффекта в гетеролитических или гомолитических химических, фотохимических или физических процессах, а также для оценки эффекта абсорбции.

Как видно из табл. 2, величины ΔU_{is} обладают явно выраженной аддитивностью [6]. В частности, подтвердился вывод о близости ΔU_{is} для углеводородов и гетерозамещенных аналогов в случае замены атомов углерода на кислород, азот, хлор и бром. Так близки значения ΔU_{is} для триэтиламина и триэтилпентана (–65 и –67 кДж/моль), [illegible]етиланилина и изопропил бензола (–93 и –87 к[illegible]моль), бромбензола и толуола (–70 и –71 кДж/моль). Необходимо отметить, что, аналогично рефракции, простой характер аддитивной связи между ΔU_{is} и атомарным или фрагментарным составом молекулы усложняется дополнительной зависимостью от пространственной структуры частиц, образующих жидкость, от числа сосуществующих конформеров молекулы, от положения и числа заместителей в ней [6]. Так наблюдается явная аналогия в изменении параметров изотропной энергии в сопоставляемых рядах молекул отличных по химическим свойствам, но аналогичным по пространственной структуре. Например, ход изменения величин ΔU_{is} и I_{is} явно аналогичен для рядов от хлорметана до тетрахлорметана и – этана, пропана, изобутана, неопентана или рядов 1,1,1-трихлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана, 1,1,1,2-тетрахлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэтана и пентахлорэтана и неопентана, изобутана, *н*-бутана, 2-метилбутана, 2,2-диметилбутана, 2,2,3-триметилбутана (см. табл. 2). Следовательно, при оценке значений ΔU_{is} органических молекул [6] необходимо использовать величины ΔU_{is} для углеводородов близких по пространственному строению.

Особый интерес представляет влияние межмолекулярной водородной связи на высокочастотную составляющую ММВ, обусловленную корреляцией флуктуаций электронной плотности. Действительно, *н*-пентан и диэтиловый эфир имеют близкие значения ΔU_{is} (–49 и –48 кДж/моль), а для 1-бутанола, их изоэлектронного аналога, имеем – 90 кДж/моль. В рядах толуол, анилин, фенол; а также ацетальдегид, формамид; ацетон, ацетамид аналогично наблюдается существенное возрастание ΔU_{is} (кДж/моль) для протонных растворителей: –71.5, –93, –101.7; –33.7, –46.1; –44, –65. Сопоставление влияния пространственной структуры молекул на ΔU_{is} для ряда алканов (*н*-пентан, 2-метилбутан, неопентан) и аналогичного ряда спиртов (1-бутанол, изобутанол, 2-бутанол и *трет*-бутанол), а также *н*-бутана и изобутана с 1- и 2-пропанолом позволило сформулировать закономерность: инкремент вклада $\delta\Delta U_{is}$ в значение ΔU_{is} жидкости за счет замены CH_3-группы на HO-группу в молекуле не зависит от ее структуры. В рассматриваемых шести случаях $\delta\Delta U_{is} = -40 \pm 0.5$ кДж/моль, с указанием максимальной ошибки. Эта закономерность указывает на локальный характер процесса, вызывающего данный эффект, и также на независимость механизмов влияния образования водородных связей в жидкости на анизотропную и изотропную составляющие энергии ММВ. Однако, включение в цепь сопряжения атома кислорода активной (с точки зрения образования водородной связи) гидроксильной группы существенно уменьшает величину $\delta\Delta U_{is}$. Так в случае пары фенол – толуол $\delta\Delta U_{is} = -33.4$ кДж/моль. В слу-

Таблица 2. Величины вкладов анизотропных и изотропных составляющих во внутреннюю энергию ММВ, а также потенциалы анизотропной и изотропной сольватации преимущественно при 20°С (значение в скобках – иная температура, °С) для ряда жидкостей в кДж/моль [15–23]

Вещество	$-\Delta U_{an}$	$-\Delta U_{is}$	I_{an}	I_{is}	Вещество	$-\Delta U_{an}$	$-\Delta U_{is}$	I_{an}	I_{is}
Метан (–163)	0.0	15	0.0	602	*н*-Пентан	0.0	48.5	0.0	1345
Аммиак (–75)	10.7	35.3	16.3	801	Диэтиламин	1.3	51.3	2.5	1237
Вода	51.2	32.2	81.4	1021	*н*-Бутиламин	1.8	64.9	3.3	1466
Ацетилен (–84)	0.0	29.5	0.0	572	Диметилформамид	21.4	79.5	31.8	1387
Цианистый водород	77.4	–32	129	–	N-Этилформамид	63.4	43.7	94.0	–
Этилен (–100)	0.0	24.0	0.0	710	N-Метилацетамид (25)	109.0	5.2	161.8	–
Этан (–90)	0.0	26.3	0.0	820	Этилформиат	3.6	62.5	6.0	1712
Метанол	21.1	49.6	33.7	1600	Метилацетат	3.3	64.1	5.5	1737
Пероксид водорода	50.9	53.0	76.8	1166	Диэтиловый эфир	1.6	48.3	3.0	1373
Сероводород	2.4	30.2	3.5	383	*трет*-Бутанол	6.9	81.0	10.8	1942
Ацетонитрил	23.3	40.8	36.8	1201	*втор*-Бутанол	10.0	85.5	15.3	1960
Пропан (–57)	0.0	34.1	0.0	1018	Изобутанол	10.4	87.0	16.0	2014
Формамид	65.7	46.1	96.3	859	1-Бутанол	10.2	90.2	15.7	2054
Муравьиная кислота	15.1	20.6	23.5	534	Нитроэтан	17.2	61.1	26.4	1437
Этанол	15.2	65.5	23.8	1784	Сероуглерод	0.0	50.9	0.0	534
Пропионитрил	18.0	49.9	28.1	1329	Бензол	0.0	62.8	0.0	965
транс-Бутен-2	0.0	38.6	0.0	794	Диметилсульфоксид	26.4	74.9	37.9	1246
цис-Бутен-2	0.1	39.9	0.2	833	1-Хлорпропан	3.8	49.5	6.1	1177
Пропаналь	11.2	43.5	17.7	1169	Пиридин	6.6	71.0	9.5	1057
Ацетон	13.6	44.0	21.4	1213	Циклогексадиен-1,3	0.0	63.5	0.2	1072
Пропен-1-ол-3	12.0	86.6	18.2	1855	Циклогексадиен-1,4	0.0	66.3	0.0	1126
Изобутан (–25)	0.0	35.2	0.0	1134	Гексин-1	0.0	58.7	0.0	1339
н-Бутан (10)	0.0	37.7	0.0	1158	Циклогексен	0.0	61.1	0.2	1143
N-Метилформамид	114.0	–4	168.9	–	*цис*-Гексен-3	0.0	49.0	0.2	1123
Триметиламин (0)	0.2	41.9	0.9	1130	*транс*-Гексен-3	0.0	49.2	0.1	1145
н-Пропиламин	2.2	54.2	3.8	1303	Циклогексан	0.0	61.5	0.0	1248
Ацетамид (78)	48.6	64.0	72.3	1290	Гексен-1	0.0	56.7	0.2	1358
Уксусная к-та	2.8	39.0	4.8	1010	Дихлорметан	4.6	48.4	7.1	989
Метилформиат	4.5	47.9	7.5	1430	2-Пентанон	8.8	63.2	13.6	1502
2-Пропанол	10.7	75.8	16.6	1908	2,2-Диметилбутан	0.0	50.9	0.1	1335
1-Пропанол	12.2	78.6	18.8	1906	2,3-Диметилбутан	0.0	53.6	0.1	1364
Нитрометан	23.4	48.8	35.9	1201	3-Метилпентан	0.0	55.0	0.0	1389
Этандиол	22.6	108.6	33.5	2154	*н*-Гексан	0.0	58.5	0.0	1488
Хлорэтен (20)	3.3	34.1	5.4	863	Морфолин	3.3	88.6	5.3	1605
Хлорэтан	5.1	38.8	8.2	990	Диметилацетамид	22.6	78.1	33.4	1512
Пиррол	3.8	77.1	5.7	1155	N-Этилацетамид	80.6	34.3	119.4	–
Фуран	0.5	50.1	1.1	1037	Этиленкарбонат	53.9	59.2	80.8	1254
Циклопентен	0.0	52.1	0.1	1074	Этилацетат	2.8	61.4	4.7	1582
Изопрен	0.0	48.1	0.1	993	Метилбутиловый эфир	1.3	62.8	2.5	1609
Бутиронитрил	13.1	61.1	20.2	1488					
Пентен-1	0.0	46.5	0.2	1203	1-Пентанол	8.0	101.1	12.3	2195
2-Метилбутен-1	0.2	46.8	0.6	1436	1-Нитропропан	13.5	69.0	20.6	1555
Циклопентан	0.0	52.9	0.0	1167	Триоксан (64)	11.4	70.8	17.5	1643
2-Метилбутен-2	3.9	63.4	6.1	1204	Диэтилсульфид	2.4	64.9	4.0	1231
Тетрагидрофуран	3.6	55.7	5.8	1225	Толуол	0.1	71.5	0.2	1113
2-Бутанон	10.8	53.7	16.8	1342	*трет*-Бутилхлорид	5.2	49.1	8.3	1162
Неопентан	0.0	40.8	0.0	1191	1-Хлорбутан	3.5	58.9	5.7	1324
2-Метилбутан	0.0	45.7	0.0	1292	Анилин	2.6	101.7	3.8	1202

Таблица 2. Окончание

Вещество	$-\Delta U_{an}$	$-\Delta$	I_{an}	I_{is}	Вещество	$-\Delta U_{an}$	$-\Delta U_{is}$	I_{an}	I_{is}
Фенол (43)	5.7	104.	8.2	1413	*н*-Пропилбензол	0.0	88.1	0.2	1395
Бромметан	4.9	36.6	7.7	756	1,3,5-Триметилбензол	0.0	88.8	0.2	1372
Фторбензол	2.0	51.7	3.4	891	1,2,4-Триметилбензол	0.0	89.2	0.1	1353
1,1-Дихлорэтен	1.7	53.2	3.0	1086	1,2,3-Триметидбензол	0.1	91.4	0.4	1345
цис-1,2-Дихлорэтен	4.5	54.2	7.0	1004	Ацетофенон	9.5	97.8	13.3	1336
транс-1,2-Дихлорэтен	0.0	54.5	0.1	1024	N,N-Диметиланилин	1.4	92.7	2.4	1190
Гептен-1	0.0	65.9	0.2	1496	N-Этиланилин	2.0	98.2	3.1	1258
1,1-Дихлорэтан	5.7	53.0	8.8	1120	Салициловый альдегид	8.4	103.1	11.5	1262
1,2-Дихлорэтан	5.3	59.8	8.1	1129	Фенетол	1.1	96.5	2.0	1449
2-Гексанон	8.1	71.8	12.5	1624	Нитробензол	18.3	87.6	25.0	1130
2,2,3-Триметилбутан	0.0	59.0	0.0	1403	Нафталин	0.0	94.1	0.0	1102
3-Этилпентан	0.0	66.5	0.0	1554	*н*-Нонан	0.0	87.9	0.0	1948
н-Гептан	0.0	68.5	0.0	1641	1-Октанол	5.3	132.2	8.2	2648
Триэтиламин	0.3	65.0	0.9	1468	Трихлоэтилен	0.6	65.2	1.4	1088
Пропиленкарбонат	38.9	72.8	58.2	1523	Тетралин	0.2	101.8	0.4	1373
1-Гексанол	7.7	111.5	11.7	2342	1,1,1-Трихлоэтан	2.2	58.5	3.7	1132
Бензонитрил	13.4	86.7	18.7	1216	1,1,2-Трихлоэтан	3.2	74.0	5.0	1262
Стирол	0.0	82.1	0.0	1089	1,2,3,5-Тетраметилбензол	0.0	99.9	0.0	1440
Бензальдегид	8.5	85.8	11.9	1143	*н*-Бутилбензол	0.0	92.5	0.2	1477
Этилбензол	0.1	80.1	0.2	1251	Фенилацетат	1.8	104.2	3.0	1588
п-Ксилол	0.0	80.1	0.0	1253	Метиловый эфир бенз. кислоты	2.5	104.2	4.0	1518
м-Ксилол	0.0	80.9	0.2	1259					
о-Ксилол	0.1	82.2	0.4	1244	*трет*-Декалин	0.0	96.7	0.0	1660
Анизол	1.1	87.8	2.0	1277	*цис*-Декалин	0.2	98.7	0.0	1625
Тиофенол	1.0	91.1	1.8	1069	Иодметан	0.2	52.9	4.3	736
Октен-1	0.0	75.1	0.1	1640	1-Метилнафталин	0.1	110.0	0.3	1198
Хлорбензол	2.0	66.6	3.2	946	*н*-Декан	0.0	98.5	0.0	2138
1,2-Дихлопропан	4.3	61.7	6.7	1187	*н*-Нонанол	4.5	144.7	7.0	2853
2,2-Дихлопропан	6.0	51.8	9.3	1103	1,1,1-Трихлорпропан	2.7	74.8	4.3	1375
2-Гептанон	6.4	85.3	9.9	1862	1,2,3-Трихлорпропан	3.2	90.0	5.0	1470
2,2,4-Триметилпентан	0.0	65.7	0.0	1549	*н*-Пентилбензол	0.0	115.5	0.2	1857
Тетраметилбутан (100)	0.0	57.4	0.0	986	2-Нитроанизол	25.2	95.8	35.2	1399
2,2-Диметилгексан	0.0	69.3	0.0	1619	Тетрахлорметан	0.0	61.7	0.1	1094
2,2,3-Триметилпентан	0.0	68.7	0.0	1538	Бромбензол	1.7	69.6	2.7	895
3,3-Диметилгексан	0.0	70.3	0.0	1595	Бром	0.1	59.3	0.3	579
2,3,3-Триметилпентан	0.0	65.2	0.0	1432	Тетрахлорэтилен	0.0	75.3	0.0	1140
3-Этил-2-метилпентан	0.0	71.9	0.0	1603	1,1,1,2-Тетрахлорэтан	3.7	78.4	5.6	1283
2,3-Диметилгексан(RS)	0.0	72.7	0.0	1642	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	3.8	80.5	5.8	1266
2-Метилгептан	0.0	73.5	0.0	1706	Дифенилметан (25)	0.0	130.2	0.1	1589
4-Метилгептан	0.0	74.1	0.0	1697	Дифениловый эфир (27)	0.6	124.4	1.2	1504
3-Метилгептан(RS)	0.0	74.5	0.0	1701	*н*-Додекан	0.0	118.3	0.0	2446
н-Октан	0.0	76.4	0.0	1770	Пентахлорэтан	0.8	91.9	1.6	1404
2,5-Диметилгексан	0.0	70.9	0.0	1664	Иодбензол	0.9	87.2	1.6	943
3,4-Диметилгексан	0.0	72.9	0.0	1621	Диэтиловый эфир фталиевой кислоты	3.3	156.3	5.0	2409
2,3,4-Триметилпентан	0.0	70.3	0.0	1566					
1-Гептанол	6.2	123.0	9.5	2508	*н*-Гексадекан	0.0	157.3	0.0	3112
Хлороформ	1.6	55.9	2.9	1049	Бромоформ	0.9	86.2	1.7	988
Изопропилбензол	0.1	87.1	0.2	1382	1-Иоднафталин	0.8	139.1	1.4	1235
					Эйкозан (37)	0.0	194.2	0.0	3692

чае же аминов эффект противоположный, так для l-бутиламина и *n*-пентана величина $\delta\Delta U_{is}$ = = –16.4 кДж/моль, в то время как для анилина и толуола $\delta\Delta U_{is}$ = –30.2 кДж/моль. Обращает на себя внимание, что при переходе от N-этилформамида к его изоэлектронному аналогу – N,N-диметилформамиду происходит не уменьшение ΔU_{is}, вследствие исключения возможности образования водородных связей, а существенное ее возрастание. Здесь необходимо учитывать другой важный фактор, проанализированный ниже.

Рассмотрение совокупности приведенных потенциалов анизотропной сольватации показывает, что вода относится к числу жидкостей с самыми высокими значениями I_{an}. Только цианистый водород, амиды и их моноалкилзамещенные имеют большие значения I_{an} и, следовательно, способны эффективно разрушать ее структуру. Среди них необходимо особо отметить несколько жидкостей, а именно синильную кислоту, метилформамид с преимущественно положительными значениями ΔU_{is}. Аналогичный эффект проявляется и у моноэтилпроизводных формамида и ацетамида, но в меньшей степени. Они явно выпадают по свойствам ΔU_{is} из рассматриваемой совокупности жидкостей. Обращает на себя внимание, что ни формамид, ни ацетамид не обладают столь явно выраженными аномальными свойствами. Обнаруженный эффект должен возникать в тех случаях, когда равновесное значение радиуса анизотропных ММВ становится заметно меньше, чем радиуса изотропных ММВ. Подтверждением этого предположения является факт возрастания теплоты фазовых превращений ΔH_v при 20°C на 9 кДж/моль при переходе от синильной кислоты к ацетонитрилу. Обычно при метилировании водорода, образующего Н-связь, происходит существенное ее понижение, как, например, для пар: l-пропанола и диэтилового эфира: 48.7 и 26.6 кДж/моль, а для l-бутанола и метилбутилового эфира – 52.7 и 34.5 кДж/моль.

При метилировании протона синильной кислоты происходит падение ΔU_{an} на 54 кДж/моль, но это влияние на теплоту испарения компенсируется одновременным возрастанием ΔU_{is} (~ на 70 кДж/моль) за счет устранения эффекта, вызывающего явление аномальных значений ΔU_{is}. Нужно отметить также аномальное значение изменения изобарной теплоемкости при переходе пар – жидкость (ΔC_p); для синильной кислоты, составляющее всего 9.5 Дж/(моль K) [13], в то время как для аммиака и воды – 28.3 и 42.7 Дж/(моль K) [14]. Дополнительным подтверждением этого вывода служит аномально высокое значение коэффициента объемного расширения HCN равного $\sim 50 \times 10^{-3}$ при 0°C, [13] в то время как у большинства жидкостей данный коэффициент лежит в пределах от 0.2×10^{-3} до 1.5×10^{-3}. Отсутствие явной аналогии (в рассматриваемых аномальных свойствах ΔU_{is}) для формамида и ацетамида, для которых наблюдаются обычные значения ΔU_{is}, представляет особый вопрос, требующий отдельного изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Городыский В.А.* Энергетика сольватации и физико-химическое свойства жидкостей и растворов. В кн. Сольватохромия. Проблемы и методы / Под. ред. Н.Г. Бахшиева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 224.
2. *Городыский В.А.* // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 1992. Вып. 4. С. 48.
3. *Городыский В.А.* // Там же. 1995. Вып. 4. С. 81.
4. *Городыский В.А.* // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 1997. Вып. 1. С. 86.
5. *Городыский В.А., Архангельская А.Б.* // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 1. С. 7–11.
6. *Городыский В.А., Москвичева Л.А.* // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 1994. Вып. 1. С. 55.
7. *Городыский В.А.* // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 7. С. 1071.
8. *Городыский В.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 123.
9. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М., 1960. 251 с.
10. *Быков А.Н.* // Хим. физика. 1993. Т. 12. С. 1142.
11. *Durov V.A.* // J. Mol. Liq. 1998. V. 78. № 1, 2. P. 51.
12. *Смирнова Н.А.* Методы статической термодинамики в физической химии. М.: Высш. школа, 1982. 456 с.
13. *Бобков С.С., Смирнов С.К.* Синильная кислота. М.: Химия, 1970. 270 с.
14. *Мелвшин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. М.: Изд-во Иностр. лит. 1971. Т. 1. 1072 с.
15. Справочник химии / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1971. Т. 1. 1072 с.
16. *Васильев И.А., Петров В.М.* Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений. Л.: Химия, 1984. 240 с.
17. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Под ред. Н.Б. Варгафтика. М., 1972. 385 с.
18. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М., 1981.
19. Химическая энциклопедия. Т. 1–5. М.: Изд-во Сов. энциклопедия, 1988–1998.
20. *Трегер Ю.А., Пименов И.Ф., Гольфанд Е.А.* Справочник по физико-химическим свойствам хлорорганических соединений C_1–C_5. Л.: Химия, 1973. 184 с.
21. Свойства органических соединений. Справочник / Под. Ред. А.А. Потехина. Л.: Химия. Л.О. 1984. 518 с.
22. *Котляревский И.Л., Карпицкая Л.Г.* Химия ацетилена. Томск. 1977 г. 280 с.
23. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1032–1036

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 548.315.2:541.123.22

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ НЕКОТОРЫХ ОДНОАТОМНЫХ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2005 г. А. В. Донец, В. И. Чижик

Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет
E-mail: aleksey.donets@pobox.spbu.ru

Поступила в редакцию 08.04.2004 г.

Исследовано строение гидратных оболочек ионов, входящих в состав солей NaBr, $NaNO_3$, NaCl. Для проверки температурной устойчивости ближайшего окружения катиона Na^+ проведены измерения скорости релаксации ядер дейтерия в растворах $NaNO_3$–D_2O. Предложена гипотеза, согласно которой, изменение гидратации анионов Cl^- влияет на количество "свободной" воды и на протекание в ней энергетических реакций.

На протяжении многих лет в мире активно проводятся исследования микроструктуры растворов электролитов. Это объясняется широким спектром применения их в различных областях науки и техники (от технологических до жизненно важных в биологии и медицине). Но несмотря на прилагаемые усилия, единой теории, достоверно описывающей хотя бы большинство экспериментальных данных, до сих пор нет даже для "простых" электролитов. Существующие модели служат для описания результатов конкретных экспериментов, исходя из которых они и были построены, и не могут отразить всего разнообразия наблюдаемых явлений.

Один из перспективных методов изучения электролитов – метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Благодаря бесконтактному и неразрушающему структуры вещества характеру исследований, он является уникальным средством изучения молекулярного строения в условиях широкого варьирования температуры, состава и других параметров, влияющих на состояние вещества. Однако в растворах электролитов чаще всего реализуются условия быстрого (в масштабах ЯМР) обмена ядер между различными подструктурами, и получаемый спектр состоит из одной усредненной линии. Извлечение структурной информации из такого спектра весьма затруднительно.

Увеличить информативность эксперимента можно путем измерения температурных и концентрационных зависимостей скоростей ядерной магнитной релаксации. Одна из основных измеряемых характеристик ЯМР-релаксации – время спин-решеточной релаксации (T_1), которое характеризует время установления макроскопической ядерной намагниченности к равновесному положению в постоянном магнитном поле [1, 2]. Этот процесс определяется интенсивностью флуктуирующих электромагнитных полей в веществе, возникающих вследствие теплового молекулярного движения. Анализируя концентрационные и температурные зависимости скорости релаксации, можно судить о молекулярной подвижности в веществе.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Ранее в нашей лаборатории был разработан метод определения некоторых параметров микроструктуры растворов электролитов на основе исследования скоростей релаксации ядер растворителя в зависимости от температуры и концентрации [3]. В случае водных растворов электролитов, в которых степень диссоциации растворенных веществ высока, оказалось возможным определить координационные числа ионов и оценить времена переориентации молекул воды в различных подструктурах раствора.

Скорость спин-решеточной релаксации ядер растворителя в растворе электролитов в условиях быстрого обмена молекул растворителя между всеми подструктурами описывается формулой [4–6]:

$$\frac{1}{T_1} = \sum_i \frac{p_i}{T_{1i}}, \quad \sum_i p_i = 1, \qquad (1)$$

где T_{1i} – времена релаксации ядер растворителя в i-й подструктуре, p_i – относительная концентрация этой подструктуры. Обмен считается быстрым, если время жизни в каждой подструктуре много меньше, чем время релаксации в ней. В работе [6] показано, что формула (1) справедлива для любых моделей обменных процессов. Для растворов электролитов с высокой степенью дис-

социации выражение (1) можно записать в виде [3]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{10}} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{mn_i\alpha^{\pm}}{M}\left[\frac{1}{T_{1i}} - \frac{1}{T_{10}}\right], \qquad (2)$$

где m – моляльность раствора; M – число молей в 1000 г растворителя; T_{10} и T_{1i} – времена релаксации ядер растворителя в структуре чистого растворителя и в i-й подструктуре; n_i – число молекул растворителя в i-й подструктуре раствора, приходящееся на один ион; $\alpha^{\pm}$ – число ионов, на которые распадается молекула растворенного вещества; N – число возможных подструктур в растворе.

Выражение (2) предсказывает линейную зависимость скорости релаксации от концентрации электролита. Наблюдаемые в экспериментах отклонения от линейности можно объяснить либо изменением каких-либо подструктур, либо их исчезновением при определенных концентрациях. В работе [3] показано, что изгибы на концентрационных зависимостях скоростей релаксации определяются в подавляющем большинстве случаев последовательным исчезновением подструктур (в первую очередь, структуры чистого растворителя, затем наиболее "слабых" слоев гидратных оболочек). Это позволило установить ряд закономерностей строения гидратных оболочек ионов.

1. Характерная черта большинства одноатомных катионов – наличие у них многослойных сферически симметричных гидратных оболочек, причем у большинства таких катионов зарегистрировано наличие двух гидратных оболочек, подвижность молекул в которых отличается от подвижности молекул чистой воды. Соотношение количества входящих в эти слои молекул воды равно 1 : 2. Неподеленные пары электронов молекулы воды первого слоя блокируются катионом, и она может образовать только две водородные связи с молекулами воды следующего слоя. Таким образом образуется тригональная структура. Исключение составляет ион Li^+: при $t < 30$°C у него не зафиксировано второй гидратной оболочки. Вследствие небольших размеров этот ион координирует вокруг себя только четыре молекулы воды, подвижность которых в 2.3 раза ниже, чем подвижность молекул чистого растворителя.

2. Одноатомные анионы Cl^-, Br^-, I^- (при $t <$ < 30°C), так же как и ион Li^+, встраиваются в тетраэдрическую структуру воды, т.е. их координационное число равно 4.

3. Многоатомные ионы координируются в соответствии с числом возможных водородных связей.

4. На основании полученных данных была доказана способность многих ионов сохранять свою координацию при изменении концентрации и температуры раствора. Однако при изучении растворов, содержащих ионы лития, было зарегистрировано необычное поведение температурной зависимости скорости релаксации. При ($t > 40$°C) ион Li^+ координирует вокруг себя оболочку, состоящую из шести молекул растворителя.

Обнаружение эффекта досточно резкого изменения координационного числа иона лития стимулировало экспериментальную проверку стабильности микроструктуры гидратных оболочек анионов Cl^-, Br^-, I^- при изменении температуры. В данной работе приведены результаты для анионов Cl^- и Br^-.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования спин-решеточной релаксации ядер ^2H проводили с помощью спектрометра BRUKER SXP 4-100 на частоте 14 МГц. Во всех экспериментах релаксационные кривые могут быть аппроксимированы одноэкспоненциальными функциями. Поэтому время спин-решеточной релаксации измеряли "нуль-методом" (последовательность 180°–τ–90°). Точность измерения времен релаксации составляла ±2%. Диапазон изменения температуры 5–75°C. Для надежного выявления изменений в гидратных оболочках в некоторых интервалах температур измерения проводили с шагом температуры 2–3 K. Точность стабилизации и измерения температуры составила ±0.2 K.

Для приготовления образцов использовали соли марки "х.ч." и тяжеловодородную воду с содержанием основного изотопа 99.8%. Известно, что растворенный парамагнитный кислород воздуха сильно влияет на скорость релаксации протонов воды, для которых основным каналом релаксации является магнитное диполь-дипольное взаимодействие. Для дейтронов основной механизм релаксации – взаимодействие электрического квадруполя ядра с флуктуирующими неоднородными электрическими полями [1, 2]. Поэтому магнитные моменты молекул кислорода оказывают ничтожное влияние на скорость релаксации дейтронов, и дегазации образцов не требуется. Использование дейтронного резонанса снижает также требования к чистоте используемых препаратов. Образцы приготовляли весовым методом путем разбавления исходного концентрированного раствора. Ошибка приготовления концентраций не превышала 0.1%. Концентрация растворов приводится в единицах аквамоляльности (т.е. количество молей соли в 55.5 молях растворителя).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе исследовали строение гидратных оболочек ионов, входящих в состав солей NaBr, $NaNO_3$, NaCl. Для проверки температурной устойчивости ближайшего окружения катиона Na^+ измеряли скорости релаксации ядер дейтерия

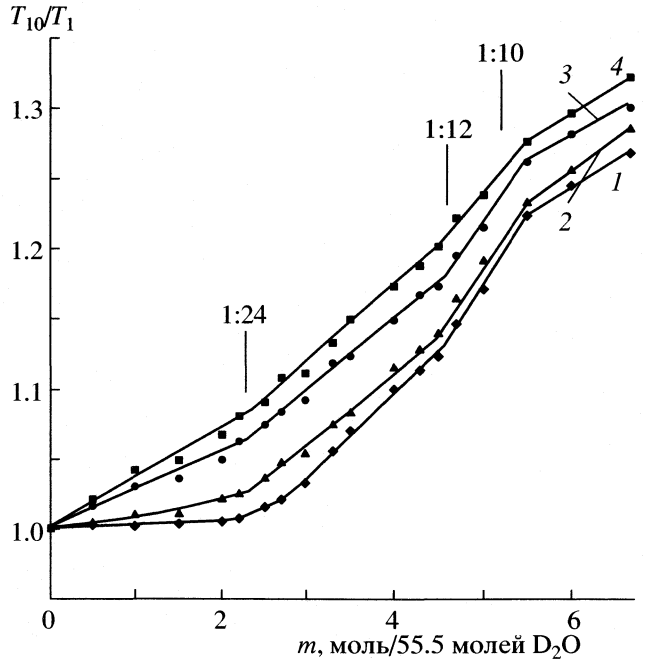


Рис. 1. Изотермы концентрационных зависимостей относительной скорости релаксации дейтронов в растворах $NaNO_3$–D_2O; *1* – 10, *2* – 29, *3* – 61, *4* – 75°C.

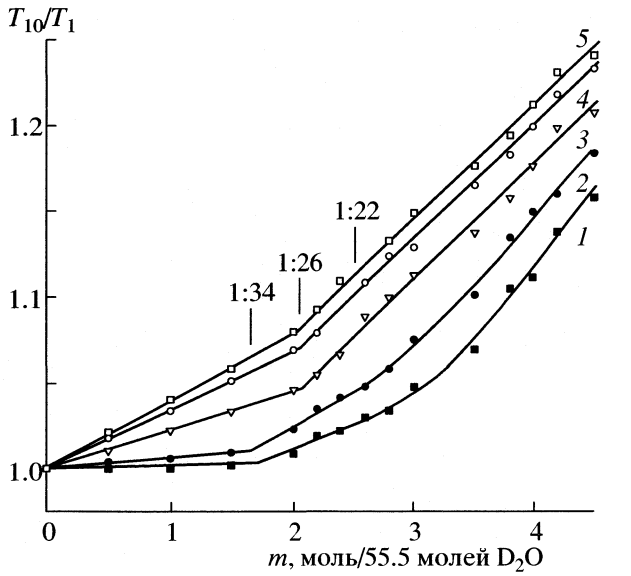


Рис. 2. Изотермы концентрационных зависимостей относительной скорости релаксации дейтронов в растворах NaBr–D_2O; *1* – 10, *2* – 20, *3* – 35, *4* – 60, *5* – 75°C.

в растворах $NaNO_3$–D_2O. На рис. 1 приведены некоторые изотермы концентрационных зависимостей скоростей релаксации дейтерия в растворах соли нитрата натрия. Концентрационные зависимости имеют достаточно четкие изгибы, которые свидетельствуют об изменениях, происходящих в структуре раствора (существование изгибов указывает на квазикристалличность водных растворов) [3]. Изгибы сохраняются при значительном варьировании температуры, что свидетельствует об устойчивости структурных образований. Изгиб при $m = 2.3$ (соотношение $NaNO_3 : D_2O = 1 : 24$) указывает на полное заполнение гидратных оболочек ионов и исчезновение зоны со структурой чистого растворителя. Естественно, что в отличие от возможного четкого "излома" при точном соотношении 1 : 24, который наблюдался бы при "жесткой" структуре раствора, изгиб имеет некоторую протяженность по концентрации. Указание точки изгиба носит приближенный характер и необходимо для того, чтобы выявить основные модельные структурные мотивы в растворе. Вопрос корректности такого приближения, которое используется и в дальнейшем, обсужден в работе [3].

При увеличении концентрации соли наблюдается недостаток молекул растворителя для построения второй гидратной оболочки иона Na^+, что приводит к постепенному ее разрушению. Изгиб при концентрации $m = 4.6$ (1 : 12) сигнализирует о полном исчезновении второго слоя гидратной оболочки иона Na^+. Изгиб при $m = 5.6$ (1 : 10), по-видимому, соответствует образованию в растворе комплексов в виде разделенных ионных пар. В целом эти результаты подтверждают координационные числа ионов Na^+ ($n_1 = 6$, $n_2 = 12$) и NO_3^- ($n_1 = 6$), полученные при комнатной температуре [3].

Однако для растворов электролитов, содержащих анионы Cl^- и Br^-, наблюдается более сложное поведение температурной зависимости скорости релаксации в диапазоне 30–40°C. Из экспериментальных зависимостей для бромида натрия (рис. 2) следует, что при $t > 35$°C анион брома координирует вокруг себя одну гидратную оболочку, состоящую из восьми молекул воды. На это указывает изгиб при $m = 2.1$ (соотношение $NaBr : D_2O = 1 : 26$): заполнены два слоя гидратной оболочки катиона Na^+ ($n_1 = 6$, $n_2 = 12$) и один около аниона Br^- ($n_1 = 8$). При понижении температуры ниже 35°C (рис. 2) зарегистрированы весьма сложные перестройки гидратных оболочек аниона Br^-. Этот эффект можно связать с изменением координационного числа Br^- от $n_1 = 8$ ($t > 40$°C) до $n_1 = 4$ ($t < 30$°C). Аналогичные эффекты зарегистрированы в экспериментах с водным раствором соли NaCl, причем наши результаты согласуются с данными [7]: при 30–40°C наблюдается изменение координации иона Cl^- от $n_1 = 4$ ($t < 30$°C) до $n_1 = 8$ ($t > 35$°C). Кроме того, обнаружено, что при высоких температурах около иона Cl^- образуются два гидратных слоя, состоящих соответственно из восьми и 24 молекул растворителя.

Для проверки полученных результатов проведены измерения концентрационных зависимос-

тей скоростей релаксации дейтронов воды в растворах хлористого кальция, примеры которых приведены на рис. 3. Растворы хлористого кальция относятся к типу 1 : 2-электролитов, т.е. в отличие от растворов натриевых солей в них на один катион приходится два аниона. Перемещение изгибов на концентрационных зависимостях скоростей релаксации дейтронов воды в этих растворах при варьировании температуры подчиняется тем же закономерностям, что и для растворов хлорида и бромида натрия. Другими словами, на основе исследования растворов хлорида кальция также можно предположить увеличение координационного числа аниона Cl^- от $n_1 = 4$ до $n_1 = 8$ при возрастании температуры выше 35°C.

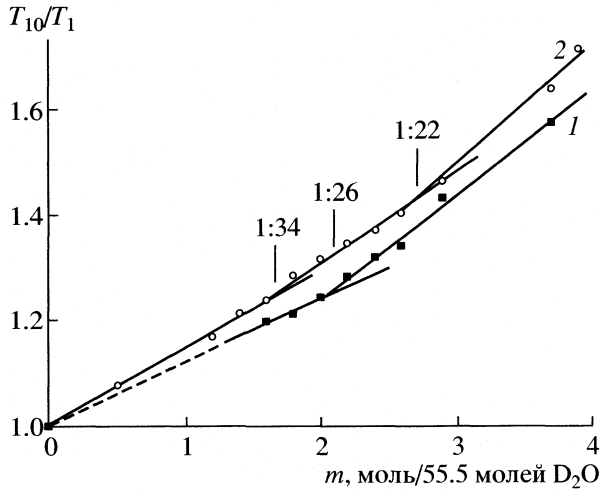


Рис. 3. Изотермы концентрационных зависимостей относительной скорости релаксации дейтронов в растворах $CaCl_2$–D_2O при 10 (*1*) и 35°C (*2*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенного исследования было зарегистрировано изменение координации ионов Cl^- и Br^- при вариации температуры. Это явление происходит в относительно узком температурном интервале (30–40°C, так же, как и для иона Li^+ [3]). В области низких температур ($t <$ < 30°C) энергетически более выгодной оказывается тетраэдрическая структура воды, анионы Cl^- и Br^- вписываются в эту структуру, и их координационные числа равны четырем. Несмотря на то, что вблизи них возможно существование гидратных оболочек с большими координационными числами, энергии водородных связей между молекулами воды достаточно для поддержания упорядоченной тетраэдрической структуры и "навязывания" ее этим анионам. Однако большинство ионов (Na^+, K^+, Rb^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} и др.) из-за своих размеров и распределенного объемного заряда нарушают тетраэдрическую структуру даже в этом диапазоне температур, образуя характерные гидратные оболочки.

При высоких температурах ($t > 40$°C) возрастает энергия теплового движения, увеличивается подвижность молекул воды, нарушается сетка водородных связей между молекулами воды, и тетраэдрическая структура ослабляется. Это отражается в первую очередь на изменении структуры гидратных оболочек тех ионов, которые встраивались в тетраэдрическую структуру. При уменьшении роли упорядочивающего фактора они координируют молекулы воды как самостоятельные зарядовые центры. Это и приводит к изменению структуры гидратных оболочек анионов Cl^- и Br^-. При $t > 40$°C их ближайшее окружение состоит из восьми молекул воды, возможно образование вторых гидратных оболочек.

Полученные данные позволяют еще раз обратить внимание на целесообразность использования системы радиусов ионов, предложенного в работах [8, 9], вместо традиционно употребляемых систем Гольдшмидта и Полинга [10, 11]. В новых системах анионам приписываются несколько меньшие размеры, чем принято в работах [10, 11], что лучше соответствует ситуации, когда анионы Cl^- и Br^- "вписываются" в тетраэдрическую структуру воды.

Изучаемые в данной работе ионы играют важную роль в биохимических и физиологических процессах. Проводимые физиологами исследования показали, что ионы Na^+, K^+, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+} оказывают сильное влияние на все виды обмена веществ, стимулируют транспорт веществ через клеточные мембраны (вследствие неравновесной концентрации ионов). В последнее время опубликовано огромное число работ по проблемам энергообмена и терморегуляции у теплокровных животных [12–14], в том числе рассматриваются вопросы ионного регулирования этих процессов. Однако в большинстве работ описываются лишь гипотетические и малоубедительные трактовки экспериментальных наблюдений, но теории, описывающей механизм терморегуляции, нет.

Зарегистрированное в нашей лаборатории явление довольно резкого изменения координационных чисел некоторых ионов происходит в том же интервале температур, что и зона нормальной температуры у подавляющего большинства теплокровных животных. Не исключено, что именно этот механизм влияет на энергетические реакции (синтеза и гидролиза макроэргов), т.е. за счет изменения структуры растворов электролитов (составляющих основную часть живых клеток) может происходить стабилизация температуры в тканях живых существ.

Наша гипотеза состоит в следующем: изменение гидратации анионов Cl^- влияет на количество "свободной" воды, в которой могут протекать

энергетические реакции. Изменение координации ионов хлора при увеличении температуры (4 ⟶ 8) приводит к уменьшению количества свободной воды и, следовательно, к уменьшению скорости реакций энергообмена. Напротив, при падении температуры ниже определенного предела координация ионов хлора идет по схеме 8 ⟶ 4, количество свободной воды возрастает, и энергетические реакции протекают более активно. Естественно, что биологическая среда представляет собой сложнейшую систему, и состояние воды в ней зависит от многих химических компонентов. Именно поэтому температура тела теплокровных животных, хотя и лежит в одном диапазоне (30–40°C), но отличается для индивидуумов. Не исключено, что перестройка гидратных оболочек ионов Cl^- оказывает влияние на регулирование температуры тела опосредованно (по типу каталитических эффектов).

Привлекательность выдвигаемой гипотезы, на наш взгляд, состоит в том, что отрицательная обратная связь в системе авторегулирования температуры реализуется без каких-либо реальных или "виртуальных" (модельных) электрических или химических опорных сигналов (потенциалов), величину которых трудно сохранить в эталонном состоянии в условиях организма, подверженного многим воздействиям. Предложенный механизм должен "работать" по всей массе организма, что также важно вследствие различной теплопроводности и теплоемкости различных органов. Гипотеза не исключает некоторой вариации значений температуры по объему тела (что установлено в экспериментах [12]). Она также допускает существование холоднокровных существ, так как кроме наличия отрицательной обратной связи в системе авторегулирования необходимо обеспечить достаточный коэффициент передачи по кольцу обратной связи, т.е. в случае "вялых" энергетических реакций или большой теплоотдачи стабилизация температуры не возникнет.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования России (УР-01.01.046), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32639) и Администрации Санкт-Петербурга (М03-4.0Д-30).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чижик В.И.* Ядерная магнитная релаксация. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 386 с.
2. *Сликтер Ч.* Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. 448 с.
3. *Chizhik V.I.* // Phys. 1997. V. 90. № 4. P. 653.
4. *Zimmerman J.R., Brittin W.E.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 9. P. 1328.
5. *Woessner D.E.* // Ibid. 1961. V. 35. № 1. P. 41.
6. *Скирда В.Д., Севрюгин В.А., Маклаков А.И.* // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 11. С. 1499.
7. *Воронович А.Н., Лилич Л.С., Петухов С.В., Хрипун М.К.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 198. № 4. С. 865.
8. *Gourary B.C., Adrian F.J.* // Solid State Phys. 1960. V. 10. P. 144.
9. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. Series A 32. P. 751.
10. *Goldschmidt V.T.* // Ber. Deut. Chem. Ges. 1927. № 32. S. 1270.
11. *Pauling L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1927. № 49. P. 765.
12. *Иванов К.П.* Основы энергетики организма. СПб.: Наука, 2001. Т. 3. С. 40–47.
13. *Hochachka P.W.* // Sci. 1986. V. 231. P. 234.
14. *Seymour R.S., Schultze-Motel P.* // Nature. 1996. V. 383. P. 305.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1037–1043

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135

ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ Na^+ И Cl^- В СМЕСЯХ ВОДЫ С ПРОТОННЫМИ И АПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

© 2005 г. В. И. Парфенюк

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
E-mail:vip@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 05.05.2004 г.

Проанализированы полученные экспериментальным путем данные по термодинамическим характеристикам пересольватации ионов натрия и хлора в смесях воды с протонными (спирты) и апротонными (ацетон, ацетонитрил) растворителями. На основе проведенного анализа химических энергий Гиббса переноса (пересольватации) ионов Na^+ и Cl^- из воды в водно-органические растворители при 298.15 K и стандартных условиях, рассчитанных на основе метода вольтовых разностей потенциалов, выяснены особенности сольватации указанных ионов в зависимости от природы добавляемого к воде неводного компонента.

Фундаментальной проблемой химии растворов является определение термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов в растворителях различной природы. Актуальность данной проблемы определяется широким спектром теоретических и практических задач, для решения которых необходима информация об индивидуальных свойствах сольватируемых ионов. Однако до настоящего времени рассматриваемая проблема однозначно не решена. Вместе с тем, несмотря на отсутствие строгости в доказательстве физической реальности активности, коэффициента активности и связанных с ними других термодинамических свойств отдельного иона, эти характеристики широко применяются.

В экспериментальной [1–15] и теоретической [16–23] химии растворов существуют способы экспериментального определения "реальных" [1–4] термодинамических характеристик отдельных ионов (например, с помощью метода вольтовых разностей потенциалов [1, 5–7]), однако не существует возможности экспериментального определения "химических" [8] термодинамических характеристик ионов одного вида в растворах.

Одним из путей разрешения рассматриваемой фундаментальной проблемы определения термодинамических характеристик отдельных ионов, по нашему мнению, является применение концепции реальных термодинамических свойств индивидуальных ионов [24], в основе которой лежит учет межфазных (в том числе и поверхностного) потенциалов. В соответствии с развитой концепцией, реальные термодинамические свойства индивидуальных ионов характеризуют не только состояние их в растворе, т.е. собственно сольватацию, но также дают возможность получить чрезвычайно интересные в теоретическом плане и практически важные параметры поверхностных свойств растворов и растворителей. Кроме того, экспериментальное определение реальных ионных термодинамических характеристик сольватации позволяет вплотную приблизиться к решению проблемы нахождения химических термодинамических свойств индивидуальных ионов.

Реальные термодинамические характеристики сольватации индивидуальных ионов ($\Delta_{solv}G_i^{\circ,p}$) связаны с химическими термодинамическими характеристиками сольватации ($\Delta_{solv}G_i^{\circ,хим}$) соотношением

$$\Delta_{solv}G_{i(j)}^{\circ,p} = \Delta_{solv}G_{i(j)}^{\circ,хим} \pm z_{i(j)}F\Delta\chi, \qquad (1)$$

где F – постоянная Фарадея, z – заряд иона с учетом его знака, $\Delta\chi$ – изменение поверхностного потенциала на границе раствор/газовая фаза.

Очевидно, что точное определение величины $\Delta\chi$ является одним из ключевых моментов при расчете химических термодинамических характеристик отдельных ионов. Значения $\Delta\chi$ для исследованных растворителей и воды определены нами ранее и приведены в [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Современная методика экспериментального определения компенсирующих напряжений вольта-цепей, содержащих растворы электролитов [7], близка к применявшейся ранее в работах Парсонса [5, 6] и Рэндлса [26–28] и отличается от нее лишь некоторыми деталями стеклянной части установки и более совершенными регистрирующими приборами.

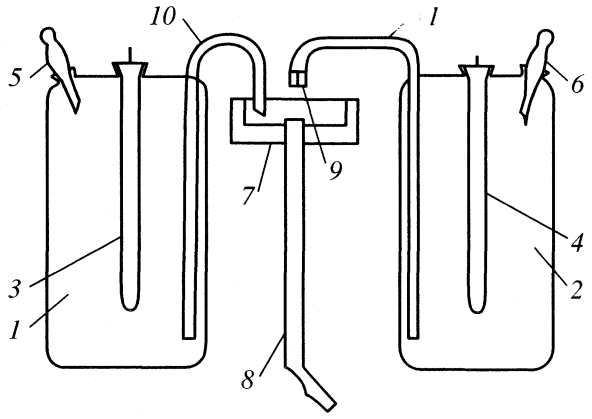


Рис. 1. Схема стеклянной части установки по определению компенсирующих напряжений вольта-цепей методом Кенрика. Обозначения см. текст.

Измерение компенсирующих напряжений вольта-цепей относится к измерениям напряжений источников тока, общее электрическое сопротивление которых, по данным [27], составляет ~10^{12} Ом. Следовательно, регистрирующий прибор, используемый в установке, должен обладать достаточно высоким входным сопротивлением. В качестве такого прибора нами был использован электрометр ИТН-7, изготовленный на базе динамического конденсатора. Внутреннее сопротивление этого прибора составляет ~10^{15} Ом. Входное сопротивление этого прибора определяется практически качеством изоляции клемм входа, самого динамического конденсатора, переходного конденсатора и может достигать величины 10^{16}–10^{17} Ом. Электрометр обеспечивает диапазон измерений напряжений от 5×10^{-5} до 30 В, который перекрывается 11 пределами. Основная погрешность электрометра при измерении напряжения, выраженная в процентах от предела измерения, не превышает на пределе 3×10^{-4} В – ±10%, на пределе 1×10^{-3} и 3×10^{-3} В – ±4%, на остальных пределах ±1.5%.

Установка по измерению значений компенсирующих напряжений вольта-цепей методом Кенрика состоит из стеклянной части (рис. 1), в которую входят ячейки для растворов и электроды-датчики, металлического ящика, который одновременно служит экраном и воздушным термостатом, регистрирующего прибора (электрометра ИТН-7) и системы подачи растворов. Чтобы устранить наводки со стороны внешних электромагнитных полей экран-термостат и все металлические части внутри него (штативы, держатели и т.п.) тщательно заземлялись. Через верхнюю стенку внутрь термостата вводился хорошо экранированный кабель от высокоомного входа электрометра. Через него происходило подключение электродов к прибору. Стеклянная часть установки помещена внутрь термостата и, с целью электрической изоляции, закреплена на штативах с помощью фторопластовых держателей. Она изображена на рис. 1.

Для проведения опыта в ячейку *1* через шлиф *5* загружается ~200 мл исследуемого раствора. Через отросток в шлифе *5* ячейка с помощью шланга подключена к системе подачи сжатого воздуха, под давлением которого исследуемый раствор из ячейки *1* через трубку *10* поступает во фторопластовую воронку *7*. С помощью шлифа в ячейку помещен индикаторный электрод *3*, который соединяет исследуемый раствор с заземленной клеммой электрометра. Через отверстие в дно воронки *7* вставлена трубка *8*, которая закреплена специальным держателем. Длина вертикальной части трубки 130–140 мм, внутренний диаметр ~6 мм. Нижний конец трубки отогнут под углом 45 град, на изгибе имеется отверстие, через которое проходит струя раствора сравнения.

Исследуемый раствор во время опыта заполняет фторопластовую воронку и стекает по внутренним стенкам стеклянной трубки, полностью ее смачивая и образуя полый жидкостной цилиндр. Одновременно из сосуда *2* емкостью ~200 мл через трубку *11* и капилляр *9* под давлением сжатого воздуха поступает раствор сравнения и течет по оси трубки *8*. При этом исследуемый раствор и раствор сравнения образуют как бы две обкладки цилиндрического конденсатора. В пространстве между растворами, образующими цилиндрический конденсатор, возникает электрическое поле. При этом капли, на которые разбивается струя, вытекающая из капилляра *9*, уносят с собой избыточный электрический заряд, в результате чего подвижная пластина динамического конденсатора электрометра заряжается и между его пластинами возникает разность потенциалов.

При измерениях компенсирующих напряжений вольта-цепей следует уделять особое внимание чистоте внутренних стенок трубки *8*. Для удаления загрязнений с внутренней поверхности трубки *8*, которые могут привести к неполному смачиванию ее стенок стекающим исследуемым раствором, необходимо между измерениями хранить ее в хромовой смеси. Перед измерениями следует тщательно промывать трубку дистиллированной водой, а затем исследуемым раствором. При подготовке к работе капилляр *9* и трубка *8* закрепляются так, чтобы струя раствора вытекала из капилляра строго вертикально и по оси трубки. Гарантированное движение по оси трубки *8* раствора сравнения достигалось с помощью системы подачи растворов и контролировалось по значениям величины "потенциала асимметрии" (см. ниже), значение которого измерялось до и после проведения каждой серии эксперимен-

тальных измерений компенсирующих напряжений вольта-цепей в исследуемых системах.

Исследуемый раствор и раствор сравнения вытекает из ячеек *1* и *2* под давлением сжатого воздуха. Для получения удовлетворительных результатов струя раствора сравнения должна быть достаточно интенсивной и устойчивой, а скорость вытекания исследуемого раствора должна обеспечивать равномерное стекание его по стенкам трубки при отсутствии разрывов.

Зависимость измеряемого потенциала от скорости истечения раствора по стенкам трубки была отмечена Фрумкиным [29]. Экспериментально установлено [30], что оптимальная скорость истечения раствора по внутренним стенкам трубки *8* соответствует расходу жидкости ~20 мл/мин. При скорости >25 мл/мин исследуемый раствор, стекающий по стенкам трубки, образует волнистую поверхность, что приводит к неустойчивым значениям измеряемых величин вольтовых разностей потенциалов. При скорости <15 мл/мин в пленке стекающей жидкости образуются разрывы, что существенно увеличивает потенциал асимметрии.

Для раствора сравнения, который течет по оси трубки *8* (рис. 1), давление сжатого воздуха создавалось таким, чтобы струя разбивалась на капли на расстоянии 40–50 мм от конца капилляра. При слишком раннем разрыве струи (малая скорость истечения) отрывающиеся от нее капли попадают на стенки трубки, что приводит к смешиванию сравниваемых растворов и искажению значений измерений. При высокой скорости истечения струя распадается на капли ниже отверстия в трубке, то есть за пределами цилиндрического конденсатора, образованного сравниваемыми жидкостями. В этом случае отрывающиеся от струи капли не уносят электрический заряд, и подвижная пластина электрометра не заряжается.

Для проверки правильности работы электрометра, системы электродов и правильного взаиморасположения капилляра *9* и трубки *8* перед началом и после окончания серии измерений в сосуды *1* и *2* заливали один и тот же раствор сравнения, погружали два калиброванных хлорсеребряных электрода и измеряли компенсирующее напряжение вольта-цепи

$$\text{Ag, AgCl|HCl}(m)\text{|воздух|HCl}(m)\text{|AgCl, Ag.} \quad (2)$$

В идеальном случае оно должно равняться нулю. На практике наблюдается небольшое конечное значение напряжения (~0.1–0.5 мВ), которое Рэндлс [27] назвал "потенциалом асимметрии". При последующих измерениях с исследуемыми растворами это значение принимали за начало отсчета. Время проведения измерений определялось опытным путем и лимитировалось достижением измеряемой величины компенсирующего напряжения вольта-цепи равновесного (не меняющегося за определенный период времени) значения. Изменения емкости конденсатора за счет испарения органического растворителя не наблюдалось.

В работе использовались два вида электродов: стеклянные и намазные (приготовленные термоэлектролитическим способом). В качестве электродов, обратимых к катионам, использовались стеклянные электроды с натриевой функцией марки ЭСЛ-51-07, которые предварительно вымачивались в 0.1 М растворе хлорида натрия и хлорида калия соответственно. Перед работой в смешанных растворителях электроды выдерживались в течение суток в рабочем растворе с минимальной концентрацией электролита [31].

Металлическая функция стеклянных электродов (Na) проверялась путем измерения ЭДС цепи без переноса

$$\text{M(Hg)Cl|MCl р-р| стеклянный электрод (M)} \quad (3)$$

в воде и смешанных растворителях при различных концентрациях электролита [32].

В качестве электрода, обратимого к ионам хлора, использовался хлорсеребряный электрод намазного типа, который обладает достаточной устойчивостью и хорошей воспроизводимостью потенциала в водно-органических средах [33]. Приготовление хлорсеребряных электродов осуществлялось термоэлектролитическим способом по методике [33]. Для работы отбирались электроды, потенциалы которых отличались друг от друга не более чем на 0.1 мВ. Калибровка хлорсеребряных электродов проводилась в водных растворах хлористого водорода путем измерения ЭДС цепи

$$\text{Pt, } H_2\text{|HCl, } H_2O\text{|AgCl, Ag} \quad (4)$$

при различных концентрациях HCl. В работе использовались электроды, которые показали хорошее согласие значений стандартных потенциалов с литературными данными [33, 34].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основе расчета реальных термодинамических характеристик отдельных ионов лежат значения компенсирующих напряжений (ΔV) вольта-цепей. Методом вертикальной струи (метод Кенрика) измерены компенсирующие напряжения (ΔV, В) вольта-цепи

$$\text{ИСЭ|NaCl}(m), \text{S}(x)\text{|газовая фаза|0.05m NaCl, } H_2O\text{|ИСЭ,} \quad (5)$$

где ИСЭ – ионселективные электроды, обратимые к ионам натрия и хлора, m – моляльность электролита в интервале 2.5×10^{-3}–5×10^{-2} моль/кг растворителя; S – смеси воды с этиловым [EtOH], изопропиловым [*i*-PrOH] спиртами, ацетоном [Me_2CO], ацетонитрилом [MeCN]; x – мольная доля неводного компонента в смешанном растворителе.

Методика расчета реальных и химических энергий Гиббса переноса ионов натрия и хлора из воды в водно-органические смеси приведена в [35]; т.е. во всех последующих расчетах использовались значения компенсирующих напряжений тех вольта-цепей, где в качестве раствора сравнения был взят раствор NaCl в воде концентрации 0.05 моль/кг растворителя.

Значения компенсирующих напряжений вольта-цепей (5) были использованы для расчета величины (Δ_i), которая представляет сумму двух слагаемых: разность стандартных потенциалов электрода, обратимого к исследуемому иону в воде и неводном растворителе (ΔE_{0_i}), и изменение поверхностного потенциала ($\Delta\chi_i$) на границе раздела неводный растворитель|газовая фаза и вода|газовая фаза

$$\Delta_i = \Delta E_{0_i} \pm \Delta\chi(H_2O\text{–}S). \quad (6)$$

Разность компенсирующих напряжений цепи (5) в воде и неводном растворителе связана с активностью ионов натрия и хлора в неводном растворителе и воде следующим уравнением

$$\Delta V(H_2O) - \Delta V(S) = E_0^{H_2O} - E_0^S + \\ + \theta \lg \frac{a_i^p(H_2O)}{a_i^p(S)} \pm \Delta\chi(H_2O \longrightarrow S), \quad (7)$$

где $E_0^{H_2O}$ и E_0^S – стандартные потенциалы электрода в воде и неводном растворителе; $\Delta\chi(H_2O \longrightarrow S)$ – разность поверхностных потенциалов растворов, используемых в цепи (5).

Обозначим

$$E_0^{H_2O} - E_0^S \pm \Delta\chi(H_2O \longrightarrow S) = \Delta_i, \quad (8)$$

тогда

$$\Delta V(H_2O) - \Delta(S) = \Delta_i + \theta \lg \frac{a_i^{H_2O}}{a_i^S}. \quad (9)$$

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

$$\Delta V(H_2O) - \Delta V(S) = \Delta_i. \quad (10)$$

Значения Δ_i были использованы для расчета реального первичного эффекта среды исследуемых индивидуальных ионов

$$\lg\gamma_{0_i}^p = \Delta_i/\theta, \quad (11)$$

где $\theta = 2.303RT/zF$.

Реальный первичный эффект среды ионов натрия был определен по соотношению

$$\lg\gamma_{0_{M^+}}^p = 2\lg\gamma_{0\pm} - \lg\gamma_{0_{Cl^-}}^p, \quad (12)$$

где $\lg\gamma_{0\pm}$ – первичный эффект среды стехиометрической смеси ионов, значения которого определены на основе метода ЭДС цепей без переноса; $\lg\gamma_{0_{M^+}}^p$ – реальный первичный эффект среды ионов натрия.

Метод расчета химических первичных эффектов среды индивидуальных ионов, который применен в данной работе, основан на использовании значений реальных первичных эффектов среды индивидуальных ионов и величины изменения поверхностного потенциала на границе раздела фаз – $\Delta\chi$. Реальный первичный эффект среды связан с химическим соотношением

$$\lg\gamma_{0_i}^p = \lg\gamma_{0_i}^{хим} \pm \Delta\chi/\theta, \quad (13)$$

где $\lg\gamma_{0_i}^{хим}$ – химический первичный эффект среды индивидуальных ионов.

Из уравнения (13) можно рассчитать значения $\lg\gamma_{0_i}^{хим}$, если известна величина $\Delta\chi$.

Поскольку реальные нулевые коэффициенты активности ионов связаны с химическими соотношением (13) уравнение (11) преобразуется к виду

$$\Delta_i = \theta\lg\gamma_{0_i}^{хим} \pm \Delta\chi. \quad (14)$$

Экстраполяция зависимости $\Delta_i = f(X)$ на нулевую концентрацию неводного компонента позволяет определить величину $\Delta\chi$, на границе вода|газовая фаза и неводный растворитель|газовая фаза. Применение этого метода для расчета величины $\Delta\chi(H_2O\text{–}S)$ предполагает следующие допущения: величины $\theta\lg\gamma_{0_i}^{хим}$ при небольшом содержании неводного компонента малы; величина $\Delta\chi(H_2O\text{–}S)$ на границе неводный растворитель|газовая фаза, начиная с определенной концентрации неводного компонента, становится постоянной величиной. Используемые допущения имеют под собой реальную основу [7], что позволяет считать значения химических первичных эффектов среды исследуемых ионов вполне корректными величинами.

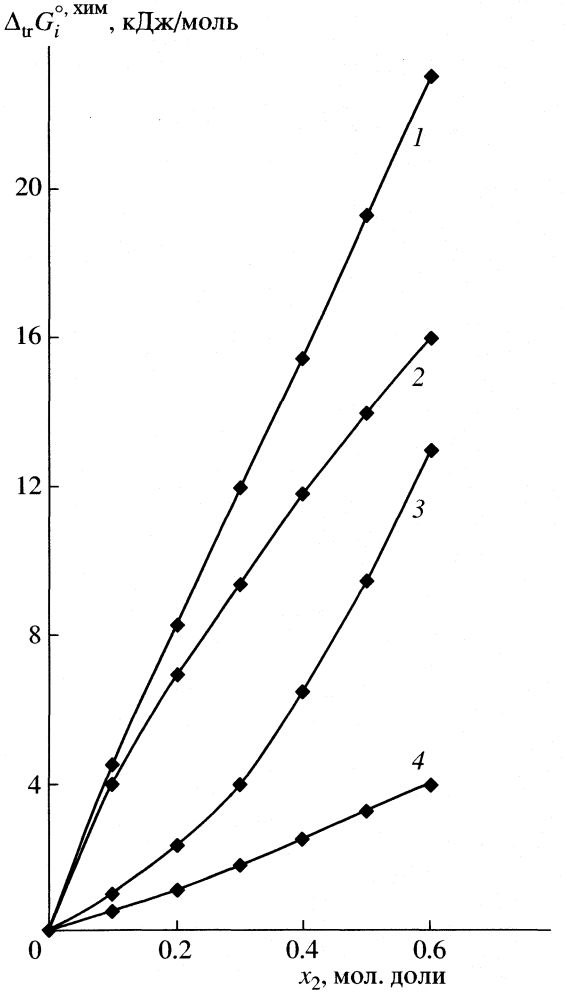


Рис. 2. Зависимости значений энергий Гиббса переноса ионов натрия $\Delta_{tr}G_i^{\circ,\text{хим}}$ (Na^+, $H_2O \longrightarrow$ S) от состава смешанного растворителя: *i*-PrOH (*1*), EtOH (*2*), Me_2CO (*3*), MeCN (*4*).

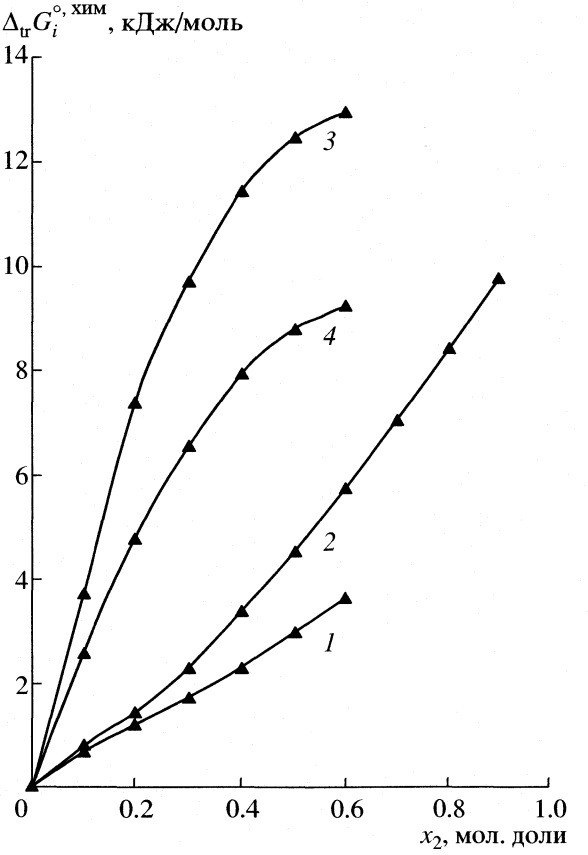


Рис. 3. Зависимости значений энергий Гиббса переноса ионов хлора $\Delta_{tr}G_i^{\circ,\text{хим}}$ (Cl^-, $H_2O \longrightarrow$ S) от состава смешанного растворителя. Обозначения см. рис. 2.

Значения реальных и химических энергий Гиббса переноса исследуемых ионов определялись по следующим соотношениям:

$$\Delta_{tr}G_i^{\circ,p} = 2.303RT\lg\gamma_{0,i}^{p}, \quad (15)$$

$$\Delta_{tr}G_i^{\circ,\text{хим}} = 2.303RT\lg\gamma_{0,i}^{\text{хим}}. \quad (16)$$

Точность определения указанных величин составила: для $\lg\gamma_{0i}^{p}$ и $\lg\gamma_{0i}^{\text{хим}}$ – 0.1 и 0.1, для $\Delta_{tr}G_i^{\circ,p}$ и $\Delta_{tr}G_i^{\circ,\text{хим}}$ – 0.3 и 0.4 кДж/моль, и $\Delta\chi$ растворителей 0.002 В соответственно. Величины поверхностных потенциалов этилового, изопропилового спиртов, ацетона и ацетонитрила составили: –0.260, –0.275, –0.337–0.108 В [36] соответственно, что находится в удовлетворительном согласии с аналогичными величинами, полученными другими авторами [37–42].

Полученные значения химических энергий Гиббса переноса ионов натрия и хлора из воды в водно-органические смеси различного состава позволили провести сравнительный анализ поведения указанных ионов в зависимости от природы растворителя (рис. 2 и 3). При этом, что на наш взгляд особенно важно отметить, поведение катионов и анионов в некоторых растворителях существенно различается.

В водно-спиртовых растворителях, в богатых водой областях, ионы преимущественно гидратированы [43], так как спирты обладают меньшей сольватирующей способностью по сравнению с водой. С увеличением содержания спирта в смешанном растворителе происходит процесс пересольватации. Для систем [H_2O–EtOH] и [H_2O–*i*-PrOH] величины $\Delta_{tr}G_i^{\circ,\text{хим}}$ (Na^+, $H_2O \longrightarrow$ S) при увеличении концентрации спирта до 0.60 мол. доли возрастают приблизительно на 16 и 23 кДж/моль соответственно. Для иона хлора $\Delta_{tr}G_i^{\circ,\text{хим}}$ ($H_2O \longrightarrow$ S) возрастают существенно меньше и при переходе от этанола к изопропанолу резко убывают. Это позволяет сделать вывод, что при добавлении к

ходе протонных растворителей основной вклад в общую энергию пересольватации хлоридов натрия вносит катион. При этом ослабление сольватации у катионов проявляется в большей, чем у анионов, степени. По-видимому, в изученной области составов в случае анионов вытеснение молекул воды молекулами спирта протекает не так интенсивно, как в случае катионов, и их сольватные оболочки остаются состоящими преимущественно из молекул воды. Вероятно, здесь большую роль играет специфичность гидратации анионов, которая выражается в их способности образовывать с молекулами воды связи типа водородных. Эти связи конкурируют по силе с водородными связями вода–вода [44].

Сопоставление величин $\Delta_{tr}G_i^{o,\text{хим}}$ ($H_2O \longrightarrow Me_2CO$) для катиона и аниона свидетельствует о том, что вклады ионов противоположного знака в общую энергию пересольватации приблизительно одинаковы во всем изученном диапазоне составов. Этот факт может рассматриваться как свидетельство, говорящее в пользу допущения, что состав сольватных оболочек ионов в водно-ацетоновых смесях изменяется примерно пропорционально изменению состава растворителя в массе.

При переходе к ацетонитрилу картина существенно изменяется. Для смеси вода-ацетонитрил при изменении состава растворителя до x = = 0.60 мол. доли неводного компонента значения $\Delta_{tr}G_i^{o,\text{хим}}$ ($H_2O \longrightarrow MeCN$) ионов натрия увеличиваются на 4 кДж/моль, а для ионов хлора на 8 кДж/моль. Таким образом, в водно-органических смесях, в которых в качестве неводного компонента выступает полярный апротонный растворитель – ацетонитрил, в отличие от тех смесей, где добавками к воде являются протонные растворители – спирты, основной вклад в общую энергию пересольватации исследуемых электролитов вносит анион. Следует отметить, что величина $\Delta_{tr}G_{Cl^-}^{o,\text{хим}}$ ($H_2O \longrightarrow MeCN$) при $x_{MeCN} = 0.6$ мол. доли превышает аналогичную величину для водно-спиртовых растворителей в 2 раза. Для катионов наблюдается противоположная картина.

Полученные данные можно объяснить тем, что ацетонитрил обладает слабой сольватирующей способностью по отношению к катионам, сольватная оболочка которых, по крайней мере, в ближайшем окружении состоит, в основном, из молекул воды даже при относительно высоких концентрациях MeCN. Более того, согласно данным [45], в присутствии ацетонитрила прочность связи катион–вода несколько усиливается. С другой стороны, ацетонитрил относится к классу растворителей, молекулы которых способны вступать в донорно-акцепторную связь с ионами металлов. По этой причине при замене в сольватной оболочке молекул воды на молекулы MeCN положительный вклад в величину $\Delta_{solv}G_i^{o,\text{хим}}$ эффекта дегидратации компенсируется отрицательным вкладом эффекта сольватации катиона молекулами апротонного электронодонорного растворителя.

Все вышесказанное позволяет сделать вывод, что полученные экспериментальным путем данные по энергиям Гиббса переноса индивидуальных ионов из воды в растворители различной природы позволяют дать надежную и объективную информацию об энергетике пересольватации отдельных ионов в смешанных растворителях. Это, в свою очередь, дает возможность сделать правильный выбор наиболее реальных представлений о механизме этого процесса и получить новые сведения о роли химической природы и структуры растворителей в сольватации заряженных химических частиц – ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рабинович В.А.* Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985.
2. *Stastny M., Strafelda F.* // Coll. Czechosl. Chem. Comm. 1972. V. 37. P. 37.
3. *Daghetti A., Trasatti S.* // Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 40. P. 143.
4. *Daghetti A., Trasatti S.* // Canad. J. Chem. 1981. V. 59. P. 1925.
5. *Parsons R., Rubin B.T.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1974. V. 70. P. 1636.
6. *Case B., Parsons R.* // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 1224.
7. *Парфенюк В.И.* В кн. Экспериментальные методы химии растворов: Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1997. С. 186.
8. *Гуггенгейм Э.А.* Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Л.: Госхимиздат, 1941.
9. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976.
10. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984.
11. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976.
12. *Конуэй Б.Е.* Современные проблемы электрохимии / Под ред. Дж. Бокриса и Б.Е. Конуэя. М.: Мир, 1967.
13. *Conwey B.E.* // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. P. 721.
14. *Ialenti R., Caramazza R.* // Ann. Inst. univ. nav. Napoli Fac. sci. 1974. V. 41. P. 181.
15. *Александров В.В.* М., 1974. – Деп. ВИНИТИ 4.02.74, № 225–74.
16. *Born M.* // Z. Phys. Chem. 1920. V. 1. P. 45.
17. *Latimer W.M., Pitzer K.S., Slansky C.M.* // J. Phys. Chem. 1939. V. 7. P. 108.

18. Современные проблемы электрохимии / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Мир, 1971.
19. *Абросимов В.К.* // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. С. 211.
20. *Rashin A.A., Honig B.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5588.
21. *Jayaram B., Fine R., Sharp K., Honig B.* //. J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4320.
22. *Roux B., Yo H.-Ai., Karplus M.* //. Ibid. 1990. V. 94. P. 4683.
23. *Bontha J.R., Pintauro P.N.* // Ibid. 1992. V. 96. P. 7778.
24. *Парфенюк В.И.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 851.
25. *Парамонов Ю.А., Парфенюк В.И., Крестов Г.А.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. С. 143.
26. *Randles J.E.B.* // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 1573.
27. *Randles J.E.B.* // Disc. Faraday Soc. 1957. V. 24. P. 194.
28. *Randles J.E.B., Schiffrin D.J.* // J. Electroanal. Chem. 1965. V. 10. P. 480.
29. *Фрумкин А.Н.* / Тр. хим. ин-та им. Карпова. 1924. Вып. 2. С. 106.
30. *Рыбкин Ю.Ф.* Вольтовы разности потенциалов между водными и неводными растворами хлористого водорода: Дис. … канд. хим. наук. Харьков, 1962.
31. *Шульц М.М.* // Ученые записки ЛГУ. Серия хим. наук. 1953. № 169. С. 80.
32. *Лебедь В.И.* Температурная зависимость термодинамических характеристик сольватации электролитов. Дис. … канд. хим. наук. Харьков, 1966.
33. *Бейтс Р.* Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 158 с.
34. *Комарь Н.П., Кафтанов А.З.* // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. С. 2086.
35. *Парфенюк В.И.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 851.
36. *Парфенюк В.И.* // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. С. 520.
37. *Krishtalik L.I., Alpatova N.M., Ovsyannikova E.V.* // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 329. P. 1.
38. *Trasatti S.* // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. P. 843.
39. *Parsons R., Rubin R.* // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 1226.
40. *Case B., Hush N., Parsons R., Peover M.* // J. Electroanal. Chem. 1965. V. 10. P. 360.
41. *Куклин Р.Н.* // Электрохимия. 1978. Т. 47. С. 1363.
42. *Case B., Parsons R.* // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 1224.
43. *Kim J.I., Dishner H.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 3. P. 471.
44. *Абросимов В.К.* // Современные проблемы химии растворов / Сост. Г.А. Крестов, В.И. Виноградов, Ю.М. Кесслер и др. / Под ред. Б.Д. Березина. М.: Наука, 1986. С. 97.
45. *Перелыгин И.С., Сафиуллина Н.Р.* // Журн. структур. химии. 1967. Т. 8. С. 205.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1044–1047

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.35

ОБЪЕМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ НИТРАТА ЛИТИЯ В СМЕСЯХ ПРОТОННЫХ И АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 2005 г. О. В. Елисеева, В. В. Голубев, М. Г. Киселев, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: eov@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 14.05.2004 г.

С помощью вибрационного плотномера измерена плотность растворов в системах нитрат лития–диметилформамид–этанол (пропанол) при 298.15 K с точностью позволяющей рассчитать кажущиеся и парциальные мольные объемы с погрешностью 0.01 $см^3$/моль. Показано, что объемные зависимости имеют экстремальный характер. При увеличении углеводородного радикала в спирте происходит смещение максимума с 0.7 мол. доли на 0.5 для пропанола. Это связывается с процессами ассоциации в протонном растворителе и разрушением диметилформамидом образующихся ассоциатов.

Изучение смешанных растворителей принципиально важно как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. Алифатические спирты и диметилформамид (ДМФА) широко используются в промышленности (производство красителей, пластмасс и т.д.). Изучение смеси этих растворителей вызывает интерес по причине того, что один класс относится к протонным, а другой к апротонным растворителям. В настоящей работе проведено исследование объемных характеристик этанола, пропанола с диметилформамидом в присутствии электролита – нитрата лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение плотности растворов проводилось на вибрационном плотномере конструкции В.В. Королева [1]. Данный прибор обеспечивает точность получения экспериментальных данных по плотности $\pm 2 \times 10^{-6}$ г/$см^3$. Двойное термостатирование позволяло поддерживать температуру с точностью ±0.002 K. В работе использовали соль $LiNO_3$ классификации "ос.ч.", которую один раз перекристаллизовывали из бидистиллированной воды, а затем сушили при непрерывном премешивании и досушивали под вакуумом при 373 K. Этанол и пропанол обезвоживали путем кипячения со свежепрокаленным оксидом кальция (1173 K) и последующей отгонкой. От остаточной влаги избавлялись с помощью магниевой стружки [2]. ДМФА очищали от влаги кипячением со свежепрокаленным сульфатом меди и отгонкой при пониженном давлении [2]. Содержание воды в очищенных реактивах контролировалось амперометрическим титрованием по Фишеру и не превышало ±0.002% для растворителей и ±0.003% для $LiNO_3$. Все рабочие растворы готовились в осушенном боксе (осушитель P_2O_5) и взвешивались на весах с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г. Объемные характеристики растворов рассчитывались с погрешностью менее 0.01 $см^3$/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные по плотности с достаточной степенью надежности позволили рассчитать объемные характеристики растворов. Данные были обработаны полиномом третьей степени, а кажущиеся ($V_Ф$) и парциальные (V_2) мольные объемы растворенного вещества рассчитывались по формулам

$$V_Ф = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m\rho\rho_0} + \frac{M_2}{\rho}, \quad (1)$$

$$V_2 = \frac{M_2}{\rho} - \frac{(1000 + mM_2)}{\rho^2}\frac{\partial\rho}{\partial m}, \quad (2)$$

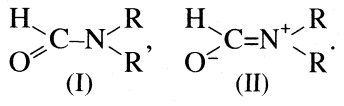
где ρ – плотность раствора, ρ_0 – плотность чистого растворителя, M_2 – молекулярная масса растворенного вещества, m – моляльная концентрация раствора моль/кг.

Данные по плотности и парциальные мольные объемы приведены в табл. 1, 2, а рассчитанные величины кажущихся мольных объемов растворенного вещества на рисунке. Из табл. 1, 2 видно, что с ростом концентрации $LiNO_3$ увеличиваются значения объемных характеристик. Причем, это наблюдается и в индивидуальных и в смешанных растворителях. Для систем с пропанолом происходит плавное изменение значений парциальных мольных объемов, однако, при замене пропанола на этанол наблюдается нелинейная концентрационная зависимость парциального мольного объема. Поверхность $V_Ф(m, x)$ можно классифицировать как поверхность со складкой. Экстремум значений для системы с EtOH находится при $x = 0.7$, а для растворов с PrOH величина $x = 0.5$, т.е. увели-

Таблица 1. Плотности и парциальные мольные объемы нитрата лития в системе ДМФА–EtOH–$LiNO_3$ при 298.15 K (x – мольная доля EtOH)

m	ρ	V_2	m	ρ	V_2	m	ρ	V_2	m	ρ	V_2
$x = 0$			$x = 0.5$			$x = 0.7$			$x = 0.9$		
0.000	0.944120	13.64	0.000	0.879173	16.13	0.503	0.868528	19.08	1.495	0.870084	22.67
0.108	0.949883	14.64	0.099	0.884181	16.61	0.700	0.877110	19.88	1.849	0.883958	21.46
0.310	0.960175	16.38	0.302	0.893813	17.61	0.899	0.885592	20.71	$x = 1$		
0.607	0.974739	18.67	0.504	0.902882	18.61	0.999	0.889899	21.14	0.000	0.785160	10.65
0.804	0.984081	20.01	0.714	0.912327	19.66	1.293	0.901954	22.42	0.105	0.790430	11.89
0.903	0.988441	20.64	0.909	0.920808	20.64	1.491	0.909998	23.30	0.204	0.794858	13.00
1.002	0.992618	21.23	1.082	0.928335	21.53	1.699	0.917839	24.26	0.305	0.799466	14.09
1.101	0.996956	21.79	1.298	0.937360	22.65	$x = 0.8$			0.402	0.803700	15.08
1.201	1.001343	22.33	1.475	0.944386	23.58	0.000	0.826706	12.95	0.503	0.808207	16.06
1.300	1.005614	22.83	1.705	0.953903	24.81	0.101	0.831904	14.06	0.609	0.812990	17.03
1.395	1.009483	23.28	1.836	0.958321	25.52	0.297	0.840864	16.04	0.702	0.816982	17.84
1.499	1.014268	23.75	$x = 0.6$			0.499	0.849720	17.82	0.804	0.821301	18.68
1.707	1.022811	24.58	0.000	0.862883	14.54	0.700	0.858780	19.37	0.908	0.825545	19.49
1.899	1.030210	25.24	0.101	0.867938	15.52	0.901	0.867027	20.69	1.008	0.829302	20.22
2.101	1.037780	25.82	0.282	0.876674	17.12	0.998	0.871246	21.25	1.099	0.833349	20.85
2.299	1.045394	26.28	0.487	0.885625	18.74	1.113	0.875643	21.85	1.101	0.833250	20.86
$x = 0.4$			0.675	0.894009	20.03	1.292	0.883020	22.64	1.225	0.837857	21.66
0.000	0.894238	14.93	0.868	0.902251	21.18	1.499	0.891115	23.36	1.303	0.841188	22.13
0.105	0.899578	15.68	1.102	0.912365	22.35	1.688	0.898583	23.83	1.403	0.844755	22.69
0.297	0.908691	17.00	1.274	0.919023	23.05	1.935	0.907707	24.19	1.494	0.848375	23.17
0.517	0.919258	18.42	1.503	0.928267	23.78	$x = 0.9$			1.602	0.852950	23.69
0.703	0.927287	19.55	1.694	0.935905	24.21	0.000	0.807234	11.60	1.799	0.859741	24.53
0.889	0.935636	20.62	1.899	0.943572	24.51	0.111	0.812717	13.41	2.002	0.867098	25.24
1.083	0.944440	21.68	$x = 0.7$			0.312	0.822043	16.24	2.185	0.873895	25.74
1.317	0.954347	22.88	0.000	0.845937	17.12	0.499	0.829725	18.39	2.595	0.888081	26.43
1.500	0.960830	23.77	0.098	0.850357	17.49	0.890	0.846275	21.47	2.806	0.895399	26.55
1.698	0.969466	24.67	0.303	0.860040	18.29	1.105	0.855079	22.38	3.003	0.901578	26.52

чение углеводородного радикала молекулы растворенного вещества смещает максимум в сторону уменьшения содержания ДМФА в смешанном растворителе. Исследования ряда авторов показывают, что этанол в растворе находится в более ассоциированном состоянии по сравнению с пропанолом и может образовывать как линейные, так и кольцевые ассоциаты [3]. ДМФА, по-видимому, разрушает образующиеся ассоциаты и этот процесс легче проходит в пропаноле [4]. Хорошо известно [5], что молекула амида существует в двух таутомерных формах



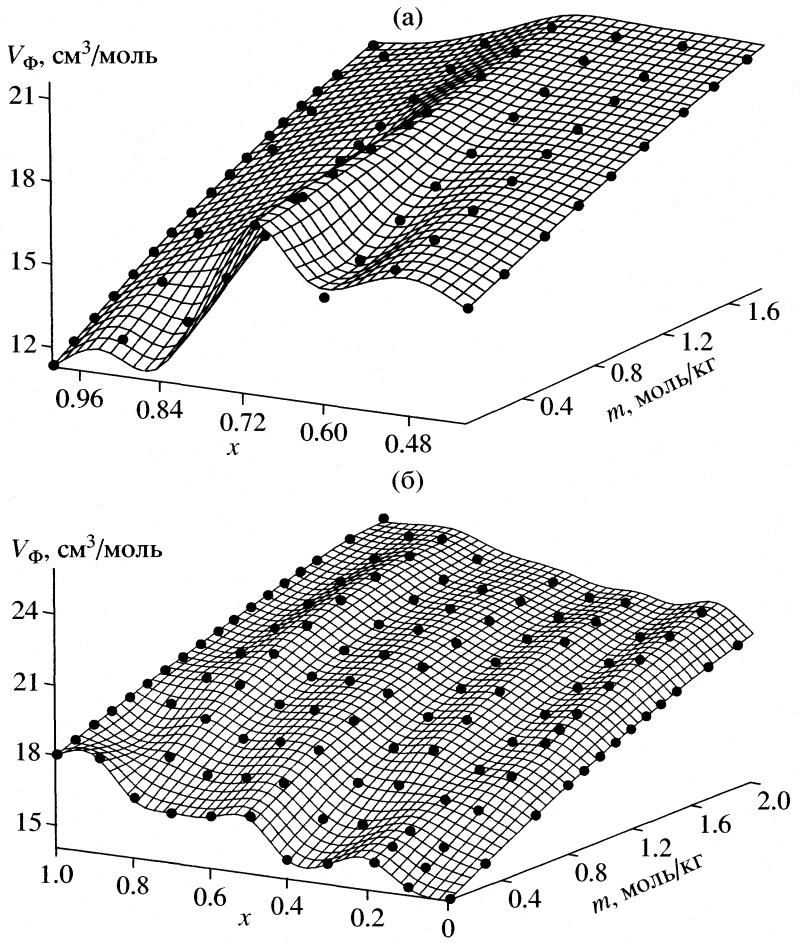
(I) (II)

Вероятно, форма (II) более благоприятна для образования комплексов и ассоциатов, ввиду большей электроотрицательности атома кислорода и, как следствие, более высокой вероятности образования водородной связи с кислородом.

Как следует из результатов исследования смеси этанол–ДМФА методом ЯМР-спектроскопии [6], влияние ДМФА на структуру этанола, при $x > 0.7$, определяется, в первую очередь, уменьшением средней степени ассоциации системы. Этот процесс, вероятно, связан с разрывом ассоциатов этилового спирта. Начиная с концентрации ДМФА 0.3 и выше, в растворе имеется достаточное количество гидроксильных протонов этанола, и процессы комплексообразования происходят за счет образования водородных связей между этими протонами и кислородом ДМФА. Объемные эффекты, наблюдаемые в изучаемых смесях, вероятней всего, связаны с разрывом ассоциатов молекул этанола и образованием ассоциатов этанол –

Таблица 2. Плотности и парциальные мольные объемы нитрата лития в системе ДМФА–PrOH–$LiNO_3$ (x – мольная доля PrOH)

m	ρ	V_2	m	ρ	V_2	m	ρ	V_2	m	ρ	V_2
$x = 0$			$x = 0.1$			$x = 0.183$			$x = 0.3$		
0.000	0.944120	13.64	0.000	0.930869	13.84	0.000	0.919379	14.85	0.000	0.902661	14.27
0.108	0.949883	14.64	0.099	0.936164	14.97	0.100	0.924579	15.66	0.103	0.908458	15.56
0.310	0.960175	16.38	0.199	0.941182	16.06	0.199	0.929936	16.44	0.296	0.917236	17.72
0.607	0.974739	18.67	0.303	0.946441	17.12	0.298	0.934350	17.19	0.501	0.926623	19.69
0.804	0.984081	20.01	0.500	0.955634	18.96	0.499	0.943648	18.67	0.702	0.935964	21.29
0.903	0.988441	20.64	0.698	0.964891	20.60	0.702	0.953313	20.08	0.898	0.944401	22.55
1.002	0.992618	21.23	0.902	0.973659	22.07	0.899	0.962050	21.38	1.096	0.952552	23.54
1.101	0.996956	21.79	0.991	0.977774	22.64	1.098	0.970622	22.62	1.500	0.968703	24.68
1.201	1.001343	22.33	1.099	0.982150	23.28	1.301	0.978904	23.82	1.695	0.976549	24.82
1.300	1.005614	22.83	1.300	0.991002	24.32	1.499	0.987433	24.92	1.895	0.984287	24.69
1.395	1.009483	23.28	1.502	0.998892	25.17	1.707	0.995035	26.02			
1.499	1.014268	23.75	1.697	1.006071	25.81						
1.707	1.022811	24.58	1.912	1.014727	26.31						
1.899	1.030210	25.24									
2.101	1.037780	25.82									
2.299	1.045394	26.28									
$x = 0.4$			$x = 0.5$			$x = 0.6$			$x = 0.7$		
0.000	0.888291	14.29	0.000	0.873759	15.90	0.000	0.859187	15.64	0.000	0.844383	15.60
0.096	0.893030	15.45	0.106	0.878993	16.95	0.100	0.864019	16.82	0.094	0.848876	16.69
0.299	0.902631	17.66	0.298	0.887961	18.69	0.300	0.873256	18.93	0.295	0.857935	18.80
0.497	0.911896	19.52	0.498	0.896422	20.27	0.500	0.881909	20.71	0.500	0.866816	20.67
0.700	0.920667	21.14	0.698	0.905759	21.63	0.697	0.890101	22.16	0.713	0.875642	22.33
0.901	0.929457	22.47	0.894	0.913665	22.74	0.901	0.898802	23.36	0.902	0.883585	23.56
1.097	0.937668	23.50	1.098	0.921577	23.69	1.098	0.906636	24.24	1.090	0.890998	24.57
1.304	0.945950	24.33	1.299	0.930216	24.42	1.300	0.914437	24.84	1.292	0.898583	25.42
1.499	0.953626	24.86	1.500	0.938077	24.94	1.492	0.921973	25.16	1.499	0.906330	26.06
1.698	0.960976	25.17	1.694	0.945214	25.25	1.690	0.929399	25.22	1.683	0.913379	26.42
1.899	0.969172	25.23	1.903	0.953258	25.39				1.891	0.920800	26.60
$x = 0.8$			$x = 0.89$			$x = 1$			$x = 1$		
0.000	0.829655	15.86	0.000	0.815251	17.69	0.000	0.799377	17.59	1.096	0.844323	24.87
0.104	0.834634	17.25	0.104	0.820131	18.42	0.102	0.804058	18.39	1.200	0.847904	25.42
0.299	0.843813	19.57	0.501	0.836787	21.06	0.200	0.808341	19.13	1.300	0.851638	25.94
0.502	0.851528	21.61	0.701	0.845188	22.29	0.302	0.812604	19.87	1.401	0.855131	26.44
0.700	0.859911	23.25	0.899	0.852877	23.47	0.400	0.816769	20.57	1.500	0.858688	26.91
0.899	0.867612	24.56	1.101	0.860817	24.62	0.501	0.820871	21.26	1.598	0.862566	27.36
1.094	0.875410	25.53	1.300	0.868396	25.70	0.601	0.824946	21.92	1.798	0.869530	28.23
1.295	0.882831	26.21	1.495	0.875425	26.72	0.700	0.828841	22.55	1.998	0.876272	29.02
1.500	0.890521	26.58	1.695	0.882550	27.72	0.802	0.832845	23.18	2.197	0.882911	29.75
1.704	0.897834	26.61	1.903	0.889801	28.72	0.903	0.836769	23.78	2.401	0.889339	30.42
1.904	0.904959	26.34				1.005	0.840592	24.36	2.603	0.895650	31.02
									2.806	0.901985	31.56



Поверхность $V_Ф(m, x)$ кажущихся мольных объемов нитрата лития в смешанных растворителях этанол–ДМФА (а) и пропанол–ДМФА (б) при 298.15 K.

ДМФА, при этом средняя степень ассоциации уменьшается и мольный объем ионов электролита увеличивается (рисунок). Таким образом, хотя этанол и пропанол и являются гомологами, но процессы ассоциации проходят различно, что и проявляется в объемных характеристиках данных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королев В.В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 64. С. 1701.
2. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 402 с.
3. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М., 1969. 462 с.
4. *Перелыгин И.С.* Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 100.
5. *Waghorne W.E., Rubalcava H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. P. 1199.
6. *Петров А.Н., Альпер Г.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 704.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1048–1051

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.442.3

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ КОБАЛЬТА(II) И МЕДИ(II) В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2005 г. Г. Б. Гусева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

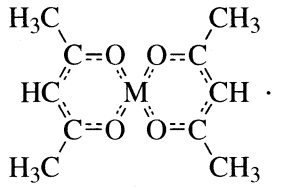
E-mail:eva@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 25.05.2004 г.

Калориметрическим методом при 298.15 K получены данные по изменениям энтальпии в процессах растворения ацетилацетонатов кобальта(II) и меди(II) ($Co(Acac)_2$, $Cu(Acac)_2$) в хлороформе, диметилформамиде и пиридине. Рассчитаны энтальпии переноса $Co(Acac)_2$ и $Cu(Acac)_2$ из $CHCl_3$ в ДМФА и Py. На основании собственных и литературных данных показано, что экзотермичность процессов растворения солей в ДМФА и Py обусловлена дополнительной координацией на ионе металла электронодонорных молекул растворителя. Установлено, что энергетическая устойчивость сольватокомплексов существенно зависит от природы комплексообразователя и растворителя; наиболее сильные специфические сольватационные взаимодействия наблюдаются в растворах $Cu(Acac)_2$ в ДМФА и $Co(Acac)_2$ в пиридине.

Известно, что препаративный синтез металлопорфиринов основан на реакции координации порфириновых молекул с различными органическими внутрикомплексными солями [1, 2]. Подобные реакции с конкурирующим влиянием хелатного и макроциклического эффектов представляют большой интерес. Ранее были исследованы реакции координации порфиринов с ацетатами и внутрикомплексными солями *d*-металлов с аминокислотами, ацетилацетонатом ($M(Acac)_2$) и другими органическими хелатными лигандами [3, 4]. Было высказано предположение, что главными факторами, определяющими скорость и условия протекания реакций, наряду с макроциклическим эффектом, является устойчивость комплексной соли в органическом растворителе. Отмечено, что скорость реакции значительно возрастает в электронодонорных растворителях за счет раскрытия одного или двух циклов [3] вследствие активации (диссоциации) соли под действием растворителя. В связи с этим большой интерес представляют количественные энергетические характеристики сольватационных взаимодействий в растворах внутрикомплексных солей в органических растворителях различной природы.

В данной работе приводятся первые результаты калориметрического исследования (298.15 K) процессов растворения и сольватации ацетилацетонатов кобальта(II) и меди(II) ($Co(Acac)_2$ и $Cu(Acac)_2$) в различных по природе органических растворителях: протонодонорном хлороформе и электронодонорных – пиридине и диметилформамиде



M: Cu^{2+}, Co^{2+}

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов ацетилацетона проводили, придерживаясь общей методики, описанной в [4, 5], следующим образом:

комплекс ацетилацетоната меди(II) – $Cu(Acac)_2$: 10 г (0.05 моль) ацетата меди $Cu(CH_3COO)_2$, 50 мл H_2O и 10 мл (0.1 моль) ацетилацетона нагревали на водяной бане до растворения соли. Раствор фильтровали горячим и охлаждали. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Комплекс перекристаллизовывали из смеси гексан–хлороформ. Образец выдерживали в течение 10 ч в вакуумном пистолете при пониженном давлении и температуре 70–80°C. Выход составил 60%.

Элементный состав образца (%): C – 45.95 (45.89), H – 5.43 (5.39), Co – 24.06 (24.45). (В скобках приведены вычисленные значения для $C_{10}H_{14}O_4Cu$.)

Комплекс ацетилацетоната кобальта(II) – $Co(Acac)_2$: 8.85 г. (0.034 моль) ацетата кобальта, 55 мл H_2O и 10 мл (0.1 моль) ацетилацетона нагревали на водяной бане до растворения соли, раствор отфильтровывали горячим, охлаждали и перекристаллизовывали из смеси гексан–хлороформ. Образец выдерживали в течение 10 ч в

Таблица 1. Изменения энтальпии в процессе растворения ($\Delta_{pc}H^m$, кДж/моль) ацетилацетонатов Co(II) и Cu(II) в ДМФА, C_5H_5N и $CHCl_3$ при 298.15 K

$C_m \times 10^{-4}$, моль/кг	$\Delta_{pc}H^m$	$C_m \times 10^{-4}$, моль/кг	$\Delta_{pc}H^m$	$C_m \times 10^{-4}$, моль/кг	$\Delta_{pc}H^m$
$Cu(Acac)_2$					
$CHCl_3$		ДМФА		C_5H_5N	
5.24	20.6 ± 0.6	9.38	–24.8 ± 0.9	9.12	2.2 ± 0.2
6.71	20.5 ± 0.3	9.21	–24.9 ± 0.7	12.2	2.5 ± 0.4
8.33	20.7 ± 0.5	6.49	–25.0 ± 0.9	8.32	2.3 ± 0.2
5.89	21.1 ± 0.6	7.18	–25.2 ± 0.8	6.77	2.4 ± 0.4
6.12	21.0 ± 0.5	7.53	–24.9 ± 0.7	7.23	2.2 ± 0.3
7.48	20.8 ± 0.4	8.65	–24.3 ± 0.8	9.55	2.3 ± 0.1
7.85	20.9 ± 0.4	5.85	–24.4 ± 0.8	7.98	2.4 ± 0.2
$Co(Acac)_2$					
8.74	26.9 ± 0.7	9.43	13.8 ± 0.2	7.95	–16.7 ± 0.4
8.06	27.3 ± 0.9	6.59	14.0 ± 0.3	6.77	–17.0 ± 0.5
6.92	26.7 ± 0.8	8.74	13.9 ± 0.2	9.08	–16.7 ± 0.5
9.05	27.2 ± 0.9	7.13	13.8 ± 0.3	8.37	–17.2 ± 0.6
7.32	26.9 ± 0.8	5.47	13.9 ± 0.4	8.85	–17.1 ± 0.6
7.92	27.2 ± 0.8	6.85	14.1 ± 0.4	7.40	–17.0 ± 0.6
8.41	26.8 ± 0.7	7.56	13.9 ± 0.2	7.14	–16.8 ± 0.4

Примечание. Приведенная предельная приборная погрешность рассчитывалась в соответствии с законом накопления ошибок.

вакуумном пистолете при пониженном давлении и температуре 70–80°C. Выход составил 58%.

Элементный состав образца (%): C – 46.76 (46.71), H – 5.52 (5.49), Co – 22.74 (22.92). (В скобках приведены вычисленные значения для $C_{10}H_{14}O_4Co$.)

Результаты термического анализа ацетилацетонатов, представленные в [5], показали отсутствие следов растворителя в кристаллах и хорошее соответствие теоретического и экспериментального содержания металла в образцах.

Органические растворители ("х.ч.") дополнительно очищали согласно методике [6]. Содержание воды в растворителях контролировали титрованием по Фишеру, оно не превышало 0.02%.

Данные по энтальпиям растворения комплексов в органических растворителях получены при 298.15 K на прецизионном микрокалориметре ампульного типа с изотермической оболочкой переменной температуры. Исследуемое соединение помещали в предварительно взвешенные на электронных весах ME фирмы "Sartorius" AG, Германия (точность взвешивания $\pm 1 \times 10^{-5}$ г) тонкостенные стеклянные ампулы, которые после повторного взвешивания запаивали и закрепляли в ампулодержателе калориметра. Растворитель в реакционный сосуд загружали гравиметрическим методом. Калориметрический блок помещался в термостат, и вся система термостатировалась до наступления теплового равновесия. Для определения теплового эффекта растворения использовался сравнительный метод, в основе которого лежит калибровка электрическим током до и после разбивания ампулы. Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью метода Диккенсона [7]. Надежность работы калориметрической установки проверялась калибровкой по KCl при 298.15 K [8]; величина энтальпии растворения которого при бесконечном разведении составила $\Delta_{pc}H^\circ$ = 17.22 кДж/моль, что хорошо согласуется с литературными данными [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моляльные энтальпии растворения ($\Delta_{pc}H^m$) солей $M(Acac)_2$ в органических растворителях представлены в табл. 1. Анализ экспериментальных данных свидетельствует об отсутствии зависимости $\Delta_{pc}H^m$ от концентрации соли в исследованном концентрационном диапазоне. Полученные результаты позволили принять за стандартное изменение энтальпии растворения ($\Delta_{pc}H^\circ$) ацетилацетоната в конкретном растворителе среднее из ряда экспериментальных величин $\Delta_{pc}H^m$. Данные по $\Delta_{pc}H^\circ$ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Стандартные изменения энтальпии в процессе растворения ($\Delta_{рс}H°$, кДж/моль) и переноса ($\Delta_{пер}H°$, кДж/моль) комплексов Co(II) и Cu(II) с ацетилацетоном (HAcac) и α,α-дипирролилметеном (HL) [12] в органических растворителях при 298.15 K

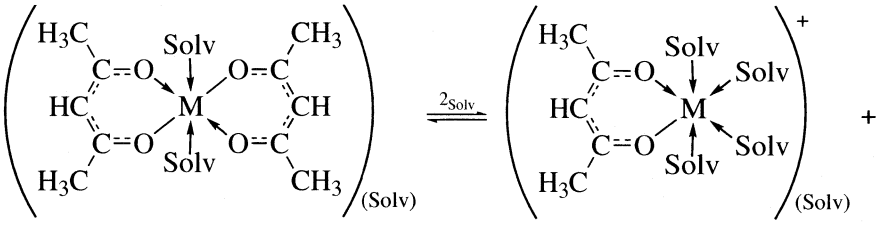
Растворитель	$\Delta_{рс}H°$	$-\Delta_{пер}H°$	$\Delta_{рс}H°$	$-\Delta_{пер}H°$	$\Delta_{рс}H°$	$-\Delta_{пер}H°$	$\Delta_{рс}H°$	$-\Delta_{пер}H°$
	$Co(Acac)_2$		CoL_2		$Cu(Acac)_2$		CuL_2	
$CHCl_3$	27.0 ± 0.8	0	24.0 ± 0.6	0	20.8 ± 0.5	0	18.8 ± 0.7	0
ДМФА	13.9 ± 0.3	13.1	20.2 ± 0.7	3.8	–24.8 ± 0.8	45.6	–23.1 ± 0.6	4.2
C_5H_5N	–16.9 ± 0.5	43.9	17.9 ± 0.4	6.1	2.3 ± 0.3	18.5	–10.8 ± 0.4	29.6

Примечание. Приведенная погрешность является среднеквадратичным отклонением среднего результата.

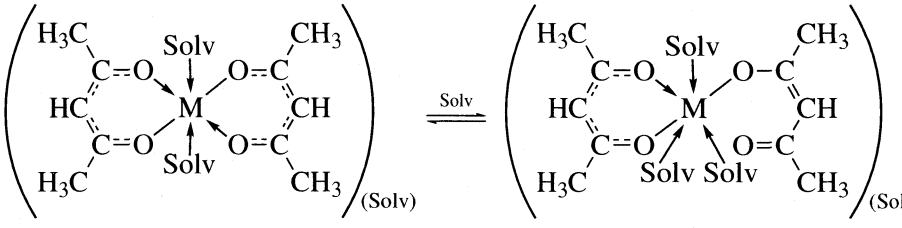
Как было показано ранее на примере взаимодействия порфирина с ацетилацетонатами металлов [4, 10], реакция комплексообразования

$$M(Acac)_2 + H_2P \longrightarrow MP + 2HAcac, \qquad (1)$$

требует предварительной диссоциации хелатной соли под действием растворителя, сопровождающейся раскрытием одного или двух циклов и последующим удалением по крайней мере одного из ацетилацетонатных лигандов:



(2)



(3)

Аналогичные результаты получены при исследовании реакций комплексообразования с участием порфиринов и аминокислотных комплексов *d*-металлов [3]. При этом отмечается, что скорость реакции комплексообразования порфиринов с сольватами солей металлов (MX_2) в растворителях (Solv) в большей степени зависит от количества связанных с ионом металла молекул растворителя и прочности связи M–Solv и в меньшей – от природы аниона (X^-) хелатного лиганда. В тех случаях, когда растворитель не в состоянии разорвать одну из связей цикла (M–O или M–N), реакция образования металлопорфиринов не происходит [11].

Как было показано ранее [12] на примере комплексов *d*-металлов с дипирролилметенами, хорошим критерием, свидетельствующим о наличии специфической сольватации хелатных солей за счет дополнительной координации электронодонорных молекул растворителя комплексообразователем, являются величины энтальпий переноса ($\Delta_{пер}H°$) соли из некоординирующегося (неполярного или протонодонорного) в координирующийся электронодонорный растворитель.

Попытки получения термохимических характеристик процессов растворения ацетилацетонатов с использованием калориметрического метода осложняются из-за крайне низкой растворимости данных комплексов во многих органических растворителях, в том числе неполярных (бензол) и спиртах. Так, соли $Zn(Acac)_2$ и $Cd(Acac)_2$ отличаются крайне низкой растворимостью как в протоно- и электрононодонорных, так и в неполярных органических растворителях, что не позволило исследовать процессы растворения данных соединений калориметрическим методом. Настоящее исследование проведено с использованием в качестве растворителей хлороформа, пиридина и ДМФА, в которых растворимость $Co(Acac)_2$ и $Cu(Acac)_2$ оказалась достаточной для определения единичных тепловых эффектов процесса растворения.

Экспериментальные данные по изменениям энтальпий растворения ($\Delta_{рс}H°$) и энтальпий переноса

из хлороформа в электронодонорные растворители ($\Delta_{пер}H° = \Delta_{рс}H_i^\circ - \Delta_{рс}H^\circ_{CHCl_3}$) представлены в табл. 2 совместно с данными, полученными ранее для комплексов кобальта(II) и меди(II) с α,α-дипирролилметеном (ML_2) [12]. Из представленных результатов видно, что для всех комплексов процесс растворения в $CHCl_3$ эндотермичен, причем природа аниона не оказывает существенного влияния на величину $\Delta_{рс}H°$ комплекса конкретного металла. Можно предполагать, что энергии кристаллических решеток рассматриваемых комплексов достаточно близки. Экзотермичности растворения солей $M(Acac)_2$ и ML_2 в C_5H_5N и ДМФА в сравнении с $CHCl_3$ увеличивается.

Как было показано ранее [12], основной причиной отрицательных значений энтальпий переноса комплексов ML_2 в электронодонорные растворители является дополнительная координация молекулярных лигандов на ионе металла. При этом координационная ненасыщенность металла в комплексах ML_2 наиболее ярко проявляется у иона Cu^{2+} и в меньшей степени – у иона Co^{2+}. Причем, комплекс CuL_2 эффективнее связывает молекулы ДМФА, чем пиридина, не смотря на более высокую электронодонорную способность последнего. Аналогичные закономерности наблюдаются и для комплекса $Cu(Acac)_2$. При этом процесс переноса CuL_2 в пиридин заметно экзотермичнее, чем для $Cu(Acac)_2$, в то время как $\Delta_{пер}H°$ в ДМФА имеют близкие значения для обоих комплексов. Полученные результаты позволяют сделать предположение о схожем строении координационного узла в сольватокомплексах $[M(Acac)_2(Solv)_n]$ и $[ML_2(Solv)_n]$. В связи с этим следует упомянуть, что в порфиринатах меди(II) вследствие плоскоквадратной конфигурации координационного узла и макроциклического эффекта π-системы макроцикла ион Cu^{2+}, как правило, не координирует электронодонорные лиганды [13].

Явная зависимость сольватационных энтальпийных характеристик от природы хелатирующего лиганда наблюдается в случае комплексов кобальта(II): перенос $Co(Acac)_2$ в электронодонорные растворители характеризуется значительными отрицательными $\Delta_{пер}H°$, численное значение которых существенно возрастает при замене ДМФА на пиридин.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что наиболее сильные специфические сольватационные взаимодействия M–Solv наблюдаются в растворах $Cu(Acac)_2$ в ДМФА и $Co(Acac)_2$ в пиридине. Можно лишь полагать, что скорость реакции комплексообразования порфиринов с $Cu(Acac)_2$ будет выше в ДМФА, а с $Co(Acac)_2$ – в пиридине, что может найти практическое применение в препаративном синтезе металлопорфиринов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Falk J.E.* Porphyrins and metalloporphyrins. Amsterdam etc.: Elsevier, 1964. P. 138.
2. *Волкова Н.И., Караваева Е.Б., Березин Б.Д.* // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 7. С. 1929.
3. *Березин Б.Д., Мамардашвили Г.М.* // Координац. химия. 2002. Т. 28. № 11. С. 822.
4. *Березин Б.Д., Трофименко Г.М., Березин М.Б.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 7. С. 1202.
5. *Антина Е.В., Гусева Г.Б.* М., 2004. 11 с. – Деп. в ВИНИТИ. № 362-В2004.
6. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 447 с.
7. *Wadso I.* // Sci. Tools. LKB Instrum. J. 1966. V. 13. P. 33.
8. *Перелыгин И.С., Киттис Л.Л., Чижик В.И. и др.* Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия. М.: Наука, 1995. С. 239.
9. *Wads I., Goldberg R.* // Rure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 10. P. 1625.
10. *Березин Б.Д., Нурматов А.А., Семейкин А.С., Березин М.Б.* // Координац. химия. 1994. Т. 20. № 5. С. 391.
11. *Мамардашвили Г.М., Березин Б.Д.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 1. С. 149.
12. *Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1595.
13. Растворы неэлектролитов в жидкостях / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. С. 137.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1052–1057

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.27

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА БЕЗМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОЛИГО- И ПОЛИФТАЛОЦИАНИНОВ

© 2005 г. Ю. А. Кокшаров*, В. В. Промыслова**, А. И. Шерле**

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

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

E-mail: koksharo@epr.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 08.04.2004 г.

Безметаллические олиго- (ОФЦ) и полифталоцианины (ПФЦ), полученные в процессе одного синтеза, но отличающиеся растворимостью в ацетоне и диметилформамиде, средней молекулярной массой и степенью структурной однородности, исследованы методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в интервале температур 295–500 K. Установлено, что для всех образцов интенсивность I и ширина ΔH узкой линии ЭПР с $g = 2.00$ сложным образом зависят от температуры T и времени прогрева t. Выявлены две характерные температуры $T_1 < T_2$: в интервале $T_2 > T > T_1$ величина I начинает зависеть от времени, необратимо увеличиваясь при изотермическом прогреве; при $T_2 > T > T_1$ ширина линии, хотя и увеличивается с ростом температуры, но не зависит от времени (при T = const) и возвращается к исходному значению при охлаждении до комнатной температуры; при $T > T_2$ ширина линии ЭПР, так же как и ее интенсивность, начинает зависеть от времени, причем уширение линии ЭПР становится необратимым. Показано, что температуры T_1 и T_2 заметно выше для ПФЦ по сравнению с ОФЦ и увеличиваются после откачки образцов, для ОФЦ значение T_2 зависит от средней молекулярной массы. Обсуждены эффекты влияния температуры на спектры ЭПР в исследованных образцах ОФЦ и ПФЦ и в других сопряженных полимерах (полиацетилене и полифенилацетилене).

Полимеры с сопряженными связями (сопряженные полимеры) – широкий класс соединений, обладающих интересными электрическими, оптическими и магнитными свойствами [1–5]. Для всех сопряженных полимеров характерен парамагнетизм [6–9] и даже возможен "органический ферромагнетизм" [10]. С точки зрения возможных применений, полифталоцианины (ПФЦ) – перспективные сопряженные полимеры, свойства которых изучены недостаточно хорошо [11]. Безметаллические фталоцианины – олигофталоцианины (ОФЦ) и ПФЦ – демонстрируют заметный сигнал ЭПР [3, 4, 12–14], каким-то образом связанный с системой электронного сопряжения. К сожалению, результаты исследований ЭПР в безметаллических кристаллических фталоцианинах неоднозначны [14], а данные о спектрах ЭПР безметаллических ОФЦ и ПФЦ в литературе отсутствуют. Между тем, метод ЭПР дает важную информацию об электронной структуре сопряженных полимеров [6, 15]. По ширине линий (ΔH) можно судить о степени делокализации носителей магнитного момента, а форма линии несет информацию о спин-спиновых взаимодействиях [6].

ПФЦ не растворимы в органических растворителях, что усложняет получение образцов, однородных по структуре. Интересно в качестве модельной системы использовать олигомерные фракции, получающиеся при синтезе полимеров, чтобы проследить изменение свойств фталоцианинов при постепенном увеличении средней молекулярной массы, размера областей сопряжения, структурной однородности. В настоящей работе мы исследовали влияние достаточно умеренных температур (295–500 K) на спектры ЭПР образцов безметаллических ОФЦ и ПФЦ, полученных разделением на фракции с разной растворимостью в органических растворителях и отличающиеся средней молекулярной массой, степенью кристалличности, структурной однородностью, и количеством концевых групп. Кроме того, исследовано влияние на спектры ЭПР процедуры вакуумирования образцов после синтеза, проведено сравнение температурного поведения спектров ЭПР ПФЦ и других сопряженных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов. Образцы получали реакцией полициклотетрамеризации тетранитрила пиромеллитовой кислоты в расплаве мономера при 290°C в присутствии 5 мол. % мочевины в течение 7 ч с последующим разделением реакционной массы на фракции, растворимые в органических

растворителях: в ацетоне (ОФЦ-1), в диметилформамиде (ОФЦ-2) и нерастворимые в этих растворителях (ПФЦ). Некоторую часть ОФЦ-1 и ОФЦ-2 дополнительно переосаждали из ДМФА в CCl_4, в результате чего получали образцы ОФЦ-1Д и ОФЦ-2Д соответственно. Подробно этот метод получения ОФЦ и ПФЦ изложен в [16, 17]. Для исследования влияния вакуумирования на спектры ЭПР часть полученных образцов ОФЦ-1, ОФЦ-2, ОФЦ-1Д, ОФЦ-2Д и ПФЦ помещали в ампулы, которые откачивали при 290 K в течение 4 ч (остаточное давление 10^{-4} мм рт. ст.), после чего ампулы запаивали. Так получали ОФЦ-1в, ОФЦ-2в, ОФЦ-1Дв, ОФЦ-2Дв и ПФЦ-в соответственно.

Исследования структуры образцов. Образцы ОФЦ и ПФЦ исследовали методами оптической спектроскопии в ИК- (спектрометр "Specord M-80"), а также в ультрафиолетовом и видимом диапазонах (спектрофотометр "Specord UV-VIS"). Полученные характеристики представлены в табл. 1. Характерная полоса поглощения вблизи 740 нм свидетельствует об образовании фталоцианиновых макроциклов. Для оценки структурной однородности полученных ОФЦ и ПФЦ использовали параметр $H_{sp} = I_{uv}/I_{vis}$, где I_{uv} и I_{vis} – интенсивности полос 215–270 и 750–770 нм [18]. Этот параметр принимает минимальное значение для образцов ОФЦ-2 и ОФЦ-2Д (табл. 1). Количество свободных групп –C≡N ($A_{C\equiv N}$) оценивали по интегральной интенсивности полосы 2230 $см^{-1}$ в ИК-спектрах. Из табл. 1 видно, что количество концевых групп заметно уменьшается в ПФЦ по сравнению с ОФЦ.

Среднюю молекулярную массу ⟨μ⟩ образцов ОФЦ измеряли на осмометре "Knauer" в диметилформамиде при 95.5°C (стандарт – полиэтиленгликоль). ОФЦ, растворимые в ДМФА, отличаются бóльшим значением ⟨μ⟩ по сравнению с ОФЦ, растворимыми в ацетоне (табл. 1).

Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения CuK_α и Ni-фильтра. Степень кристалличности ($K_{кр}$) рассчитывали по отношению суммы интенсивностей дифракционных максимумов к общей интенсивности спектра. Мы не обнаружили корреляции величины $K_{кр}$ с другими структурными характеристиками.

Спектры ЭПР измеряли на спектрометре *X*-диапазона Varian E-4. Температуру измеряли с помощью платинового сопротивления с точностью ±1 K. Спектр ЭПР во всех случаях представлял собой одиночную линию с $g \approx 2.00$. Ширину ΔH и амплитуду резонансных линий A определяли по методу "peak-to-peak" (рис. 1). Так как при всех температурах форма линии ЭПР близка к лоренцовой, для интенсивности сигнала использовали формулу $I = A\Delta H^2$. Для контроля производили также двойное численное интегрирование нескольких произвольно выбранных температурных серий спектров. Погрешность определения интенсивности не превышала 15%.

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов ОФЦ и ПФЦ

Образец	⟨μ⟩	N, %	H_{sp}	$K_{кр}$
ОФЦ-1	830	18.2	2.8	0
ОФЦ-1Д	750	18.1	2.1	не определялась
ОФЦ-2	1300	16.5	1.4	40
ОФЦ-2Д	1040	19.0	1.4	не определялась
ПФЦ	–	9.7	2.1	0

Обозначения: N – количество концевых C≡N-групп, H_{sp} – параметр структурной неоднородности, $K_{кр}$ – степень кристалличности.

В процессе экспериментов производили медленный (1 K/мин) нагрев образца, после стабилизации температуры записывали спектры ЭПР с интервалом 5–10 мин. Если заметного увеличения сигнала не происходило, образец нагревали до более высокой температуры. Если же сигнал ЭПР начинал зависеть от времени, температуру стабилизировали и проводили измерения спектров через 5–10 мин до тех пор, пока величины ΔH и A перестанут меняться. Затем образец вновь нагревали и описанную процедуру повторяли.

Типичная зависимость от температуры ΔH и I для образца ОФЦ-1 показана на рис. 2. Видно, что вплоть до $T_1 = 320$ K ширина сигнала монотонно растет, а интенсивность почти не меняется с ростом температуры. При $T \geq T_1$ сигнал ЭПР начинает зависеть от времени: и ширина, и интенсивность увеличиваются, даже если температура не меняется. Если температура не слишком превышает T_1, то относительное увеличение интенсив-

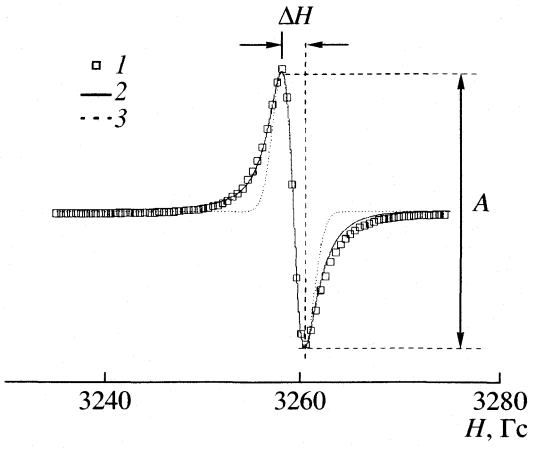


Рис. 1. Спектр ОФЦ-1 при комнатной температуре. *1* – эксперимент, *2* и *3* – аппроксимация функциями Лоренца и Гаусса соответственно.

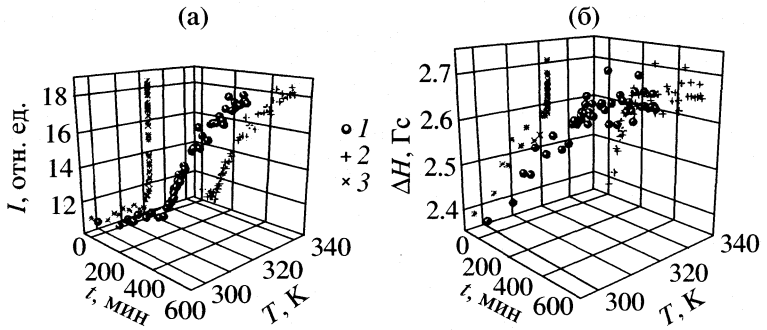


Рис. 2. Зависимости параметров спектра ЭПР ОФЦ-1 от времени и температуры в интервале температур 295–325 K; а – интенсивность сигнала, б – ширина; *1* – эксперимент, *2* и *3* – проекции экспериментальных кривых на координатные плоскости.

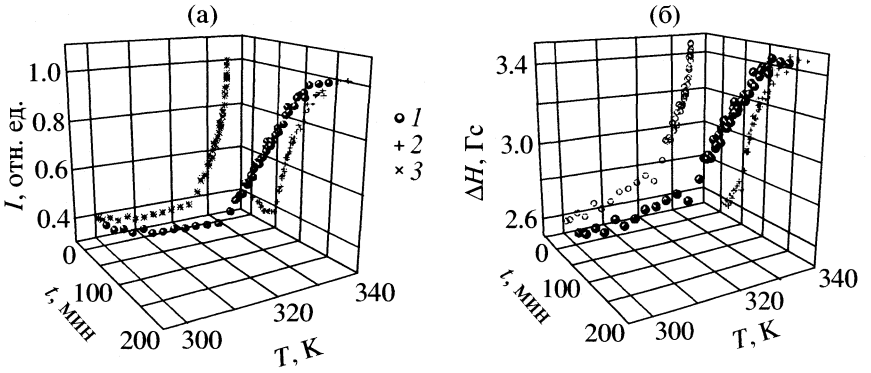


Рис. 3. Изменение поведения параметров спектра ЭПР образца ОФЦ-1 в зависимости от времени и температуры при нагреве до 335 K; обозначения см. рис. 2.

ности больше, чем для ширины линии. Так, ширина ΔH для образца ОФЦ-1, находившегося 7 ч при 325 K, увеличилась от 2.6 до 2.7 Гс, т.е. на ~4%, в то время как величина I за то же время возросла на ~50% (рис. 2). Однако уже при 335 K аналогичный изотермический эксперимент приводит к более значительному и быстрому увеличению ΔH – менее чем за 3 ч она изменяется от 2.6 до 3.4 Гс, т.е. на ~25% (рис. 3). При этом величина I тоже существенно возрастает (в 2.5 раза).

Такое поведение характерно для всех исследованных образцов. Пока температура остается меньше T_1, при нагреве образца наблюдается слабое уменьшение (или постоянство) интенсивности сигнала ЭПР и незначительный рост ширины линии. При фиксированной температуре $T < T_1$, сигнал ЭПР не зависит от времени. Величина T_1 максимальна для образца ПФЦ-в (410 K), и заметно меньше для вакуумированных образцов ОФЦ (355 K). Для образцов, не подвергнутых откачке, температура T_1 существенно меньше по сравнению с вакуумированными аналогами (325 K для всех образцов ОФЦ и 350 K для образца ПФЦ).

При увеличении температуры выше T_1 появляется зависимость сигнала от времени: интенсивность сигнала ЭПР заметно увеличивается со временем при фиксированной температуре. Для ширины линии ЭПР возможны два типа поведения. Если $T_1 \le T \le T_2$, где T_2 – вторая характерная температура, ширина линии меняется незначительно и остается меньше ≈3 Гс. При $T \ge T_2$ ширина линии начинает расти значительно быстрее (со временем, при фиксированной температуре) и при длительном прогреве может достигнуть значений >5 Гс. Для образцов олигомеров с меньшей молекулярной массой (ОФЦ-1, ОФЦ-1Д) температура T_2 = 340 K лишь незначительно превышает T_1. Для невакуумированных ОФЦ с большей молекулярной массой (ОФЦ-2, ОФЦ-2Д) температура $T_2 \approx 370$ K уже заметно больше T_1, а для образцов ПФЦ при нагреве вплоть до 500 K ширина линии ЭПР меняется плавно и незначительно и остается меньше 2.4 Гс (рис. 4). Заметим, что откачка ОФЦ способствует повышению T_2. Так, в образцах ОФЦ-2в, ОФЦ-2Дв резкое уширение сигнала ЭПР обнаружено лишь при 425 K. Значения характерных температур и других параметров сигналов ЭПР в изученных образцах приведены в табл. 2.

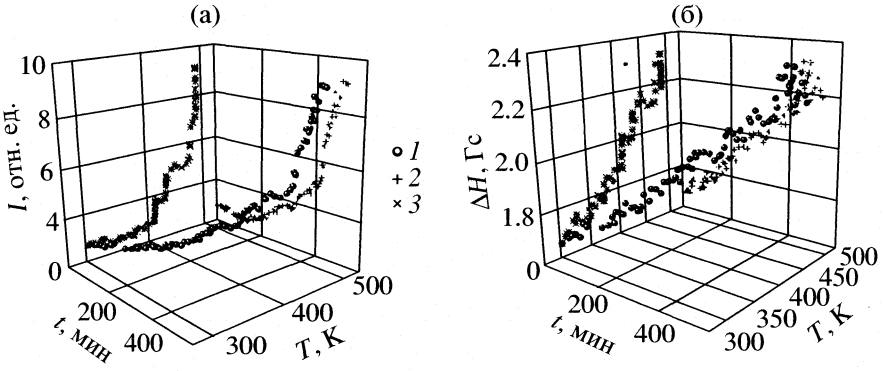


Рис. 4. Зависимости параметров спектра ЭПР ПФЦ-в от времени и температуры; обозначения см. рис. 2.

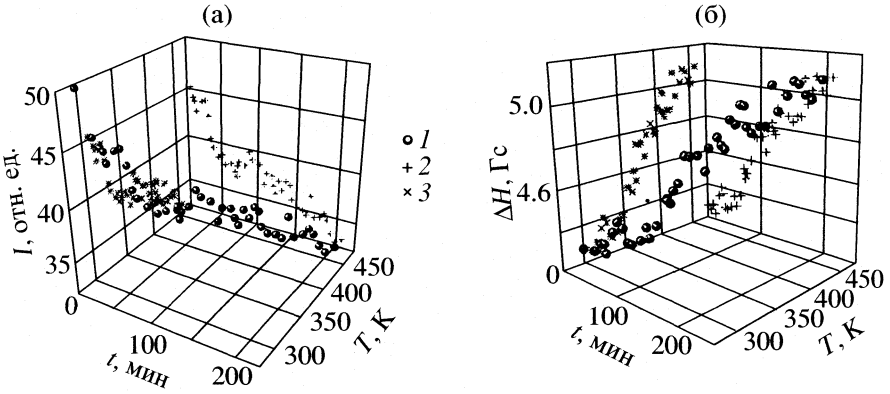


Рис. 5. Зависимости параметров спектра ЭПР ОФЦ-1Дв от времени и температуры для образца, предварительно выдержанного в течение 8 ч при $T > T_2$; обозначения см. рис. 2.

Подчеркнем, что нагрев ОФЦ и ПФЦ в общем случае носит необратимый характер: после охлаждения до комнатной температуры параметры спектра ЭПР отличаются от тех, что были до нагрева. Однако, если выполняется условие $T_1 < T_{max} < T_2$, где T_{max} – максимальная температура, достигнутая в эксперименте, то после охлаждения до комнатной температуры интенсивность линии ЭПР больше начальной (до начала нагрева), а ширина линии такая же или даже немного меньше. Если же $T_{max} > T_2$, то при охлаждении до комнатной температуры и ширина линии ЭПР, и ее интенсивность оказываются заметно больше, чем до нагрева. Если образец находится при $T_{max} > T_2$ достаточно долго, то его спектры ЭПР меняются кардинально. На рис. 5 показаны зависимости интенсивности и ширины линии ЭПР от температуры для образца ОФЦ-1Дв, который перед началом эксперимента уже находился при $T_{max} > T_2$ около 8 ч. Видно, что уже начальная (при 295 K) ширина линии ЭПР в ~2 раза превышает ΔH для образцов ОФЦ-1Дв, не подвергавшихся нагреву (табл. 2). При увеличении температуры ширина линии растет, но интенсивность сигнала ЭПР падает (рис. 5). Кроме того, после сильного длительного прогрева пропадает зависимость параметров ЭПР от времени.

Таблица 2. Параметры сигналов ЭПР исследованных образцов ОФЦ и ПФЦ

Образец	ΔH, Гс	$I \times 10^{-16}$, спин/г	T_1, K	T_2, K
ОФЦ-1	2.50 ± 0.15	0.7 ± 0.2	320	340
ОФЦ-1в	2.50 ± 0.15	0.7 ± 0.1	355	390
ОФЦ-1Д	2.35 ± 0.05	0.4 ± 0.2	320	340
ОФЦ-1Дв	2.40 ± 0.05	0.3 ± 0.1	355	390
ОФЦ-2	2.20 ± 0.05	0.35 ± 0.05	320	370
ОФЦ-2в	2.20 ± 0.05	0.3 ± 0.1	355	425
ОФЦ-2Д	2.35 ± 0.05	0.20 ± 0.05	320	370
ОФЦ-2Дв	2.35 ± 0.05	0.2 ± 0.1	355	425
ПФЦ	1.70 ± 0.10	0.5 ± 0.2	350	>500
ПФЦ-в	1.70 ± 0.10	0.4 ± 0.1	410	>500

Примечание. Величины ΔH и I измерены до первого нагревания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурное разнообразие, характерное для безметаллических фталоцианинов [4, 11], затрудняет выяснение природы сигнала ЭПР в этих соединениях. Поскольку фталоцианиновые макроциклы содержат четное число электронов, следует ожидать, что они будут диамагнитны. Появление сигнала ЭПР как в кристаллическом фталоцианине, так и в сопряженных полимерах в целом, пытались объяснить, как правило, образованием различных дефектов структуры или примесями (например, кислорода) [5–8, 12–15]. Так, в работе [12] изучалось влияние температуры и состава газовой атмосферы на спектры ЭПР кристаллов безметаллических фталоцианинов в β-модификации. Оказалось, что после отжига в кислороде при $t_0 > 200$°C интенсивность сигнала ЭПР была в несколько раз больше, чем до отжига. Нагрев в водороде при 300°C в течение 7 ч, наоборот, уменьшал интенсивность сигнала ЭПР. При этом величина ΔH не менялась при изменении температуры образца [12]. Вывод о том, что источником сигнала ЭПР в фталоцианине являются адсорбированные кислородные примеси [12], критиковался авторами [14], которые считают, что сигнал ЭПР обусловлен катион- и анион-радикалами, делокализованными по одному или нескольким фталоцианиновым макроциклам.

Из данных табл. 2 следует, что сигнал ЭПР в изученных нами ОФЦ и ПФЦ заметно более узкий, чем в кристаллических формах фталоцианина [12, 14], а сигнал ЭПР в ПФЦ заметно у́же, чем в ОФЦ (при прочих равных условиях). Таким образом, сигнал ЭПР во фталоцианинах сужается при увеличении размеров областей сопряжения (о чем косвенно свидетельствует уменьшение количества концевых групп в ПФЦ по сравнению с ОФЦ). Сужение сигнала ЭПР можно связать с усилением делокализации носителей магнитного момента. Следовательно, как свидетельствуют наши данные, в ОФЦ и ПФЦ сигнал ЭПР связан с системой сопряжения π-электронов, что характерно и для других сопряженных полимеров [6, 15].

Сигнал ЭПР ОФЦ и ПФЦ зависит также от дефектности структуры. Из табл. 1 и 2 следует, что интенсивность сигнала ЭПР меньше у образцов ОФЦ, подвергнутых дополнительному переосаждению; и что увеличение структурной неоднородности приводит к росту ΔH. Другим важным фактором, влияющим на свойства спектров ЭПР, является средняя молекулярная масса. Из табл. 1 и 2 видно, что увеличение $\langle\mu\rangle$ приводит к росту T_2 и слабо влияет на T_1. Влияние кислорода, по-видимому, – не главная причина изменения сигнала ЭПР, поскольку все основные эффекты наблюдаются как в невакуумированных, так и в вакуумированных образцах. Этот же вывод подтверждают результаты контрольных экспериментов, при которых спектры ЭПР регистрировали с использованием продувки образцов азотом.

Полимерная сетка, возникающая при реакции "фталоцианинового синтеза", содержит разнообразные дефекты, связанные с различными концевыми группами на границах и разрывах сетки, существованием структурных изомеров, низкомолекулярными соединениями, оставшимися после синтеза и очистки, и т.д. [11]. Все эти дефекты могут вызвать появление устойчивых катион- и анион-радикалов, дающих сигнал ЭПР. Можно предположить, что источником сигнала ЭПР являются дефекты структуры ОФЦ и ПФЦ, порожденные включениями молекул газов, остатками растворителя или другими примесями. Нагрев образца должен вызвать уменьшение концентрации примесей, по крайней мере, газообразных и летучих. Однако при повышенной температуре интенсивность сигнала ЭПР растет, что означает увеличение числа ЭПР-активных центров. Поэтому, скорее всего, сигнал ЭПР обусловлен дефектами, внутренне присущими структуре ОФЦ и ПФЦ, а не посторонними примесями. Такие дефекты могут быть обусловлены, например, наличием в структуре ПФЦ изолированных (или объединенных в группы) триазиновых и изоиндолиновых комплексов, избавиться от которых при синтезе и последующей очистке ОФЦ и ПФЦ очень сложно [11]. О существовании в исследованных образцах изоиндолиновых групп свидетельствует полоса в спектрах поглощения в УФ-области (250 нм) и значительная величина H_{sp} (табл. 1). Хотя значения температур T_1 и T_2 не коррелируют с величиной H_{sp}, можно предположить, что в возникновении центров ЭПР триазиновые и изоиндолиновые дефекты играют определенную роль. Исследование такого влияния должно стать предметом отдельного исследования, так как требует получение серии образцов с большим разбросом концентрации структурных дефектов.

Как известно [11], экспериментальное изучение структуры ПФЦ сталкивается со значительными трудностями. Это касается определения степени полимеризации путем подсчета концевых групп, доказательства высокой степени сопряжения (отсутствие ожидаемого "красного смещения" в спектрах поглощения), сложностей в определении собственной электропроводимости. Результаты нашей работы показывают, что метод ЭПР может стать чувствительным инструментом изучения свойств и строения ОФЦ и ПФЦ, хорошо дополняющим традиционные методы их характеризации.

Интересно сравнить влияние температуры на спектры ЭПР изученных нами ОФЦ и ПФЦ и других сопряженных полимеров. Так, для полиацетилена наблюдалось заметное (в разы) увеличение числа парамагнитных центров с ростом темпера-

туры [6]. Для полифенилацетилена, кроме значительного увеличения интенсивности сигнала ЭПР с ростом температуры, наблюдались релаксационные процессы [7, 8], подобные обнаруженным в нашей работе. Можно предположить существование общего механизма, ответственного за "термовозбужденный парамагнетизм" в сопряженных полимерах [8]. При этом релаксационные процессы связаны с конфигурационными перестройками, например, отклонениями от линейности или планарности в расположении элементарных звеньев полимера [7, 8]. Поскольку структура ПФЦ гораздо разнообразнее структур полиацетилена и полифенилацетилена [11, 18], такого рода перестройки в ней вполне вероятны.

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о важной роли структурных дефектов для возникновения центров ЭПР в ОФЦ и ПФЦ. Сложная температурная и временная эволюция спектров ЭПР в ОФЦ и ПФЦ может быть обусловлена эффектом "термовозбужденного парамагнетизма" и конфигурационными перестройками (в том числе, необратимыми) структуры макромолекул.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (проект № 1838).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Органические полупроводники / Под ред. В.А. Каргина. М.: Наука, 1968. 547 с.
2. *Богуславский Л.И., Ванников А.В.* Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968. 180 с.
3. *Дулов А.А., Слинкин А.А.* Органические полупроводники. М.: Наука, 1970. 125 с.
4. *Симон Ж., Андре Ж.Ж.* Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. М.: Мир, 1988. 344 с.
5. *Heeger A.J.* // Rev. Modern Phys. 2001. V. 73. P. 681.
6. *Криничный В.И.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. С. 84.
7. *Виноградов Г.А., Мисуркин И.А., Овчинников А.А.* // Теорет. и эксперим. химия. 1974. Т. 12. С. 723.
8. *Мисуркин И.А.* // Хим. физика. 1999. Т. 18. С. 19.
9. *Wang S., Wu P., Han Z.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 217.
10. *Makarova T.L., Sundqvist B., Esquinazi P. et al.* // Nature. 2001. V. 413. P. 716.
11. *McKeown N.B.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 1979.
12. *Assour J.M., Harrison S.E.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 872.
13. *Raynor J.B., Robson M., Torrens-Burton A.S.W.* // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1977. P. 2360.
14. *Harbour J.R., Loutfy R.O.* // J. Phys. Chem. Solids. 1982. V. 43. P. 513.
15. *Журавлева Т.С.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 128.
16. *Шерле А.И., Промыслова В.В., Шапиро Н.И., Берлин А.А. А.* с. 735607 СССР // Б. И. 1980. № 19.
17. *Шерле А.И., Промыслова В.В., Шапиро Н.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22А. С. 1258.
18. *Whorle D., Marose V., Knoop R.* // Macromol. Chem. 1985. V. 186. P. 2209.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1058–1069

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.31

НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ: НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

© 2005 г. В. Н. Сережкин, Л. Б. Сережкина, А. П. Шевченко, Д. В. Пушкин

Самарский государственный университет

E-mail: serezhkin@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 11.05.2004 г.

На примере 17 насыщенных углеводородов, в том числе алициклических и каркасных, рассмотрен новый метод анализа межмолекулярных взаимодействий, использующий характеристики полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) атомов в структуре кристалла. На основе кристаллоструктурных данных определены площадь (S^m) граней полиэдров ВД, отвечающих всем межмолекулярным контактам одной молекулы, суммарный объем пирамид (V^m), в основании которых лежат такие грани, а в вершинах находятся ядра атомов, участвующих в межмолекулярных контактах, а также общий телесный угол (Ω^m), под которым "межмолекулярные" грани полиэдров ВД "видны" из соответствующих ядер атомов молекулы. Установлено существование линейной зависимости энтальпии сублимации насыщенных углеводородов от интегральных параметров S^m, V^m или Ω^m, характеризующих межмолекулярные взаимодействия одной молекулы в структуре кристалла. С помощью выявленных корреляционных зависимостей проведен расчет термодинамических параметров некоторых насыщенных углеводородов, для которых известна структура кристаллов, но отсутствуют сведения об энтальпии сублимации. Подтвержден вывод о наличии ошибки в термохимических данных для кубана.

К настоящему времени установлена структура кристаллов более 300 тысяч органических, металлоорганических и координационных соединений, сведения о которых хранятся в Кембриджской базе структурных данных [1]. Однако для выявления практически значимых зависимостей между строением кристаллических веществ и их макроскопическими физико-химическими свойствами уже имеющиеся в базе [1] сведения используются весьма незначительно. На наш взгляд, это обусловлено тем, что в настоящее время интерпретация результатов рентгеноструктурного (или нейтронографического) исследования опирается только на классическую геометрическую модель структуры кристалла, в рамках которой детальному анализу обычно подвергается лишь совокупность реализующихся межатомных расстояний и валентных углов. Например, структура насыщенных углеводородов C_aH_b (a и b – стехиометрические индексы) считается установленной, если для изучаемых кристаллов установлены пространственная группа симметрии, параметры элементарной ячейки и координаты всех независимых атомов C и H [2]. Действительно, эти данные дают возможность легко рассчитать расстояния между любой парой атомов и позволяют интерпретировать наиболее короткие из них (обычно с r(C–H) ≈ ≈ 1.00(5) Å и r(C–C) ≈ 1.53(3) Å [3]) как ковалентные связи, наличие которых обусловливает существование самих молекул состава C_aH_b в структуре кристалла. Кроме того, как доказательство sp^3-гибридного состояния атомов углерода в структуре насыщенных углеводородов, рассчитывают также валентные углы между связями, сходящимися на одном атоме углерода, которые обычно близки к теоретически ожидаемому значению 109.5 град.

Вместе с тем, результаты, получаемые на основе классической геометрической модели структуры кристалла, на наш взгляд, представляют интерес в основном для стереохимии молекул, но не кристаллохимии или химии твердого тела. Так, внутримолекулярные химические связи C–H и C–C, характеристики которых анализируются в работах, посвященных определению строения кристаллов углеводородов, существуют в этих веществах, когда они находятся еще в жидком и даже газообразном состоянии. В то же время слабые взаимодействия между соседними молекулами, которые возникают только после перехода углеводородов в конденсированное состояние, обычно не обсуждаются. Это обусловлено тем, что в рамках классической кристаллохимии разработать объективную и однозначную методику анализа межмолекулярных (или невалентных) взаимодействий до сих пор не удалось. Так, практически до последнего времени единственным способом выявления межмолекулярных контактов является сравнение экспериментально обнаруженных расстояний между

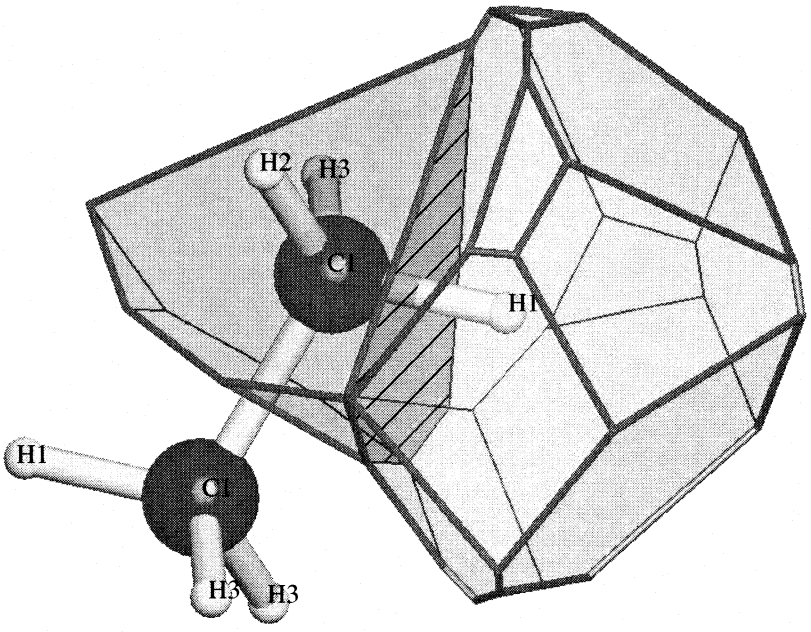


Рис. 1. Полиэдры ВД атомов C1 и H1 в структуре этана [12]. Заштрихованная грань полиэдра соответствует связи C1–H1.

атомами соседних молекул с суммой соответствующих этим атомам ван-дер-ваальсовых радиусов. Однако отсутствие объективных критериев отбора "реперных" структур и "опорных" межмолекулярных контактов обусловило появление нескольких систем ван-дер-ваальсовых радиусов, в которых радиусы атомов одного и того же элемента могут очень значительно (почти на 1 Å) различаться [4]. Кроме того, по мере увеличения числа изученных веществ все больше появляется примеров соединений, в структуре кристаллов которых реализуются так называемые специфические или "вторичные" связи [5], длина которых лежит в промежутке между длиной сильных химических связей и слабых ван-дер-ваальсовых контактов для некоторой пары атомов A и Y. В целом, экспериментально наблюдаемые факты значительной вариации длины межатомных контактов A–Y (как валентных, так и невалентных) в структуре кристаллов разного состава и строения указывают на бесперспективность попыток создания универсальных систем дискретных кристаллохимических радиусов атомов (в том числе и ван-дер-ваальсовых).

Альтернативный метод выявления межмолекулярных контактов, не нуждающийся в применении радиусов атомов, опирается на использование параметров полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) [6–11]. Как известно, полиэдром ВД атома A в окружении атомов Y называется выпуклый многогранник, поверхность которого образована плоскостями, проведенными через середины отрезков A–Y, соединяющих атом A со всеми соседними атомами Y, перпендикулярно этим отрезкам. В структуре кристалла каждому кристаллографическому сорту атомов (A, Y и др.) отвечает полиэдр ВД определенной формы, размера и симметрии, характеристики которого однозначно обусловлены взаимным пространственным размещением всех атомов в структуре. Любая грань полиэдра ВД соответствует определенному парному межатомному взаимодействию, причем каждой грани полиэдра ВД отвечает телесный угол, под которым эта грань видна из ядер соседних атомов (рис. 1). Поэтому на основе полиэдров ВД можно ввести трехмерный образ химической связи как бипирамиды, в основании которой лежит общая грань полиэдров ВД соседних атомов A и Y (заштрихованная грань на рис. 1), а в апикальных позициях находятся ядра самих атомов [8]. При этом для количественной оценки взаимодействия атомов A_i и Y_j кроме межатомного расстояния $r(A_i - Y_j)$, которое представляет собой высоту указанной бипирамиды, можно использовать три дополнительных параметра, а именно: площадь общей грани (S_{ij}), телесный угол (Ω_{ij}), под которым эта грань "видна" из ядра атома A_i или Y_j, а также объем (V_{ij}) пирамиды, в основании которой лежит общая грань полиэдров ВД, а в вершине находится ядро атома A_i или Y_j. С указанных позиций критерием наличия взаимодействия между некоторыми атомами A_i и Y_j в структуре кристалла является существование общей грани у полиэдров ВД этих атомов. Поэтому условимся далее называть все атомы Y_j, для которых S_{ij}, Ω_{ij} или V_{ij} имеют ненулевые значения, атомами окружения (или соседями) атома A_i.

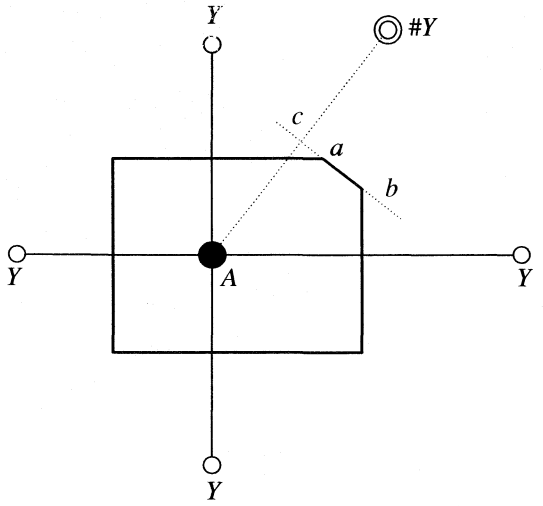


Рис. 2. Различие между прямыми и непрямыми (атом с меткой #) соседями атома A в его координационной сфере. Остальные обозначения см. текст.

Отметим, что в общем случае атомы окружения подразделяются на два типа. Так, атомы Y, для которых центры отрезков A–Y находятся на поверхности полиэдра ВД атома A, в соответствии с [10] будем считать прямыми соседями атома A. Те же атомы Y, для которых центры отрезков A–Y не лежат на поверхности полиэдра ВД атома A, следуя [10], назовем непрямыми соседями и условимся далее отмечать все связанные с ними характеристики символом # (например, r(A–#Y)), которым метятся непрямые соседи в процессе расчета характеристик полиэдров ВД атомов с помощью комплекса программ TOPOS [11]. Различие между прямыми и непрямыми соседями для двухмерного случая показано на рис. 2.

В представленном на рис. 2 двухмерном случае (ядра всех шести атомов лежат в плоскости рисунка) "полиэдр" ВД атома A, окруженного четырьмя атомами Y и одним атомом #Y, представляет собой пятиугольник. Центры отрезков A–Y лежат на соответствующих ребрах (в трехмерном случае – гранях) полиэдра ВД, проходящих перпендикулярно этим отрезкам через их центры. Для непрямого соседа центр отрезка A–#Y (точка c) не лежит на ребре ab, существование которого обусловлено наличием атома #Y в координационной сфере атома A. Таким образом, пунктирный отрезок, символизирующий связь A–#Y, не пересекает соответствующую ему грань полиэдра ВД.

Поскольку для любой точки в трехмерном пространстве полный телесный угол равен 4π стерадиан, то, независимо от способа взаимного пространственного размещения всех атомов и расстояний между ними, вследствие требования $\sum_j \Omega_{ij} = 4\pi$ ср., число атомов Y_j, окружающих некоторый атом A_i, взятый в качестве центрального, всегда конечно и равно числу граней полиэдра ВД (N_f) этого атома. Систематический анализ характеристик полиэдров ВД атомов разных элементов показал (в частности, [3, 8–10]), что N_f обычно превышает классические координационные числа (КЧ) этих атомов. Например, в структуре этана [12] (табл. 1, рис. 1) полиэдры ВД трех кристаллографически разных атомов водорода имеют от 15 до 17 граней, а для атомов углерода $N_f = 7$, тогда как классические КЧ этих атомов равны соответственно лишь 1 и 4.

Учитывая, что $N_f \geq$ КЧ, разделим атомы окружения Y на два сорта, которые для удобства дальнейшего изложения условимся обозначать в общем случае как X и Z. Символ X присвоим тем атомам окружения, которые образуют сильные химические связи (ковалентные, металлические или ионные) с центральным атомом A и учитываются в классической кристаллохимии при определении КЧ атомов A и описании формы их координационных полиэдров. Символом Z обозначим все остальные атомы окружения, которые по существующим представлениям не имеют химических связей с центральным атомом A, т.е. формально не входят в его первую координационную сферу. С учетом сказанного реальное окружение атома A в структуре кристалла в общем случае можно описать формулой AX_nZ_m, где $n + m = N_f$, при этом n – число химически связанных атомов (т.е. КЧ), а m – число атомов окружения, валентно не связанных с центральным атомом A. Далее невалентные контакты между двумя атомами, имеющими общую грань полиэдров ВД, будут обозначаться как A/Z. С помощью полиэдров ВД можно легко установить число невалентных взаимодействий A/Z, приходящихся на одну химическую связь A–X (N_{nb}), поскольку $N_{nb} = m/n = (N_f - \text{КЧ})/\text{КЧ}$. При этом, если связям A–X отвечают сравнительно короткие r(A–X) и большие Ω(A–X), то для невалентных взаимодействий, наоборот, характерны длинные r(A/Z) и маленькие Ω(A/Z).

Однозначно разделить все атомы окружения на вышеуказанные типы X и Z или, иначе говоря, провести "сортировку" всех граней полиэдров ВД некоторого атома A на валентные A–X и невалентные A/Z в структуре соединений любого состава и строения позволяет метод пересекающихся сфер [13]. В рамках этого метода, который программно реализован в комплексе TOPOS [11], любой атом характеризуется двумя сферами с общим центром в ядре атома. Радиус одной из этих сфер – r_S, равен атомно-орбитальному радиусу Слейтера [14] и отвечает химически несвязанному атому. Второй радиус – $R_{СД}$, характеризует химически прореагировавший атом и равен радиусу сферы, которая имеет такой же объем, как и полиэдр ВД соответствующего атома в структуре соединения. Таким образом, один из двух радиу-

Таблица 1. Характеристики полиэдров ВД атомов в структуре C_2H_6 {ETHANE01}

Y	*r*(A–Y), Å	*S*(A–Y), Å^2	*V*(A–Y), Å^3	Ω(A–Y), ср.	Тип пересечения	РГ
			C(1)			
H(1)	1.10	3.42	0.62	3.27	$П_3$	1
H(3)	1.10	3.44	0.63	3.28	$П_3$	1
H(2)	1.10	3.37	0.62	3.24	$П_3$	1
C(1)	1.53	2.58	0.66	2.22	$П_3$	1
#H(3)	2.15	0.36	0.13	0.20	#$П_1$	2
#H(1)	2.16	0.36	0.13	0.19	#$П_1$	2
#H(2)	2.19	0.33	0.12	0.17	#$П_1$	2
			H(1)			
C(1)	1.10	3.42	0.62	3.27	$П_3$	1
#H(2)	1.76	2.28	0.67	0.95	#$П_1$	2
#H(3)	1.81	1.92	0.58	0.77	#$П_1$	2
#C(1)	2.16	0.36	0.13	0.19	#$П_1$	2
#H(3)	2.47	1.24	0.51	0.52	#$П_1$	3
#H(2)	2.53	1.04	0.44	0.42	#$П_1$	3
H(2)	2.55	3.48	1.48	1.43	$П_1$	0
H(3)	2.83	1.75	0.83	0.71	$П_0$	0
H(3)	2.84	2.26	1.07	0.88	$П_0$	0
H(2)	2.85	1.85	0.88	0.73	$П_0$	0
H(3)	2.87	2.19	1.05	0.83	$П_0$	0
H(2)	2.92	1.80	0.87	0.68	$П_0$	0
H(1)	3.00	1.99	0.99	0.73	$П_0$	0
#H(1)	3.20	0.35	0.19	0.13	#$П_0$	0
#H(1)	3.20	0.35	0.19	0.13	#$П_0$	0
H(2)	3.30	0.38	0.21	0.13	$П_0$	0
H(3)	3.47	0.22	0.13	0.07	$П_0$	0
			H(2)			
C(1)	1.10	3.37	0.62	3.24	$П_3$	1
#H(1)	1.76	2.28	0.67	0.95	#$П_1$	2
#H(3)	1.78	2.15	0.64	0.90	#$П_1$	2
#C(1)	2.19	0.33	0.12	0.17	#$П_1$	2
#H(3)	2.52	1.19	0.50	0.47	#$П_1$	3
#H(1)	2.53	1.04	0.44	0.42	#$П_1$	3
H(1)	2.55	3.48	1.48	1.43	$П_1$	0
H(2)	2.67	2.95	1.31	1.19	$П_1$	0
H(3)	2.69	2.53	1.14	1.04	$П_1$	0
H(1)	2.85	1.85	0.88	0.73	$П_0$	0
H(3)	2.91	1.46	0.71	0.58	$П_0$	0
H(1)	2.92	1.80	0.87	0.68	$П_0$	0
H(3)	3.03	1.70	0.86	0.63	$П_0$	0
H(1)	3.30	0.38	0.21	0.13	$П_0$	0
#H(3)	3.44	0.07	0.04	0.02	#$П_0$	0
			H(3)			
C(1)	1.10	3.44	0.63	3.28	$П_3$	1
#H(2)	1.78	2.15	0.64	0.90	#$П_1$	2
#H(1)	1.81	1.92	0.58	0.77	#$П_1$	2
#C(1)	2.15	0.36	0.13	0.20	#$П_1$	2
H(3)	2.46	3.50	1.44	1.48	$П_1$	0
#H(1)	2.47	1.24	0.51	0.52	#$П_1$	3
#H(2)	2.52	1.19	0.50	0.47	$П_1$	3
H(2)	2.69	2.53	1.14	1.04	$П_1$	0
H(1)	2.83	1.75	0.83	0.71	$П_0$	0
H(1)	2.84	2.26	1.07	0.88	$П_0$	0
H(1)	2.87	2.19	1.05	0.83	$П_0$	0
H(2)	2.91	1.46	0.71	0.58	$П_0$	0
H(2)	3.03	1.70	0.86	0.63	$П_0$	0
H(3)	3.31	0.27	0.15	0.09	$П_0$	0
H(3)	3.31	0.27	0.15	0.09	$П_0$	0
#H(2)	3.44	0.07	0.04	0.02	#$П_0$	0
H(1)	3.47	0.22	0.13	0.07	$П_0$	0

Примечание. Здесь и далее в фигурных скобках приведен код, под которым соединение зафиксировано в базе кристаллоструктурных данных [1]. C(1), H(1), H(2), H(3) – центральные атомы A полиэдра ВД; Y – атомы окружения; РГ – ранг грани.

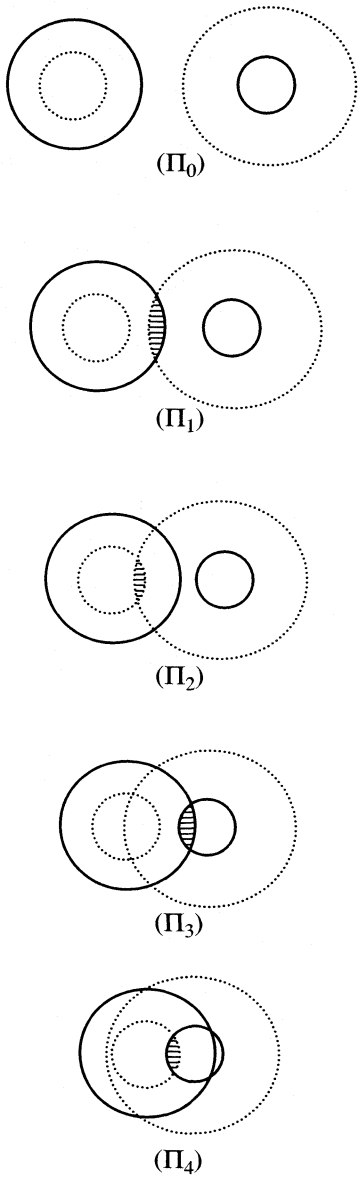


Рис. 3. Схематическое изображение возможных типов перекрывания (пересечения) "двухсферных" атомов A (слева) и Y (справа).

сов (r_S) является константой, зависящей только от природы рассматриваемого атома, тогда как второй ($R_{СД}$) однозначно определяется строением вещества, поскольку его величина зависит исключительно от способа взаимного пространственного размещения всех атомов в структуре кристалла.

Для каждого атома, ядро которого находится в общем центре двух сфер (рис. 3), сплошной линией обозначена сфера радиуса r_S, а пунктирной – радиуса $R_{СД}$. Принято, что для атома A величина $R_{СД} < r_S$, а для атома Y величина $R_{СД} > r_S$. Штриховкой выделены области пересечения сфер соседних атомов, наличие которых является необходимым и достаточным условием реализации соответствующего типа перекрывания.

В зависимости от конкретных численных значений радиусов r_S и $R_{СД}$ любых двух атомов, а также расстояния между ними, существует пять принципиально разных вариантов их взаимодействия. Различие между ними состоит в числе одновременно реализующихся взаимных пересечений двойных сфер соседних атомов. Как видно из рис. 3, общее число таких пересечений (указывает подстрочный индекс в символе $П_k$) в зависимости от расстояния между атомами может изменяться от 0 до 4. В рамках метода [13] в качестве сильных химических связей, которые учитывают при определении КЧ атомов, рассматриваются только контакты с пересечениями типов $П_4$, $П_3$ и $П_2$. Если некоторой паре атомов отвечает пересечение типа $П_1$ или $П_0$, то взаимодействие интерпретируется соответственно как специфическое или ван-дер-ваальсовое. Отметим, что, согласно [13], непрямые взаимодействия (иначе говоря, грани, в образовании которых участвуют атомы с меткой #) независимо от типа пересечения в качестве сильных связей не учитываются. Например, как видно из табл. 1 (предпоследняя колонка), без использования априорных суждений о природе сил между атомами и характере их связывания метод [13] позволяет однозначно выявить в структуре кристаллов этана все межатомные контакты, которые отвечают ковалентным связям C–C или C–H.

В процессе анализа структуры кристаллов с помощью комплекса TOPOS [11] кроме типа пересечения для каждой грани полиэдров ВД одновременно определяется также ее ранг (РГ). Согласно [3], численное значение РГ указывает минимальное число химических связей в структуре вещества, соединяющих атомы, полиэдры ВД которых имеют общую грань. Если такие связи вообще отсутствуют, то РГ = 0. Иначе говоря, атомы, полиэдры ВД которых имеют общую грань с РГ = 0, содержатся в составе разных молекул (цепей или слоев). Ненулевые (всегда положительные и целочисленные) значения РГ принимает только в том случае, если общую грань образуют полиэдры ВД атомов, которые содержатся в составе одной и той же молекулы, цепи, слоя или каркаса. При этом для общей грани двух атомов, которые непосредственно химически связаны друг с другом, РГ = 1. Например, в структуре этана и других углеводородов такие грани отвечают ковалентным связям C–C или C–H (табл. 1). В то же время грани полиэдров ВД атомов водорода, отвечающие в структуре этана невалентным контактам H/H, могут иметь ранг 2 (оба атома H связаны с одним и тем же атомом C) или 3 (атомы H связаны с разными атомами углерода одной и той же молекулы). Весьма существенно, что информация о ранге граней, получаемая на основе результатов расчета по методу пересекающихся

сфер, не требующего использования ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, позволяет однозначно и объективно разделить невалентные контакты A/Z на внутримолекулярные (для них РГ > 1) и межмолекулярные (РГ = 0) в структуре кристаллических веществ любого состава и строения.

Располагая данными о полиэдрах ВД всех атомов в структуре некоторого молекулярного кристалла, можно установить также характеристики и соответствующих молекулярных полиэдров ВД [6, 7], которые образуются в результате объединения полиэдров ВД атомов, входящих в состав отдельных молекул. Хотя в отличие от атомных молекулярные полиэдры ВД в общем случае не являются выпуклыми многогранниками, они, соприкасаясь равными конгруэнтными гранями, также полностью заполняют трехмерное пространство. Объем молекулярного полиэдра ВД равен суммарному объему полиэдров ВД всех атомов, содержащихся в составе молекулы. При объединении атомных полиэдров ВД состава AX_nZ_m в молекулярный полиэдр неминуемо исчезают все n граней типа A–X, которые эквивалентны химическим связям между атомами молекулы. Кроме того, при этом обязательно исчезают также и те грани типа A/Z, которые отвечают внутримолекулярным межатомным взаимодействиям (имеют РГ > 1). Поэтому огранка молекулярного полиэдра ВД будет осуществляться только всеми оставшимися гранями A/Z с РГ = 0, каждая из которых отвечает определенному контакту между двумя атомами соседних молекул.

Отметим, что с позиций развиваемой нами стереоатомной модели строения кристаллов [10] грани молекулярных полиэдров ВД топологически эквивалентны поверхностям нулевого потока в поле вектора градиента электронной плотности, которые в модели Бейдера [15] используются для выделения отдельных молекул в структуре молекулярного кристалла. Поэтому, хотя форма молекул устанавливается на основе разных принципов – в квантово-химической модели Бейдера [15] используются трехмерные распределения электронной плотности в структуре вещества, а стереоатомная модель опирается только на данные о параметрах элементарной ячейки и координатах базисных атомов, получаемые результаты достаточны похожи. В качестве примера на рис. 4 приведена форма молекул некоторых углеводородов по Бейдеру и соответствующие им молекулярные полиэдры ВД в структуре кристаллов.

Опираясь на совокупность данных о S_{ij}, V_{ij} и Ω_{ij} для граней с РГ = 0, можно ввести три интегральных параметра, которые позволяют охарактеризовать все межмолекулярные взаимодействия с участием одной молекулы. Этими параметрами молекулярного полиэдра ВД являются: S^m – общая площадь всех граней с РГ = 0 у полиэдров ВД атомов, содержащихся в составе молекулы; V^m – суммарный объем пирамид, в основании которых лежат грани с РГ = 0, а в вершинах находятся ядра всех атомов A_i или Z_j одной молекулы, которые образуют межмолекулярные контакты, а также Ω^m – общий телесный угол, под которым грани с РГ = 0 полиэдров ВД "видны" из ядер атомов A_i или Z_j одной молекулы, порождающих эти грани. В однотипных уравнениях

$$S^m = \sum_i^N \sum_j^{\text{mol}} S_{ij}, \quad (1)$$

$$V^m = \sum_i^N \sum_j^{\text{mol}} V_{ij}, \quad (2)$$

$$\Omega^m = \sum_i^N \sum_j^{\text{mol}} \Omega_{ij}, \quad (3)$$

которые связывают характеристики атомных полиэдров ВД с параметрами молекулярного полиэдра ВД, суммирование ведется по всем j межмолекулярным взаимодействиям A_i/Z_j атомов A_i (в том числе и кристаллографически эквивалентных) одной молекулы, при этом в качестве центрального атома A_i полиэдра ВД поочередно рассматриваются все N атомов, содержащиеся в молекуле, без учета различий в их природе.

Таким образом, определение интегральных параметров S^m, V^m и Ω^m, характеризующих все межмолекулярные взаимодействия одной молекулы в структуре некоторого кристалла, включает следующие основные стадии:

а) Для анализируемой структуры строится разбиение ВД, на основе которого проводится расчет характеристик полиэдров ВД всех кристаллографически разных сортов атомов, содержащихся в структуре соединения. При этом для всех пар атомов, полиэдры ВД которых имеют общие грани, определяются соответствующие им значения S_{ij}, V_{ij} и Ω_{ij}.

б) Для всех базисных атомов рассчитываются значения $R_{СД}$ и по методу пересекающихся сфер проводится анализ их координационной сферы, в результате которого для каждой грани определяются соответствующие ей тип пересечения и ранг. Получаемые результаты позволяют разделить все грани полиэдров ВД атомов на три типа, которые соответствуют: 1) внутримолекулярным химическим связям A–X (имеют пересечения $П_4$, $П_3$ или $П_2$ и РГ = 1); 2) внутримолекулярным невалентным взаимодействиям A/Z (тип пересечения $П_1$ или $П_0$, а РГ > 1) и 3) межмолекулярным невалентным взаимодействиям A/Z (тип пересечения $П_1$ или $П_0$, а РГ = 0).

в) Учитывая сведения о всех гранях с РГ = 0 и соответствующие им характеристики S_{ij}, V_{ij} и Ω_{ij},

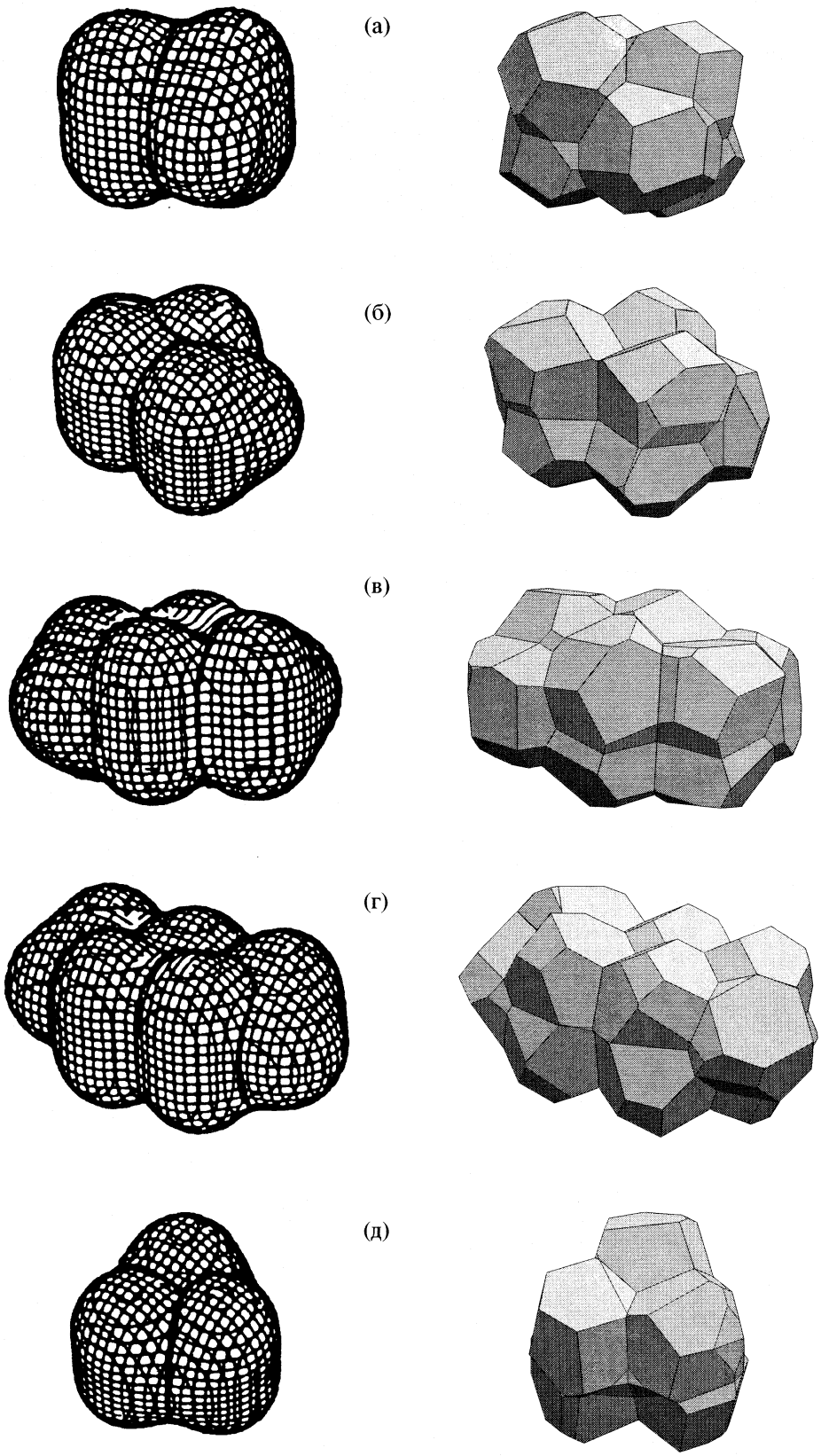


Рис. 4. Форма молекул этана (а), пропана (б), бутана (в), пентана (г) и циклопропана (д), представленных поверхностями постоянной электронной плотности (слева) или молекулярными полиэдрами ВД (справа, даны в той же последовательности и в аналогичном ракурсе). Изображения молекул, указанные слева, представляют собой фрагмент рис. 1.1. в монографии [15] и приведены с любезного разрешения автора. Молекулярные полиэдры ВД рассчитаны с помощью программ комплекса TOPOS [11] на основании кристаллоструктурных данных, ссылки на которые указаны в табл. 3.

по уравнениям (1)–(3) устанавливаются интегральные параметры S^m, V^m и Ω^m молекулярного полиэдра ВД (измеряются соответственно в Å^2, Å^3 и стерадинах). На данной стадии при расчете следует принимать во внимание, что кратность правильных систем точек, по которым в структуре кристалла располагаются базисные атомы, в общем случае может быть разной. Поэтому, если точечная группа симметрии молекулярного полиэдра ВД отличается от тривиальной C_1, то суммирование по (1)–(3) следует вести с учетом реальной кратности позиций всех атомов, содержащихся в составе молекулы.

Для проверки работоспособности вышеизложенной методики анализа межмолекулярных взаимодействий нами были выбраны насыщенные углеводороды, детальное исследование структуры кристаллов которых с помощью полиэдров ВД до сих пор не проводилось. Конечной целью данной работы являлась экспериментальная проверка на примере углеводородов гипотезы о существовании количественной зависимости между энтальпией сублимации (ΔH_{sub}) соединений, которая, как известно [16], представляет макроскопическую оценку величины межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллического вещества, и микроскопическими параметрами молекулярных полиэдров ВД (S^m, V^m или Ω^m) тех же веществ, которые также характеризуют все межмолекулярные взаимодействия и могут быть рассчитаны непосредственно на основе имеющихся кристаллоструктурных данных.

Объектами исследования явились все насыщенные углеводороды, для которых одновременно известны как значения ΔH_{sub} (взяты из [16], содержащей данные об энтальпии сублимации всех соединений, изученных в период с 1910 по 2001 г.), так и сведения о структуре кристаллов. Данные базы [1] учитывали только в том случае, если в структуре кристалла были установлены координаты всех атомов, при этом отсутствовало статистическое размещение атомов С или Н, и определение структуры было выполнено с фактором расходимости $R < 0.1$. Всем вышеуказанным условиям удовлетворяли сведения лишь для 17 соединений, среди которых содержатся неразветвленные алканы C_nH_{2n+2} с $n = 2, 3, 5–10$ или 20, а также моноциклические (C_nH_{2n} с $n = 3$, 6 или 14), бициклические (норборнан), тетрациклические (5α-холестан) и каркасные (кубан и адамантан) насыщенные углеводороды. Расчет характеристик полиэдров ВД атомов в структуре кристаллов этих соединений, а также последующий кристаллохимический анализ проводили с помощью комплекса TOPOS [11]. Полученные данные, характеризующие межмолекулярные взаимодействия (табл. 2), даны с учетом природы соседних атомов, а также типа (прямые или непрямые) реализуемых межатомных контактов. Интегральные характеристики S^m, V^m и Ω^m молекулярных полиэдров ВД приведены в табл. 3.

В структуре кристаллов обсуждаемых углеводородов теоретически возможны контакты (если не разделять их на валентные и невалентные) трех типов: С–С, С–Н и Н–Н. Все три типа контактов осуществляются только при внутримолекулярных взаимодействиях (информацию о них, аналогичную приведенной в табл. 2, можно получить по адресу serezhkin@ssu.samara.ru). В то же время среди межмолекулярных контактов в структуре рассмотренных кристаллов обязательно реализуются лишь взаимодействия Н/Н (табл. 2). При этом межмолекулярные взаимодействия типа С/С в насыщенных углеводородах, независимо от состава и строения их молекул, полностью отсутствуют, а межмолекулярные контакты С/Н (причем во всех случаях непрямые) имеются только в кристаллах циклопропана, норборнана или кубана. Отсутствие межмолекулярных граней типа С/С свидетельствует, что за счет совокупности ковалентных связей С–С и С–Н, а также внутримолекулярных невалентных контактов С/Н и С/#Н атомы углерода одной молекулы насыщенного углеводорода полностью экранированы от непосредственных взаимодействий с атомами углерода любой соседней молекулы. Наличие межмолекулярных граней типа С/Н в структуре кристаллов только циклопропана, норборнана и кубана обусловлено значительными угловыми и линейными напряжениями молекул этих углеводородов. Так, из табл. 3 видно, что именно в молекулах C_3H_6, C_7H_{12} и C_8H_8 реализуются валентные углы С–С–С (60–93 град) и Н–С–С (116–127 град), которые очень сильно отклоняются от значения 109.5 град, характерного для sp^3-гибридного состояния атома углерода. Одновременно в этих же молекулах наблюдаются и наиболее длинные (от 1.55 до 1.58 Å в кубане и норборнане) или самые короткие (1.50 Å в циклопропане) связи С–С при среднем значении 1.53(1) Å для 122 кристаллографически разных связей С–С в обсуждаемых углеводородах. Заметим, что сумма S_{ij}, V_{ij} или Ω_{ij} для реализующихся межмолекулярных контактов С/#Н составляет ~0.4% (норборнан), 7% (циклопропан) и 11% (кубан) от значения S^m, V^m или Ω^m соответствующего молекулярного полиэдра ВД. Вклад непрямых межмолекулярных взаимодействий Н/#Н в итоговые характеристики S^m, V^m или Ω^m в среднем составляет ~2% их величины, изменяясь в диапазоне от 0 (кубан) до ≈11% (циклотетрадекан). Межатомные расстояния Н/Н и С/Н, отвечающие в структуре 17 рассмотренных углеводородов межмолекулярным контактам, лежат соответственно в области 2.29–4.79 Å и 2.93–3.64 Å.

При регрессионном анализе зависимости энтальпии сублимации углеводородов от характеристик их молекулярных полиэдров ВД рассматривали три варианта. В одном случае (I) предпола-

Таблица 2. Характеристика межмолекулярных взаимодействий в структуре насыщенных углеводородов с учетом природы и типа контактов

Соединение	Название	Непрямые C/#H			Прямые H/H			Непрямые H/#H		
		S_{ij}, Å^2	V_{ij}, Å^3	Ω_{ij}, ср.	S_{ij}, Å^2	V_{ij}, Å^3	Ω_{ij}, ср.	S_{ij}, Å^2	V_{ij}, Å^3	Ω_{ij}, ср.
C_2H_6	этан	–	–	–	96.5	44.9	38.0	1.7	0.9	0.6
C_3H_6	циклопропан	7.6	3.8	2.8	96.3	43.5	38.1	4.2	2.3	1.4
C_3H_8	пропан	–	–	–	121.7	58.3	45.4	0.3	0.2	0.1
C_5H_{12}	*н*-пентан	–	–	–	166.9	79.3	62.4	1.9	1.0	0.6
C_6H_{12}	циклогексан	–	–	–	160.9	74.8	62.7	3.5	2.2	0.9
C_6H_{14}	*н*-гексан	–	–	–	185.9	88.2	70.3	2.8	1.6	0.8
C_7H_{12}	бицикло [2,2,1]гептан	0.5	0.3	0.2	166.8	72.5	68.8	3.0	1.8	0.8
C_7H_{16}	*н*-гептан	–	–	–	213.6	101.7	79.6	1.8	1.0	0.6
C_8H_8	кубан	18.6	10.0	5.7	145.2	67.0	56.3	–	–	–
C_8H_{18}	*н*-октан	–	–	–	232.6	111.7	86.6	3.8	2.2	1.2
C_9H_{20}	*н*-нонан	–	–	–	259.5	122.4	99.2	2.0	1.1	0.6
$C_{10}H_{16}$	адамантан	–	–	–	194.0	89.8	72.5	6.5	3.6	1.8
$C_{10}H_{22}$	*н*-декан	–	–	–	279.8	133.3	105.9	3.2	1.9	1.0
$C_{14}H_{28}$	циклотетрадекан	–	–	–	269.9	123.3	103.9	32.1	17.5	10.1
$C_{19}H_{34}$	трициклогексилметан	–	–	–	346.7	170.3	118.4	26.0	14.9	7.2
$C_{20}H_{42}$	*н*-эйкозан	–	–	–	522.8	248.0	199.4	3.8	2.2	1.1
$C_{27}H_{48}$	5α-холестан	–	–	–	460.4	220.5	164.7	41.4	23.6	11.4

Примечание. В структуре всех соединений межмолекулярные взаимодействия типа C–C (прямые и непрямые) или C–H (прямые) отсутствуют; 5α-холестан – 17-(1,5-диметилгексил)-10,13-диметил-гексагидро-1H-циклопента[a]фенантрен.

Таблица 3. Интегральные параметры межмолекулярных взаимодействий в структуре насыщенных углеводородов, данные об их энтальпии сублимации и геометрии молекул

Соединение	S^m, Å^2	V^m, Å^3	Ω^m, ср.	ΔH_{sub}, кДж/моль [16]	Длина связей, Å		Валентные углы, град			Код в базе [1]	Литература
					C–C	C–H	H–C–H	H–C–C	C–C–C		
C_2H_6	98.1	45.8	38.6	20.5	1.53	1.10	107–111	109–112	–	{ETHANE01}	[12]
C_3H_6	108.1	49.6	42.2	29.2	1.50	1.06–1.07	113–117	117–119	60	{QQQCIS01}	[17]
C_3H_8	122.0	58.4	45.4	28.5	1.53	0.95–0.99	107–109	109–113	112	{JAYDUI}	[18]
C_5H_{12}	168.8	80.3	63.0	42.0	1.52	0.97–1.01	105–111	108–112	113–114	{PENTAN01}	[18]
C_6H_{12}	164.5	77.0	63.6	46.6	1.52–1.53	0.88–1.15	107–117	100–118	110–112	{CYCHEX}	[19]
C_6H_{14}	188.7	89.7	71.1	50.8	1.52	0.96–0.99	104–108	108–113	113–114	{HEXANE01}	[18]
C_7H_{12}	170.3	74.6	69.8	40.3	1.55–1.58	1.09	107–108	107–116	93–110	{QQQAPG02}	[20]
C_7H_{16}	215.4	102.8	80.1	57.9	1.52	0.88–1.01	99–115	108–113	113–114	{HEPTAN02}	[18]
C_8H_8	163.8	77.0	62.0	80.3	1.55	1.01–1.11	–	124–127	89–91	{CUBANE}	[21]
C_8H_{18}	236.4	113.8	87.8	68.1	1.52	0.96–1.00	104–109	109–112	113–114	{OCTANE01}	[18]
C_9H_{20}	261.6	123.5	99.8	71.4	1.52	0.95–1.01	104–109	108–113	113–114	{QQQFAY01}	[18]
$C_{10}H_{16}$	200.5	93.4	74.3	58.45	1.53	0.93–1.00	101–108	107–114	109–110	{ADAMAN08}	[22]
$C_{10}H_{22}$	283.0	135.1	106.8	84.8	1.52–1.53	0.95–1.01	106–110	108–112	113–114	{QQQFBG01}	[23]
$C_{14}H_{28}$	302.0	140.9	114.0	95.6	1.53–1.54	0.95–1.04	102–110	106–113	112–115	{CYTDEC}	[24]
$C_{19}H_{34}$	372.7	185.2	125.5	117.4	1.51–1.57	0.95	109–110	105–109	108–118	{LEPRON01}	[25]
$C_{20}H_{42}$	526.6	250.1	200.5	170.4	1.50–1.53	1.05	106–110	108–113	113–114	{QQQCIM01}	[26]
$C_{27}H_{48}$	501.8	244.1	176.1	133.8	1.51–1.56	0.98–1.00	107–110	106–111	100–120	{ZZZKGI01}	[27]

Таблица 4. Коэффициенты корреляции зависимостей $\Delta H_{sub} = aQ + b$

ΣS_{ij}	ΣV_{ij}	$\Sigma\Omega_{ij}$	ΣS_{ij}	ΣV_{ij}	$\Sigma\Omega_{ij}$	S^m	V^m	Ω^m
H/H (I)			H/H и H/#H (II)			H/H, H/#H и C/#H (III)		
0.957	0.955	0.948	0.955	0.952	0.956	0.963	0.961	0.963
(0.987)	(0.986)	(0.948)	(0.987)	(0.985)	(0.987)	(0.987)	(0.985)	(0.987)

Примечание. Для расчета коэффициента корреляции учитывали сведения для всех 17 углеводородов, данные в скобках – учтены данные только для 16 соединений (исключен кубан).

гали, что ΔH_{sub} линейно зависит только от прямых межмолекулярных контактов H/H. В другом варианте (II) учитывали суммарные значения S_{ij}, V_{ij} или Ω_{ij} одновременно для прямых и непрямых взаимодействий H/H одной молекулы, а в последнем (III) использовали интегральные характеристики S^m, V^m или Ω^m молекулярных полиэдров. Во всех случаях анализ проводили в линейном приближении, коэффициенты корреляции для полученных зависимостей типа $\Delta H_{sub} = aQ + b$, где Q – характеристика молекулярного полиэдра ВД, приведены в табл. 4. Согласно полученным данным, коэффициенты корреляции имеют максимальное значение (≈0.96) в том случае, когда для 17 рассматриваемых углеводородов одновременно учитываются все реализующиеся межмолекулярные взаимодействия (вариант III), независимо от их типа (прямые или непрямые) и природы (H/H и C/H). Отметим, что при любом из вариантов I–III точка, отвечающая кубану, аномально отклоняется от линии регрессии (рис. 5) и согласно правилам статистической обработки результатов измерений [28] данные для кубана следует трактовать как выброс. Без учета сведений для кубана (последняя строка табл. 4) значения коэффициентов корреляции увеличиваются практически до 0.99. В этом случае уравнения регрессии, отвечающие варианту III (рис. 5), имеют соответственно вид

$$\Delta H_{sub} = 0.321 S^m - 8.9, \quad (4)$$

$$\Delta H_{sub} = 0.655 V^m - 6.6, \quad (5)$$

$$\Delta H_{sub} = 0.900 \Omega^m - 12.3. \quad (6)$$

Относительная ошибка определения ΔH_{sub} по уравнениям (4)–(6) сопоставима с погрешностью результатов рентгеноструктурного эксперимента и в среднем составляет 7%. Аномальная ситуация с кубаном может быть следствием ошибки либо структурных параметров, либо термохимической характеристики этого соединения. В связи с этим заметим, что имеющиеся кристаллоструктурные данные для кубана [21] не дают оснований для сомнений. В частности, экспериментальная и рентгеновская плотность кубана (соответственно 1.27 и 1.29 г/см^3 [21]) хорошо согласуются, а длина межмолекулярных контактов H/H и C/H в структуре C_8H_8 (2.73–3.78 Å) находится в том же интервале (2.3–4.8 Å), что и для 16 остальных соединений. Заметим также, что объем, приходящийся в структуре кубана на одну формульную единицу состава CH (V_{CH} = 16.8 Å^3), даже несколько превы-

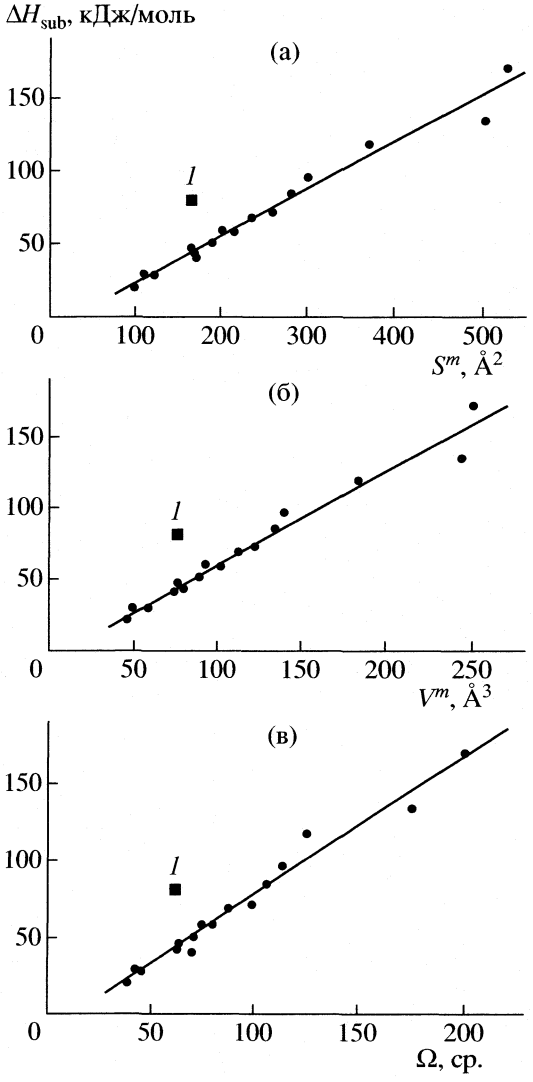


Рис. 5. Зависимости энтальпии сублимации насыщенных углеводородов от интегральных параметров молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле: S^m (а), V^m (б) и Ω^m (в). Во всех случаях линии регрессии, которые описываются соответственно уравнениями (4)–(6), проведены без учета кубана (соответствующая ему точка – *1*).

Таблица 5. Значения энтальпии сублима[illegible] для некоторых насыщенных углеводородов, рассчитанные на основе кристаллос[illegible]ктурных данных

Соединение	Литература	Код в базе [1]	S^m, Å^2	V [illegible] Å^3	Ω^m, ср.	ΔH_{sub}, кДж/моль
$C_{10}H_{16}$	[32]	{QEMJUN}	236.8	115.5	82.6	66(4)
$C_{11}H_{14}$	[33]	{FAFDOG}	258.9	121.3	90.6	72(3)
$C_{11}H_{14}$	[33]	{FAFDIA}	259.6	122.8	88.9	72(4)
$C_{12}H_{12}$	[29]	{SUKXEB}	211.7	100.3	78.6	59(1)
$C_{13}H_{20}$	[32]	{QEMJIB}	260.1	123.8	94.5	74(1)
$C_{13}H_{28}$	[32]	{QEMJOH}	283.4	146.1	91.5	80(9)
$C_{16}H_{26}$	[34]	{QETVOA}	346.1	166.6	121.7	101(3)
$C_{17}H_{28}$	[35]	{BAHDAQ}	353.7	174.1	124.1	104(4)
$C_{20}H_{20}$	[30]	{VABNAN}	303.1	142.7	110.5	88(1)

Примечание. Значения S^m, V^m или Ω^m для указанных соединений определены на основе кристаллоструктурных сведений базы данных [1] с помощью программы InterMol комплекса TOPOS; ΔH_{sub} – среднее значение энтальпии сублимации, установленной по уравнениям (4)–(6). В скобках указано среднеквадратичное отклонение.

шает аналогичную характеристику для других известных насыщенных каркасных углеводородов (в частности, для $C_{12}H_{12}$ {SUKXEB} [29] и $C_{20}H_{20}$ {VABNAN} [30] соответственно V_{CH} = 16.1 и 15.8 Å^3). В то же время, для кубана, имеющего ΔH_{sub} = 80.3 кДж/моль, уравнению (5) удовлетворяло бы V^m = 133.4 Å^3, которое почти в два раза превышает экспериментальное значение (77 Å^3) и практически совпадает с объемом одной молекулы C_8H_8 (134.3 Å^3) в элементарной ячейке. В рамках использованной модели величина V^m = 133.4 Å^3 для кубана является физически нереальной, поскольку в рассмотренных углеводородах отношение V^m к полному объему молекулы в кристалле изменяется в области от 0.41 (циклотетрадекан) до 0.66 (этан) и для кубана равно 0.57. В совокупности вышеизложенное дает основание считать, что известное к настоящему времени значение ΔH_{sub} для кубана является аномально завышенным. По нашим данным с учетом параметров S^m, V^m и Ω^m для молекулярного полиэдра ВД C_8H_8 (табл. 3) и уравнений (4)–(6) кубану должно отвечать значение ΔH_{sub} = 43.7(2) кДж/моль.

Отметим, что указанное заключение об ошибке в термохимических данных для кубана, полностью согласуется с результатами недавно появившейся статьи "Термодинамика сублимации кубана – природная аномалия или экспериментальная ошибка?" [31], авторы которой пришли к аналогичному выводу при анализе зависимости энтальпии сублимации насыщенных углеводородов от их молекулярной массы. В приближении аддитивности энтальпии сублимации насыщенных каркасных и моно- или бициклических углеводородов авторы [31] установили инкремент CH-группы (5.52(41) кДж/моль) и рассчитали, что кубану теоретически должна соответствовать величина ΔH_{sub} = 44.1 кДж/моль.

Таким образом, два принципиально разных подхода приводят по существу к одному и тому же результату в оценке энтальпии сублимации кубана. На наш взгляд, этот факт может служить независимым свидетельством практической пригодности предложенного нами метода анализа межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов с помощью параметров молекулярных полиэдров ВД.

К настоящему времени определена энтальпия сублимации менее 3000 органических, металлоорганических и неорганических соединений [16], хотя число изученных структур кристаллов превысило 300 тысяч. Поэтому наличие корреляции между ΔH_{sub} и характеристиками молекулярных полиэдров ВД открывает возможность использования уже имеющихся кристаллоструктурных сведений для теоретической оценки энтальпий сублимации веществ, экспериментальное определение которых является весьма трудоемким, чем и обусловлен вышеуказанный разрыв между количеством термохимических и структурных данных. В качестве примера в табл. 5 приведены рассчитанные значения ΔH_{sub} для упоминавшихся выше $C_{12}H_{12}$ и $C_{20}H_{20}$, а также семи насыщенных углеводородов, сведения о структуре кристаллов которых были опубликованы в 2001–2002 г., а энтальпия сублимации до сих пор не установлена.

В сочетании с данными [3, 6–11] полученные результаты показывают, что использование полиэдров ВД дает возможность с единых позиций проводить кристаллохимический анализ соединений как на атомарном, так и на молекулярном или супрамолекулярном уровнях организации их структуры. В настоящее время рассмотренный выше алгоритм расчета S^m, V^m или Ω^m на основе кристаллоструктурных сведений реализован нами в рамках программы InterMol, включенной в состав комплекса TOPOS. Дополнительные возможнос-

ти, которые предоставляет новый метод анализа межмолекулярных взаимодействий, будут рассмотрены в ближайшее время на примере кристаллов ненасыщенных углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cambridge structural database system. Version 5/24. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2003.
2. *Порай-Кошиц М.А.* Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высш. школа, 1989. 192 с.
3. *Шевченко А.П., Сережкин В.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1817.
4. *Зефиров Ю.В.* // Кристаллография.1997. Т. 42. № 1. С. 122.
5. *Кузьмина Л.Г.* // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 9. С. 643.
6. *Fischer W., Koch E.* // Z. Kristallogr. 1979. B. 150. № 2. S. 245.
7. *Овчинников Ю.Э., Потехин К.А., Панов В.Н., Стручков Ю.Т.* // Докл. РАН. 1995. Т. 340. № 1. С. 62.
8. *Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 3. С. 427.
9. *Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N.* // Acta Crystallogr. 2002. V. B58. № 2. P. 219.
10. *Blatov V.A., Serezhkin V.N.* // Russian J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 2. P. S105.
11. *Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н.* // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.
12. *Van Nes G.J.H., Vos A.* // Acta Crystallogr. 1978. V. 34B. № 6. P. 1947.
13. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
14. *Slater J.C.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 10. P. 3199.
15. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
16. *Chickos J.S., Acree W.E.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. P. 537.
17. *Nijveldt D., Vos A.* // Acta Crystallogr. 1988. V. B44. № 3. P. 296.
18. *Boese R., Weiss H.-C., Blaeser D.* // Angew. Chem., Int. Ed. 1999. V. 38. № 7. P. 988.
19. *Kahn R., Fourme R., Andre D., Renaud M.* // Acta Crystallogr. 1973. V. B29. № 1. P. 131.
20. *Fitch A.N., Jobic H.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1993. № 19. P. 1516.
21. *Fleischer E.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 18. P. 3889.
22. *Amoureux J.P., Foulon M.* // Acta Crystallogr. 1987. V. B43. № 5. P. 470.
23. *Bond A.D., Davies J.E.* // Ibid. 2002. V. E58. № 2. P. o196.
24. *Groth P.* // Acta Chem. Scand. 1976. V. A30. № 2. P. o155.
25. *Columbus I., Biali S.E.* // J. Org. Chem. 1993. V. 58. № 25. P. 7029.
26. *Nyburg S.C., Gerson A.R.* // Acta Crystallogr. 1992. V. B48. № 1. P. 103.
27. *Coles S.J., Frampton C.S., Hursthouse M.B.* // Ibid. 2002. V. E58. № 4. P. o445.
28. *Дрейпер Н., Смит Г.* Прикладной регрессионный анализ (в 2-х книгах). М.: Финансы и статистика, Кн. 1. 1986. 366 с.
29. *Lee C.-H., Liang S., Haumann T. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. № 4. P. 559.
30. *Prakash G.K.S, Krishnamurthy V.V., Herges R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 23. P. 7764.
31. *Diky V.V., Frenkel M., Karpushenkava L.S.* // Thermochimica Acta. 2003. V. 408. № 1–2. P. 115.
32. *Kozhushkov S.I., Kostikov R.R., Molchanov A.P. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. № 1. P. 180.
33. *Meijere A., Khlebnikov A.F., Kozhushkov S.I. et al.* // Chem. Eur. J. 2002. V. 8. № 4. P. 828.
34. *Rehm J.D.D., Ziemer B., Szeimies G.* // Eur. J. Org. Chem. 2001. № 6. P. 1049.
35. *Ramana C.V., Baquer S.M., Gonnade R.G., Gurjar M.K.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 2002. № 6. P. 614.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1070–1080

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.31

НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2005 г. В. Н. Сережкин, А. П. Шевченко, Л. Б. Сережкина, М. А. Прокаева

Самарский государственный университет
E-mail: serezhkin@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 05.05.2004 г.

На примере ненасыщенных углеводородов рассмотрен новый метод кристаллохимического анализа межмолекулярных взаимодействий, использующий характеристики полиэдров Вороного–Дирихле атомов в структуре вещества. На основании кристаллоструктурных данных определены площадь граней полиэдров ВД, отвечающих всем межмолекулярным контактам одной молекулы, суммарный объем пирамид, в основании которых лежат такие грани, а в вершинах находятся ядра атомов, участвующих в межмолекулярных контактах, а также общий телесный угол, под которым "межмолекулярные" грани полиэдров ВД "видны" из соответствующих ядер атомов молекулы. Установлено наличие линейной зависимости энтальпии сублимации углеводородов от параметров молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле. Показано, что предложенный метод открывает возможность расчета энтальпии сублимации углеводородов и фуллеренов непосредственно на основе сведений о структуре кристаллов.

На примере насыщенных углеводородов, в том числе алициклических и каркасных, недавно было установлено [1], что с помощью молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) можно количественно связать макроскопические (энтальпия сублимации) и микроскопические (структура кристалла) свойства химических соединений. Цель данной работы – проверка работоспособности метода анализа межмолекулярных взаимодействий, подробно рассмотренного в работе [1], в случае ненасыщенных углеводородов.

Объектами исследования явились все ненасыщенные углеводороды, для которых к настоящему времени одновременно известны как структура кристаллов, так и энтальпия сублимации (ΔH_{sub}). Исходные кристаллоструктурные характеристики соединений (пространственная группа, параметры ячейки и координаты атомов) были отобраны с помощью Кембриджской базы данных [2], а значения ΔH_{sub} взяты из [3]. Сведения о строении углеводородов учитывали лишь в том случае, если в структуре кристалла были установлены координаты всех атомов и определение структуры проведено с фактором расходимости $R < 0.1$. Всем указанным условиям удовлетворяли данные лишь для 58 соединений. Их состав приведен в табл. 1, в которой каждому соединению присвоен порядковый номер (указан римскими цифрами), использующийся для удобства изложения в последующих таблицах и тексте статьи.

В структуре 58 углеводородов содержалось 700 кристаллографически разных атомов водорода и 879 сортов атомов углерода, из которых 79, 796 и 4 находились соответственно в sp^3-, sp^2- и sp-гибридном состоянии. Для всех этих атомов с использованием комплекса программ TOPOS [59] были рассчитаны характеристики полиэдров ВД. Классификацию 25 256 граней, имевшихся в сумме у 1579 разных полиэдров ВД атомов C и H, на валентные и невалентные (по типу пересечения), а также внутри- и межмолекулярные (по рангу грани), проводили по ранее описанной методике [1] с помощью метода пересекающихся сфер и программы InterMol комплекса TOPOS. В зависимости от природы двух атомов, которые входят в состав разных молекул, но при этом имеют общую грань полиэдров ВД, условимся далее обозначать межмолекулярные контакты соответственно как H/H, C/H или C/C. Для всех граней с нулевым рангом (РГ = 0) [1], каждая из которых отвечает определенному контакту A_i/Z_j между атомами соседних молекул, были рассчитаны площадь грани (S_{ij}), телесный угол (Ω_{ij}), под которым грань "видна" из ядра атома A_i или Z_j, а также объем (V_{ij}) пирамиды, в основании которой лежит общая грань полиэдров ВД, а в вершине находится ядро атома A_i или Y_j. В последующих таблицах и тексте статьи значения S_{ij}, V_{ij} и Ω_{ij} даны соответственно в Å^2, Å^3 и стерадианах. В качестве примера в табл. 2 представлены результаты расчета полиэдров ВД атомов C(1) и H(1) в структуре циклооктатетраена (II). Полиэдры ВД этих атомов

Таблица 1. Состав, энтальпия сублимации углеводородов и интегральные параметры межмолекулярных взаимодействий в структуре их кристаллов

№	Состав	Углеводород	ΔH_{sub}, кДж/моль [3]	r_{min}–r_{max}, Å	S^m, Å^2	V^m, Å^3	Ω^m, ср.	Δ_{HH}	Δ_{HC}	Δ_{CC}	Код соединения в базе [2]	Литература
I	C_6H_6	бензол	44.4	2.62–5.09	155.1	77.4	49.7	62.0	38.0	0	BENZEN	[4]
II	C_8H_8	циклооктатетраен	54.4	2.56–4.09	188.0	94.8	61.5	67.7	32.3	0	ZZZSAE01	[5]
III	C_8H_{10}	1,4-диметилбензол	60.8	2.51–4.21	192.6	95.3	67.8	71.5	28.5	0.02	ZZZITY01	[6]
IV	$C_{10}H_8$	нафталин	72.6	2.58–4.15	202.7	106.3	62.6	53.4	46.1	0.5	NAPHTA10	[7]
V	$C_{10}H_{10}$	бульвален	71.8	2.32–4.15	201.5	95.3	75.9	70.2	29.8	0	BULVAL02	[8]
VI	$C_{10}H_{14}$	1,2,4,5-тетраметилбензол	71.7	2.47–4.09	242.5	117.4	85.7	76.5	23.5	0	DURENE03	[9]
VII	$C_{12}H_8$	бифенилен	83.8	2.41–4.67	232.6	119.4	74.1	45.5	52.0	2.5	BIPHEN01	[10]
VIII	$C_{12}H_{10}$	бифенил	81.8	2.55–4.13	239.4	125.4	74.9	51.8	48.2	0	BIPHEN04	[11]
IX	$C_{12}H_{10}$	аценафтен	83.4	2.52–4.29	237.0	116.8	79.2	58.0	41.8	0.2	ACENAP03	[12]
X	$C_{12}H_{12}$	1,8-диметилнафталин	82.7	2.27–4.43	246.3	123.0	81.0	60.0	39.2	0.8	DMNAPH05	[13]
XI	$C_{12}H_{12}$	2,6-диметилнафталин	84.1	2.62–4.21	249.0	128.4	79.0	61.9	38.1	<0.01	DMNPTL01	[14]
XII	$C_{12}H_{18}$	гексаметилбензол	81.4	2.62–4.23	262.3	128.3	93.9	80.0	20.0	0	HMBENZ04	[15]
XIII	$C_{13}H_{10}$	флуорен	80.2	2.42–4.33	253.3	129.9	81.4	52.6	47.2	0.2	FLUREN01	[16]
XIV	$C_{14}H_{10}$	фенантрен	90.9	2.37–4.38	259.0	137.2	77.0	46.8	52.8	0.4	PHENAN08	[17]
XV	$C_{14}H_{10}$	антрацен	103.4	2.65–4.22	259.0	136.0	80.4	46.8	52.3	0.9	ANTCEN14	[18]
XVI	$C_{14}H_{10}$	дифенилацетилен	95.3	2.48–4.76	295.6	153.6	89.8	46.4	52.3	1.3	DPHACT03	[19]
XVII	$C_{14}H_{12}$	9,10-дигидроантрацен	93.9	2.34–4.34	263.9	134.5	85.1	59.4	40.4	0.2	DITBOX01	[20]
XVIII	$C_{14}H_{12}$	*транс*-дифенилэтилен	102.0	2.38–4.56	278.5	143.8	88.2	52.3	47.6	0.1	TSTILB10	[21]
XIX	$C_{14}H_{14}$	1,2-дифенилэтан	91.4	2.45–4.19	284.8	144.8	91.0	63.4	36.6	0	DIBENZ13	[22]
XX	$C_{14}H_{16}$	1,4,5,8-тетраметилнафталин	99.8	2.51–4.26	270.9	137.2	91.3	65.0	35.0	0.02	CEKREP	[23]
XXI	$C_{14}H_{20}$	циклотетрадека-1,8-диин	94.3	2.52–3.87	296.2	142.6	108.4	78.8	21.2	0	RIQVOC	[24]
XXII	$C_{14}H_{22}$	1,4-*ди-трет*-бутилбензол	82.8	2.57–3.97	305.2	153.2	105.0	85.6	14.4	0	BUTBNZ	[25]
XXIII	$C_{15}H_{12}$	9-метилантрацен	98.9	2.48–4.41	271.7	143.9	82.0	58.7	33.5	7.8	MANTHR02	[26]
XXIV	$C_{16}H_{10}$	флуорантрен	99.2	2.51–4.33	280.2	150.9	82.7	44.1	54.4	1.5	FlUANT02	[27]
XXV	$C_{16}H_{10}$	пирен	100.2	2.07–4.44	277.8	146.1	85.6	50.4	39.8	9.8	PYRENE02	[28]
XXVI	$C_{16}H_{14}$	9,10-диметилантрацен	114.6	2.56–4.28	287.7	148.7	93.3	53.3	46.1	0.6	DMANTR	[29]
XXVII	$C_{16}H_{14}$	4,5-диметилфенантрен	104.6	2.33–4.34	294.6	151.4	92.4	57.0	42.8	0.2	FEWWEJ01	[30]
XXVIII	$C_{16}H_{16}$	[2,2]-метациклофан	92.0	2.33–4.31	272.1	135.0	93.3	70.9	29.1	0	METCYP	[31]
XXIX	$C_{16}H_{16}$	1,2,3,6,7,8-гексагидропирен	92.3	2.42–4.12	293.3	147.2	99.0	70.2	29.5	0.3	TICJEU	[32]
XXX	$C_{18}H_{12}$	бензо[c]фенантрен	106.3	2.30–4.49	307.2	158.1	97.5	49.2	44.4	6.4	BZPHAN01	[33]
XXXI	$C_{18}H_{12}$	тетрацен	126.5	2.55–4.41	310.0	160.1	97.2	41.7	58.0	0.3	TETCEN01	[34]
XXXII	$C_{18}H_{12}$	трифенилен	114.5	2.54–4.22	296.6	156.9	91.9	48.7	43.6	7.7	TRIPHE12	[35]
XXXIII	$C_{18}H_{12}$	хризен	118.8	2.44–4.19	309.4	162.7	94.8	41.2	58.4	0.4	CRYSEN	[36]
XXXIV	$C_{18}H_{14}$	*п*-терфенил	120.4	2.51–4.17	328.0	168.9	103.5	45.7	53.8	0.5	TERPHE06	[37]
XXXV	$C_{18}H_{14}$	*о*-терфенил	101.2	2.42–4.57	344.4	176.7	107.6	58.4	41.2	0.4	TERPHO11	[38]
XXXVI	$C_{18}H_{14}$	6,6-дифенилфульвен	104.6	2.31–4.57	336.2	176.4	102.1	59.4	39.9	0.7	RIWTAS	[39]
XXXVII	$C_{18}H_{30}$	гексаэтилбензол	95.0	2.43–4.31	372.8	184.5	128.1	89.4	10.6	0	ZZZEMS02	[40]
XXXVIII	$C_{19}H_{16}$	трифенилметан	112.0	2.45–4.65	350.0	181.1	107.4	63.6	36.4	0	TPHMET01	[41]

Таблица 1. Окончание

№	Состав	Углеводород	ΔH_{sub}, кДж/моль [3]	r_{min}–r_{max}, Å	S^m, Å^2	V^m, Å^3	Ω^m, ср.	Δ_{HH}	Δ_{HC}	Δ_{CC}	Код соединения в базе [2]	Литература
XXXIX	$C_{20}H_{12}$	перилен	123.2	2.30–4.18	309.6	166.9	94.1	47.6	42.4	10.0	PERLEN04	[42]
XL	$C_{20}H_{16}$	7,12-диметилбенз[a]антрацен	135.0	2.34–4.39	344.9	175.0	112.3	49.6	49.3	1.1	BENANT03	[43]
XLI	$C_{20}H_{16}$	5,6-диметилхризен	134.0	2.46–4.71	346.5	183.0	106.0	52.2	46.4	1.4	ZEGKAX10	[44]
XLII	$C_{20}H_{18}$	1,1,1-трифенилэтан	108.6	2.44–4.49	365.6	193.3	109.5	68.6	31.3	0.1	TRPETN	[45]
XLIII	$C_{22}H_{12}$	бензо[ghi]перилен	129.9	2.30–4.61	337.8	178.3	104.2	42.5	46.6	10.9	BNPERY02	[27]
XLIV	$C_{22}H_{14}$	пентацен	157.7	2.40–4.42	366.1	187.8	117.5	37.7	61.8	0.5	PENCEN02	[46]
XLV	$C_{22}H_{14}$	пицен	140.1	2.26–4.42	362.2	189.2	112.2	37.0	62.5	0.5	ZZZOYC01	[47]
XLVI	$C_{22}H_{26}$	1,1'-дифенил-1,1'-бициклопентил	141.4	2.45–4.65	372.1	190.1	119.5	84.0	16.0	0	HABREH	[48]
XLVII	$C_{24}H_{18}$	1,3,5-трифенилбензол	150.9	2.25–4.33	431.5	226.0	131.3	54.9	39.7	5.4	TPHBEN01	[49]
XLVIII	$C_{24}H_{30}$	1,1'-дифенил-1,1'-бициклогексил	150.2	2.50–4.50	409.5	206.7	134.5	84.5	15.4	0.1	HABRIL	[50]
XLIX	$C_{25}H_{20}$	тетрафенилметан	150.6	2.41–4.26	410.1	209.1	128.4	65.7	34.3	0	TEPHME03	[49]
L	$C_{26}H_{16}$	дибензо[g,p]хризен	142.2	2.23–4.43	399.1	210.2	121.0	52.2	36.3	11.5	TEBNAP	[51]
LI	$C_{26}H_{18}$	9,9'-бифлуоренил	132.6	2.39–4.57	426.0	223.4	128.4	55.7	44.1	0.2	BIFUOR	[52]
LII	$C_{26}H_{18}$	9,10-дифенилантрацен	156.9	2.50–4.83	437.6	231.7	131.1	56.4	41.5	2.1	DPANTR01	[53]
LIII	$C_{26}H_{20}$	тетрафенилэтилен	133.4	2.45–4.67	454.9	239.2	131.7	68.3	31.6	0.1	TPHETY01	[54]
LIV	$C_{26}H_{22}$	1,1,1,2-тетрафенилэтан	132.6	2.34–4.71	443.0	231.0	134.2	66.8	32.9	0.3	TPHETN	[45]
LV	$C_{28}H_{38}$	1,1'-дифенил-1,1'-бициклооктил	174.5	2.45–4.26	470.3	235.3	158.4	86.1	13.8	0.1	CURBIA	[55]
LVI	$C_{32}H_{14}$	овален	211.7	2.39–4.56	422.1	228.6	127.1	44.6	33.5	21.9	OVALEN01	[56]
LVII	$C_{34}H_{18}$	тетрабензо[de,hi,op,st]пентацен	118.5	2.17–4.65	467.1	246.8	139.4	43.5	44.0	12.5	NAPANT01	[57]
LVIII	$C_{42}H_{28}$	5,6,11,12-тетрафенилтетрацен	160.6	2.35–4.44	615.1	312.1	188.4	68.3	26.1	5.6	QQQCIG01	[58]

Обозначения: Δ_{HH}, Δ_{HC} и Δ_{CC} – средний вклад (%) взаимодействий H/H, C/H и C/C в значения S^m, V^m и Ω^m; $r_{min} - r_{max}$ – диапазон межатомных расстояний, соответствующих всем межмолекулярным контактам H/H, C/H и C/C одной молекулы в структуре кристалла. Остальные обозначения см. текст.

изображены на рис. 1, а форма молекулярного полиэдра ВД для C_8H_8, состоящего из 16 атомных полиэдров ВД, показана на рис. 2. Характеристики всех граней молекулярных полиэдров ВД 58 рассмотренных углеводородов в зависимости от природы межмолекулярных контактов (H/H, C/H и C/C) представлены в табл. 3. Для сокращения табл. 3 параметры граней полиэдров ВД приведены без учета их подразделения на прямые или непрямые [1]. Более подробную информацию для любого соединения, включая данные для всех внутримолекулярных взаимодействий, можно получить у авторов по адресу serezhkin@ssu.samara.ru.

На основании результатов табл. 3 были рассчитаны интегральные параметры молекулярных полиэдров ВД (табл. 1), а именно: S^m – общая площадь всех граней с РГ = 0 у полиэдров ВД атомов, содержащихся в составе молекулы; V^m – суммарный объем пирамид, в основании которых лежат грани с РГ = 0, а в вершинах находятся ядра всех атомов A_i или Z_j одной молекулы, которые образуют межмолекулярные контакты, а также Ω^m – общий телесный угол, под которым грани с РГ = 0 полиэдров ВД "видны" из ядер атомов A_i или Z_j одной молекулы, порождающих эти грани. Для удобства условимся далее обозначать парциальный вклад (в %) взаимодействий типа H/H, C/H или C/C в интегральные характеристики S^m, V^m или Ω^m молекулярного полиэдра ВД соответственно как Δ_{HH}, Δ_{CH} и Δ_{CC}. Значения парциальных вкладов для всех обнаруженных типов межмолекулярных контактов в структуре кристаллов углеводородов приведены в табл. 1. Например, для бензола (I), имеющего Δ_{HH} = 62%, Δ_{CH} = 38%

Таблица 2. Характеристики полиэдров ВД атомов C(1) и H(1) в структуре C_8H_8 (II)*

Y	$r(A–Y)$, Å	$S(A–Y)$, Å^2	$V(A–Y)$, Å^3	$\Omega(A–Y)$, φ	Тип пересечения	РГ
			C(1)			
H(1)	0.97	5.90	0.96	4.10	$П_3$	1
C(2)	1.33	6.73	1.49	3.58	$П_4$	1
C(1)	1.47	5.47	1.34	3.10	$П_3$	1
# H(2)	1.99	0.03	0.01	0.01	#$П_0$	2
# H(1)	2.07	0.52	0.18	0.23	#$П_0$	2
# C(3)	2.50	<0.01	<0.01	<0.01	#$П_0$	2
# C(2)	2.50	0.01	<0.01	<0.01	#$П_0$	2
H(4)	2.94	1.57	0.77	0.59	$П_0$	0
# C(3)	3.08	0.81	0.42	0.26	#$П_0$	3
# H(4)	3.16	0.09	0.05	0.03	#$П_0$	0
H(2)	3.17	1.67	0.88	0.54	$П_0$	0
# C(4)	3.21	<0.01	<0.01	<0.01	#$П_0$	3
C(4)	3.35	0.04	0.02	0.01	$П_0$	4
# H(3)	3.45	0.23	0.13	0.07	#$П_0$	0
# H(2)	3.58	0.12	0.07	0.04	#$П_0$	0
			H(1)			
C(1)	0.97	5.90	0.96	4.10	$П_3$	1
# C(1)	2.07	0.52	0.18	0.23	#$П_0$	2
# H(2)	2.26	2.71	1.02	1.03	#$П_0$	3
# H(1)	2.37	1.94	0.77	0.71	#$П_0$	3
H(3)	2.75	4.27	1.96	1.46	$П_1$	0
H(4)	2.81	3.45	1.62	1.19	$П_1$	0
C(4)	2.90	1.50	0.72	0.58	$П_0$	0
H(4)	2.92	2.52	1.23	0.82	$П_0$	0
H(4)	2.99	1.60	0.80	0.58	$П_0$	0
H(4)	3.06	0.95	0.49	0.33	$П_0$	0
H(2)	3.16	1.79	0.94	0.56	$П_0$	0
# C(3)	3.19	1.45	0.77	0.44	#$П_0$	0
# C(4)	3.28	0.04	0.02	0.01	#$П_0$	0
# H(3)	3.46	0.49	0.29	0.14	#$П_0$	0
H(3)	3.48	1.00	0.58	0.27	$П_0$	0
# C(2)	3.62	0.06	0.04	0.02	#$П_0$	0
# H(3)	3.74	0.09	0.06	0.02	#$П_0$	0
# H(2)	3.88	0.29	0.19	0.07	#$П_0$	0

Обозначения: Y – атом окружения, РГ – ранг грани. Символом # отмечены контакты, соответствующие непрямым соседям [1].

и $\Delta_{CC} = 0$, указанные значения S^m, V^m и Ω^m в среднем на 62% обусловлены взаимодействиями H/H и на 38% – взаимодействиями C/H, при этом межмолекулярные контакты типа C/C в структуре кристалла отсутствуют и поэтому их парциальный вклад равен нулю.

Как видно из табл. 1 и 3, в кристаллах рассмотренных соединений, несмотря на сравнительно небольшой объем выборки (всего 1579 разных сортов атомов), расстояния между контактирующими атомами соседних молекул изменяются более чем на 3Å. В целом реализующиеся межмолекулярные контакты H/H, C/H и C/C лежат соответственно в диапазонах 2.07–5.09, 2.61–4.82 и 3.28–4.63 Å. Отметим, что как самый короткий (между атомами H(8) соседних молекул пирена XXV)), так и самый длинный (между атомами H(1) соседних молекул бензола (I)) контакты H/H

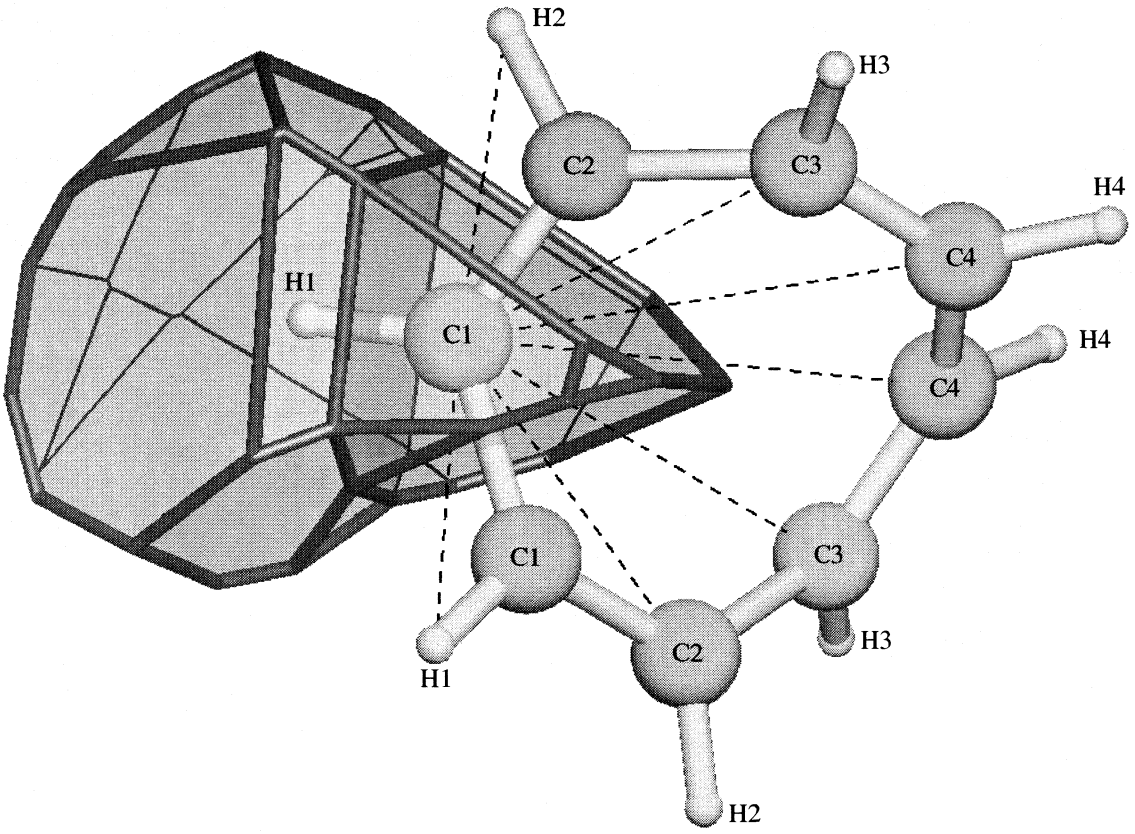


Рис. 1. Фрагмент структуры циклооктатетраена (II) [5] и полиэдры ВД атомов C(1) и H(1). Нумерация атомов на рис. 1 и в табл. 2 совпадает. Штриховыми линиями указаны семь внутримолекулярных взаимодействий атома C(1), которым отвечают грани с РГ = 2, 3 или 4 (табл. 2).

зафиксированы в структурах, установленных с помощью нейтронографии. Учитывая, что контактам H/H отвечает очень широкий интервал, еще раз подчеркнем, что, по нашему мнению, некоторое расстояние между атомами в структуре кристалла, даже "обоснованное" с помощью ван-дер-ваальсовых радиусов, не может в общем случае являться критерием, позволяющим четко и однозначно разделить межатомные взаимодействия на внутри- и межмолекулярные. В частности, в структуре циклооктатетраена (табл. 2) все контакты с r(H–H) < 2.41 Å являются внутримолекулярными, а с r(H–H) > 2.41 Å – межмолекулярными, т.е. в этом случае еще можно провести четкую границу между двумя типами взаимодействий. Однако существуют многочисленные примеры и другого рода. Например, в структуре кристаллов $C_{25}H_{20}$ (XLIX) атом H(1) окружен 23 соседними атомами (рис. 3), десять из которых также являются атомами водорода (подробную информацию, аналогичную приведенной в табл. 2, можно получить у авторов). При этом внутримолекулярные контакты H/H имеют длину 2.36, 2.55, 3.24 и 3.53 Å, тогда как межмолекулярные r(H/H) равны 2.79, 3.11, 3.35, 3.81, 3.81 и 4.00 Å. Таким образом, в этом случае, который часто встречается на практике, одни внутримолекулярные контакты H/H короче, а другие – длиннее межмолекулярных и поэтому провести границу между ними в принципе невозможно.

Аналогичная ситуация наблюдается и для контактов другой природы – C/H и C/C. Так, для того же атома H(1) в $C_{25}H_{20}$ четыре внутримолекулярных контакта C/H в интервале 3.03–3.22Å длиннее, чем межмолекулярный контакт C/H с r = 2.91 Å, но при этом короче, чем два других (с r = 3.51 или 4.26 Å). В целом в структуре 58 рассмотренных углеводородов содержится 6783 кристаллографически разных контакта H/H, которые образуют практически непрерывное распределение в диапазоне 2.07–5.09 Å. Этот факт указывает на бесперспективность попыток создания "улучшенной" системы ван-дер-ваальсовых радиусов, пригодных для анализа структуры кристаллов разного состава и строения. Поэтому еще раз подчеркнем, что в настоящее время именно использование полиэдров ВД дает возможность без привлечения кристаллохимических радиусов, в том числе и ван-дер-ваальсовых, не только однозначно выявлять совокупности атомов, окружающих некоторый из них в структуре кристалла, но

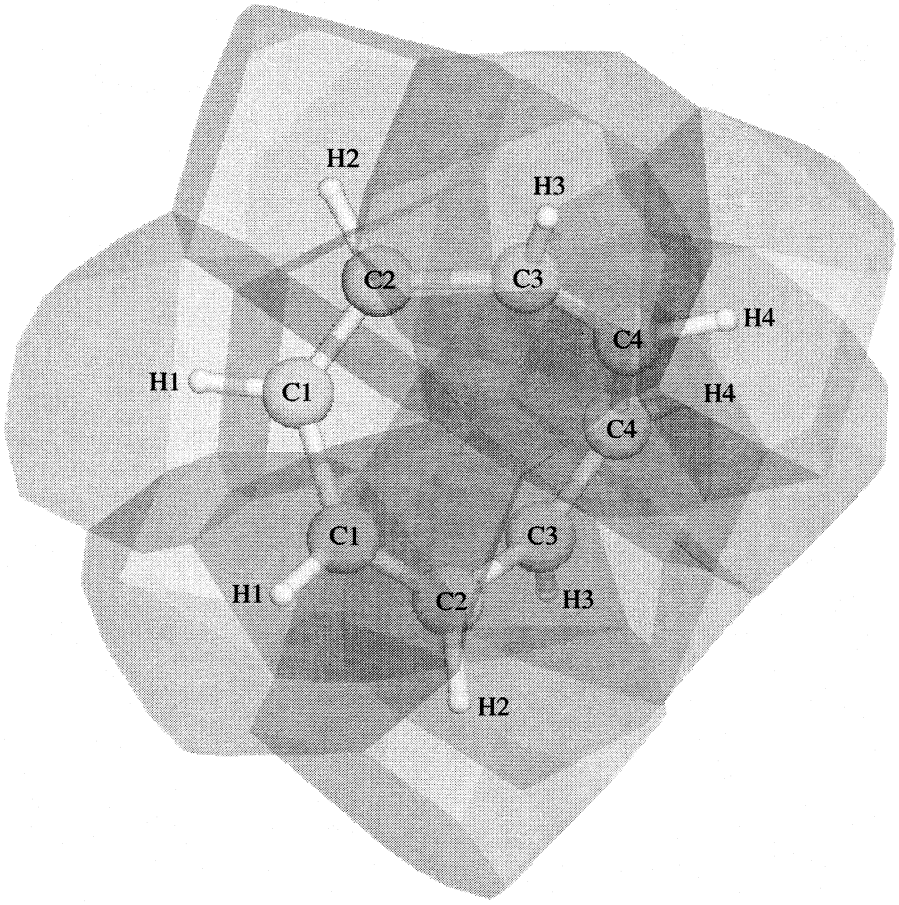


Рис. 2. Молекулярный полиэдр ВД для циклооктатетраена (II) [5].

и объективно разделять все контакты на внутри- и межмолекулярные.

Полученные результаты свидетельствуют, что в кристаллах насыщенных и ненасыщенных углеводородов роль трех теоретически возможных типов межмолекулярных контактов – H/H, C/H и C/C – существенно различается. Так, в предельных углеводородах общие грани молекулярных полиэдров ВД, как правило, относятся к типу H/H, причем для них Δ_{HH} изменяется от 89 до 100%. Во всех ненасыщенных углеводородах тоже имеются межмолекулярные контакты H/H, но Δ_{HH} изменяется уже от 37 до 90%, хотя в большинстве соединений (41 из 58) и составляет более половины значения S^m, V^m или Ω^m. В то же время в структуре всех ненасыщенных углеводородов кроме контактов H/H обязательно реализуются и взаимодействия C/H, для которых Δ_{CH} изменяется в широком интервале от 10 до 63%, а для 11 соединений (табл. 1) даже превосходит по величине вклад от взаимодействий H/H. В связи с этим заметим, что в предельных углеводородах контакты C/H наблюдаются очень редко (лишь в структуре соединений с напряженными молекулами – циклопропане, норборнане и кубане), причем для них Δ_{CH} в среднем составляет всего лишь ~1% [1], тогда как в ненасыщенных углеводородах уже 39%. Еще существеннее различие в случае межмолекулярных взаимодействий C/C. Такие грани у молекулярных полиэдров ВД в предельных углеводородах вообще отсутствуют, тогда как взаимодействия C/C имеются в структуре 44 из 58 ненасыщенных углеводородов. Хотя вклад контактов C/C в параметры молекулярных полиэдров ВД обычно невелик (в среднем Δ_{CC} = 2%), для 10 соединений Δ_{CC} лежит в диапазоне от 5 до 12%, а для овалена (LVI) имеет рекордную в рассматриваемой выборке среднюю величину ≈22% (21.6, 24.0 и 20.1% соответственно для S^m, V^m и Ω^m).

Заметная вариация вкладов взаимодействий H/H, C/H и C/C в параметры молекулярных полиэдров ВД ненасыщенных углеводородов обусловлена рядом взаимосвязанных причин. По-видимому, основными из них являются: 1) разное число атомов водорода, приходящихся на один атом углерода в составе молекулы C_aH_b (далее b/a); 2) изменение соотношения sp^3-, sp^2- и sp-гибридных атомов углерода в молекуле и 3) разная простран-

Таблица 3. Характеристика межмолекулярных взаимодействий в структуре углеводородов с учетом природы контактов

№	Соединение	r(C/C), Å	S_{ij}, Å^2	V_{ij}, Å^3	Ω_{ij}, ср.	r(C/H), Å	S_{ij}, Å^2	V_{ij}, Å^3	Ω_{ij}, ср.	r(H/H), Å	S_{ij}, Å^2	V_{ij}, Å^3	Ω_{ij}, ср.
		Взаимодействия C/C				Взаимодействия C/H				Взаимодействия H/H			
I	C_6H_6	–	–	–	–	2.93–3.64	58.1	30.4	18.5	2.62–5.09	97.0	47.0	31.2
II	C_8H_8	–	–	–	–	2.90–3.67	59.7	31.0	19.9	2.56–4.09	128.3	63.7	41.6
III	C_8H_{10}	4.21	0.04	0.03	0.01	3.06–4.09	55.3	29.2	17.8	2.51–3.83	137.3	66.1	50.0
IV	$C_{10}H_8$	3.55–4.02	1.09	0.69	0.26	2.92–3.83	93.1	51.0	27.7	2.58–4.15	108.5	54.7	34.7
V	$C_{10}H_{10}$	–	–	–	–	2.66–4.04	60.3	30.7	20.8	2.32–4.15	141.2	64.5	55.2
VI	$C_{10}H_{14}$	–	–	–	–	2.87–4.09	56.4	29.2	19.1	2.47–3.88	186.1	88.2	66.6
VII	$C_{12}H_8$	3.47–4.05	5.82	3.57	1.52	2.82–4.67	119.8	63.7	37.9	2.41–4.17	106.9	52.2	34.8
VIII	$C_{12}H_{10}$	–	–	–	–	2.96–4.13	115.0	62.4	35.1	2.55–4.11	124.4	63.0	39.7
IX	$C_{12}H_{10}$	3.67–4.28	0.52	0.33	0.13	2.86–4.16	98.0	50.5	32.3	2.52–4.29	138.5	66.0	46.8
X	$C_{12}H_{12}$	3.66–4.19	1.99	1.25	0.45	2.77–4.43	95.3	49.8	31.0	2.27–4.27	149.0	72.0	49.5
XI	$C_{12}H_{12}$	3.70	<0.01	<0.01	<0.01	2.93–3.92	94.4	49.7	29.7	2.62–4.21	154.6	78.6	49.3
XII	$C_{12}H_{18}$	–	–	–	–	2.95–3.89	52.7	27.0	17.6	2.62–4.23	209.6	101.3	76.3
XIII	$C_{13}H_{10}$	4.25–4.33	0.60	0.43	0.13	2.63–4.11	120.0	64.1	36.5	2.42–3.90	132.7	65.4	44.7
XIV	$C_{14}H_{10}$	3.58–4.18	1.07	0.66	0.26	2.90–4.33	135.4	73.6	40.4	2.37–4.38	122.5	62.9	36.4
XV	$C_{14}H_{10}$	3.6–4.12	2.24	1.38	0.53	2.75–3.96	134.8	73.1	41.1	2.65–4.22	121.9	61.5	38.8
XVI	$C_{14}H_{10}$	3.63–4.51	3.83	2.54	0.85	2.78–4.55	154.2	82.7	45.8	2.48–4.76	137.6	68.4	43.2
XVII	$C_{14}H_{12}$	3.58–3.62	0.64	0.38	0.16	2.86–4.34	106.0	56.8	32.9	2.34–4.22	157.3	77.3	52.0
XVIII	$C_{14}H_{12}$	3.68–4.56	0.37	0.25	0.08	2.93–4.43	132.4	71.2	40.4	2.38–4.31	145.7	72.4	47.7
XIX	$C_{14}H_{14}$	–	–	–	–	2.89–4.09	103.1	55.1	32.5	2.45–4.19	181.7	89.7	58.5
XX	$C_{14}H_{16}$	3.78	0.06	0.04	0.01	3.11–4.21	94.4	51.9	29.5	2.51–4.26	176.4	85.3	61.8
XXI	$C_{14}H_{20}$	–	–	–	–	2.82–3.87	63.0	32.7	21.2	2.52–3.85	233.3	110.0	87.2
XXII	$C_{14}H_{22}$	–	–	–	–	3.08–3.87	43.9	23.5	14.1	2.57–3.9	261.3	129.7	90.9
XXIII	$C_{15}H_{12}$	3.49–4.38	20.88	12.89	5.41	2.97–4.36	90.4	50.0	26.7	2.48–4.41	160.4	81.0	49.9
XXIV	$C_{16}H_{10}$	3.33–4.33	4.00	2.33	1.18	2.70–4.21	151.3	83.6	44.5	2.51–4.11	125.0	64.9	37.1
XXV	$C_{16}H_{10}$	3.53–3.98	26.81	16.47	7.29	2.61–4.39	110.2	59.6	33.3	2.07–4.44	140.8	70.0	45.0
XXVI	$C_{16}H_{14}$	3.65–4.05	1.77	1.12	0.45	2.89–4.26	132.2	71.5	41.4	2.56–4.28	153.7	76.1	51.5
XXVII	$C_{16}H_{14}$	3.52–4.16	0.49	0.30	0.11	2.77–4.32	125.3	68.6	37.4	2.33–4.34	168.9	82.5	54.8
XXVIII	$C_{16}H_{16}$	–	–	–	–	2.90–3.81	78.6	41.5	26.0	2.33–4.31	193.5	93.5	67.3
XXIX	$C_{16}H_{16}$	3.69–4.07	0.92	0.60	0.23	2.90–4.02	85.9	43.8	29.1	2.42–4.12	206.5	102.8	69.6
XXX	$C_{18}H_{12}$	3.29–4.49	19.62	12.09	5.14	2.75–4.38	135.9	73.0	41.6	2.30–4.16	151.6	73.0	50.8
XXXI	$C_{18}H_{12}$	3.71–4.17	1.04	0.65	0.21	2.80–4.19	179.1	95.5	55.1	2.55–4.41	129.9	64.0	41.9
XXXII	$C_{18}H_{12}$	3.39–3.96	22.39	13.16	6.55	2.83–4.22	128.5	71.3	38.7	2.54–4.16	145.7	72.4	46.7
XXXIII	$C_{18}H_{12}$	3.61–4.12	1.08	0.67	0.25	2.84–4.05	179.1	95.1	55.9	2.44–4.19	129.2	66.9	38.7
XXXIV	$C_{18}H_{14}$	3.73–4.15	1.64	1.07	0.39	2.99–4.17	176.1	94.6	53.4	2.51–4.08	150.3	73.1	49.7
XXXV	$C_{18}H_{14}$	3.60–4.03	1.50	0.96	0.38	2.82–4.46	141.3	77.1	41.8	2.42–4.57	201.6	98.6	65.3
XXXVI	$C_{18}H_{14}$	3.55–4.37	2.27	1.47	0.55	2.86–4.45	133.4	73.2	39.3	2.31–4.57	200.5	101.7	62.3
XXXVII	$C_{18}H_{30}$	–	–	–	–	3.15–3.71	39.1	21.2	12.6	2.43–4.31	333.7	163.3	115.5
XXXVIII	$C_{19}H_{16}$	–	–	–	–	2.72–4.38	126.7	70.0	37.0	2.45–4.65	223.4	111.1	70.4
XXXIX	$C_{20}H_{12}$	3.44–3.93	30.48	18.42	8.53	2.93–4.13	131.2	72.7	39.0	2.30–4.18	147.9	75.9	46.6
XL	$C_{20}H_{16}$	3.47–4.13	3.89	2.37	0.97	2.75–4.39	169.1	89.7	53.6	2.34–4.15	171.9	82.9	57.7
XLI	$C_{20}H_{16}$	3.78–4.00	4.71	3.02	1.18	2.65–4.44	160.0	85.9	49.1	2.46–4.71	181.7	94.1	55.8
XLII	$C_{20}H_{18}$	3.55–4.04	0.32	0.19	0.09	2.84–4.46	112.8	62.7	33.6	2.44–4.49	252.5	130.4	75.9
XLIII	$C_{22}H_{12}$	3.39–4.59	36.06	21.69	10.14	2.68–4.61	157.6	86.3	46.7	2.30–4.23	144.2	70.3	47.3
XLIV	$C_{22}H_{14}$	3.69–4.08	1.78	1.11	0.40	2.82–3.98	225.1	117.9	71.9	2.40–4.42	139.2	68.8	45.2
XLV	$C_{22}H_{14}$	3.61–4.16	1.73	1.08	0.41	2.77–4.26	224.5	119.5	69.9	2.26–4.42	136.0	68.7	41.9
XLVI	$C_{22}H_{26}$	–	–	–	–	2.95–3.86	59.7	32.1	18.2	2.45–4.65	312.4	157.9	101.3
XLVII	$C_{24}H_{18}$	3.44–4.24	23.00	14.57	5.71	2.79–4.33	170.1	94.0	50.0	2.25–4.24	238.4	117.5	75.6
XLVIII	$C_{24}H_{30}$	3.66–3.95	0.19	0.12	0.05	3.02–4.35	63.8	36.8	17.4	2.50–4.50	345.6	169.8	117.1
XLIX	$C_{25}H_{20}$	–	–	–	–	2.91–4.26	139.6	76.7	41.4	2.41–4.00	270.5	132.5	87.1
L	$C_{26}H_{16}$	3.37–4.38	45.46	28.49	11.70	2.84–4.31	143.6	81.6	41.2	2.23–4.43	210.0	100.1	68.1
LI	$C_{26}H_{18}$	3.56–3.87	0.79	0.48	0.23	2.63–4.57	185.4	99.9	56.7	2.39–4.35	239.9	123.1	71.5
LII	$C_{26}H_{18}$	3.73–4.52	9.51	6.49	1.69	2.82–4.82	180.9	100.2	52.4	2.50–4.83	247.2	125.0	77.0
LIII	$C_{26}H_{20}$	3.60–4.30	0.60	0.36	0.14	2.91–4.67	141.9	79.5	40.0	2.45–4.54	312.4	159.3	91.5
LIV	$C_{26}H_{22}$	3.37–3.77	1.45	0.87	0.42	2.74–4.71	143.7	79.0	43.0	2.34–4.52	297.8	151.2	90.7
LV	$C_{28}H_{38}$	3.58–3.61	0.57	0.34	0.17	2.98–3.91	63.9	35.1	20.1	2.45–4.26	405.9	199.9	138.1
LVI	$C_{32}H_{14}$	3.44–3.95	91.05	54.76	25.55	2.87–4.56	141.4	80.1	40.8	2.39–4.41	189.6	93.7	60.7
LVII	$C_{34}H_{18}$	3.28–4.63	57.76	36.96	14.18	2.76–4.65	203.8	112.5	59.4	2.17–4.38	205.6	97.3	65.8
LVIII	$C_{42}H_{28}$	3.75–4.08	33.76	21.70	8.28	2.90–4.18	160.6	87.3	45.5	2.35–4.44	420.8	203.1	134.6

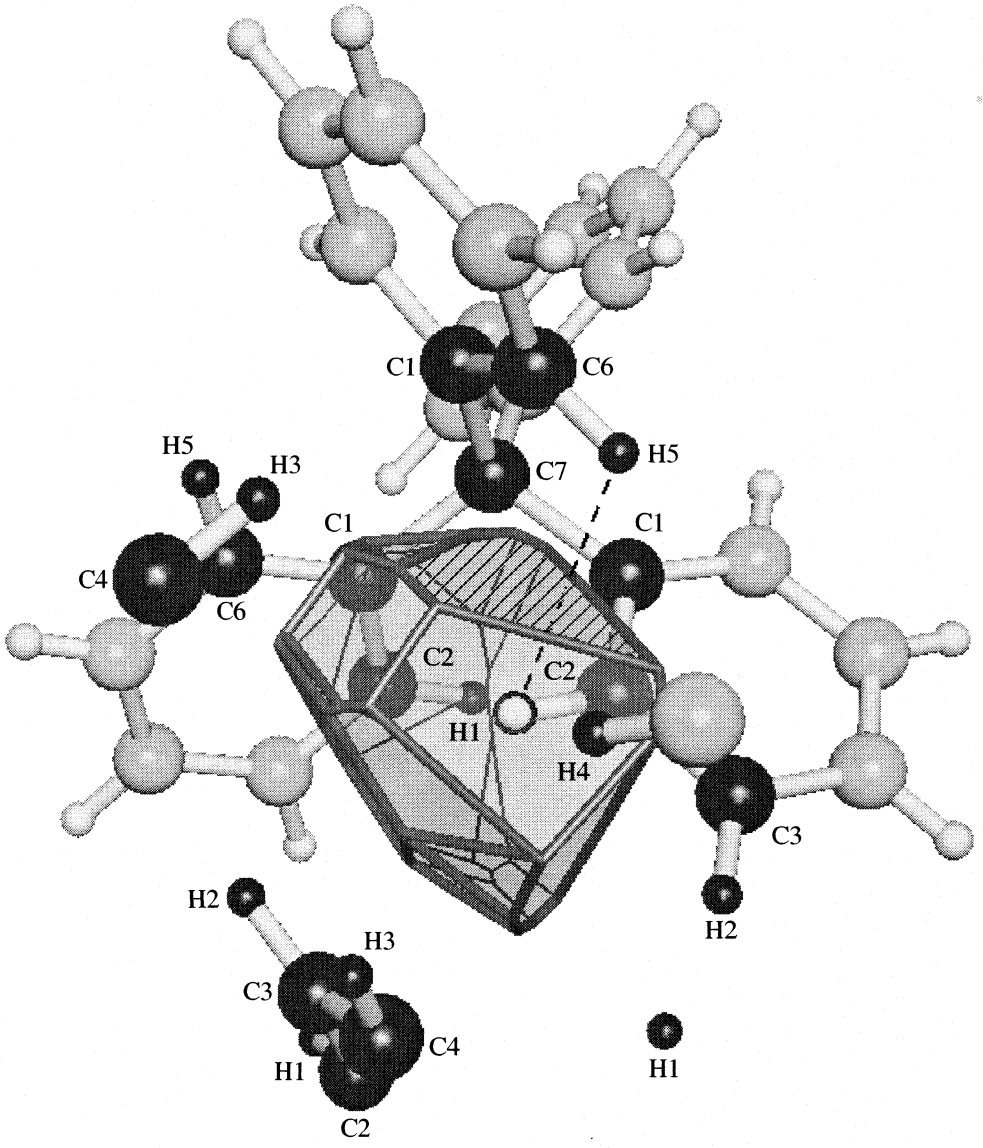


Рис. 3. Полиэдр ВД атома H(1) в структуре тетрафенилметана $C_{25}H_{20}$ (XLIX) [49]. Указаны номера всех атомов, полиэдры ВД которых имеют общую грань с полиэдром ВД H(1). Заштрихована грань, отвечающая внутримолекулярному контакту H(1)/H(5) с РГ = 6, длина которого равна 2.55 Å.

ственная структура молекул (даже при постоянстве параметров, указанных в пунктах 1 и 2). Как и следовало ожидать, увеличение отношения b/a способствует росту Δ_{HH} и снижению Δ_{CC}. Так, для 58 рассмотренных соединений величина b/a изменяется от 0.44 до 1.67. При этом для 18 углеводородов с $b/a \geq 1$ среднее Δ_{HH} = 74%, а Δ_{CC} = 0.1%. В то же время для 17 углеводородов, имеющих $b/a < 0.7$, среднее Δ_{HH} = 47%, а Δ_{CC} = 6%. Заметим также, что упоминавшемуся выше овалену (LVI) с максимальным обнаруженным $\Delta_{CC} \approx 22\%$ одновременно отвечает и минимальное отношение b/a = 0.44, тогда как гексаэтилбензолу (XXXVII), имеющему в выборке максимальное b/a = 1.67, соответствует и максимальное обнаруженное Δ_{HH} = 89% при Δ_{CC} = 0. Конкретными примерами, которые демонстрируют влияние двух других упомянутых факторов, могут служить данные табл. 1. Полученные результаты дают возможность количественно оценить влияние на характер межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов изомеризации (например, в случае терфенилов (XXXIV, XXXV), диметилнафталинов (X, XI) или полициклических ароматических углеводородов), а также изменения состава соединений в результате их гидрирования или алкилирования. Как и следовало ожидать, с ростом относительной доли sp^3-гибридных атомов C в составе углеводородов, как при гидрировании (в частности, XXV и XXIX, табл. 1), так и при алкили-

Таблица 4. Коэффициенты корреляции зависимостей $\Delta H_{sub} = aQ + b$

ΣS_{ij}	ΣV_{ij}	$\Sigma\Omega_{ij}$	ΣS_{ij}	ΣV_{ij}	$\Sigma\Omega_{ij}$	S^m	V^m	Ω^m
H/H (A)			H/H и C/H (Б)			H/H, C/H и C/C (В)		
0.486	0.514	0.381	0.862	0.883	0.790	0.894	0.911	0.831
(0.524)	(0.553)	(0.417)	(0.904)	(0.922)	(0.836)	(0.910)	(0.923)	(0.851)

Обозначения: А, Б, В – варианты расчета; H/H, C/H и C/C – типы учтенных межмолекулярных контактов. При расчете коэффициента корреляции учитывали сведения для всех 74 углеводородов, величины в скобках – учтены данные только для 73 соединений (исключен овален). ΣS_{ij}, ΣV_{ij}, $\Sigma\Omega_{ij}$, S^m, V^m, Ω^m – параметр Q.

ровании (например, ряд I – III – VI – XII – XXXVII) происходит закономерное увеличение Δ_{HH} за счет уменьшения вкладов Δ_{CH} и Δ_{CC}.

При регрессионном анализе зависимости энтальпии сублимации углеводородов (табл. 1) от характеристик их молекулярных полиэдров ВД, как и ранее [1], рассматривали три варианта. В одном случае (А) предполагали, что величина ΔH_{sub} линейно зависит лишь от межмолекулярных контактов H/H. В другом варианте (Б) учитывали суммарные значения S_{ij}, V_{ij} или Ω_{ij} одновременно для всех взаимодействий H/H и C/H одной молекулы, а в последнем (В) использовали интегральные характеристики S^m, V^m или Ω^m молекулярных полиэдров. Кроме того, поскольку в структуре рассмотренных соединений содержались и sp^3-гибридные атомы углерода, одновременно использовали и ранее полученные аналогичные данные [1] для насыщенных углеводородов. Поэтому при расчетах учитывали сведения для 74 соединений (по причинам, изложенным в [1], данные для кубана во внимание не принимали). Во всех случаях анализ проводили в линейном приближении, коэффициенты корреляции для полученных зависимостей типа $\Delta H_{sub} = aQ + b$, где Q – характеристика молекулярного полиэдра ВД, приведены в табл. 4. Согласно полученным данным коэффициенты корреляции имеют максимальное значение (в области ≈0.83–0.91) в том случае, когда одновременно учитываются все реализующиеся межмолекулярные взаимодействия (вариант В), независимо от их природы. При этом максимальное значение коэффициента корреляции (0.911) отвечает уравнению

$$\Delta H_{sub} = 0.648V^m + 1.5. \quad (1)$$

Отметим, что при любом из вариантов А–В точка, отвечающая овалену (рис. 4), аномально отклоняется от линии регрессии и согласно правилам статистической обработки результатов измерений [60] данные для овалена можно трактовать как выброс. Без учета сведений для овалена (последняя строка табл. 4) значения коэффициентов корреляции при всех вариантах расчета заметно увеличиваются. Зависимость энтальпии сублимации углеводородов от величины V^m соответствующих молекулярных полиэдров ВД представлена на рис. 4. Линия регрессии на указанном графике (коэффициент корреляции равен 0.923 для 73 соединений) соответствует уравнению

$$\Delta H_{sub} = 0.624V^m + 4.3. \quad (2)$$

Относительная ошибка определения ΔH_{sub} по уравнениям (1) и (2) равна 12% и сопоставима с погрешностью результатов рентгеноструктурного эксперимента рассмотренных углеводородов. Отметим также, что точность определения координат атомов водорода, положение которых сильно влияет на величину интегральных параметров молекулярных полиэдров ВД, в том числе и V^m, остается до сих пор не очень высокой даже для органических соединений. Конкретным свидетельством такого рода может, в частности, служить сравнительно большой разброс длины 700 связей C–H (изменяются от 0.79 до 1.19 Å при среднем 1.00(6) Å) в молекулах 58 рассмотренных углеводородов. Кроме того, следует учитывать, что и сама энтальпия сублимации соединений до сих пор определяется со сравнительно высокой погрешностью [3]. Поэтому, несмотря на сравни-

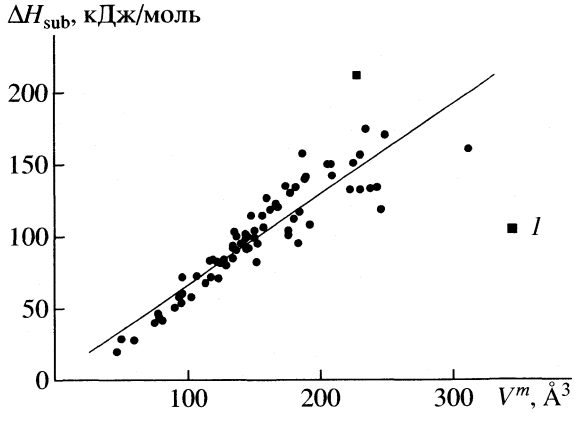


Рис. 4. Зависимость энтальпии сублимации 74 углеводородов от V^m – суммарного объема пирамид, в основании которых лежат грани молекулярного полиэдра ВД, а в вершинах находятся ядра атомов углерода или водорода одной молекулы, образующих межмолекулярные контакты C/C, H/H и C/H (или H/C). Линия регрессии, которая описывается уравнением (2), проведена без учета овалена (соответствующая ему точка – *1*).

тельно большую относительную ошибку, уравнения (1) и (2) можно, на наш взгляд, использовать для оценки значений ΔH_{sub} любых углеводородов C_aH_b (как насыщенных, так и ненасыщенных), для которых уже имеются кристаллоструктурные данные. Более того, учитывая, что при выводе соотношений (1) и (2) использованы характеристики преимущественно sp^2-гибридных атомов С, можно было ожидать, что эти уравнения окажутся пригодны и для теоретического расчета энтальпии сублимации фуллеренов. Опираясь на кристаллоструктурные данные для C_{60} [61] и C_{70} [62], по вышеописанной методике было установлено, что молекулярный полиэдр ВД фуллерена C_{60} имеет $S^m = 433.8$ Å^2, $V^m = 270.5$ Å^3 и $\Omega^m = 88.8$ ср, тогда как для молекулы C_{70} величины $S^m = 480.9$ Å^2, $V^m = 311.8$ Å^3, а $\Omega^m = 97.5$ ср. Расчет по (1) и (2) с использованием найденных значений V^m приводит соответственно к $\Delta H_{sub} = 176.8$ или 173.1 кДж/моль для C_{60} и $\Delta H_{sub} = 203.5$ или 198.9 кДж/моль для C_{70}. На наш взгляд, теоретически рассчитанные значения приемлемо согласуются с экспериментально установленной энтальпией сублимации фуллеренов, которая по данным [3] равна 180 ± 2 кДж/моль для C_{60} и 199 ± 2 кДж/моль для C_{70}.

С учетом [1], полученные результаты показывают, что использование полиэдров ВД позволяет с единых позиций проводить кристаллохимический анализ соединений как на атомарном, так и на молекулярном и супрамолекулярном уровнях организации их структуры. Весьма существенно, что предлагаемый подход открывает возможность непосредственно использовать уже имеющуюся информацию о структуре кристаллических веществ для выявления количественных взаимосвязей между их строением и свойствами. Имеющиеся данные дают также основание ожидать, что рассмотренный метод анализа межмолекулярных взаимодействий окажется пригодным и для других классов соединений, в частности, карбонилов и π-комплексов переходных металлов. Экспериментальную проверку указанного предположения планируется осуществить в ближайшее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Шевченко А.П., Пушкин Д.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1058.
2. Cambridge structural database system. Version 5/24. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2003.
3. *Chickos J.S., Acree W.E.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. № 2. P. 537.
4. *Bacon G.E., Curry N.A., Wilson S.A.* // Proc. R. Soc. London. 1964. V. A279. P. 98.
5. *Claus K.H., Kruger C.* // Acta Crystallogr. 1988. V. C44. № 9. P. 1632.
6. *Van Koningsveld H., Van Den Berg A.J., Jansen J.C., De Goede R.* // Ibid. 1986. V. B42. № 5. P. 491.
7. *Brock C.P., Dunitz J.D.* // Ibid. 1982. V. B38. № 8. P. 2218.
8. *Luger P., Buschmann J., Mcmullan R.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 24. P. 7825.
9. *Baudour J.-L., Sanquer M.* // Acta Crystallogr. 1974. V. B30. № 10. P. 2371.
10. *Boese R., Blaser D., Latz R.* // Ibid. 1999. V. C55. № 2. P. 9900067.
11. *Charbonneau G.P., Delugeard Y.* // Ibid. 1977. V. B33. № 5. P. 1586.
12. *Hazell A.C., Hazell R.G., Norskov-Lauritsen L.* // Ibid. 1986. V. C42. № 6. P. 690.
13. *Wilson C.C., Howell H.* // New J. Chem. Nouv. J. Chim. 2000. V. 24. № 12. P. 1063.
14. *Kaduk J.A., Golab J.T.* // Acta Crystallogr. 1999. V. B55. № 1. P. 85.
15. *Le Magueres P., Lindeman S.V., Kochi J.K.* // Organometallics. 2001. V. 20. № 1. P. 115.
16. *Belsky V.K., Zavodnik V.E., Vozzhennikov V.M.* // Acta Crystallogr. 1984. V. C40. № 7. P. 1210.
17. *Petricek V., Cisarova I., Hummel L.* // Ibid. 1990. V. B46. № 6. P. 830.
18. *Brock C.P., Dunitz J.D.* // Ibid. 1990. V. B46. № 6. P. 795.
19. *Espiritu A.A., White J.G.* // Z. Kristallogr. 1978. V. 147. P. 177.
20. *Reboul J.P., Oddon Y., Caranoni C.* // Acta Crystallogr. 1987. V. C43. № 3. P. 537.
21. *Harada J., Ogawa K.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 44. P. 10884.
22. *Harada J., Ogawa K.* // Struct. Chem. 2001. V. 12. № 3–4. P. 243.
23. *Shiner C.S., Noordik J.H., Fisher A.M.* // Acta Crystallogr. 1984. V. C40. № 3. P. 540.
24. *Gleiter R., Ramming M., Weigl H.* // Liebigs Ann. Chem. 1997. P. 1545.
25. *Kravers M.A., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T.* // Cryst. Struct. Commun. 1980. V. 9. P. 955.
26. *Cox P.J., Sim G.A.* // Acta Crystallogr. 1979. V. B35. № 2. P. 404.
27. *Munakata M., Wu L.P., Ning G.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 21. P. 4968.
28. *Hazell A.C., Larsen F.K., Lehmann M.S.* // Acta Crystallogr. 1972. V. B28. № 10. P. 2977.
29. *Iball J., Low J.M.* // Ibid. 1974. V. B30. № 9. P. 2203.
30. *Cosmo R., Hambley T.W., Sternhell S.* // J. Org. Chem. 1987. V. 52. № 14. P. 3119.
31. *Kai Y., Yasuoka N., Kasai N.* // Acta Crystallogr. 1977. V. B33. № 3. P. 754.
32. *Dobson A. J., Gerkin R.E.* // Ibid. 1996. V. C52. № 12. P. 3086.
33. *Lakshman M.K., Kole P.L., Chaturvedi S.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 51. P. 12629.
34. *Holmes D., Kumaraswamy S., Matzger A.J., Vollhardt K.P.C.* // Chem. Eur. J. 1999. V. 5. № 11. P. 3399.
35. *Collings J.C., Roscoe K.P., Thomas R.L.* // New J. Chem. 2001. V. 25. № 11. P. 1410.

36. *Burns D.M., Iball J.* // Proc. R. Soc. L[illegible]on. 1960. V. A257. P. 491.
37. *Baudour J.L., Cailleau H., Yelon W.B.* // Acta Crystallogr. 1977. V. B33. № 6. P. 1773.
38. *Brown G.M., Levy H.A.* // Ibid. 1979. V. B35. № 3. P. 785.
39. *Bolte M., Amon M.* // Ibid. 1997. V. C53. № 9. P. 1354.
40. *Barnes J.C., Chudek J.A., Hunter G.* // J. Chem. Soc. 1995. V. 91. P. 2149.
41. *Veldman N., Spek A.L., Schlotter J.J.H.* // Acta Crystallogr. 1996. V. C52. № 1. P. 174.
42. *Nather C., Bock H., Havlas Z.* // Organometallics. 1998. V. 17. № 21. P. 4707.
43. *Klein C.L., Stevens E.D., Zacharias D.E., Glusker J.P.* // Carcinogenesis. 1987. V. 8. P. 5.
44. *Zacharias D.E., Kashino S., Glusker J.P.* // Carcinogenesis. 1984. V. 5. P. 1421.
45. *Destro R., Pilati T., Simonetta M.* // Acta Crystallogr. 1980. V. B36. № 10. P. 2495.
46. *Siegrist T., Kloc C., Schon J.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2001. V. 40. № 9. P. 1732.
47. *De A., Ghosh R., Roychowdhury S., Roychowdhury P.* // Acta Crystallogr. 1985. V. C41. № 6. P. 907.
48. *Zhang D., Xu Y., Koh L.L.* // Ibid. 1993. V. C49. № 5. P. 1002.
49. *Lin Y.C., Williams D.E.* // Ibid. 1975. V. B31. № 1. P. 318.
50. *Robbins [illegible], Jeffrey G.A., Chesick J.P.* // Ibid. 1975. V. B31. № 10. P. 2395.
51. *Herbstein F.H.* // Ibid. 1979. V. B35. № 7. P. 1661.
52. *Dougherty D.A., Llort F.M., Mislow K., Blount J.F.* // Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 1301.
53. *Lander V., Becker H.-D.* // Z. Kristallogr. 1992. B. 199. S. 313.
54. *Ino I., Ling Ping Wu., Munakata M.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 24. P. 5430.
55. *Bernlohr W., Beckhaus H.-D., Lindner H.-J., Ruchardt C.* // Chem. Ber. 1984. V. 117. P. 3303.
56. *Hazell R.G., Pawley G.S.* // Z. Kristallogr. 1973. B. 137. S. 159.
57. *Izuoka A., Wakui K., Fukuda T.* // Acta Crystallogr. 1992. V. C48. № 5. P. 900.
58. *Bulgarovskaya I., Vozzhennikov V., Aleksandrov S., Belsky V.* // Latv. Psr Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser. 1983. P. 53.
59. *Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н.* // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.
60. *Дрейпер Н., Смит Г.* Прикладной регрессионный анализ (в 2-х книгах). М.: Финансы и статистика. Кн. 1. 1986. 366 с.
61. *David W.I.F., Ibberson R.M., Matthewman J.C. et al.* // Nature. 1991. V. 353. № 6340. P. 147.
62. *Van Smaalen S., Petricek V., De Boer J.L. et al.* // Chem. Phys. Letters. 1994. V. 223. № 4. P. 323.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1081–1086

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.16

РАСЧЕТЫ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФУЛЛЕРЕНОВ

© 2005 г. А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург
E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 31.05.2004 г.

Предложены атомные модели неорганических фуллеренов – полых каркасных наночастиц полиэдрической морфологии на основе слоистых дихлоридов Fe, Ni, Cd, дисульфидов Ti, Zr, Nb, Mo и диоксида Ti. В рамках формализма функционала локальной спиновой плотности (LSDA) самосогласованным методом дискретного варьирования для указанных фуллеренов октаэдрической морфологии выполнен сравнительный анализ их электронной структуры, магнитных свойств, химической связи и зарядовых распределений. Предсказаны магнитные свойства фуллеренов NbS_2, MoS_2, $FeCl_2$ и $NiCl_2$. Обсуждена взаимосвязь особенностей межатомных взаимодействий и состава фуллереноподобных молекул дихлоридов металлов.

Открытие квазиодномерных (1*D*) и квазинульмерных (0*D*) аллотропов углерода (нанотрубок и фуллеренов) и создание на их основе наноматериалов с необычными свойствами стимулировали интенсивные поиски возможных аналогов этих наноструктур для иных веществ и неорганических соединений. В частности, синтезировано большое число фуллереноподобных молекул (ФПМ) на основе BN, $B_xC_yN_z$, дихалькогенидов *d*-металлов (см. обзоры [1–3]). Указанные соединения подобно графиту имеют слоистую структуру и анизотропную систему межатомных взаимодействий, обусловленную сильными внутри- и слабыми межслоевыми связями. Эти ФПМ рассматривают [1–5] как возможные элементы электронных наноустройств. Большое внимание привлекают их механические свойства: например, фуллерены дихалькогенидов *d*-металлов предлагаются как эффективные твердые смазки [6–8].

Материаловедческие перспективы неорганических наноструктур во многом определяются их электронными свойствами, которые, в свою очередь, зависят от состава, атомного строения и морфологии наноструктур. Первые атомные модели фуллереноподобных молекул ряда дисульфидов *d*-металлов, а также SnS_2, TiO_2 и SnO_2 предложены авторами [9, 10]. В этих работах полуэмпирическим расширенным методом Хюккеля (РМХ) были определены также параметры их электронного строения и межатомных взаимодействий.

Новая группа фуллереноподобных молекул дигалогенидов металлов – $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CdCl_2$ и CdI_2 [11–14] недавно получена испарением (в том числе, лазерной абляцией) хлоридов и последующей конденсацией в специальных условиях, а также обработкой хлоридов металлов высокоэнергетическим электронным пучком. В зависимости от метода синтеза полые частицы имели различные морфологические типы: от сферического до полиэдрических с выраженной "огранкой" стенок. Наряду со структурными в [11–14] отмечают интересные химические особенности фуллеренов таких дигалогенидов: например, значительные отклонения составов ФПМ от "стехиометрического" M : (Cl, I) = 1 : 2 и стабилизация ряда новых фаз, отсутствующих в кристаллическом состоянии.

В данной работе мы впервые построили атомные модели и на основе квантово-химических расчетов изучили электронные, магнитные свойства и параметры химической связи в фуллереноподобных молекулах дихлоридов Fe, Ni и Cd и сопоставили их с полученными для изоструктурных ФПМ на основе TiS_2, ZrS_2, NbS_2, MoS_2 и TiO_2.

АТОМНЫЕ МОДЕЛИ И МЕТОД РАСЧЕТА

Кристалличекая структура слоистых дихлоридов Fe, Ni и Cd (структурный тип CdI_2, простр. группа $R\bar{3}m$) состоит из "сэндвичевых" молекулярных слоев, каждый из которых содержит сетку атомов металла (M), заключенную между двумя атомными сетками хлора: Cl–M–Cl (рис. 1). В молекулярном слое атомы M находятся в октаэдрической координации $[MCl_6]$. Фрагменты монослоев являются гранями ФПМ. Вершины ФПМ для сохранения альтернантности химических связей должны включать только четное число структурных октаэдров MCl_6.

С учетом этого условия могут быть сконструированы молекулы только октаэдрической морфологии "стехиометрического" состава $(MCl_2)_n$, где n = 12, 16, 36, 48, 64 и т.д. (рис. 1). Молекулы

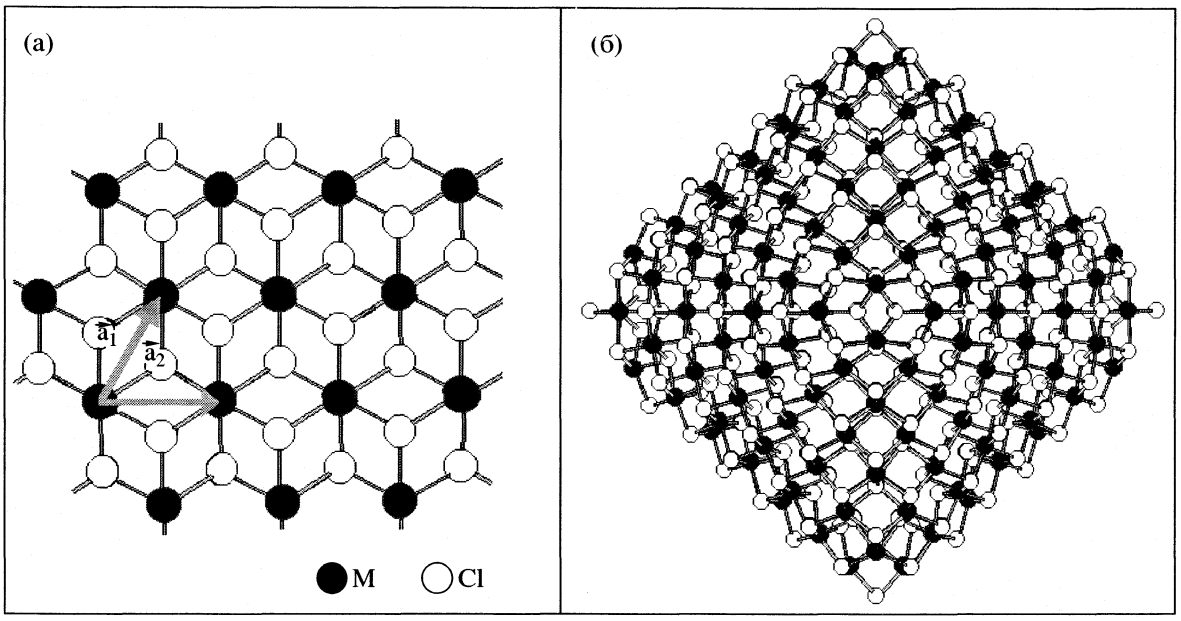


Рис. 1. Монослой кристаллической структуры дихлоридов Fe, Ni, Cd (а) и атомная структура фуллереноподобной молекулы октаэдрической морфологии (б).

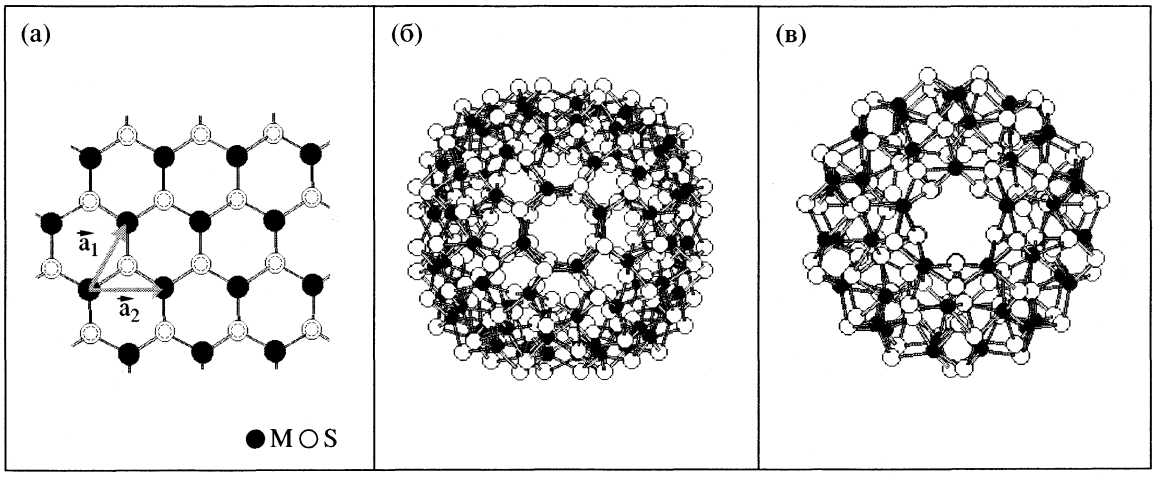


Рис. 2. Монослой кристаллической структуры дисульфидов Nb, Mo (а) и атомная структура их фуллереноподобных молекул кубооктаэдрической (б) и додекаэдрической (в) морфологии.

являются "трехоболочечными" и состоят из концентрических полиэдрических атомных оболочек, внешнюю и внутреннюю из которых образуют атомы хлора, среднюю – атомы металла.

Отметим, что подобно углеродным фуллеренам, "половинки" которых являются концевыми структурами для замкнутых углеродных нанотрубок [1], эти ФПМ могут рассматриваться как "шапочки" недавно синтезированных MCl_2 нанотрубок соответствующих диаметров (см. [2, 3]). Аналогичные атомные модели ФПМ можно построить [10] для TiO_2 (анатаз, пространственная группа $I4_1/amd$), структура которого составлена из октаэдров TiO_6, а также дисульфидов Ti и Zr [9], изоструктурных дихлоридам Fe, Ni, Cd.

Более многообразные морфологические типы полиэдрических фуллеренов могут быть предложены [9.10] на основе MoS_2 и NbS_2 (пространственная группа $C6/mmc$), монослои которых содержат атомы металла в тригонально-призматической координации. Наряду с описанными ФПМ октаэдрической морфологии, при смене мотива упорядочения призм MS_6 могут образовываться семейства кубооктаэдрических и додекаэдрических фуллеренов, вершины которых содержат соответственно четыре и пять призм MS_6 (рис. 2).

Мы изучили электронные и магнитные характеристики фуллеренов дихлоридов Fe, Ni, Gd, используя модель 144-атомных ФПМ $(MCl_2)_{48}$. В рамках этой же модели исследовали фуллерены TiO_2, TiS_2, ZrS_2, NbS_2 и MoS_2 октаэдрической морфологии.

На первом этапе геометрию ФПМ оптимизировали методом молекулярной механики ММ+ с учетом взаимодействий дипольного типа [15]. Средние длины связей в ФПМ оказались сравнимыми с межатомными расстояниями в соответствующих кристаллах. Например, длины связи Mo–S во внутренней сфере $(MoS_2)_{48}$ равны 2.33–2.36 Å, во внешней – 2.45–2.53 Å; межатомное расстояние Mo–S в кристаллической фазе дисульфида Mo составляет 2.42 Å [16].

Расчеты электронной структуры и магнитных характеристик выполняли в рамках формализма функционала локальной спиновой плотности (LSDA) самосогласованным методом дискретного варьирования с базисным набором численных атомных орбиталей (АО) и локальным обменно-корреляционным потенциалом в форме Гуннарссона–Лундквиста [17–19]. Базис АО определяли решением уравнений Хартри–Фока–Слэйтера для изолированных атомов. При вычислениях матричных элементов использовали численное интегрирование (96000 точек). Самосогласованные заряды на атомах определяли по схеме Малликена [20] с точностью 0.1%, значения энергий молекулярных орбиталей (МО) – 0.1 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модельные плотности электронных состояний (МПС) фуллеренов $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CdCl_2$ TiO_2, TiS_2, ZrS_2, NbS_2 и MoS_2 приведены на рис. 3. Как видно, в спектрах фуллеренов $(FeCl_2)_{48}$ и $(NiCl_2)_{48}$ четко выделяются три основные полосы. Нижняя (образована в основном Cl3*s*-состояниями) отделена от верхней занятой широкой щелью (шириной ~7 эВ). Состояния Cl3*p* расположены в интервале 2–8 эВ ниже верхней занятой МО (ВЗМО). Вблизи ВЗМО концентрируются Fe3*d*- или Ni3*d*-орбитали. Незанятые Fe(Ni)4*s*, 4*p*-МО расположены выше ВЗМО на 2.5–5 эВ.

В спектре $(CdCl_2)_{48}$ существует энергетическая щель (~0.5 эВ) между ВЗМО и нижней свободной МО (НСМО). Узкая полоса Cd4*d* располагается на 10 эВ ниже ВЗМО. Верхняя занятая полоса формируется Cl3*s*- и Cl3*p*-состояниями. Нижние вакантные МО образованы вкладами Cd5*s*- и Cl3*p*-орбиталей.

МПС изоэлектронных фуллеренов $(TiS_2)_{48}$ и $(ZrS_2)_{48}$ характеризуется полосой S3s-состояний в области 12–15 эВ ниже ВЗМО. Верхняя занятая полоса сформирована преимущественно S3*p*-состояниями. Нижние свободные МО формируют вклады Ti3*d*- или Zr4*d*-состояний.

Таблица 1. Магнитные моменты (μ, μ_B) атомов *d*-металлов в неорганических фуллеренах

№	ФПМ	μ	№	ФПМ	μ
1	$(TiS_2)_{48}$	0	5	$(TiO_2)_{48}$	0
2	$(ZrS_2)_{48}$	0	6	$(FeCl_2)_{48}$	4.2–4.5
3	$(NbS_2)_{48}$	0.3–0.5	7	$(NiCl_2)_{48}$	2.0–2.3
4	$(MoS_2)_{48}$	0.9–1.6	8	$(CdCl_2)_{48}$	0

Качественная картина спектров $(NbS_2)_{48}$ и $(MoS_2)_{48}$ в целом подобна $(TiS_2)_{48}$ и $(ZrS_2)_{48}$. Однако рост числа электронов для фуллеренов $(NbS_2)_{48}$ и $(MoS_2)_{48}$ приводит к заполнению части МО, составленных Nb4*d*- или Mo4*d*- и S3*p*-состояниями. В спектре $(TiO_2)_{48}$ состояния O2*s* и O2*p* образуют выделенные полосы (нижнюю и верхнюю соответственно), к O2*p*-орбиталям примешиваются также Ti3*d*-состояния. Нижние свободные МО имеют преимущественно Ti3*d*-тип.

Одной из наиболее примечательных особенностей спектров рассмотренных фуллеренов является их "металлоподобный" тип: разность ВЗМО–НСМО для большинства из них (исключая $(CdCl_2)_{48}$) не превышает 0.01 эВ, т.е. ФМП являются системами с открытыми оболочками. Наоборот, эти соединения в кристаллической форме – полупроводники (за исключением NbS_2 с металлическими свойствами). Можно полагать, что резкое уменьшение (или отсутствие) щели ВЗМО–НСМО для фуллеренов по сравнению с запрещенной щелью соответствующих кристаллических фаз свидетельствует о меньшей стабильности фуллереновой формы этих соединений.

До настоящего времени магнитные характеристики неорганических фуллеренов не изучались. В то же время некоторые из обсуждаемых соединений в кристаллическом состоянии являются магнетиками. Например, $NiCl_2$ относится к так называемым метамагнитным кристаллам. Основное состояние $NiCl_2$ – антиферромагнитное (АФМ): фаза состоит [21] из ферромагнитных слоев Ni; в свою очередь, соседние слои упорядочены антиферромагнитно, а переход из АФМ в ферромагнитную фазу происходит в слабых магнитных полях.

Для исследования магнитных характеристик фуллеренов мы провели их спин-поляризованные расчеты и вычислили магнитные моменты атомов (табл. 1). Оказалось, что фуллерены $(TiO_2)_{48}$, $(TiS_2)_{48}$, $(ZrS_2)_{48}$, $(CdCl_2)_{48}$ немагнитны. Наоборот, наши расчеты предсказывают заметную спиновую поляризацию на атомах металлов в составе фуллеренов $(NbS_2)_{48}$, $(MoS_2)_{48}$, $(FeCl_2)_{48}$, $(NiCl_2)_{48}$ (рис. 4).

В заключение обсудим межатомные взаимодействия в неорганических фуллеренах с использованием орбитальных заселенностей перекры-

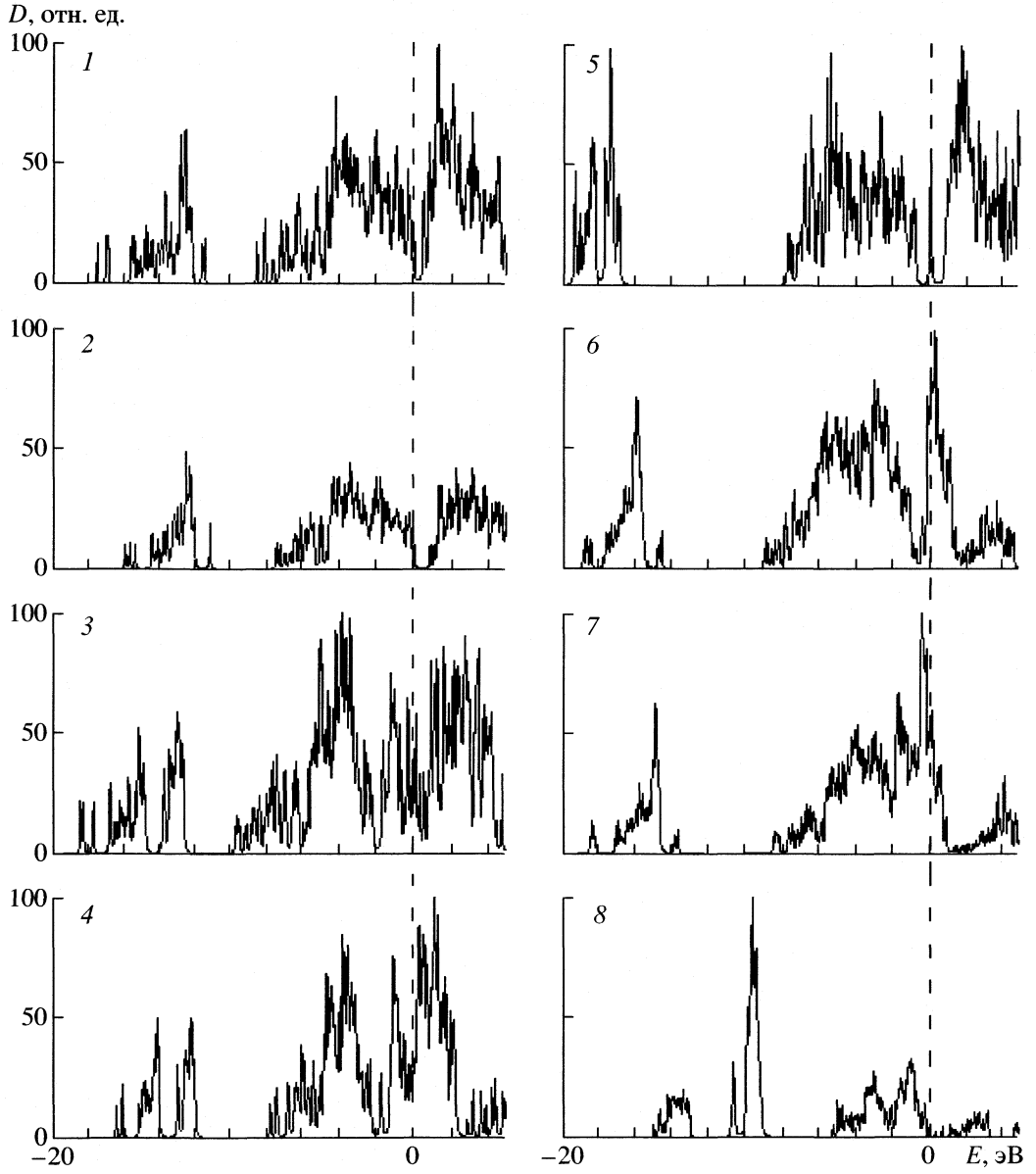


Рис. 3. Модельные плотности состояний фуллереноподобных молекул; *1–8* – см. табл. 1. Спин-ограниченные расчеты. Вертикальные линии – край заполненной полосы ФПМ.

вания (ξ) и величин атомных зарядов (*Q*). В фуллеренах дисульфидов и TiO_2 существенную роль в межатомных связях M–X (X = S, O) играют ковалентные взаимодействия M*d*–X*p*; гибридизация *s*–*s*-орбиталей на порядок меньше. Заселенности перекрывания для связей атомов M с атомами X внутренней оболочки фуллеренов меньше, чем с внешней (табл. 2). Можно предположить, что синтезированные дисульфидные (оксидные) фуллерены могут иметь вакансии на внутренних оболочках.

Ковалентная составляющая связей для фуллеренов дихлоридов металлов незначительна (ξ(M–Cl) < 0.1 e), и их стабильность определяется в основном кулоновскими взаимодействиями. Вместе с тем наши расчеты показали, что если положительные заряды всех металлических атомов близки (например, для $(NiCl_2)_{48}$ Q(Ni) составляют +0.33…+0.41 e), то в зависимости от зарядового состояния атомы Cl четко делятся две группы. В первой атомы Cl имеют заметные отрицательные заряды. Для атомов другой группы величины *Q* близки к нулю. Так, в фуллерене $(NiCl_2)_{48}$ для одной группы атомов хлора *Q*(Cl) = –0.19…–0.36; для другой – величины *Q*(Cl) не выше +0.08…–0.07 e. Следовательно, атомы хлора последней группы слабо связаны с каркасом фуллерена и, очевидно, могут достаточно легко его покинуть, например, при высоких температурах их синтеза. В эту группу для $(NiCl_2)_{48}$ входит 36 атомов хлора, расположен-

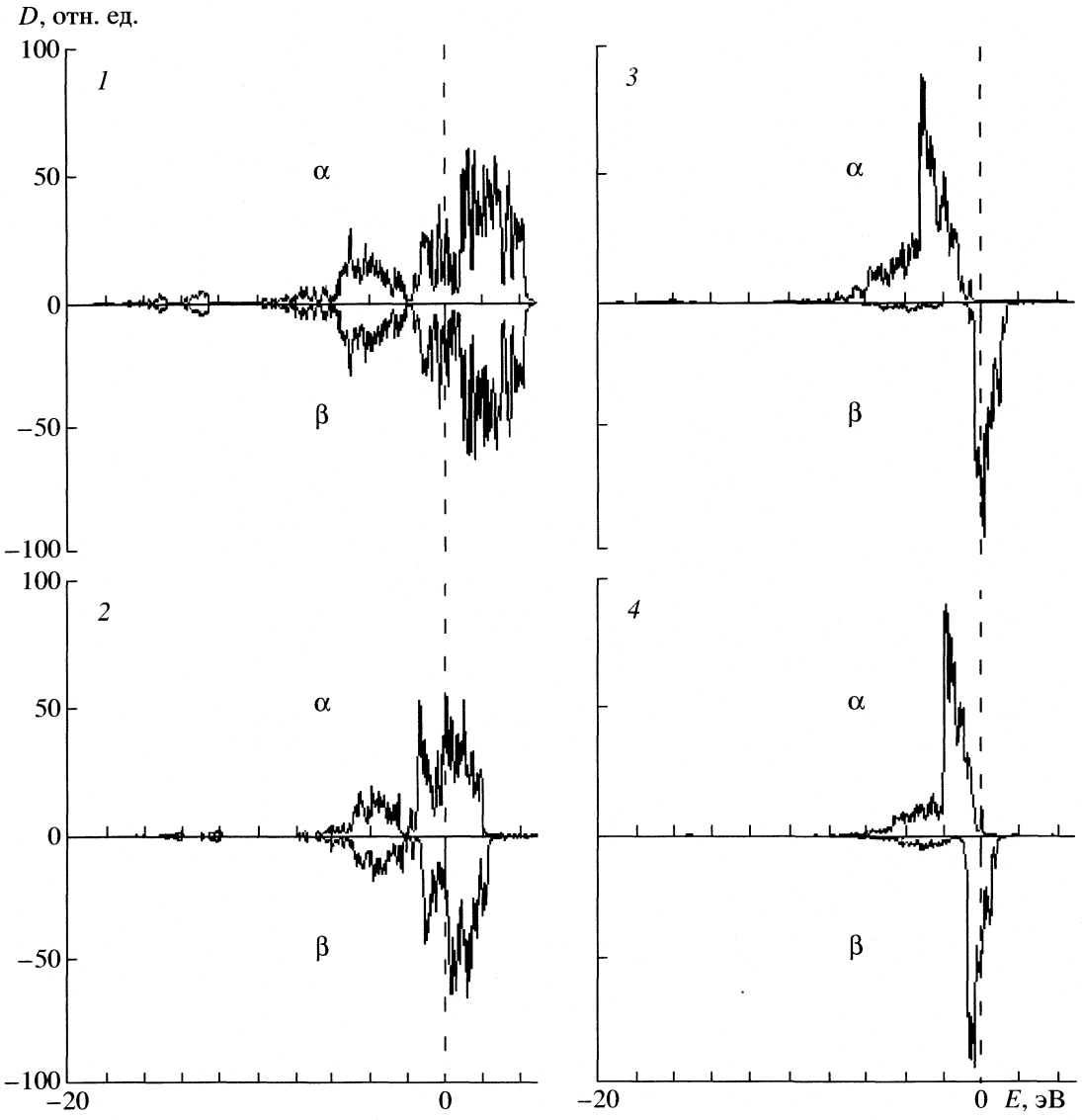


Рис. 4. Модельные плотности d-состояний атомов металлических оболочек фуллереноподобных молекул: *1* – $(NbS_2)_{48}$, *2* – $(MoS_2)_{48}$, *3* – $(FeCl_2)_{48}$ и *4* – $(NiCl_2)_{48}$. Спин-поляризованные расчеты. Вертикальные линии – край заполненной полосы ФПМ.

ных во внутренней оболочке наночастицы. Следовательно, "стехиометрический" состав ФПМ Ni : Cl = 1 : 2 может измениться до 1 : 1.25.

Аналогичный анализ зарядовых состояний указывает на возможность изменения "стехиометрии" фуллеренов $FeCl_2$ и $CdCl_2$ до $FeCl_{1.25}$ и $CdCl_{1.75}$. Примечательно, что, согласно экспериментальным данным [11–14], для синтезированных фуллереноподобных частиц дихлоридов отношение M : Cl $\lesssim$ 1 : 1.2.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-32111 и № 04-03-96117) и Программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (грант НШ 829.2003.3).

Таблица 2. Орбитальные заселенности перекрывания (ξ, e) для связей M с атомами X внутренней и внешней неметаллическими оболочками в неорганических фуллеренах

$(MX_2)_{48}$	$(M–X)^{внутр}$	$(M–X)^{внеш}$
$(TiS_2)_{48}$	0.07–0.16	0.15–0.21
$(ZrS_2)_{48}$	0.10–0.21	0.19–0.22
$(NbS_2)_{48}$	0.01–0.19	0.19–0.25
$(MoS_2)_{48}$	0.06–0.13	0.12–0.18
$(TiO_2)_{48}$	0.11–0.16	0.13–0.15

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harris P.J.F.* Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 336 p.
2. *Tenne R.* // Progr. Inorg. Chem. 2001. V. 50. P. 269.
3. *Tenne R., Zettl A.* // Carbon Nanotubes – Topics Appl. Phys. 2001. V. 80. P. 8.
4. *Tenne R.* // Chemistry – Europ. J. 2002. V. 8. № 23. P. 5297.
5. *Tenne R.* // Colloid Surf. A – Physicochem. Engin. Aspects. 2002. V. 208. № 1–3. P. 83.
6. *Rapoport L., Lvovsky M., Lapsker I. et al.* // Adv. Engin. Mater. 2001. V. 3. № 1–2. P. 71.
7. *Rapoport L., Leshchinsky V., Lvovsky M. et al.* // Industial Librication Tribology. 2002. V. 54. № 4. P. 171.
8. *Drummond C., Alcantar N., Israelachvili J. et al.* // Adv. Function. Mater. 2001. V. 11. № 5. P. 348.
9. *Ивановская В.В., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 285.
10. *Ивановская В.В., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 1. С. 158.
11. *Hacohen Y.R., Grunbaum E., Tenne R. et al.* // Nature (L.). 1998. V. 395. № 6700. P. 336.
12. *Hacohen Y.R., Popovitz-Biro R., Prior Y. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 1644.
13. *Popovitz-Biro R., Twersky A., Hacohen Y.R., Tenne R.* // Israel J. Chem. 2001. V. 41. № 1. P. 7.
14. *Hacohen Y.R., Popovitz-Biro R., Grunbaum E. et al.* // Adv. Mater. 2002. V. 14. № 15. P. 1075.
15. *Allinger N.L.* // J. Amer. Chem. Soc. V. 99. 1977. № 7. P. 8127.
16. *Wyckoff R.W.G.* Crystal Structures. N. Y. etc.: Wiley Interscience, 1963. P. 280.
17. *Baerends E., Ellis D.E., Ros P.* // Chem. Phys. 1973. V. 5. № 1. P. 41.
18. *Press M.R., Ellis D.E.* // Phys. Rev. 1987. V. B35. № 14. P. 4438.
19. *Gunnarsson O., Lundqvist B.I.* // Ibid. 1976. V. B13. № 6. P. 4274.
20. *Mulliken R.S.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1978. V. 29. P. 1.
21. *Lindgard P.A., Birgeneau R.J., Als-Nielsen J., Guggenheim H.J.* // J. Phys. 1975. V. C8. № 8. P. 1059.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1087–1094

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.135:541.48:535.375.5:532.7

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА СПЕКТРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2005 г. А. Р. Алиев, М. М. Гафуров

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики, Махачкала
E-mail: analit@dinet.ru

Поступила в редакцию 31.05.2004 г.

Исследовано влияние высоковольтного импульсного электрического разряда на спектры комбинационного рассеяния насыщенных водных растворов нитрата натрия в области полносимметричного колебания аниона NO_3^-, сульфата лития в области полносимметричного колебания аниона SO_4^{2-} и тиоцианата калия в области колебания CN аниона SCN^-. Изучена температурная зависимость ширины и частоты соответствующих спектральных линий.

Известно, что высоковольтный импульсный электрический разряд (ВИЭР) влияет на электрохимические свойства электролитов. В первых работах по изучению этого влияния было обнаружено, что электропроводность солевого расплава резко возрастает после прохождения ВИЭР через расплав [1]. В этом смысле можно говорить об активации расплава высоковольтным импульсным электрическим разрядом (активация ВИЭР) и, соответственно, об активированном состоянии расплава. В дальнейшем исследованию электропроводности солевых расплавов в сильных электрических полях было посвящено значительное число работ (например, [2]). В последнее время, наряду с расплавами, интенсивно изучается влияние активации ВИЭР на электрохимические свойства твердых электролитов [3–6]. При этом увеличение проводимости после активации ВИЭР объяснялось возрастанием ионной подвижности в активированном состоянии. Однако возврат электропроводности к своему обычному значению происходит аномально медленно, в течение нескольких минут, а иногда и часов. Напомним, что характерные времена молекулярной релаксации в конденсированных средах имеют порядок 10^{-9}–10^{-12} с. Таким образом, имеет место долгоживущее активированное состояние солевого расплава, характеризующееся повышенной ионной подвижностью, по сравнению с нормальным состоянием расплава при той же температуре.

Следует отметить, что измерения такого макроскопического параметра, как электропроводность, содержат в себе усредненную информацию обо всей системе в целом. Поэтому имеет смысл применить для исследования такую методику, которая позволила бы изучать параметры и характеристики непосредственно отдельных молекул или ионов.

Таким методом, позволяющим непосредственно определять времена молекулярной релаксации в конденсированных средах, является метод колебательной спектроскопии. Этот метод может эффективно применяться для исследования солей, содержащих молекулярные ионы. Параметры внутримолекулярных колебаний подвержены влиянию межчастичных (межмолекулярных, межионных) взаимодействий. Поэтому спектры инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния (КР) чувствительны к изменениям микроструктуры изучаемой системы и несут информацию о ее структурно-динамических свойствах [7–11].

Представляется заманчивым получение информации о динамических межионных взаимодействиях непосредственно из спектров, аналогичных фононным спектрам кристаллов. Однако спектр малых частот ионных расплавов и растворов, а также высокотемпературных фаз ионных кристаллов, как правило, регистрируется в виде широкой бесструктурной полосы. В то же время, изменения структуры и динамики солевой системы оказывают влияние на колебательные состояния ее структурных единиц, и отражаются в спектрах ИК-поглощения и КР. Поэтому использование колебательных спектров, соответствующих внутренним модам молекулярных ионов, для получения информации о процессах молекулярной релаксации в ионных кристаллах, расплавах и растворах представляется вполне обоснованным.

В наших предыдущих работах было обнаружено влияние ВИЭР на колебательные спектры и крыло линии релеевского рассеяния расплавленных [12, 13], кристаллических [14] и гетерогенных [15] солевых систем. Следует обратить внимание на то, что для регистрации спектра нам требуется время порядка нескольких минут, т.е.

на много больше, чем характерные времена молекулярной релаксации в конденсированных средах. Тем не менее, мы уверенно регистрировали изменения колебательных полос и крыла линии релеевского рассеяния в активированных состояниях солевых систем [12–15] по сравнению с неактивированными. Таким образом, можно сделать вывод, что большие времена последействия ВИЭР на электрохимические и спектральные свойства хлоридов, нитратов, нитритов, тиоцианатов, ацетатов, сульфатов щелочных металлов являются актуальной проблемой физической химии солевых систем.

Естественным продолжением наших работ явилось исследование воздействия ВИЭР на колебательные спектры ионных растворов. Целью настоящей работы является исследование влияния активации ВИЭР на спектры КР насыщенных водных растворов нитрата натрия ($NaNO_3/H_2O$), тиоцианата калия ($KSCN/H_2O$) и сульфата лития (Li_2SO_4/H_2O).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры КР регистрировали спектрометром ДФС-24 по стандартной 90-градусной методике [16] при ширине входной и выходной щели монохроматора 100–200 мкм. Соответствующая оптическая ширина щели – от 1.7 до 3.4 $см^{-1}$. Источником возбуждения спектров КР являлся аргоновый лазер ЛГН-503. При этом использовалась лазерная линия с длиной волны $\lambda = 488$ нм. Лазерный луч проходит через призму Глэна–Томсона, затем через оптический фильтр, не пропускающий излучение с $\lambda > 488$ нм и фокусируется на кювету с раствором. Точность определения положения максимума ν колебательной полосы составляет ± 0.5 $см^{-1}$, а соответствующая величина для ширины δ колебательной полосы равна ± 0.1 $см^{-1}$. Температура раствора поддерживалась постоянной при помощи высокоточного регулятора температуры ВРТ-2 с точностью ± 1°C и измерялась отградуированной термопарой "хромель–алюмель".

Для приготовления раствора $NaNO_3/H_2O$ использовалась дистиллированная вода и натрий азотнокислый марки "х.ч." (содержание $NaNO_3$ – 99.8%). Спектры комбинационного рассеяния $NaNO_3/H_2O$ регистрировались в области полносимметричного колебания $\nu_1(A) \approx 1050$ $см^{-1}$ нитрат-иона (NO_3^-). Исследованный спектральный интервал составил от 1000 до 1100 $см^{-1}$. Время записи одного спектра – 5.5 мин. Исследования проводились в температурном интервале от 18 до 90°C.

Для приготовления раствора Li_2SO_4/H_2O использовалась дистиллированная вода и литий сернокислый марки "х.ч." (содержание Li_2SO_4 – 99.8%). Спектры комбинационного рассеяния Li_2SO_4/H_2O регистрировались в области полносимметричного колебания $\nu_1(A) \approx 980$ $см^{-1}$ сульфат-иона (SO_4^{2-}) при ширине входной и выходной щели монохроматора 125 мкм. Соответствующая оптическая ширина щели – 2.12 $см^{-1}$. Исследованный спектральный интервал составил от 880 до 1080 $см^{-1}$. Время записи одного спектра – 10 мин. Исследования проводили в температурном интервале от 20 до 92°C.

Для приготовления раствора $KSCN/H_2O$ использовалась дистиллированная вода и калий роданистый марки "х.ч." (содержание KSCN не менее 99%). Спектры комбинационного рассеяния $KSCN/H_2O$ регистрировались в области колебания $\nu_1(C{\equiv}N) \approx 2060$ $см^{-1}$ тиоцианат-иона (SCN^-) при ширине входной и выходной щели монохроматора 200 мкм. Соответствующая оптическая ширина щели равнялась при этом 3.4 $см^{-1}$. Исследованный спектральный интервал составил от 1960 до 2160 $см^{-1}$. Время записи одного спектра – 11 мин. Исследования проводили в температурном интервале от 20 до 99°C.

Для исследования влияния активации ВИЭР на спектральные свойства растворов в данной работе использовали высоковольтный импульсный электрический разрядник [12]. Выходное напряжение разрядника может регулироваться в пределах от 3.3 до 7.8 кВ. Основной рабочий конденсатор разрядника (КБГ-II, 0.1 мкФ, 15 кВ) разряжается через два платиновых электрода, которые опускаются в кювету с раствором. Расстояние между электродами в растворе составляет несколько миллиметров. В результате разряда рабочего конденсатора, через раствор проходит импульсный электрический разряд. Объем раствора ~1 мл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 изображены спектры КР тиоцианата калия. После активации линия $\nu_1(CN)$ представляет собой дублет. Разница по частоте между положениями максимума этого дублета равна 24 $см^{-1}$. Наличие такого дублета свидетельствует о том, что в растворе появились два вида анионов SCN^-, отличающихся частотой колебаний связи $\nu_1(CN)$. Объяснить появление двух видов анионов можно следующим образом.

Анион SCN^- имеет линейную форму. Отрицательный заряд в этом ионе распределен несимметрично и в обычном состоянии сдвинут в сторону атома серы [17]. Активация, по-видимому, приводит к изменению электронной конфигурации иона SCN^- и перераспределению отрицательного заряда в нем. При этом, возможно, максимум электронной плотности смещается в сторону азота. От того, к какому атому смещен отрицательный заряд в анионе SCN^-, зависит то, как с тиоцианат-ионом будет координироваться катион K^+: либо

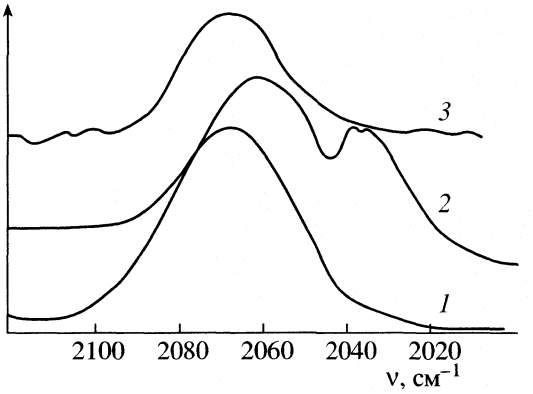


Рис. 1. Спектры КР насыщенного водного раствора тиоцианата калия. Спектры *1–3* записывались последовательно один за другим. ВИЭР пропускался через раствор после окончания записи спектра *1* и перед началом записи спектра *2*.

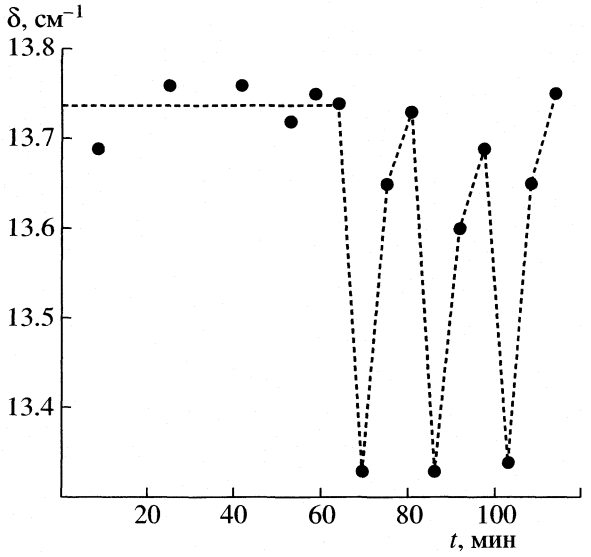


Рис. 2. Влияние импульсного электрического разряда на ширину контура в спектре КР, соответствующего колебанию ν_1(A) аниона NO_3^- в насыщенном водном растворе нитрата натрия.

через атом серы, либо через атом азота. Координация катиона K^+ к атому азота, по-видимому, ослабляет CN-связь тиоцианат-иона и приводит к уменьшению частоты ν_1(CN). Напротив, координация катиона K^+ через атом серы, возможно, приводит к усилению CN-связи и увеличению частоты ν_1(CN). Таким образом, в активированном состоянии водного раствора тиоцианата калия, вероятно, имеют место два вида аниона SCN^- по-разному координированные с катионом K^+, что и проявляется в спектре КР в виде двойной полосы (дублета). Затем с течением времени раствор постепенно возвращается в свое нормальное состояние и дублетная структура спектра исчезает.

В отличие от спектра КР (ν_1(CN)) активированного $KSCN/H_2O$, в спектре КР (ν_1(A)) активированного Li_2SO_4/H_2O дублетная структура не наблюдается. Не наблюдается дублетная структура и в спектре КР (ν_1(A)) активированного $NaNO_3/H_2O$. Это, возможно, связано с тем, что анионы SO_4^{2-} и NO_3^- имеют более симметричную форму, чем линейный анион SCN^-. Например, в квазисферическом (тетраэдрическом) анионе SO_4^{2-} распределение электронной плотности имеет сферическую симметрию [18]. В активированном состоянии, по-видимому, сферическая симметрия электронной плотности сульфат-иона сохраняется. Поэтому в активированном Li_2SO_4/H_2O нет двух видов анионов SO_4^{2-}, по-разному координированных с катионом Li^+, и дублетная структура в спектре КР активированного Li_2SO_4/H_2O не наблюдается. Аналогично можно объяснить отсутствие дублетной структуры и в спектре КР активированного $NaNO_3/H_2O$.

В [12, 15] уже высказывались предположения о том, что активация солевой системы ВИЭР может приводить к изменению конфигурации электронной оболочки молекулярных ионов. В [12] исследовался ИК-спектр поглощения расплава KNO_2. В области деформационного колебания аниона NO_2^- наблюдается дублет, соответствующий двум видам нитрит-ионов: нитрит-анионам и нитроанионам. У нитрит-анионов электронная плотность смещена в сторону атомов кислорода и они координируют с катионами через атомы кислорода. У нитроанионов электронная плотность смещена в сторону атома азота и они координируют с катионами через атом азота. Под действием активации ВИЭР отношение интегральных интенсивностей составляющих этого дублета существенным образом изменяется. Это говорит о том, что в активированном состоянии расплава KNO_2 происходит инверсия "нитрит-анион–нитроанион", которую можно объяснить смещением электронной плотности в нитрит-ионе (NO_2^-) от атомов кислорода к атому азота.

Результаты настоящей работы также говорят в пользу предположения о том, что активация солевой системы ВИЭР может приводить к изменению конфигурации электронной оболочки молекулярных ионов. Это предположение может помочь понять причину аномально большого времени жизни активированного состояния солевой системы.

На рис. 2 показана зависимость ширины (δ) колебательной полосы от времени (*t*) для раствора $NaNO_3/H_2O$. Первые шесть точек получены без

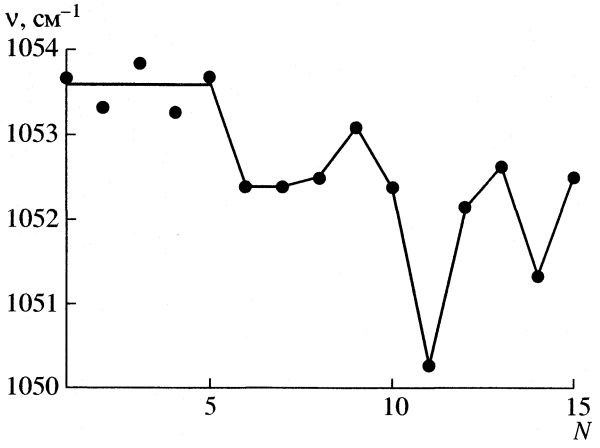


Рис. 3. Влияние импульсного электрического разряда на положение максимума контура в спектре КР, соответствующего колебанию ν_1(A) аниона NO_3^- в насыщенном водном растворе нитрата натрия; ν – частота, *N* – номер спектра.

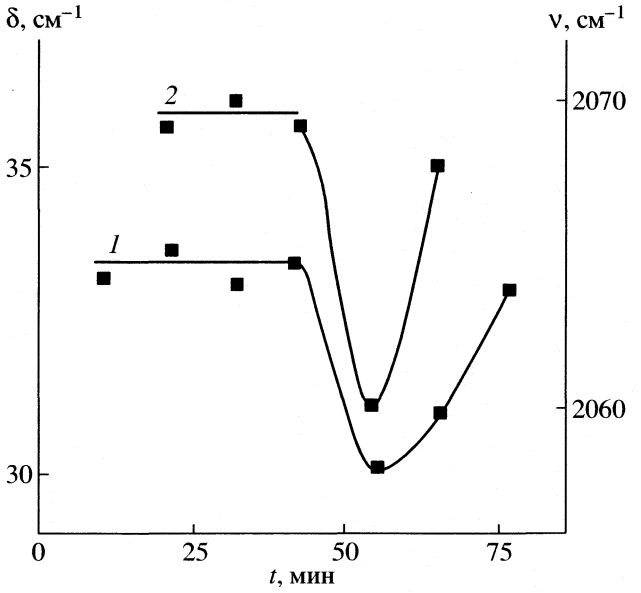


Рис. 4. Влияние импульсного электрического разряда на ширину (*1*) и положение максимума (*2*) контура в спектре КР, соответствующего колебанию ν_1(CN) аниона SCN^- в насыщенном водном растворе тиоцианата калия.

приложения электрического поля. Затем через раствор пропускался электрический разряд. Напряжение разряда составляло 7.8 кВ. Сразу после разряда регистрировался спектр КР. Как видно из рис. 2, ВИЭР приводит к уменьшению ширины спектральной полосы. Общий фон рассеяния после разряда возрастает. В дальнейшем величина δ и общий фон рассеяния возвращаются к своему первоначальному значению. Аналогичная картина повторяется и в дальнейшем при активации ВИЭР.

Ширина δ колебательной полосы обратно пропорциональна времени τ релаксации колебательно-возбужденных состояний молекул

$$\tau = 1/\pi c\delta. \qquad (1)$$

Уменьшение ширины колебательной полосы в результате активации ВИЭР говорит о том, что скорость молекулярной релаксации в активированном состоянии раствора уменьшается по сравнению с нормальным состоянием.

Положением максимума ν колебательной полосы также меняется после ВИЭР (рис. 3). На рис. 3 по горизонтальной оси отложен номер спектра. Шкала по оси абсцисс на рис. 3 совершенно аналогична соответствующей шкале времени на рис. 2. Интервал времени между спектрами равен 5.5 мин. Первые пять точек соответствуют неактивированному состоянию. В активированном состоянии величина ν уменьшается, а затем постепенно возвращается к своему первоначальному значению.

Рис. 4 показывает влияние активации ВИЭР на ширину δ колебательной полосы ν_1(CN) аниона SCN^- в спектре КР раствора $KSCN/H_2O$. Первые четыре точки получены без приложения электрического поля. Затем через раствор пропускался электрический разряд. Напряжение разряда составляло 7.8 кВ. Сразу после разряда регистрировался спектр КР. Как видно из рис. 4, ВИЭР приводит к уменьшению ширины спектральной полосы. Общий фон рассеяния после разряда возрастает. В дальнейшем величина δ и общий фон рассеяния возвращаются к своему первоначальному значению. Аналогичная картина повторяется и в дальнейшем при активации ВИЭР.

Соответствующие изменения происходят и с положением максимума ν колебательной полосы ν_1(CN) аниона SCN^- в спектре КР раствора $KSCN/H_2O$ (рис. 4). Первые три точки соответствуют неактивированному состоянию. В активированном состоянии величина ν уменьшается, а затем постепенно возвращается к своему первоначальному значению.

Рис. 5 показывает влияние активации ВИЭР на ширину δ колебательной полосы ν_1(A) аниона SO_4^{2-} в спектре КР раствора Li_2SO_4/H_2O. Первая точка получена без приложения электрического поля. Затем через раствор пропускался электрический разряд. Напряжение разряда составляло 7.8 кВ. Сразу после разряда регистрировался спектр КР. Как видно из рис. 5, ВИЭР приводит к увеличению ширины спектральной полосы. Общий фон рассеяния после разряда возрастает. В дальнейшем величина δ и общий фон рассеяния возвращаются к своему первоначальному значению. Аналогичная картина повторяется и в дальнейшем при активации ВИЭР.

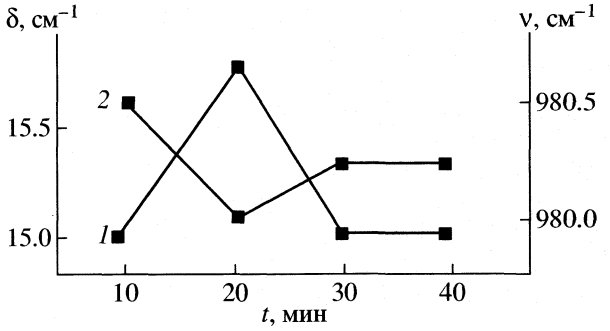


Рис. 5. Влияние импульсного электрического разряда на ширину (*1*) и положение максимума (*2*) контура в спектре КР, соответствующего колебанию ν_1(A) аниона SO_4^{2-} в насыщенном водном растворе сульфата лития.

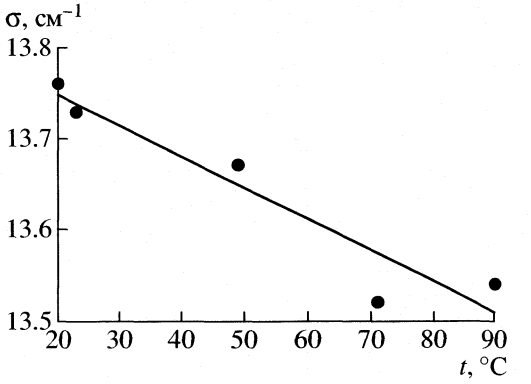


Рис. 6. Температурная зависимость ширины контура (δ) в спектре КР, соответствующего колебанию ν_1(A) аниона NO_3^- в насыщенном водном растворе нитрата натрия.

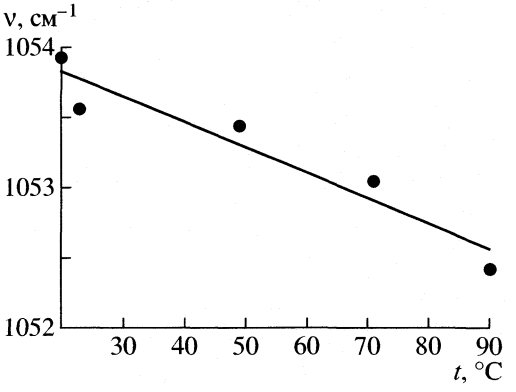


Рис. 7. Температурная зависимость положения максимума контура в спектре КР, соответствующего колебанию ν_1(A) аниона NO_3^- в насыщенном водном растворе нитрата натрия.

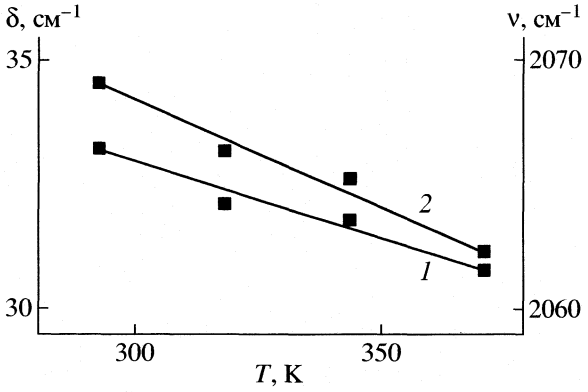


Рис. 8. Температурная зависимость ширины (*1*) и положения максимума (*2*) контура в спектре КР, соответствующего колебанию ν_1(CN) аниона SCN^- в насыщенном водном растворе тиоцианата калия.

Соответствующие изменения происходят и с положением максимума ν колебательной полосы ν_1(A) аниона SO_4^{2-} в спектре КР раствора Li_2SO_4/H_2O (рис. 5). Первая точка соответствует неактивированному состоянию. В активированном состоянии величина ν уменьшается, а затем постепенно возвращается к своему первоначальному значению.

На рис. 6 и 7 представлены температурные зависимости ширины $\delta(T)$ и положения максимума $\nu(T)$ колебательной полосы ν_1(A) аниона NO_3^- в спектре КР раствора $NaNO_3/H_2O$. С ростом температуры раствора величины δ и ν уменьшаются.

На рис. 8 представлены температурные зависимости ширины $\delta(T)$ и положения максимума $\nu(T)$ колебательной полосы ν_1(CN) аниона SCN^- в спектре КР раствора $KSCN/H_2O$. С ростом температуры раствора величины δ и ν уменьшаются. Это соответствует и литературным данным [19].

На рис. 9 представлены температурные зависимости ширины $\delta(T)$ и положения максимума $\nu(T)$ колебательной полосы ν_1(A) аниона SO_4^{2-} в спектре КР раствора Li_2SO_4/H_2O. С ростом температуры раствора величина δ увеличивается, а величина ν уменьшается.

Таким образом, активация ВИЭР в какой-то степени аналогична увеличению температуры раствора на несколько десятков градусов. Энергии разряда для такого нагрева совершенно недостаточно, ее могло бы хватить для увеличения температуры раствора всего на 1.5°C.

Аналогичные изменения спектральных параметров наблюдались нами и при исследовании влияния ВИЭР на спектры расплавов. В расплав-

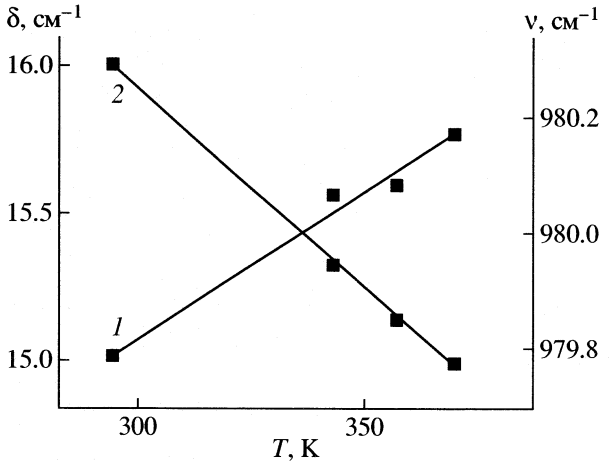


Рис. 9. Температурная зависимость ширины (*1*) и положения максимума (*2*) контура в спектре КР, соответствующего колебанию ν_1(A) аниона SO_4^{2-} в насыщенном водном растворе сульфата лития.

ленных солях ширина колебательной линии возрастает с увеличением температуры [11–13], повышается она и в активированном состоянии расплава, по сравнению с неактивированным [12, 13]. При этом наблюдаемые спектральные изменения также нельзя объяснить нагревом расплава за счет энергии разряда.

Для того чтобы глубже понять причины уменьшения скорости молекулярной релаксации в активированном состоянии раствора, необходимо более подробно рассмотреть возможные в этой системе релаксационные процессы. Как известно, молекулярная релаксация может быть разделена на колебательную и ориентационную. Процессы колебательной релаксации, в свою очередь, подразделяются на адиабатические и неадиабатические. Среди адиабатических наибольшее значение имеют процессы колебательной дефазировки. К неадиабатическим процессам относится релаксация за счет отталкивательных, диполь-дипольных и ион-дипольных взаимодействий, а также резонансный обмен колебательными квантами и внутримолекулярный распад колебательных состояний. Учитывая все это, ширину колебательной полосы можно представить в виде суммы соответствующих вкладов [20, 21]

$$\delta = \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep} + \delta_{res} + \delta_{imp} + \delta_{or}, \qquad (2)$$

где δ_{dep} – вклад в ширину спектральной линии за счет колебательной дефазировки; δ_{dd}, δ_{id}, δ_{rep} – за счет диполь-дипольных, ион-дипольных, отталкивательных взаимодействий; δ_{res} – за счет резонансной передачи колебательных квантов; δ_{imp} – за счет процессов внутримолекулярного распада колебательно-возбужденных состояний; δ_{or} – за счет процессов ориентационной релаксации.

Проанализируем формулу (2) применительно к изучаемым в данной статье спектрам КР солевых растворов. Вероятность резонансной передачи колебательных квантов мала ($\delta_{res} = 0$), так как ближайшими соседями аниона в растворе являются катионы, а не идентичные с ним анионы. Мы можем пренебречь также и вкладом за счет процессов внутримолекулярного распада колебательно-возбужденных состояний ($\delta_{imp} = 0$). В растворе $NaNO_3/H_2O$ разница между ν_1(A) и ближайшим к нему внутримолекулярным колебанием ν_2(A) ≈ 810 см$^{-1}$ нитрат-иона составляет величину ~+250 см$^{-1}$, а в растворе $KSCN/H_2O$ разница между ν_1(C≡N) и ближайшим к нему внутримолекулярным колебанием ν_2(C–S) ≈ 730 см$^{-1}$ тиоцианат-иона составляет величину ~+1330 см$^{-1}$ [22–24]. Поэтому процесс распада колебания ν_1 с последующим возбуждением ν_2 в растворах $NaNO_3/H_2O$ и $KSCN/H_2O$ требует диссипации на трансляционные степени свободы весьма значительной энергии, что, очевидно, представляется маловероятным. Разница между ν_1(A) и ближайшим к нему внутримолекулярным колебанием ν_4(F) ≈ 1104 см$^{-1}$ для SO_4^{2-} составляет величину ~ –124 см$^{-1}$ [22–24]. Поэтому процесс распада колебания ν_1 с последующим возбуждением ν_4 требует дополнительной затраты энергии, что, очевидно, представляется еще менее вероятным.

Для NO_3^- и SCN^- в водных растворах актуальными являются ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия, так как дипольный момент аниона SCN^- отличен от нуля [19, 22–25], а в растворе $NaNO_3/H_2O$ имеет место искажение формы аниона NO_3^- и у него появляется отличный от нуля дипольный момент [25]. Следует отметить, что влиянию ион-дипольных взаимодействий NO_3^- и SCN^- подвергаются со стороны катионов Na^+ и K^+, а диполь-дипольных – со стороны молекул воды. В силу того, что ион-дипольные взаимодействия сильнее диполь-дипольных, вклад первых в ширину колебательной полосы больше, чем вклад вторых.

Для сульфат-иона в водном растворе ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия не актуальны ($\delta_{dd} = 0$, $\delta_{id} = 0$), так как изолированный сульфат-ион имеет тетраэдрическую симметрию и его дипольный момент равен нулю. В водном растворе не происходит искажения формы сульфат-иона и его дипольный момент остается равным нулю. Этот вывод следует из того, что частота колебания ν_1(A), измеренная нами для раствора Li_2SO_4/H_2O, практически совпадает с соответствующей величиной для изолированного SO_4^{2-} [22–24].

Уширения за счет отталкивательных взаимодействий и процессов колебательной дефазировки имеют универсальный характер [20] и поэтому актуальны для $\nu_1(A)$ в растворе $NaNO_3/H_2O$, для $\nu_1(CN)$ в растворе $KSCN/H_2O$ и для $\nu_1(A)$ в растворе Li_2SO_4/H_2O.

Степень деполяризации линии $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- равна 0.06 [26], а степень деполяризации линии $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} = 0.01 [22–24]. Таким образом, эти линии являются резко поляризованными. Поэтому переориентации NO_3^- и SO_4^{2-} не дают непосредственных вкладов в ширины изотропных спектров КР, соответствующих модам $\nu_1(A)$ ($\delta_{or} = 0$).

Линия $\nu_1(C{\equiv}N)$ аниона SCN^- также является поляризованной (степень деполяризации 0.3) [19]. Поэтому вклад δ_{or} переориентаций SCN^- мал по сравнению с шириной δ изотропного спектра КР раствора $KSCN/H_2O$ и им можно пренебречь ($\delta_{or} = 0$) [19].

Теперь мы можем записать ширины спектральных полос $\nu_1(A)$ в растворе $NaNO_3/H_2O$ и $\nu_1(C{\equiv}N)$ в растворе $KSCN/H_2O$ в виде

$$\delta = \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep}, \quad (3)$$

а ширину спектральной полосы $\nu_1(A)$ в растворе Li_2SO_4/H_2O запишем как

$$\delta = \delta_{dep} + \delta_{rep}. \quad (4)$$

Для того, чтобы анализировать изменения вкладов, входящих в формулы (3), (4), под действием различных факторов (изменение температуры, активация ВИЭР) необходимо принять определенную модель строения раствора. По нашему мнению, солевая система (раствор или расплав) состоит из ионно-ассоциированных комплексов (ИАК) [11–13].

С увеличением температуры процессы колебательной релаксации, обычно, интенсифицируются. Это имеет место в расплавах [11–13]. В случае раствора Li_2SO_4/H_2O также наблюдается увеличение величины δ с ростом температуры. При нагревании раствора Li_2SO_4/H_2O интенсифицируются динамические процессы в растворе, что в свою очередь ведет к увеличению скорости релаксационных процессов, связанных с колебательной дефазировкой и отталкивательными взаимодействиями. Из этого следует, что с увеличением температуры ширина спектральной линии $\nu_1(A)$ в растворе Li_2SO_4/H_2O возрастает.

Аналогичные рассуждения могут быть проведены в отношении активации ВИЭР. В результате разряда под воздействием мощного гидравлического удара ИАК могут частично разрушаться и перестраиваться. Скорость колебательной релаксации может, как увеличиться, так и уменьшиться, в зависимости от характера перестройки ИАК. Наблюдаемое в эксперименте увеличение ширины δ колебательной полосы $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в спектре КР раствора Li_2SO_4/H_2O говорит о том, что при активации ВИЭР, также как и при увеличении температуры, имеет место увеличение скорости релаксационных процессов, связанных с колебательной дефазировкой и отталкивательными взаимодействиями. Такие изменения могут привести к увеличению ширины колебательной линии.

В случае растворов $NaNO_3/H_2O$ и $KSCN/H_2O$ мы наблюдаем уменьшение величины δ с увеличением температуры. Можно предположить, что повышение температуры приводит к более однородной структуре раствора, к частичному разрушению и перестройке ИАК. При этом среди ближайших соседей нитрат-иона и тиоцианат-иона увеличивается доля молекул воды и уменьшается доля катионов Na^+ и K^+. Соответственно величина δ_{dd} увеличивается, а δ_{id} уменьшается. Однако вклад ион-дипольных взаимодействий в ширину колебательной линии больше, чем вклад диполь-дипольных взаимодействий. Поэтому уменьшение δ_{id} более существенно будет влиять на величину δ, чем увеличение δ_{dd}. В результате ширина δ уменьшается с ростом температуры. Это согласуется с литературными данными [19, 26].

В растворе Li_2SO_4/H_2O повышение температуры также приводит к более однородной структуре раствора, к частичному разрушению и перестройке ИАК. При этом среди ближайших соседей сульфат-иона увеличивается доля молекул воды и уменьшается доля катионов Li^+. Однако для раствора Li_2SO_4/H_2O эти процессы не приводят уменьшению ширины δ, так как в этом случае $\delta_{dd} = 0$ и $\delta_{id} = 0$.

Аналогичные рассуждения могут быть проведены в отношении активации ВИЭР. Наблюдаемое в эксперименте уменьшение ширины δ колебательной полосы $\nu_1(A)$ в растворе $NaNO_3/H_2O$ и $\nu_1(CN)$ аниона SCN^- в спектре КР раствора $KSCN/H_2O$ говорит о том, что при активации ВИЭР, также как и при увеличении температуры, среди ближайших соседей нитрат-иона и тиоцианат-иона увеличивается доля молекул воды и уменьшается доля катионов Na^+ и K^+. Такие изменения могут привести к уменьшению вклада ион-дипольного взаимодействия в ширину колебательной линии.

Отметим, что уменьшение числа катионов и увеличение количества молекул воды среди ближайших соседей нитрат-иона и тиоцианат-иона в результате активации ВИЭР может привести к уменьшению скорости колебательной дефазировки. Это обстоятельство также способствует уменьшению ширины спектральной линии $\nu_1(A)$ в растворе $NaNO_3/H_2O$ и $\nu_1(CN)$ аниона SCN^- в спектре КР раствора $KSCN/H_2O$ при переходе рас-

твора в активированное состояние. Аналогичные факторы могут способствовать уменьшению величины δ и при увеличении температуры раствора.

Для сравнения отметим, что активация ВИЭР приводит к увеличению ширин колебательных линий в ионных расплавах [12, 13] и в ионных кристаллах [14]. Повышение температуры также приводит к увеличению ширин колебательных линий в ионных расплавах [11–13] и в ионных кристаллах [14, 21].

В ионных кристаллах и расплавах ближайшими соседями анионов являются катионы. Это справедливо как при повышении, так и при понижении температуры, как для нормального, так и для активированного состояния расплава. В то же время, при повышении температуры, как и при активации ВИЭР частично разрушаются ИАК и происходит существенное увеличение скорости фазовой релаксации, что и является причиной увеличения ширины колебательных линий в расплавах.

Таким образом, активация солевой системы (ионного кристалла, расплава, раствора) высоковольтным импульсным электрическим разрядом приводит к такому (активированному) состоянию этой системы, которое соответствует ее нагреву на несколько десятков градусов. При этом реальная температура системы остается практически неизменной. Отсюда следует, что активированное состояние солевой системы – это долгоживущее сильно неравновесное состояние. Оно характеризуется более однородной микроструктурой солевой системы и большей подвижностью ионов по сравнению с неактивированным состоянием.

В активированном состоянии солевой системы времена релаксации колебательно-возбужденных состояний молекулярных ионов оказываются меньше, чем в равновесном состоянии, если в данной солевой системе скорость колебательной релаксации возрастает с ростом температуры. Для тех солевых систем, у которых скорость колебательной релаксации с ростом температуры уменьшается, в активированном состоянии времена релаксации колебательно-возбужденных состояний молекулярных ионов оказываются больше, чем в равновесном состоянии. Активация солевой системы ВИЭР может приводить к изменению конфигурации электронной оболочки молекулярных ионов. Поэтому времена жизни активированного состояния различных солевых систем имеют аномально большие значения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03–03–33013) и Российской Федеральной Целевой Программы "Интеграция" (код проекта № 4.15 Ч 0009/935). Экспериментальные исследования проводились на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шабанов О.М., Гаджиев С.М., Тагиров С.М.* // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 12. С. 1828.
2. *Гаджиев С.М., Присяжный В.Д.* Ионные расплавы и твердые электролиты. Киев: Наукова думка, 1986. С. 21–31.
3. *Гаджиев С.М., Гусейнов Р.М., Присяжный В.Д.* // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 1. С. 47.
4. *Гусейнов Р.М., Гаджиев С.М., Присяжный В.Д.* // Расплавы. 1991. № 5. С. 91.
5. *Гусейнов Р.М., Гаджиев С.М., Гебекова З.Г.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 11. С. 1295.
6. *Гаджиев С.М., Гусейнов Р.М., Гебекова З.Г., Гаджиев А.С.* // Там же. 1998. Т. 34. № 1. С. 106.
7. *Кириллов С.А.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 5. С. 678.
8. *Перелыгин И.С.* // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 270.
9. *Кириллов С.А., Мусиенко И.С.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 11. С. 30.
10. *Kirillov S.A.* // J. of Molecular Liquids. 1998. V. 76. № 1–2. P. 35.
11. *Aliev A.R., Gadzhiev A.Z.* // Ibid. 2003. V. 107. № 1–3. P. 59.
12. *Алиев А.Р., Гафуров М.М.* // Расплавы. 1992. № 1. С. 30.
13. *Гафуров М.М., Алиев А.Р., Присяжный В.Д.* // Укр. хим. журн. 1992. Т. 58. № 9. С. 711.
14. *Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р.* // Журн. приклад. спектроскопии. 1995. Т. 62. № 1. С. 151.
15. *Гафуров М.М., Присяжный В.Д., Алиев А.Р.* // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59. № 10. С. 1015.
16. *Алиев А.Р., Гафуров М.М.* // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 5. С. 626.
17. *Драго Р.* Физические методы в химии. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 233–236.
18. *Хедвиг П.* Прикладная квантовая химия. М.: Мир, 1977. 595 с.
19. *Kato T.* // Molecular Physics. 1982. V. 46. № 2. P. 257.
20. *Кириллов С.А.* Динамические свойства молекул и конденсированных систем. Л.: Наука, 1988. С. 190–227.
21. *Алиев А.Р., Гафуров М.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 477.
22. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во Иностр. лит., 1949. 647 с.
23. *Кольрауш К.* Спектры комбинационного рассеяния. М.: Изд-во Иностр. лит., 1952. 466 с.
24. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
25. *Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перелыгин И.С. и др.* Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 122.
26. *Kato T., Umemura J., Takenaka T.* // Molecular Physics. 1978. V. 36. № 3. P. 621.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1095–1100

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗОНИТРИЛА

© 2005 г. **В. И. Томин, М. Брозис**

Институт физики Поморанского педагогического университета в Слупске, Польша

E-mail: tomin@pap.edu.pl

Поступила в редакцию 31.05.2004 г.

Энергии основного (S_0) и двух первых возбужденных (S_1 и S_2), состояний и их дипольные электрические моменты рассчитаны для свободных молекул диметиламинобензонитрила в различных конформациях с различными пирамидальными и твист-углами. Использованы пакеты компьютерных программ для расчетов полуэмпирическими методами HyperChem.v.5.0 и MOPAC 2002. Оптимизация геометрии основного состояния выполнена с помощью метода PM5. Показаны сильное различие спектральных свойств различных конформаций и необходимость его учета для правильного описания фотореакций.

Наиболее часто процессы, связанные с переносом заряда (ПЗ) в возбужденном состоянии молекул и молекулярных комплексов, встречаются среди первичных фотореакций. В индивидуальных молекулах внутримолекулярный ПЗ (ВПЗ) приводит к сильному изменению всех их основных физико-химических параметров. Вызванные световым возбуждением процессы ПЗ играют основополагающую роль в фундаментальных реакциях фотосинтеза растений, функционирования различных биологических организмов и используются в биотехнологиях. Довольно часто состояния с ПЗ обладают эффективной люминесценцией, и в этом случае может возникать так называемая двухполосная люминесценция.

Диметиламинобензонитрил (Д) представляет собой классический прототип молекулярных объектов с двумя широкими полосами в спектре люминесценции, первое исследование этого явления выполнено Липпертом в работе [1]. Структурная формула Д приведена на рис. 1. Положение полос свечения и соотношение их интенсивностей сильно зависят от полярности растворителя и температуры среды. В неполярных растворителях наблюдается только коротковолновая полоса свечения. Влияние полярности растворителя проявляется в сильном сольватохромном сдвиге длинноволновой полосы (полосы ПЗ) и увеличении ее интенсивности относительно интенсивности коротковолновой компоненты свечения. В [1] были приведены аргументы в пользу того, что вторая полоса принадлежит второму возбужденному ^1L_a синглетному состоянию, которое в полярных растворах обладает значительно большей полярностью. Совместно с реориентацией молекул сольватной оболочки Д за время жизни этого состояния значительно возрастает энергия сольватации, в результате чего возникает инверсия состояний S_1 (^1L_b) и S_2 (^1L_a).

Спустя 10 лет после работы [1] возникли новые интерпретации свойств двухполосной люминесценции. Рассматривались и обосновывались механизмы возникновения новой полосы эмиссии Д, связанные с образованием водородной связи, эксимеров и внутримолекулярного изменения структуры молекул. В числе последних моделей, учитывающих структурные изменения геометрии и вызванные ими перераспределения электронной плотности, следует упомянуть следующие: изменение ориентации плоскости диметильной группы (TICT, twisted internal charge transfer); регибридизация, связанная с изгибом аминогруппы (WICT, wagging internal charge transfer); регибридизация, приводящая к изгибу цианогруппы (RICT) и планарное перераспределение электронной плотности (PICT). В настоящее время в работах большинства исследователей надежно установлена связь двухполосной люминесценции с различными механизмами внутреннего переноса заряда в возбужденном состоянии.

Несмотря на огромное количество экспериментальных и теоретических работ [2], посвя-

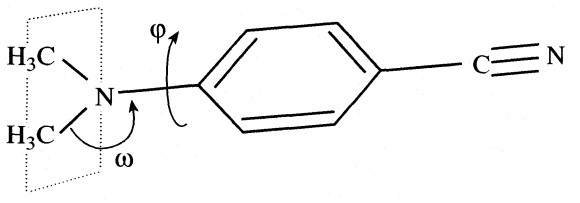


Рис. 1. Структурная формула молекулы диметиламинобензонитрила с указанием твист-угла φ и пирамидального угла ω.

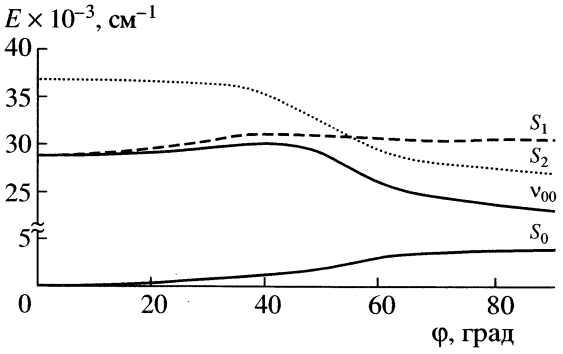


Рис. 2. Зависимости электронной энергии состояний S_0, S_1 и S_2, а также разности энергий S_0- и S_1-уровней $\nu_{00} = E(S_1) - E(S_0)$ от твист-угла φ.

щенных изучению систем с внутренним переносом заряда в возбужденном состоянии, в том числе молекул Д, остается много открытых вопросов в этой области. В частности, не изучены теоретически вероятность и механизм образования конформеров молекул, хотя недавно опубликованы непосредственные указания на их существенную роль в формировании спектров поглощения и эмиссии. С их существованием связывается, например, обнаруженное аномальное неоднородное уширение электронных спектров в растворах Д [3, 4].

В данной работе с помощью компьютерных полуэмпирических программ HyperChem.v.5.0 и MOPAC 2002 [5, 6] рассчитаны энергии основного (S_0) и двух первых возбужденных (S_1 и S_2) состояний и дипольные электрические моменты свободных молекул Д в различных конформациях. Полученные результаты непосредственно свидетельствуют о существовании конформеров с сильно различающимися спектральными характеристиками; в связи с этим обосновывается необходимость их учета для более детального описания свойств ансамбля молекул.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Пакет прикладных программ MOPAC 2002 основан на полуэмпирических квантово-механических методах. С его помощью можно определить как оптимальную геометрию, так и электронные свойства молекул с использованием полуэмпирического гамильтониана AM1, созданного Дюаром [5], или полуэмпирических гамильтонианов Стюарта PM3 и PM5 [6]. Получаемые молекулярные орбитали, теплоты образования и параметры, зависящие от молекулярной геометрии, могут быть использованы для расчетов вибронных спектров, дипольных моментов, сил осцилляторов и других важных свойств молекул в различных электронных состояниях.

Оптимизация геометрии основного состояния выполнялась посредством метода PM5 [6]. Энергии молекулы и значения дипольных моментов получены с использованием метода ZINDO/S CI в предположении жесткой плоской структуры ароматического кольца. Изучены конфигурации с различными пространственными углами (см. рис. 1): φ – торсионный, или твист-угол между плоскостями диметильной группы и бензольного остатка; ω – угол между плоскостью NCC и связью NC (деформационный пирамидальный угол), его изменение ведет к образованию пирамидальной структуры молекулы. Во всех расчетах изменялась только одна координата (φ или ω), характеризующая отклонение от плоской геометрии, а все остальные геометрические параметры оставались постоянными.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 2 представлены энергии основного (S_0) и двух первых возбужденных (S_1 и S_2) электронных состояний Д для различных твист-углов φ. В основном состоянии энергия молекулы имеет минимум при плоской конфигурации φ = 0, где плоскости бензольного кольца и диметильной группы совпадают. С отклонением угла φ от этого равновесного значения в интервале 0–90° энергия состояния увеличивается на 3920 см$^{-1}$.

В возбужденных состояниях S_1 и S_2 зависимости энергии состояний от угла φ существенно иные. Низшее возбужденное состояние S_1 тоже имеет минимум при плоской конфигурации молекулы, с отклонением плоскости диметильной группы от этого положения энергия состояния плавно растет от 28800 до 31600 см$^{-1}$ при φ ≈ 40°. В дальнейшем для угла φ в интервале 40–90° энергия почти не изменяется. Энергия следующего, более высокого энергетического состояния S_2 ведет себя совершенно противоположным способом. В плоской конфигурации молекула имеет максимум энергии, которая постепенно уменьшается от 36830 до 26870 см$^{-1}$ с ростом твист-угла от 0 до 90°. Энергетический зазор $\Delta E = E(S_1) - E(S_2)$ между состояниями S_1 и S_2 при этом сильно изменяется до нулевого значения при φ ~ 55°. В этой интересной точке происходит инверсия уровней S_1 и S_2, и для φ > 55° уровень S_2 расположен ниже уровня S_1.

Рассмотрим далее зависимости энергии от изменения деформационного пирамидального угла ω (рис. 3). Как видно, энергии рассматриваемых состояний растут с увеличением ω. Кривая основного состояния отражает гладкий монотонный рост от 0 до 8300 см$^{-1}$ при увеличении угла от 0 до 40°. В возбужденных состояниях энергия плавно возрастает в дипазоне от 0 до ~26°, причем энергия уровня S_1 изменяется сильнее нежели S_2, в по-

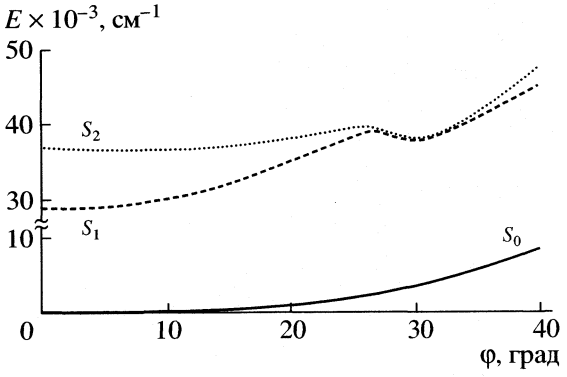


Рис. 3. Зависимости электронной энергии состояний S_0, S_1 и S_2 от пирамидального угла ω.

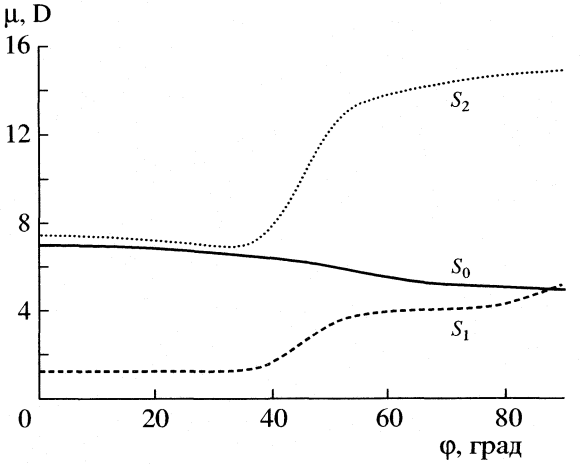


Рис. 4. Дипольные моменты состояний S_0, S_1 и S_2 в зависимости от твист-угла φ.

следующем обе кривые ведут себя примерно одинаково и имеют локальный минимум вблизи ω ~ 30°.

На рис. 4 представлены зависимости дипольных моментов S_0-, S_1- и S_2-состояний от твист-угла φ. Плоская структура имеет дипольный момент в основном состоянии $\mu_g \approx 7$ D, рост твист-угла, т.е. плавное изменение ориентации диметильной группы до перпендикулярной, сопровождается постепенным снижением этой величины до 4.9 D. Дипольный момент μ_e возбужденного состояния S_1 составляет ~1.2 D, плавно, но неравномерно, возрастая до ~5 D при значении угла φ = = 90°. Характерно, что основное изменение наблюдается в интервале от 40 до 55°. В состоянии S_2 при плоской конфигурации диполь только на ~0.5 D превышает тот же параметр в состоянии S_0, и его значение составляет 7.5 D. С ростом угла φ до ~35° происходит незначительное падение момента, он достигает своего минимального значения 7 D и затем быстро растет на отрезке до 55° до значения ~14.5 D. Максимальное значение момента составляет ~14.8 D и отвечает перпендикулярной ориентации диметильной группы (φ = 90°).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергии синглетных состояний S_0, S_1 и S_2 были рассчитаны в ряде работ с использованием различных как неэмпирических (*ab initio*), так и полуэмпирических методов [2, 7–13]. В незамещенных ароматических углеводородах (бензол, нафталин) запрещенное состояние ^1L_b является низшим синглетным состоянием S_1, в то время как разрешенное состояние ^1L_a – состоянием S_2. Для молекул углеводородов, в которых симметрия заполненных и незаполненных молекулярных орбиталей искажена замещением, состояние ^1L_b смешивается с ^1L_a в S_1-состоянии и наоборот для уровня S_2. Об этом свидетельствуют, например, экспериментальные измерения поляризации спектров возбуждения и люминесценции.

Следует отметить существенный разброс величин как абсолютных энергий состояний, так и их разностей. Ни один из методов не дает, в частности, удовлетворительного согласия частот электронных 0–0-переходов, с эсперимента льными значениями для молекул в свободном состоянии в струях [8]. Данные различных работ сопоставлены в табл. 1. В основном состоянии S_0, по данным большинства работ, энергия растет с увеличением угла φ, как было предсказано еще в первых работах по Д [2]. Полученное в [2] изменение в 3920 см$^{-1}$ при увеличении φ от 0 до 90° очень хорошо согласуется с величиной 3900 см$^{-1}$ [7]. В других работах тоже приводятся данные, показывающие рост энер-

Таблица 1. Энергии синглетных состояний S_0, S_1 и S_2, а также разность энергий этих состояний $\nu_{00} = E_{em}(S_1, S_2) - E(S_0)$ для молекул диметиламинобензонитрила в свободном состоянии

Ссылка	$E(S_0)$, см$^{-1}$		$E(S_1)$, см$^{-1}$		$E(S_2)$, см$^{-1}$		ν_{00}, см$^{-1}$	
	φ = 0	φ = 90	φ = 0	φ = 90	φ = 0	φ = 90	φ = 0	φ = 90
*	0	3920	28800	30160	36830	26870	28800	22950
[9]	0	810	30600	36130	31400	33800	30600	33000
[7]	0	3900	35000	41900	37000	36000	35000	32100

* Наши данные.

Таблица 2. Дипольные моменты (D) синглетных состояний S_0, S_1 и S_2 молекул диметиламинобензонитрила в свободном состоянии

Теория						Эксперимент					
*		[13]		[10]		[11]		[12]		[14]	
φ = 0	φ = 90	φ = 0	φ = 90	φ = 0	φ = 90	φ = 0	φ = 90	φ = 0	φ = 90	φ = 0	φ = 90
7.0	4.8	5.6	6.9	6.9	–	6.6	–	8.9	–	6.15	
7.5	14.7	3.4	14.8	–	14.7	–	16.0	–	12.4	5.7	16.5

гии состояний с углом φ, хотя численно зависимости отличаются от наших.

Низшее возбужденное состояние S_1 в работах всех авторов имеет, так же как и данной работе, минимум при плоской конфигурации молекулы, однако, положение этого состояния по отношению к основному, энергия которого принималась за нулевую, различается значительно, и разброс данных составляет более 3000 $см^{-1}$ от средней величины. Значение 32230 $см^{-1}$, к которому может быть осуществлена привязка, получено экспериментально [8] в исследованиях возбужденной монохроматическим излучением лазера (LIF, laser induced fluorescence) люминесценции Д в струях. Наше значение 28800 $см^{-1}$ меньше этой величины, а в работах [7] получена энергия 35000 $см^{-1}$, существенно превышающая ее. Рост угла φ приводит к повышению во всех приведенных случаях энергии состояния S_1, наибольшее повышение 6900 $см^{-1}$ дают авторы [7]; в нашем случае эта величина составляет 1360 $см^{-1}$.

Второе возбужденное синглетное состояние ведет себя в зависимости от твист-угла совершенно противоположным, нежели S_1, образом. Отметим совпадение его абсолютной энергии в нашей работе 36830 и в [7] – 37000 $см^{-1}$ для плоской геометрии молекулы. С ростом угла φ в диапазоне от 0 до 90° энергия этого состояния падает сильнее всего по нашим данным от 36830 до 26870 $см^{-1}$, т.е. на 9960 $см^{-1}$. В [7] тоже отмечается падение в этом диапазоне, однако только на 1000 $см^{-1}$.

Полученные энергии позволяют вычислить частоты электронных 0–0-переходов (разность энергий нулевых колебательных уровней молекулы в основном и возбужденном электронных состояниях) для $S_0 \longrightarrow S_1$- и $S_0 \longrightarrow S_2$-каналов в различных геометриях, отличающихся твист-углами φ. Для вычисления частот 0–0-переходов бралась разность энергий соответствующих электронных состояний для различных углов φ. Полученные таким образом частоты приведены в последних колонках табл. 1 для всех сравниваемых методов. Как видно, во всех работах изменение частоты $\Delta\nu_{00} = \nu_{00}(\varphi = 0) - \nu_{00}(\varphi = 90°)$ является существенным. Большинство результатов указывает на уменьшение этой частоты с ростом угла φ. Наибольшее изменение 5850 $см^{-1}$ получено в нашей работе для $S_0 \longrightarrow S_2$-перехода, полоса которого и отвечает реальному поглощению; значительное различие (~2900 и ~–2400 $см^{-1}$) получено также в [7] и [9].

В ряде работ обнаружены минимумы энергии, связанные с другими геометриями конформеров Д [2]. Используя метод PM5, мы исследовали влияние на рассматриваемые синглетные состояния S_0, S_1 и S_2 изменения угла ω (см. рис. 1), а также углов изгиба связей C–C и C≡N в плоскости ароматического кольца. Из рассматриваемых случаев удалось обнаружить дополнительные локальные минимумы в S_1- и S_2-состояниях только при пирамидальном угле ω = 30°, соответствующие зависимости представлены на рис. 3. Во всех остальных случаях изменение геометрии приводило к быстрому росту энергии с углом. Основное состояние S_0 достаточно устойчиво по отношению к изменению угла ω, с его ростом энергия плавно и значительно растет до 8000 $см^{-1}$ при $\omega \approx 40°$. Ожидать особенностей, связанных с углом ω, можно в состоянии S_2, где энергия в локальном минимуме практически такая же, как и при плоской геометрии молекулы.

Полезно рассмотреть, кроме энергии, данные кванто-химических расчетов других молекулярных параметров, таких, например, как дипольные моменты, которые в настоящее время хорошо определяются экспериментальными методами. Дипольные моменты рассчитывались различными авторами, некоторые данные представлены в табл. 2. Как видно, в состоянии S_0 дипольный электрический момент составляет от 5.6 до 7.0 D. Наше расчетное значение 7.0 D наиболее близко к данным работы [10] (6.9 D) и соответствует экспериментальным данным [11, 14] ~6.6 D.

Зависимости дипольных моментов основного состояния μ_g от твист-угла φ рассчитаны еще в [13]. Следует отметить различие в ходе полученных кривых: в [13] момент растет от 5.6 до 6.8 D, в то время как по нашим данным он падает от 7.0 до 4.8 D. Состояние S_1 имеет малый дипольный момент (1.2 D), который растет до 5 D при φ = 90°. Состояние S_2, которое и наблюдается при поглощении света, поскольку сила осциллятора для перехода в него существенно больше, чем для перехода $S_0 \longrightarrow S_1$, имеет момент 7.5 D в плоской конфигу-

рации. Эта величина соответствует экспериментально полученному значению ~6 D, определенному в [14] для перехода с поглощением. Перпендикулярная ориентация диметильной группы ($\varphi = 90°$) имеет значительно больший дипольный момент (14.7–14.8 D), который удивительно точно определяется и другими методами [10, 11, 13]. Полученные результаты хорошо соответствуют экспериментальным величинам 16.0–16.6 D [11, 14].

Воспользуемся теперь нашими результатами расчетов для интерпретации вероятности образования различных конформеров Д. При температурах, отличных от 0 K, распределение вероятности будет определяться приведенными на рис. 2 энергиями различных конформеров и температурой, а для отыскания вида конкретной зависимости можно воспользоваться распределением Больцмана. Найденная таким образом функция распределения для основного состояния ρ_g (φ) показана на рис. 5 для комнатной температуры. Видно достаточно широкое распределение конформеров по углам φ, полуширина этого распределения составляет ~30°. Все находящиеся в этом диапазоне конформеры, если присутствуют в ансамбле одновременно, должны приводить к уширению полосы электронного спектра поглощения при условии различия их частот ν_{00}. Соответствующие различия 0–0-частот, как видно из табл. 1 и данных рис. 2, довольно велики как для перехода $S_0 \longrightarrow S_1$, так и для $S_0 \longrightarrow S_2$, и их величины варьируют в широком диапазоне (3000–6000 $см^{-1}$).

Следует отметить, что по данным наших расчетов поглощения, которые будут опубликованы позднее, сила осциллятора для перехода $S_0 \longrightarrow S_2$ в 13 раз выше, и ее абсолютное значение составляет 0.6435. (Кроме того, положение обоих переходов соответствует экспериментальным спектрам поглощения рассматриваемых молекул в неполярных растворителях. Здесь отметим дополнительно, что правильность расчетов поглощения считается одним из подтверждений работоспособности метода и качества расчетов [2]).

Рассмотрим теперь возбужденные энергетические состояния, ответственные за люминесценцию молекул. Поглощение происходит сильнее всего за счет переходов $S_0 \longrightarrow S_2$, а затем вследствие сильного взаимодействия колебательных состояний S_1 и S_2 быстро заселяется уровень S_1 рассматриваемой конформации, с которого после установления равновесного распределения по колебаниям осуществляется спонтанное излучение либо же конкурирующий переход в состояния с переносом заряда, характеризующееся твист-углами, близкими к 90°. По этой причине гиперповерхностью для возможной реакции переноса заряда является представленная на рис. 5 кривая, состоящая из низших ветвей энергии состояний S_1 и S_2, показанных на рис. 2. В диапазоне от 0 до ~50° это –

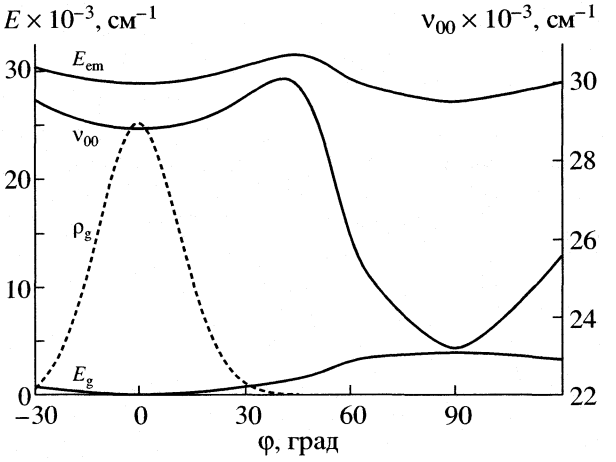


Рис. 5. Энергии основного состояния S_0 и низшего уровня спонтанного излучения E_{em}, построенного как комбинация низших ветвей уровней S_1 и S_2, а также энергетический зазор для испускания $\nu_{00} = E_{em}(S_1, S_2) - E(S_0)$ и распределения молекул по конформациям в зависимости от твист-угла φ.

энергетическая ветвь S_1-уровня, а для больших твист-углов от (~50 до 90°) – ветвь S_2.

Большинство авторов приписывает состояние с перпендикулярной ориентацией диметильной группы в Д внутреннему переносу заряда, механизм которого в деталях еще не установлен [2]. Обычно состояние с плоской конфигурацией считается локально возбужденным и ответственным за переход с поглощением, а изменение конфигурации в процессе жизни возбужденного состояния связывают с поворотами плоскости диметильных групп на 90° и переносом заряда. Эти два состояния отделены барьером, высота которого для свободных молекул составляет по нашим данным ~5200 $см^{-1}$. В связи с этим, как видно из нашей схемы, даже при температурах выше комнатной молекула не в состоянии преодолеть энергетический барьер за счет тепловой энергии. Это объясняет отсутствие длинноволновой полосы переноса заряда в струях данных молекул, где обычно температура составляет несколько градусов Кельвина. Представленная на рис. 5 картина типична для эндотермических реакций, и такой характер рассматриваемой реакции получался в большинстве опубликованных работ [2]. Если учесть распределение молекул по углам φ в возбужденном состоянии, то мы приходим также к существованию конформаций в возбужденном состоянии с различными частотами 0–0-перехода и необходимости их учета для правильного описания спектров и других фотореакций.

Таким образом, получено хорошее согласие рассчитанных энергий и дипольных моментов конформаций Д с различными твист-углами и с данными других методов. Результаты расчетов ука-

зывают на существование конформаций с сильно различающимися спектральными свойствами и позволяют сделать выводы относительно их свойств. Учет распределения молекул по конфигурациям дает дополнительное уширение спектров, кроме известного колебательного, и необходим для правильного описания тонких особенностей и селективности фотореакций в парах и растворах. Полученные данные свидетельствуют об эндотермичности реакции переноса заряда и позволяют объяснить отсутствие полосы переноса заряда у молекул Д в струях и парах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lippert E., Luder W., Boos H.* // Advances in Molecular Spectroscopy. / Ed. by A. Mangini. Oxford: Pergamon Press, 1962. P. 1.
2. *Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Rettig W.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 3899.
3. *Tomin V.I., Hubisz K., Mudryk Z.* // Z. Naturforsch. 2003. B. 58a. S. 529.
4. *Tomin V.I., Hubisz K.* // J. Fiz. Chemii. 2004. T. 78. P. 1275.
5. *Dewar M.J.P., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3902.
6. *Stewart J.J.* // J.Comp.Chem.1989. V. 10.P.209; MOPAC 2000. Tokyo: Fujitsu Ltd., 1999.
7. *Parusel A.B.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 2. P. 5545.
8. *Howell R., Philips D., Petek H., Yoshihara K.* // Chem. Phys. 1994. V. 188. P. 303.
9. *Gorse A.D., Pesquer A.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 4039.
10. *Sobolewski A.L., Domcke W.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 259. P. 119.
11. *Demeter A., Druzhinin S., George M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 323. P. 351.
12. *Scholes G.D., Gould I.R., Parker A.W., Phillips D.* // Chem. Phys. 1998. V. 234. P. 21.
13. *Parusel A.B., Schamschule J., Kohler G.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 544. P. 253.
14. *Baumann W., Bischof H., Frohling J.C. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1992. V. 64. P. 49.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1101–1108

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК539.193+539.194:547.298.1

АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ИЗОТОПОМЕРОВ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА И НЕЗАМЕЩЕННОГО N,N-ДИМЕТИЛКАРБАМОИЛХЛОРИДА ПРИ МАСШТАБИРОВАНИИ СИЛОВОГО ПОЛЯ, РАССЧИТАННОГО МЕТОДОМ MP2 С ВКЛЮЧЕНИЕМ В БАЗИС *f*-ФУНКЦИЙ

© 2005 г. Л. С. Хайкин*, О. Е. Грикина*, Н. Ф. Степанов*, А. Ковач**

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

***Венгерская академия наук, Будапештский университет технологии и экономики*

E-mail: nifest@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 02.06.2004 г.

Квадратичные силовые поля молекул Me_2NCHO и Me_2NCClO рассчитаны методами RHF и MP2(full) с базисными наборами от 6-311G(*d*,*p*) до 6-311G(3*df*,2*p*). В предположении молекулярной симметрии C_s впервые выполнен анализ имеющихся в литературе колебательных спектров для шести изотопомеров Me_2NCHO и незамещенного изотопомера Me_2NCClO при использовании процедуры масштабирования Пулаи. Надежные матрицы силовых постоянных для амидов получены только при учете электронной корреляции и использовании расширенного базиса, содержащего поляризационные *f*-функции для атомов тяжелого остова.

Настоящая работа является продолжением начатого на примере молекулы формамида H_2NCHO (**I**) [1] анализа колебательных спектров простейших амидов, который мы основываем на масштабировании методом Пулаи [2–4] квантово-химических силовых полей в приближении MP2(full). Известные в литературе колебательные спектры объектов исследования – N,N-диметилформамида Me_2NCHO (**II**) [5–10] и N,N-диметилкарбамоилхлорида Me_2NCClO (**III**) [11, 12] – до настоящего времени строго не интерпретированы, и, как следствие, надежно не определены их квадратичные силовые поля. Масштабирование квантово-химических силовых полей, рассчитанных ранее методом RHF, не позволило удовлетворительно воспроизвести сдвиги полос в экспериментальных спектрах газовой фазы **II**, наблюдавшиеся при изотопном замещении тяжелых атомов и дейтерировании [8, 9]. Для целого ряда колебаний молекулы **III**, включая валентное колебание связи C=O, при масштабировании силового поля в приближении B3LYP/6-31G(*d*) не удалось достичь отклонений рассчитанных частот от экспериментальных значений менее, чем на 20–30 $см^{-1}$ [12].

Если не принимать во внимание ангармонизм фундаментальных частот в экспериментальных спектрах, масштабирование использованным нами методом Пулаи [2–4] прежде всего компенсирует систематические погрешности квантово-химического расчета. Одним из критериев однозначности выполненного анализа колебательных спектров должна быть хорошая переносимость масштабирующих множителей, полученных для данного теоретического приближения расчета, в ряду родственных соединений.

Как уже обсуждалось нами на примере молекулы **I** [1], квантово-химические оценки симметрии равновесной конформации и гармонической частоты веерного колебания аминогруппы NC_{Ac} wag в амидах существенно зависят от использованного приближения расчета. Важно, что при учете электронной корреляции в приближении MP2(full) только включение в базисный набор поляризационных *f*-функций приводит к предполагаемой из эксперимента плоской конформации с симметрией C_s и к адекватной частоте рассматриваемого колебания. В случае **II** (но не **III**) симметрию C_s для равновесной конформации, помимо расчетов методами RHF и MP2(full) в базисе 6-311G(3*df*,2*p*), дает расчет в приближении MP2(full)/6-311G(*d*,*p*) [13], что позволило нам использовать модели силового поля в каждом из этих вариантов при решении обратной спектральной задачи. Достижение при масштабировании методом Пулаи [2–4] сходства силовых постоянных для разных квантово-химических моделей силового поля может служить еще одним необходимым критерием однозначности выполненного анализа.

Использованный подход позволил провести полную интерпретацию имеющихся колебательных спектров шести изотопомеров **II** ($(CH_3)_2NCHO$, $(CD_3)_2NCHO$, $(CD_3)_2NCDO$, $(CH_3)_2NCH^{18}O$, $(CH_3)_2^{15}NCHO$, $(CH_3)_2N^{13}CHO$, со-

Таблица 1. Внутренние координаты локальной симметрии в равновесных конформациях симметрии C_s молекул H_2NCHO (**I**), Me_2NCHO (**II**) и Me_2NCClO (**III**) и масштабирующие множители для квантово-химических силовых полей

№	Координата: Обозначение	Координата: Образец определения для молекулы Me_2NCHO (**II**)	Масштабирующий множитель: **I**	**II**			**III**
			A [1]	A	B	C	A
		Колебания аминного фрагмента					
1	NC_{Ac}str		0.923	0.924	0.935	0.828	0.945
2, 3	NC_{Me}(NH)str		0.887	0.896	0.897	0.831	0.892
4	$C_{Me}NC_{Me}$(HNH)def	$(2\,C_{Me}NC'_{Me}$ bend $- C_{Ac}NC_{Me}$ bend $- C_{Ac}NC'_{Me}$ bend$)/\sqrt{6}$	0.945	1.091	1.105	0.905	1.035
5	NC_{Ac}rock	$(C_{Ac}NC_{Me}$ bend $- C_{Ac}NC'_{Me}$ bend$)/\sqrt{2}$	0.993	0.930	0.942	0.782	0.946
6	NC_{Ac}wag	$NC_{Ac}/C_{Me}NC'_{Me}$ out-of-plane(wag)	2.55	2.0	2.65	1.8	1.18
		Колебания формильной (хлорформильной) группы					
7	C=Ostr		0.914	0.914	0.907	0.785	0.896
8	CH(CCl)str		0.901	0.901	0.905	0.827	0.861
9	NCOdef	$(2\,NC_{Ac}O$ bend $- NC_{Ac}H$ bend $- OC_{Ac}H$ bend$)/\sqrt{6}$	0.971	1.060	1.059	0.926	1.093
10	CH(CCl)rock	$(NC_{Ac}H$ bend $- OC_{Ac}H$ bend$)/\sqrt{2}$	0.949	0.931	0.925	0.791	0.999
11	CH(CCl)wag	$C_{Ac}H/NC_{Ac}O$ out-of-plane(wag)	0.965	0.969	0.978	0.756	0.976
		Торсионные колебания					
12	NC_{Ac}tors	$[C_{Me}, C'_{Me}]$ N–C_{Ac} [O, H](tors)	0.784	0.800	0.800	0.760	0.801
13, 14	NC_{Me}tors	$[C_{Ac}, C'_{Me}]$ N–C_{Me} $[H_{in}, H_{out}, H'_{out}]$(tors)	–	0.880	0.9*	0.9*	0.880
		Колебания метильной группы					
15, 16	Mes. str	$(C_{Me}H_{in}$ str $+ C_{Me}H_{out}$ str $+ C_{Me}H'_{out}$ str$)/\sqrt{3}$	–				
17, 18	Mestr A	$(2\,C_{Me}H_{in}$ str $- C_{Me}H_{out}$ str $- C_{Me}H'_{out}$ str$)/\sqrt{3}$	–	0.886	0.888	0.847	0.875
19, 20	Mestr B	$(C_{Me}H_{out}$ str $- C_{Me}H'_{out}$ str$)/\sqrt{2}$	–				
21, 22	Mes. def	$(H_{out}C_{Me}H'_{out}$ bend $+ H_{in}C_{Me}H'_{out}$ bend $+ H_{in}C_{Me}H_{out}$ bend $-$ $- NC_{Me}H_{in}$ bend $- NC_{Me}H_{out}$ bend $- NC_mH'_{out}$ bend$)/\sqrt{6}$	–	0.946	0.943	0.804	0.943
23, 24	Medef A	$(2\,H_{out}C_{Me}H'_{out}$ bend $- H_{in}C_{Me}H'_{out}$ bend $- H_{in}C_{Me}H_{out}$ bend$)/\sqrt{6}$	–	0.930	0.934	0.820	0.924
25, 26	Medef B	$(H_{in}C_{Me}H'_{out}$ bend $- H_{in}C_{Me}H_{out}$ bend$)/\sqrt{2}$	–				
27, 28	Merock ∥	$(2\,NC_{Me}H_{in}$ bend $- NC_{Me}H_{out}$ bend $- NC_{Me}H'_{out}$ bend$)/\sqrt{6}$	–	0.933	0.934	0.816	0.925
29, 30	Merock ⊥	$(NC_{Me}H_{out}$ bend $- NC_{Me}H'_{out}$ bend$)/\sqrt{2}$	–				

Обозначения: обозначения колебаний: str – валентное; bend – деформационное для валентного угла, def – деформационное колебание локальной симметрии для метильной или аминной группы; rock – маятниковое (∥ и ⊥ – параллельное и перпендикулярное относительно локальной плоскости симметрии данной метильной группы); wag – веерное; tors – торсионное (сумма движений в 4-атомных фрагментах); s – симметричное; in и out – расположение атома H метильной группы соответственно в плоскости симметрии молекулы и вне ее; **A** и **B** – модели силового поля MP2(full) соответственно с базисами 6-311G(3*df*, 2*p*) и 6-311G(*d*, *p*); **C** – модель RHF/6-311G(3*df*, 2*p*); звездочкой отмечены фиксированные значения.

ответственно, **IIa–IIf**) [8–10] и незамещенного изотопомера **III** [12]. При этом 16 масштабирующих множителей (табл. 1) уточнялись подгонкой теоретических частот к одинаковому набору 109 экспериментальных частот и изотопных сдвигов в случае **II** и 22 экспериментальных частот в случае **III**. При масштабировании в варианте MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*) получены надежные силовые поля обеих молекул в плоской равновесной C_s-конформации (табл. 2). Достигнутая сходимость рассчитанных частот с экспериментом характеризуется средней ошибкой 2–5 $см^{-1}$ (или 0.2–0.6%) и 2 $см^{-1}$ (или 0.2%), соответственно для **II** (табл. 3–5) и **III** (табл. 6). Квантово-химические расчеты проведены с помощью программы Gaussian 98 [14] в Будапештском университете технологии и экономики (Венгрия).

Значительное увеличение по сравнению с единицей масштабирующего множителя, отвечающего колебанию NC_{Ac}(wag) в простейших амидах (табл. 1), можно объяснить присущей данному колебанию сильной ангармоничностью [1, 13]. Как видно из табл. 1, при переходе от **I** к **II** и **III** этот множитель в случае модели силового поля

Таблица 2. Масштабированные силовые постоянные во внутренних координатах для молекул Me_2NCHO и Me_2NCClO по результатам расчетов в приближениях MP2(full)/6-311G(3*df*, 2*p*) (**A**), MP2(full)/6-311G(*d*, *p*) (**B**) и RHF/6-311G(3*df*, 2*p*) (**C**)

Обозначение силовой постоянной	Me_2NCHO			Me_2NCClO
	A	**B**	**C**	**A**
NC_{Ac} str	**6.85**	**6.86**	**6.69**	**7.58**
/ NC_{Me}^{trans} str	0.19	0.18	0.19	0.20
/ NC_{Me}^{cis} str	0.23	0.22	0.23	0.25
/ $C_{Me}NC_{Me}$ def	–0.34	–0.32	–0.31	–0.50
/ C=O str	1.12	1.08	1.43	0.90
/ CH(CCl) str	0.17	0.18	0.15	0.56
/ NCO def	0.30	0.30	0.31	0.27
/ CH(CCl) rock	0.29	0.29	0.25	0.53
NC_{Me} str (*trans*, *cis)**	**5.20, 5.11**	**5.18, 5.10**	**5.11, 4.98**	**5.00, 4.93**
/ NC_{Ac} rock, */ NC_{Ac} rock	0.29, –0.31	0.28, –0.30	0.27, –0.28	0.28, –0.36
/ Me^{trans} s. str, */ Me^{cis} s. str	0.25, 0.24	0.25, 0.24	0.27, 0.25	0.18, 0.20
/ Me^{trans} s. def, */ Me^{cis} s. def	–0.46, –0.46	–0.46, –0.46	–0.44, –0.44	–0.50, –0.48
$C_{Me}NC_{Me}$ def	**0.94**	**0.95**	**0.91**	**1.07**
/ CH(CCl) rock	(–0.05	–0.05	–0.05)	–0.22
NC_{Ac} rock	**1.01**	**1.01**	**0.97**	**1.27**
/ NCO def	(–0.04	–0.03	–0.04)	–0.27
/ CH(CCl) rock	(–0.01	–0.01	0.00)	0.27
NC_{Ac}wag	**0.18**	**0.18**	**0.18**	**0.11**
C=O str	**11.56**	**11.48**	**11.79**	**11.93**
/ CH(CCl) str	0.43	0.44	0.46	0.87
/ NCO def	0.32	0.30	0.28	0.37
/ CH(CCl) rock	–0.30	–0.30	–0.28	–0.31
CH(CCl) str	**4.51**	**4.52**	**4.51**	**2.45**
/ NCO def	(–0.16	–0.16	–0.14)	–0.58
NCO def	**1.32**	**1.32**	**1.31**	**1.47**
/ CH(CCl) rock	(–0.01	–0.01	0.00)	–0.20
CH(CCl) rock	**0.63**	**0.64**	**0.63**	**1.35**
CH(CCl)wag	**0.42**	**0.43**	**0.41**	**0.49**
NC_{Ac}tors	**0.27**	**0.26**	**0.25**	**0.23**
NC_{Me}tors (*trans*, *cis)**	**0.07, 0.04**	**0.07, 0.04**	**0.07, 0.04**	**0.03, 0.03**
Me s. str (*trans*, *cis)**	**4.84, 4.87**	**4.83, 4.87**	**4.89, 4.94**	**4.87, 4.85**
Me str A (*trans*, *cis)**	**4.83, 4.90**	**4.83, 4.90**	**4.80, 4.92**	**4.83, 4.88**
Me str B (*trans*, *cis)**	**4.67, 4.70**	**4.67, 4.70**	**4.64, 4.65**	**4.77, 4.69**
Me s. def (*trans*, *cis)**	**0.62, 0.62**	**0.63, 0.62**	**0.60, 0.60**	**0.63, 0.62**
Me def A (*trans*, *cis)**	**0.57, 0.54**	**0.57, 0.55**	**0.57, 0.55**	**0.55, 0.54**
Me def B (*trans*, *cis)**	**0.54, 0.55**	**0.55, 0.56**	**0.54, 0.55**	**0.54, 0.54**
Me rock∥ (*trans*, *cis)**	**0.77, 0.77**	**0.78, 0.78**	**0.78, 0.77**	**0.82, 0.78**
Me rock⊥ (*trans*, *cis)**	**0.79, 0.77**	**0.80, 0.78**	**0.79, 0.78**	**0.77, 0.78**

Примечание. Обозначения колебаний см. в табл. 1. Жирным шрифтом выделены диагональные силовые постоянные (координаты, относящиеся к метильной группе в *цис*-положении к C=O, отмечены звездочкой). Через косую черту приведены силовые постоянные взаимодействия, модули которых не менее 0.2. Постоянные для валентных колебаний выражены в мдин $Å^{-1}$, для взаимодействий между валентными и деформационными колебаниями – в мдин, для деформационных колебаний всех типов – в мдин Å.

Таблица 3. Отнесение полос в ИК-спектре газовой фазы незамещенного изотопомера N, N-диметилформамида $(CH_3)_2NCHO$ (**IIa**) при использовании масштабированного силового поля в приближении MP2(full)/6-311G(3*df*, 2*p*)

№	Колебание: Форма (основной вклад)	Расчет: ν, $см^{-1}$	Расчет: РПЭ, %	Расчет: *I*, км/моль	Опыт [8–10] ν, $см^{-1}$
		A'			
1	Me(*cis*) str A	3021	94	0.2	–
2	Me(*trans*) str A	2997	96	11.2	2987w *B*
3	Me(*cis*) s.str	2891	92	46.4	2884*
4	Me(*trans*) s.str	2884	93	50.5	2884*
5	$C_{Ac}H$ str	2856	98	75.7	2853 (57) *B*
6	C=O str	1718	76	407	1715 (360) *A*
7	Me(*trans*) def A	1514	52	25.9	1520m
8	Me(*cis*) def A	1476	85	13.9	1480 (40)
9	Me s. def synph	1439	77	4.4	1437w
10	NC_{Ac} str, Me s.def	1414	20, 30	68.2	1411m
11	Me s. def antiph	1407	59	11.2	1408m
12	$C_{Ac}H$ rock	1383	76	27.3	1381s *A*
13	NC_{Me} as.str	1269	59	31.7	1266 (23) *B*
14	Me rock‖ synph	1081	52	104	1084 (78) *A*
15	Me rock‖ antiph	1057	80	3.0	1062 (9)*
16	NC_{Me} s. str, NCO def	867	64, 22	2.3	867 (0.6) *A*
17	NCO def, NC_{Me} s. str	657	33, 30	6.1	659 (1.1) *A*
18	CNC def	403	81	1.2	403 (1.1)*
19	NC_{Ac} rock	319	68	10.9	318s*
		A"			
20	Me(*cis*) str B	2957	95	12.1	2942m *C*
21	Me(*trans*) str B	2947	95	37.0	2930 (105)
22	Me(*cis*) def B	1470	84	14.9	1464 (40) *C*
23	Me(*trans*) def B	1449	84	3.8	1443 (100)
24	Me rock⊥ antiph	1160	87	3.3	1154 (0.2) *C*
25	Me rock⊥ synph	1104	91	0.1	–
26	$C_{Ac}H$wag	1008	98	0.3	1010 (0.3)
27	NC_{Ac}wag, NC_{Ac}tors	356	54, 43	14.0	355 (21.6)
28	NC_{Me}tors antiph, NC_{Ac}tors, NC_{Ac}wag	251	37, 36, 24	1.4	245*
29	NC_{Me}tors synph	167	86	0.2	–
30	NC_{Me}tors antiph, NC_{Ac}tors	113	76, 12	0.02	113 (2.4)*

Примечание. Обозначения колебаний см. в табл. 1; synph, antiph – синфазное и антифазное колебания; РПЭ – распределение потенциальной энергии; *I* – интенсивность. В скобках приведены относительные интенсивности экспериментальных полос (в отсутствии численных значений s, m, w – сильная, средняя, слабая, соответственно); *A*, *B*, *C* – типы контуров полос. Звездочкой отмены ИК- и КР-спектры жидкого вещества.

MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*) последовательно уменьшается, что коррелирует с изменением пологости рассчитанных в том же приближении одномерных потенциальных функций веерно-инверсионного колебания аминогруппы [13], свидетельствующим об уменьшении ангармонического вклада. Вместе с тем, введение эффективных масштабирующих множителей, существенно превышающих единицу, позволяет получить лишь оценки фундаментальных частот, не снимая необходимости выхода за пределы гармонического приближения для более адекватного представления потенциала.

В рамках процедуры Пулаи такой множитель приводит к большому увеличению силовых по-

Таблица 4. Отнесение полос в ИК-спектрах газовой фазы $(CD_3)_2$ NCHO (**IIb**) и $(CD_3)_2$NCDO (**IIc**) при использовании масштабированного силового поля в приближении MP2(full)/6-311G(3*df*, 2*p*)

Колебание		Расчет, ν, $см^{-1}$		Опыт [8, 9], ν, $см^{-1}$	
№	Форма (основной вклад)	**IIb**	**IIc**	**IIb**	**IIc**
		A'			
1	Me(*cis*) str A	2239	2239	2251*	–
2	Me(*trans*) str A	2222	2222	2240*	2235m *B*
3	Me(*cis*) s. str	2076	2076	2070m*	2073s *A*
4	Me(*trans*) s. str	2071	2071	2070m*	2073s *A*
5	$C_{Ac}H$ str	2857	2115	2861m*	2126s *B*
6	C=O str	1713	1696	1715.5vs *A*	*1695*
7	Me(*trans*) def A	1065	1070	1060m*	(1062m *C*)
8	Me(*cis*) def A	1050	1050	1048*	1050m*
9	Me s. def synph	1122	1128	1116*	1138s *A*
10	NC_{Ac} str, Me s def	1408	1391	1410m*	1387vs*
11	Me s. def antiph	1075	1075	1075m (*C*)	1071m*
12	$C_{Ac}H$ rock	1382	1032	1375vs	1036m*
13	NC_{Me} as.str	1263	1275	1260m*	1276s *B*
14	Me rock‖ synph	925	887	922vs *A*/*B*	889vs *A*
15	Me rock‖ antiph	825	824	837m *B*	837w *B*
16	NC_{Me} s. str, NCO def	776	765	777m *B*	768m *A*
17	NCO def, NC_{Me} s. str	617	614	618m *A*/*C*	616s *A*
18	CNC def	342	340	341*	341*
19	NC_{Ac} rock	293	292	292*	285m *A*
		A"			
20	Me(*cis*) str B	2194	2194	2213w*	2210s *C*
21	Me(*trans*) str B	2186	2186	–	–
22	Me(*cis*) def B	1059	1059	1060m*	1062m *C*
23	Me(*trans*) def B	1043	1043	1048*	1045w*
24	Me rock⊥ antiph	929	930	(922vs A/B)	921m *C*
25	Me rock⊥ synph	840	840	(837m B)	(837w *B*)
26	$C_{Ac}H$wag	1011	852	–	849w *C*
27	NC_{Ac}wag, NC_A tors	338	304	341*	306*
28	NC_{Me}tors antiph, NC_{Ac}tors, NC_{Ac}wag	218	210	205*	204w*
29	NC_{Me}tors synph	123	123	–	–
30	NC_{Me}tors antiph, NC_{Ac}tors	84	84	–	–

Примечание. Курсивом выделено значение, полученное в предположении резонанса Ферми (см. текст). Остальные обозначения см. табл. 3.

стоянных взаимодействия NC_{Ac}(wag) с другими неплоскими колебаниями, в том числе с низкочастотными торсионными колебаниями метильных заместителей NC_{Me}(tors). Поскольку рассматриваемые постоянные взаимодействий соизмеримы с диагональными постоянными колебаний NC_{Me}(tors), изменения в соотношении их величин при расчетах MP2(full)/6-311G(*d*,*p*) и RHF/6-311G(3*df*,2*p*) по сравнению с MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*) заметно ухудшают результаты масштабирования для частот в длинноволновой области спектра. Поэтому масштабирование двух последних вариантов силового поля для молекулы **II** проведено при фиксировании множителя, отвечающего координатам NC_{Me}(tors), на оптимальной величине 0.9 (см. B и C, табл. 1). Полученная при этом сходимость с экспериментом характеризуется средними ошибками 3.0–5.5 $см^{-1}$ (или 0.3–1.2%) в варианте

Таблица 5. Сопоставление изотопных сдвигов, рассчитанных для $(CH_3)_2NCH^{18}O$ (**IId**), $(CH_3)_2{}^{15}NCHO$ (**IIe**) и $(CH_3)_2N^{13}CHO$ (**IIf**) при использовании масштабированного силового поля в приближении MP2(full)/6-311G(3*df*, 2*p*), с экспериментальными данными [8, 9]

№	Колебание	Расчет, Δν, $см^{-1}$			Опыт, Δν, $см^{-1}$		
	Форма (основной вклад)	**IId**	**IIe**	**IIf**	**IId**	**IIe**	**IIf**
		A'					
1	Me(*cis*) str A	0.1	0.1	0.1			
2	Me(*trans*) str A	0.	0.	0.			
3	Me(*cis*) s. str	0.	0.	0.1			
4	Me(*trans*) s. str	0.1	0.1	0.1			
5	$C_{Ac}H$ str	0.1	0.1	8.6			6
6	C=O str	26.2	2.1	41.7	25	2	39
7	Me(*trans*) def A	1.9	6.8	2.2		15	1
8	Me(*cis*) def A	0.5	0.6	0.2			
9	Me s. def synph	1.0	0.1	0.9			
10	NC_{Ac} str, Me s def	2.2	17.2	3.6		13	
11	Me s. def antiph	1.0	–1.4	3.1	5		5
12	$C_{Ac}H$ rock	5.9	6.9	0.3	2	11	0
13	NC_{Me} as. str	1.4	23.7	2.8	2		1
14	Me rock‖ synph	0.6	2.3	7.9	1	3	8
15	Me $rock_{\|\|}$ antiph	0.	0.9	0.			
16	NC_{Me} s.str, NCO def	1.8	1.8	10.0	2	3	10
17	NCO def, NC_{Me} s. str	12.7	1.5	3.1	13		4
18	CNC def	1.4	1.1	1.2	1		2
19	NC_{Ac} rock	6.5	1.0	0.1	6		2
		A"					
20	Me(*cis*) str B	0.	0.	0.			
21	Me(*trans*) str B	0.1	0.1	0.1			
22	Me(*cis*) def B	0.	0.2	0.			0
23	Me(*trans*) def B	0.	0.1	0.			
24	Me rock⊥ antiph	0.	4.2	0.2			0
25	Me rock⊥ synph	0.	0.	0.			
26	$C_{Ac}H$wag	1.9	0.9	13.8			
27	NC_{Ac}wag, NC_{Ac}tors	1.0	4.3	2.6	3		4
28	NC_{Me}tors antiph, NC_{Ac}tors, NC_{Ac}wag	1.7	1.3	1.5			
29	NC_{Me}tors synph	0.3	0.3	0.1			
30	NC_{Me}tors antiph, NC_{Ac}tors	0.6	0.4	0.			

MP2(full)/6-311G(*d*,*p*) и 4.5–6.5 $см^{-1}$ (или 0.5–1.2%) в варианте RHF/6-311G(3*df*,2*p*). При использовании MP2(full)-расчетов в разных базисах (A и B в табл. 1) достигнуто примерное равенство масштабирующих множителей, отвечающих общим для молекул **I–III** внутренним координатам помимо NC_{Ac}(wag). Это свидетельствует о хорошей переносимости множителей. Их величина неизменно возрастает при включении электронной корреляции, т.е. при переходе от приближения RHF к MP2(full), и мало зависит от базисных наборов, в которых выполнены расчеты методом MP2(full) (A–C, табл. 1).

Ранее на примерах нитраминов Me_2NNO_2 [15] и $HN(NO_2)_2$ [16], а также N-нитрозодиметиламина Me_2NNO [17], нами было найдено, что в рамках процедуры масштабирования методом Пулаи [2–4] правильная интерпретация колебательных спектров молекул с большой делокализацией электронной плотности и, следовательно, получение

Таблица 6. Отнесение полос в ИК-спектре газовой фазы незамещенного изотопомера N,N-диметилкарбамоилхлорида $(CH_3)_2NCClO$ (**III**) при использовании масштабированного силового поля в приближении MP2(full)/6-311G(3*df*, 2*p*)

Колебание		Расчет			Опыт [12]
№	Форма (основной вклад)	ν, $см^{-1}$	РПЭ, %	*I*, км/моль	ν, $см^{-1}$
		A'			
1	Me(*cis*) str A	3019	94	0.2	–
2	Me(*trans*) str A	2993	99	8.3	–
3	Me(*trans*) s. str	2898	98	23.7	2900 sh
4	Me(*cis*) s. str	2884	93	37.7	–
5	C=O str	1767	75	422	1767s
6	Me def A antiph	1490	62	54.6	1514 sh
7	Me def A synph	1475	84	5.4	1472 sh
8	Me(*trans*) s. def	1448	82	19.7	1446m
9	Me(*cis*) s. def	1413	89	13.2	1415 sh
10	NC_{Ac} str, Me def A antiph	1365	30, 21	130	1366s
11	NC_{Me} as. str	1267	62	57.1	1262s
12	Me rock‖ antiph	1097	56	200	1095s
13	Me rock‖ synph	1057	72	16.7	1059 sh
14	NC_{Me} s.str, NCO def	899	57, 20	63.0	905s
15	NCO def, NC_{Me} s.str	676	23, 37	37.7	678s
16	$C_{Ac}Cl$ rock, CNC def, NC_{Ac} rock	470	37, 26, 19	1.7	468w
17	$C_{Ac}Cl$ str, CNC def, NCO def	435	51, 25, 15	20.5	435m
18	CNC def, $C_{Ac}Cl$ str, NC_{Ac} rock	384	37, 29, 15	20.3	382s
19	NC_{Ac} rock, $C_{Ac}Cl$ rock, NCO def	273	41, 41, 17	0.6	–
		A"			
20	Me(*trans*) str B	2978	100	6.9	–
21	Me(*cis*) str B	2954	100	18.6	2952s
22	Me(*cis*) def B	1470	79	2.6	1472 sh
23	Me(*trans*) def B	1457	78	15.9	1457 sh
24	Me rock⊥ antiph	1135	90	1.0	1154w*
25	Me rock⊥ synph	1094	92	0.03	(1095s)
26	$C_{Ac}Cl$wag	678	97	7.7	678s
27	NC_{Ac}wag, NC_{Me}tors synph	236	73, 27	2.6	236w*
28	NC_{Ac}tors, NC_{Me}tors antiph	134	63, 37	0.01	–
29	NC_{Ac}tors, NC_{Me}tors antiph	84	61, 37	0.3	–
30	NC_{Me}tors synph, NC_{Ac}wag	46	73, 26	0.3	–

Обозначения: sh – плечо. Звездочкой отмечен ИК-спектр жидкого вещества. Остальные обозначения см. табл. 2, 3.

для них адекватного силового поля возможно только при использовании расчетов, выходящих за рамки приближения Хартри–Фока. Аналогичные квантово-химические модели силового поля должны быть наиболее надежными и для плоских колебаний в амидах, содержащих сопряженный пептидный фрагмент. Сопоставление в табл. 2 показывает, что в случае молекулы **II** масштабированное силовое поле RHF/6-311G(3*df*,2*p*) характеризуется заметным увеличением постоянной взаимодействия между валентными колебаниями связей NC_{Ac} и C=O и, как следствие, некоторым расхождением в значениях диагональных силовых постоянных для этих связей по сравнению с вариантами MP2(full). Дальнейшее ухудшение при этом сходимости с экспериментальными частотами по сравнению с масштабированием силового поля в приближении MP2(full)/6-311G(*d*,*p*) подтверждает, что надежная структура матрицы вторых производных энергии, как и для молеку-

лы **I** [1], достигается лишь при расчете в приближении MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*). Для остальных силовых постоянных молекулы **II** имеет место примерное равенство масштабированных значений, полученных в приближениях RHF и MP2(full) (табл. 2). Наряду с уже обсуждавшейся хорошей переносимостью масштабирующих множителей, сходство силовых постоянных для разных квантово-химических моделей силового поля свидетельствует о надежности полученной интерпретации спектров. При использовании силовых полей RHF необходимо дополнить традиционную процедуру Пулаи масштабированием наибольших недиагональных постоянных. Матрицы вторых производных энергии для молекул **II** и **III** очень похожи по своей общей структуре, однако в случае **III** возрастает количество заметных взаимодействий, главным образом между деформационными колебаниями тяжелого остова (табл. 2).

Отметим также, что рассмотренные ранее изменения длины связей в молекулах **II** и **III** по результатам расчетов в приближении MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*) [13] хорошо коррелируют с изменениями силовых постоянных валентных колебаний, полученных при масштабировании силовых полей в том же приближении расчета.

Правильность сделанной интерпретации колебательных спектров **II** и **III** (табл. 3–6) подтверждается соответствием теоретических характеристик спектральных полос экспериментальным интенсивностям и степеням деполяризации, а также соответствием вращательных контуров ИК-полос в газовой фазе типам симметрии отнесенных к ним волебаний [8–10, 12]. При этом не подтвердилось предположение [9] о возможном присутствии очень слабой фундаментальной полосы в области 2000 $см^{-1}$ ИК-спектра незамещенного изотопомера **II**, к которой предлагалось отнести смесь вкладов симметричных деформационных колебаний метильных групп и антисимметричного валентного колебания связей NC_{Me}. Наличие в ИК-спектре газовой фазы пердейтерированного образца **IIc** двух очень интенсивных полос при 1710 и 1683 $см^{-1}$ [8, 9] можно объяснить резонансом Ферми между фундаментальным колебанием C=O str (тип симметрии *A'*) при ~1695 $см^{-1}$ и обертоном маятникового колебания метильных групп (*A'*) при ~840 $см^{-1}$ (табл. 4).

Валентные колебания остова молекул **II** и **III** в той или иной мере смешаны с плоскими деформационными колебаниями, отвечающими типу симметрии *A'*, и для некоторых из них конкретное отнесение затруднено, особенно в случае **III** (табл. 3–6). То же можно сказать о веерном колебании амидогруппы NC_{Ac}(wag) и торсионных колебаниях (*A"*), которые проявляются в длинноволновой области спектров. Налицо еще один пример условности и неэффективности традиционной классификации частот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32445) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3). А. Ковач выражает глубокую признательность фонду Научных исследований Венгрии (OTKA № T046183), фонду Больян за финансовую поддержку и Программе развития национальной информационной инфраструктуры Венгрии за оплату машинного времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 5. С. 861.
2. *Fogarasi G., Pulay P.* // Vibrational spectra and structure. Amsterdam: Elsevier, 1985. V. 14. P. 125.
3. *Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Boggs J.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2550.
4. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 497.
5. *Jones R.L.* // J. Mol. Spectrosc. 1963. V. 11. P. 411.
6. *Kaufmann G., Leroy M.J.F.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1967. V. 2. P. 402.
7. *Durgaprasad G., Sathyanarayana D.N., Patel C.C.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 316.
8. *Jao T.C., Scott I, Steele D.* // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 92. P. 1.
9. *Steele D., Quatermain A.* // Spectrochim. Acta 1987. V. 43A. P. 781.
10. *Stalhandske C.M.V., Mink J., Sandstrom M. et al.* // Vibr. Spectrosc. 1997. V. 14. P. 207.
11. *Daescu C., Bacaloglu R., Ostrogovich G.* // Bul. sti. tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim. 1972. T. 17. S. 103.
12. *Kovacs A., Izvekov V.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 410–411. P. 403.
13. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Абраменков А.В., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 693.
14. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // Gaussian 98, Revision A.11.3, Pittsburgh: Gaussian Inc., 2002.
15. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Перевозчиков В.И. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 8. С. 1557.
16. *Khaikin L.S., Grikina O.E., Bock Ch.W.* // 17-th Austin Symposium on Molecular Structure, Austin, Texas (USA). March 1998. Abstracts. S12. P. 116.
17. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Крамаренко С.С.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 285.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1109–1114

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

КОРРЕКЦИЯ ФАКТОРА УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С УЧЕТОМ ОБЪЕМА ВНЕКОЛОНОЧНЫХ КОММУНИКАЦИЙ

© 2005 г. Ю. И. Арутюнов, С. Ю. Кудряшов, А. А. Колесова, А. Ю. Антошкина, Л. А. Онучак

Самарский государственный университет

Поступила в редакцию 25.05.2004 г.

Предложен способ учета эффективных составляющих внеколоночных объемов газохроматографической системы при определении физико-химических характеристик сорбции, позволяющий экспериментально получить фактор удерживания в соответствии с его физическим смыслом. Экспериментально показано, что результаты расчетов константы распределения летучего вещества в системе нелетучая жидкость–газ с использованием скорректированного фактора удерживания и с использованием удельного объема удерживания практически совпадают.

Газохроматографическое изучение термодинамических характеристик сорбции основано на экспериментальном определении удельного объема удерживания V_g^T [1–3]:

$$V_g^T = (t_R - t_M)F_{\bar{P}, T_c}/W_S, \quad (1)$$

где t_R и t_M – время удерживания сорбата и несорбирующегося вещества соответственно; $F_{\bar{P}, T_c}$ – объемная скорость газа-носителя при температуре колонки T_c, устанавливающаяся в том же сечении колонки, что и среднее по ее длине давление газа-носителя $\bar{P}$; W_S – масса неподвижной фазы в колонке (W_L в газожидкостной хроматографии или $W_a s_{уд}$ в газо-адсорбционной хроматографии).

Величина V_g^T не зависит от объема внеколоночных коммуникаций. В газожидкостной хроматографии с величиной V_g^T непосредственно связаны константа распределения K_c и константа Генри K_H десорбции летучего вещества в системе нелетучая жидкость–газ [3, 4]:

$$K_c = V_g^T \rho_L, \quad (2)$$

$$K_H = RT_c/V_g^T M_L, \quad (3)$$

где ρ_L и M_L – плотность при температуре колонки и молярная масса неподвижной жидкой фазы; R – газовая постоянная.

Определение V_g^T из экспериментальных данных требует тщательного измерения объемной скорости газового потока в некотором сечении хроматографической системы с последующим пересчетом полученной величины к условиям в колонке (T_c и $\bar{P}$), что может служить источником существенных погрешностей, особенно в случае капиллярных колонок [5]. В связи с этим в газовой хроматографии, так же как и в жидкостной, для определения термодинамических констант сорбции часто используют фактор удерживания k, исключая тем самым необходимость измерения объемной скорости элюента. Истинное значение фактора удерживания, представляющего собой отношение количеств сорбата в неподвижной и подвижной фазах, вычисляется как отношение истинных времен его пребывания в сорбированном и несорбированном состояниях:

$$k = \frac{n_S}{n_G} = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t_R'}{t_M}. \quad (4)$$

Если из экспериментальных данных известно фазовое отношение $\beta = V_G/V_S$ (V_G – свободный газовый объем колонки, V_S – объем неподвижной жидкой фазы), то термодинамические константы K_c и K_H могут быть вычислены из соотношений:

$$k = \frac{K_c}{\beta} = \frac{RT_c\rho_L}{K_H \beta M_L}. \quad (5)$$

На практике, однако, экспериментально определяют фактор удерживания k^g. Данная величина не отвечает физическому смыслу, отражаемому уравнением (4), поскольку вычисляется с использованием общего времени удерживания несорбирующегося вещества t_M^g, включающего помимо времени его прохождения через колонку t_M также

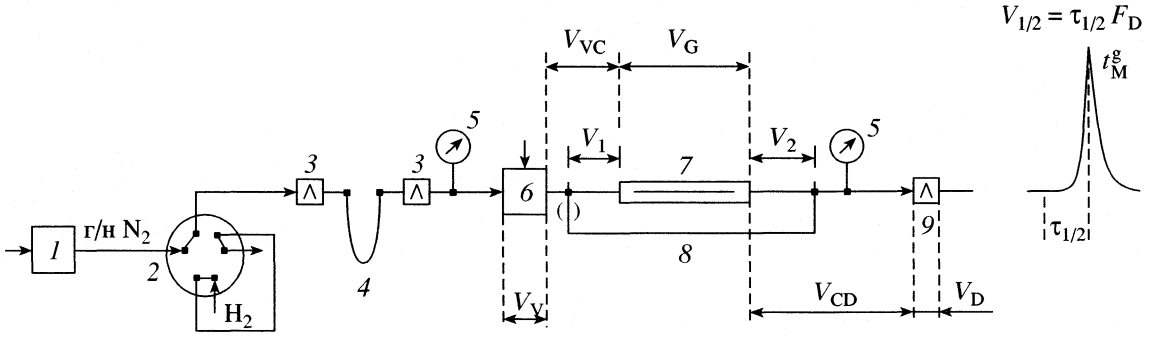


Рис. 1. Схема хроматографической установки: *1* – блок подготовки газов, *2* – кран-дозатор с объемом дозы $V_д$, *3* – детекторы по теплопроводности, *4* – петля меточного расходомера объемом $V_п$, *5* – манометры, *6* – испаритель, *7* – хроматографическая колонка, *8* – байпас, *9* – пламенно-ионизационный детектор.

время его транспортировки через внеколоночные объемы [6, 7]:

$$k^g = \frac{t_R^g - t_M^g}{t_M^g} = \frac{t_R - t_M}{t_M^g}, \qquad (6)$$

причем $t_R^g - t_M^g = t_R - t_M$, если внеколоночные объемы вносят одинаковый вклад в величины t_R^g и t_M^g. В рекомендациях IUPAC [8] предлагается учитывать внеколоночные объемы в виде постоянной фиксированной величины V_{ext}, но не описывается методика определения этой величины.

Цель работы – теоретическое обоснование и разработка способа оценки внеколоночных объемов для определения истинного фактора удерживания в газовой хроматографии.

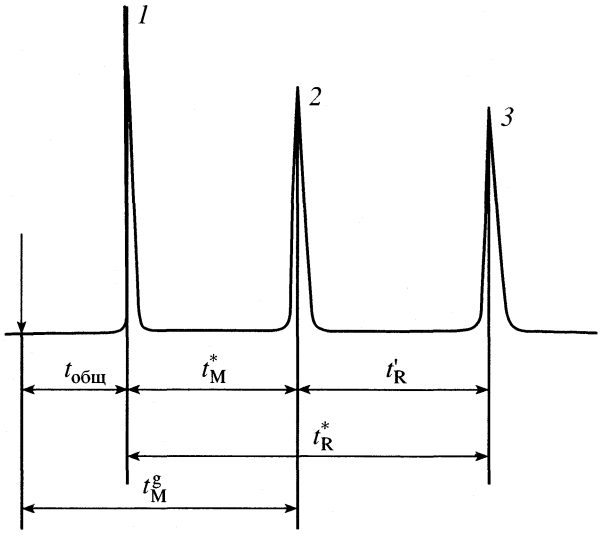


Рис. 2. Хроматограмма, регистрируемая с помощью установки, представленной на рис. 1; *1* – суммарный пик, *2* – пик несорбирующегося вещества, *3* – пик сорбата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили на хроматографической установке, выполненной на основе серийного хроматографа "Цвет-100", схема установки приведена на рис. 1. Наличие в схеме расположенной параллельно колонке *7* байпасной линии *8*, выполненной в виде капилляра длиной 0.25 м и внутренним диаметром 0.25 мм, пережатого на начальном участке для увеличения пневмосопротивления, обеспечивает сброс части газового потока непосредственно в детектор, минуя колонку. При этом в точке разветвления потока происходит деление пробы: меньшая часть, проходя через байпас, регистрируется на хроматограмме в виде суммарного пика со временем удерживания $t_{общ}$. Остальная часть пробы элюируется через колонку, причем регистрируются разности между временами удерживания максимумов пиков компонентов смеси и величиной $t_{общ}$ (t_M^* и t_R^* соответственно, рис. 2).

Измерения проводили в изотермическом режиме при температурах колонки 70, 75 и 80°C и температуре испарителя 150°C, газ-носитель – азот. Использовали стальную насадочную колонку длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненную хромосорбом W-AW-DMCS зернением 60/80 меш с нанесенным на него трикрезилфосфатом в количестве 20% от массы твердого носителя (W_L = 0.4335 г). Смесь жидких сорбатов (*н*-гептан, бензол и бутанол-1) насыщали путем барботирования газообразным пропаном (несорбирующееся вещество) и вводили в испаритель хроматографа в количестве не более 0.2 мкл.

Удельные объемы удерживания сорбатов V_g^T определяли традиционным методом. Объемную скорость газа-носителя на входе в колонку определяли с помощью меточного расходомера [9], периодически вводя водород в поток газа-носителя с помощью крана-дозатора и регистрируя время прохождения пробы водорода τ через измери-

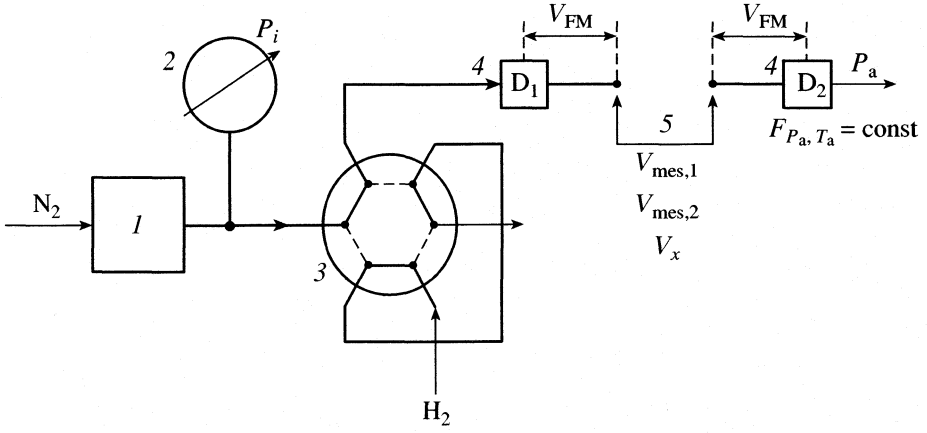


Рис. 3. Схема измерения неизвестных объемов: *1* – регулятор расхода газа, *2* – образцовый манометр, *3* – кран-дозатор, *4* – камеры с чувствительными элементами, *5* – калиброванные объемы ($V_{mes,1}$ и $V_{mes,2}$) или измеряемый объем V_x (V_x представляет собой V_1, V_2 или V_G); V_{FM} – суммарный объем камеры с чувствительным элементом и соединительной линии до точки подключения известного или измеряемого объемов.

тельную петлю, имеющую объем V_{mes}. Объемную скорость пересчитывали на условия в колонке по уравнению:

$$F_{\bar{P}, T_c} = \frac{V_{mes}}{\tau}\frac{T_c}{T_a}\frac{P_i}{P_a}j_3^2, \qquad (7)$$

где T_a и T_c – температура окружающей среды и колонки соответственно; P_a – атмосферное давление; P_i – давление на входе в колонку; j_3^2 – фактор коррекции на сжимаемость газа-носителя: $j_3^2 = \frac{3}{2}\frac{(P_i/P_a)^2 - 1}{(P_i/P_a)^3 - 1}$.

Свободный газовый объем наполненной колонки V_G, а также объемы соединительных коммуникаций V_1 и V_2 (рис. 1) измеряли с помощью меточного расходомера (рис. 3) [9]. Измерения проводили при температуре окружающей среды T_a и условии постоянства объемной скорости газового потока в линии сброса в атмосферу (F_{P_a, T_a} = = const), не зависящей от пневмосопротивления объема *5*, включенного в измерительную схему. Если измерительные трубки с калиброванными объемами $V_{mes,1}$ и $V_{mes,2}$ имеют пренебрежимо малое пневмосопротивление, т.е. $P_i = P_a$, то на основании рис. 3 можно заключить, что

$$F_{P_a, T_a} = (V_{mes,1} + 2V_{FM})/\tau_1 = (V_{mes,2} + 2V_{FM})/\tau_2, \qquad (8)$$

где τ_1 и τ_2 – время прохождения пробы водорода через расходомер при подключении трубок с объемами $V_{mes,1}$ и $V_{mes,2}$ соответственно, причем из соотношения (8) следует, что суммарный объем камеры с чувствительными элементами и соединительных линий равен:

$$V_{FM} = (V_{mes,2}\tau_1 - V_{mes,1}\tau_2)/2(\tau_2 - \tau_1). \qquad (9)$$

Пусть измеряемый объем V_x создает некоторое пневмосопротивление ($P_i > P_a$), тогда его можно вычислить, измерив соответствующее значение τ_x по формуле:

$$V_x = F_{P_a, T_a}j_3^2\tau_x - V_{FM}(1 + P_i/P_a)j_3^2. \qquad (10)$$

Если измеряемый объем V_x не создает пневмосопротивления, то формула (10) упрощается:

$$V_x = F_{P_a, T_a}\tau_x - 2V_{FM}, \qquad (11)$$

поскольку $P_i = P_a$, а $\lim\limits_{P_i/P_a \to 1} j_3^2 = 1$. Необходимые для расчетов значения F_{P_a, T_a} и V_{FM} вычисляются по формулам (8) и (9) соответственно. Газовый объем колонки V_G рассчитывали по формуле (10), газовый объем полых трубок $V_{mes,1}$ и $V_{mes,2}$ по формуле (11).

Таким образом, использованная в работе методика позволяет независимым методом (нехроматографически) определить такую важную характеристику колонки как свободный газовый объем V_G наполненной колонки.

РАСЧЕТ СКОРРЕКТИРОВАННОГО ФАКТОРА УДЕРЖИВАНИЯ И КОНСТАНТ СОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ

Общий объем газового тракта хроматографа является суммой нескольких составляющих (рис. 1):

$$V_\Sigma = V_V + V_{VC} + V_G + V_{CD} + V_D + \tau_{1/2}F_D, \qquad (12)$$

где V_V – объем испарителя, V_{VC} и V_{CD} – объемы коммуникаций между испарителем и колонкой и колонкой и детектором соответственно; V_D – объем детектора, $\tau_{1/2}$ – время регистрации фронта хроматографической полосы несорбирующегося вещества; F_D – объемная скорость газа-носителя на выходе из детектора при атмосферном давлении и температуре детектора; $\tau_{1/2}F_D$ – объем детектора, в котором происходит формирование его отклика на изменение состава элюата; V_G – свободный газовый объем колонки.

Время удерживания несорбирующегося вещества t_M^g также можно представить как сумму составляющих, отвечающих его прохождению через отдельные участки газового тракта хроматографа:

$$t_M^g = t_V + t_{VC} + t_M + t_{CD} + t_D + \tau_{1/2}, \qquad (13)$$

причем составляющие t_V, t_D и $\tau_{1/2}$ являются эффективными величинами, зависящими от конкретных условий проведения эксперимента, а величина t_M представляет собой время перемещения несорбирующегося вещества через свободный газовый объем колонки V_G.

Наличие в измерительной схеме байпасной линии позволяет исключить эффективные составляющие величины t_M^g. В этом случае измеряемое время удерживания t_M^* можно представить в виде

$$t_M^* = t_{V,1} + t_M + t_{V,2} + \tau_{1/2}, \qquad (14)$$

если длина байпасной линии, ее внутренний диаметр и степень деления потока между колонкой и байпасной линией подобраны так, чтобы за время прохождения части пробы через байпасную линию основная ее часть практически не смещалась от точки деления потока.

Время прохождения несорбирующегося вещества через какой-либо участок газового тракта можно представить как отношение геометрического объема этого участка к объемной скорости газа-носителя. Если принять, что соединительным коммуникациям, имеющим объемы V_1 и V_2, соответствуют объемные скорости F_{P_i,T_c} и F_{P_0,T_c}, а колонке соответствует объемная скорость $F_{\bar{P},T_c}$, приведенная к среднему по длине колонки давлению $\bar{P}$ и температуре колонки T_c, то

$$t_M^* - \tau_{1/2} = \frac{V_1}{F_{P_i,T_c}} + \frac{V_G}{F_{\bar{P},T_c}} + \frac{V_2}{F_{P_0,T_c}}. \qquad (15)$$

Если элюент является идеальным газом, то для него справедливо соотношение PF/T = const. Учитывая, что колонка и соединительные коммуникации находятся при одной и той же температуре T_c, запишем

$$F_{P_i,T_c} = F_{P_i,T_a}T_c/T_a,$$

$$F_{\bar{P},T_c} = F_{P_i,T_c}P_i/\bar{P} = F_{P_i,T_c}(P_i/P_a)j_3^2, \qquad (16)$$

$$F_{P_0,T_c} = F_{P_i,T_c}P_i/P_a,$$

откуда следует, что

$$\frac{t_M}{t_M^* - \tau_{1/2}} = \frac{V_G/F_{\bar{P},T_c}}{V_1/F_{P_i,T_c} + V_G/F_{\bar{P},T_c} + V_2/F_{P_a,T_c}} =$$

$$= \frac{V_G}{V_1P_ij_3^2/P_a + V_G + V_2j_3^2},$$

или

$$t_M = (t_M^* - \tau_{1/2})\frac{V_G}{V_1P_ij_3^2/P_a + V_G + V_2j_3^2} = \qquad (17)$$

$$= (t_M^* - \tau_{1/2})\frac{V_G}{V_\Sigma^*},$$

где $V_\Sigma^* = V_1(P_i/P_a)j_3^2 + V_G + V_2j_3^2$ – эффективный газовый объем (суммарный газовый объем колонки и соединительных линий, зависящий от условий проведения эксперимента). С использованием уравнения (17) выражение для скорректированного фактора удерживания примет вид:

$$k = \frac{t_R'}{t_M} = \frac{t_R'}{t_M^* - \tau_{1/2}}\frac{V_\Sigma^*}{V_G}. \qquad (18)$$

Для термодинамических констант K_c и K_H на основании уравнений (5) и (18) имеем

$$K_c = k\beta = \frac{t_R'}{t_M^* - \tau_{1/2}}\frac{V_\Sigma^*\rho_L}{W_L}, \qquad (19)$$

$$K_H = \frac{RT_c\rho_L}{k\beta M_L} = \frac{t_M^* - \tau_{1/2}}{t_R'}\frac{W_L}{V_\Sigma^*}\frac{RT_c}{M_L}. \qquad (20)$$

В жидкостной хроматографии, когда элюент несжимаем, допустимо оценивать внеколоночные объемы с использованием общего времени удерживания сорбата и несорбирующегося вещества в виде величины V_{ext}. Тогда

$$k = (t_R^g - t_M^g)/(t_M^g - V_{ext}/F_c), \qquad (21)$$

где F_c – объемная скорость жидкой подвижной фазы, постоянная в любом сечении колонки и коммуникаций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения экспериментального значения скорректированного фактора удерживания

Таблица 1. Параметры газохроматографического эксперимента и плотность неподвижной жидкой фазы (трикрезилфосфата)

T_c, K	ρ, г/см^3	P_a, кПа	P_i, кПа	J_3^2	V_Σ^*, мл	t_M^g, с	t_M^*, с	$\tau_{1/2}$, с	V_s, см^3
343	1.150	102.7	244.6	0.832	6.9608	20.4	17.1	3.6	0.377
348	1.125	101	242.8	0.824	6.9598	20.0	16.7	3.6	0.385
353	1.120	101.4	244.1	0.823	6.9599	19.8	16.4	3.3	0.387

Таблица 2. Сравнение величин K_c, рассчитанных по уравнениям (2), (19), (22)

Сорбат	t_R', с	V_g^T, см^3/г	k^g	k	$K_c = c_L/c_G$		
					(2)	(19)	(22)
			T_c = 70°C				
н-Гептан	46.6	63.2	2.28	3.57	71.4	74.9 (4.9)*	86.1 (20.6)*
Бензол	38.8	166.1	1.94	3.00	187.7	194.4 (3.6)	223.6 (19.1)
Бутанол-1	33.8	429.6	1.71	2.67	485.4	502.8 (3.6)	578.3 (19.1)
			T_c = 75°C				
н-Гептан	121.0	54.1	5.93	9.29	60.9	62.5 (2.6)	71.9 (18.0)
Бензол	99.3	138.7	4.97	7.68	156.0	159.9 (2.5)	184.0 (17.9)
Бутанол-1	85.7	338.8	4.33	6.78	381.2	390.7 (2.5)	449.5 (17.9)
			T_c = 80°C				
н-Гептан	312.6	46.5	15.34	24.03	52.1	55.4 (6.3)	63.8 (22.4)
Бензол	242.6	117.9	12.13	18.76	132.0	140.5 (6.5)	161.7 (22.4)
Бутанол-1	197.3	276.2	9.96	15.61	303.9	323.5 (6.5)	372.2 (22.4)

Примечание. В скобках приведено относительное отклонение от величин K_c, рассчитанных через V_g^T по уравнению (2), %.

по формуле (18) необходимо предварительно рассчитать суммарный газовый объем колонки и внеколоночных коммуникаций V_Σ^*, зависящий от температуры, при которой проводятся измерения. Необходимые для расчета значения объемов V_G, V_1 и V_2 были определены с помощью описанного выше устройства для определения малых объемов, содержащего меточный расходомер [9]. Для использованной при проведении экспериментов хроматографической установки были получены следующие значения объемов: V_G = 6.7152 мл, V_1 = 0.0825 мл, V_2 = 0.0986 мл. Измерения проводились при температуре 293 K.

Параметры газохроматографического эксперимента и рассчитанные значения факторов удерживания для исследованных веществ приведены в табл. 1. Величину k^g рассчитывали по уравнению (6) с использованием общего мертвого времени, фактор удерживания k – по уравнению (18) с учетом эффективных составляющих общей величины внеколоночных объемов. Из табл. 1 видно, что величина V_Σ^*, как и следовало ожидать, больше свободного газового объема колонки (V_G = 6.7152 мл) при различных параметрах эксперимента и изменяется с изменением давления на входе в колонку и на выходе из нее. Кроме того, по представленным в табл. 1 данным можно сделать вывод, что фактор удерживания, рассчитанный через общее мертвое время t_M^g непосредственно из экспериментальных данных, занижен по сравнению со скорректированной величиной, определенной по уравнению (18).

Для сравнения на основании полученных значений фактора удерживания были рассчитаны величины констант распределения K_c по уравнению (2) через удельный удерживаемый объем, по уравнению (19) с помощью скорректированного фактора удерживания k, а также через нескорректированный фактор удерживания, традиционно рассчитанный с использованием общего мертвого времени t_M^g, по уравнению:

$$K_c = k^g\beta = \frac{t_R'}{t_M^g}\frac{V_\Sigma}{V_S}, \qquad (22)$$

где V_Σ – суммарный газовый объем колонки, включающий объемы внеколоночных соединений.

Результаты расчета приведены в табл. 2. Видно, что рассчитанные по уравнению (22) константы распределения превышают определенные с использованием удельного удерживаемого объема V_g^T (уравнение (2)) на 17–22%. В уравнении (22), в отличие от уравнения (19), не учитывается вклад в суммарный объем внеколоночных коммуникаций эффективной величины $\tau_{1/2}F_D$, зависящей от параметров хроматографического процесса, и остается без внимания тот факт, что собственный объем испарителя также является эффективной величиной.

Величины константы распределения, рассчитанные по уравнению (19) с учетом внеколоночных объемов, отклоняются от рассчитанных через удельный удерживаемый объем на 2.5–6.5%. Уменьшить погрешность определения значения K_c (или K_H) предлагаемым методом можно за счет повышения точности определения времени регистрации детектором фронта хроматографической зоны несорбирующегося вещества $\tau_{1/2}$.

Таким образом, нами предложен новый метод учета внеколоночных (эффективных) объемов газохроматографической системы [10, 11], выведено уравнение для расчета скорректированного фактора удерживания сорбата, разработана хроматографическая установка, реализующая предложенный метод, проведено сопоставление нескорректированного и скорректированного значений факторов удерживания сорбатов для наполненной (насадочной) колонки, показана трудоемкость определения термодинамических характеристик сорбции с использованием скорректированного фактора удерживания в газовой хроматографии. Предложенный метод целесообразно применять при физико-химических исследованиях сорбционного процесса с помощью капиллярной газовой хроматографии, так как точное определение массы неподвижной фазы и объемной скорости элюента в колонке в этом варианте газовой хроматографии затруднено.

Авторы выражают благодарность В.А. Даванкову за постановку задачи данного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП “Интеграция” (проект № ИО 588).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Littelwood A.B., Phillips C.S.G., Price D.T.* // J. Chem. Soc. 1995. V. 5. P. 1480.
2. *Вигдергауз М.С., Измайлов Р.И.* Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М.: Наука, 1970. 159 с.
3. *Davankov V.A., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Arutyunov Yu.I.* // Chromatographia. 1999. V. 49. № 7/8. P. 449.
4. *Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.* Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.
5. *Руденко Б.А.* Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978. 221 с.
6. *Яшин Я.И.* Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. 216 с.
7. Номенклатура в хроматографии / Сост. Л.А. Онучак, А.В. Буланова, К.В. Егорова, Ю.И. Арутюнов / Отв. ред. Л.А. Онучак. Самара: Изд-во Самарск. ун-та, 1999. 36 с.
8. *Garcia Dominguez J.A., Diez-Masa J.C.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 6. P. 971.
9. *Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С.* А. с. 1718111 СССР // Б. И. 1992. № 9.
10. *Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А. и др.* // Тез. XII Всерос. конф. по газовой хроматографии. Самара: Изд-во Самарск. ун-та, 2002. С. 76.
11. *Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. и др.* Патент РФ № 2227289 от 16.07.2002 // Б. И. 2004. № 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1115–1123

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.(14–15):541.64

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ ПРИ ФОТОЛИЗЕ И РАДИОЛИЗЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2005 г. С. И. Кузина, А. И. Михайлов

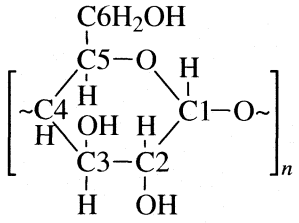
Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области

E-mail: alfaim@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 13.04.2004 г.

С помощью ЭПР двухмиллиметрового диапазона показано, что практически все синглетные спектры γ- и УФ-облученной целлюлозы принадлежат парамагнитным центрам с сопряженными углерод-углеродными связями (центров с локализацией неспаренного электрона на атомах О по спектрам ЭПР не обнаружено). Установлено, что образование радикалов с системой сопряжения происходит непосредственно в процессе облучения (вклад их при 77 K не превышает 15–20%) и продолжается в пост-эффекте за счет вторичных синхронных реакций дегидратации первичных радикалов. Сделан вывод, что основной процесс при γ- и УФ-облучении целлюлозы – дегидрирование С–Н-связей углеродных атомов 1–4 пиранозного цикла с образованием однотипных алкильных радикалов, различающихся количественным соотношением в зависимости от вида излучения; кроме того, фотолиз сопровождается разрывами связей С5–С6 с выделением формильных радикалов Н–$C^{\cdot}$=О. Методом ЭПР показан последовательный переход мультиплетных сигналов алкильных радикалов в спектры аллильных, а затем – в синглеты диенильных и полиеновых радикалов. Установлено, что процесс завершается выделением низкомолекулярных продуктов деструкции и появлением сопряженных систем в полимерной цепи, причем фотолиз более эффективен в образовании полисопряжения.

Макромолекулы целлюлозы представляют собой линейные неразветвленные цепи, состоящие из звеньев D-глюкозы, соединенных 1,4-β-гликозидными связями:



Целлюлозу используют для производства бумаги, картона, искусственных волокон и других ценных продуктов, получая ее в больших масштабах из древесины (>80 млн. т/г) и хлопка. В современных технологиях получения целлюлозных материалов большое значение приобретают вопросы использования различных видов излучений при переработке и модифицировании растительного сырья, причем одним из перспективных считают радиационно-химический метод [1–3]. Применяют УФ-излучение для модифицирования целлюлозы прививочной полимеризацией и получения из нее продуктов, а также для исследования процессов старения целлюлозных материалов с целью повышения их светостойкости [4–6]. В этой связи данные о природе первичных макрорадикалов и ионов, образующихся при радиолизе и фотолизе целлюлозы, и реакциях их превращения представляют значительный интерес.

Многокомпонентные спектры ЭПР γ- и УФ-облученных при 77 K целлюлоз (различного происхождения и способов обработки) интерпретируют как суперпозицию триплетного, дублетного и синглетного спектров в разных сочетаниях интенсивностей, причем дублет и триплет связывают с радикалами дегидрирования С–Н-связей углеродных атомов С1–С4 пиранозного цикла [1, 7–12]. Процесс фотолиза включает еще разрыв связи С5–С6 с образованием формильных радикалов [1, 8, 9, 12]. Но синглетный спектр ЭПР в γ- и УФ-облученной целлюлозе до сих пор не имеет однозначной интерпретации. Его относят к радикалам дегидрирования групп О–Н; к оксирадикалам, образующимся при разрыве гликозидной связи или раскрытии пиранозного цикла; к остаточному лигнину; к ацильным или полиеновым радикалам, а при радиолизе – к стабилизированным электронам [7–9, 11–15].

Синглетные спектры различной ширины появляются также в пост-эффекте при разогреве облученной целлюлозы. Мало отличаясь по ширине и величине *g*-фактора, синглеты могут принадлежать радикалам $R^{\cdot}$(O) с частичной локализацией спиновой плотности на кислородном атоме (феноксирадикалы, семихиноны и др.) или радика-

лам, имеющим сопряженные углерод-углеродные связи. Идентифицировать их однозначно в трехсантиметровом диапазоне практически невозможно. Поэтому цель настоящей работы – исследование методом ЭПР-спектроскопии трехсантиметрового и двухмиллиметрового диапазонов природы синглетных сигналов в общих спектрах γ- и УФ-облученной при 77 K целлюлозы и синглетных линий, выделяемых в пост-эффекте при разогреве облученных образцов.

Спектроскопия ЭПР двухмиллиметрового диапазона, обладающая более высоким спектральным разрешением по величине g-фактора (~10^{-5}), позволяет разделить синглетные спектры радикалов $R^{\cdot}$ (O) и радикалов с сопряженными связями. В радикалах $R^{\cdot}$ (O) частичная локализация неспаренного электрона на атоме кислорода приводит к небольшой анизотропии g-фактора ($\Delta g \approx$ ≈ 0.001), которая разрешается в виде компонентов g_x, g_y, g_z в двухмиллиметровом диапазоне. Поэтому при регистрации в двухмиллиметровом диапазоне синглет радикалов $R^{\cdot}$ (O) изменяет свою форму на асимметричный синглет с трехосноанизотропным g-фактором. В радикалах с полисопряжением неспаренный электрон, делокализованный по углеродным атомам сопряженной системы, обладает практически изотропным g-фактором, близким к g-фактору свободного электрона. При регистрации в двухмиллиметровом диапазоне синглетная форма спектров радикалов с сопряжением сохраняется. Кроме того, в двухмиллиметровом диапазоне сигналы радикалов с сопряженными связями характеризуются большими временами релаксации (~1 мкс), вследствие чего для них характерен так называемый эффект быстрого прохождения, когда спектр не имеет стандартного вида второй производной, а регистрируется в виде "купола", аналогичного по форме сигналу поглощения. Проявление эффекта прохождения может служить одним из косвенных признаков принадлежности сигнала к радикалам, имеющим цепи сопряжения [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлопковую и микрокристаллическую целлюлозу марки ЛК для колоночной хроматографии. Некоторые образцы хлопковой целлюлозы перед облучением увлажняли водой (модуль 1 : 1). Радиолиз (γ-лучами изотопа ^{60}Co) проводили в вакууме и на воздухе при 77 K на установках "Гамма-ток 100" и КУ-150000 (мощность дозы 5–50 кГр/ч соответственно). В качестве источников УФ-света использовали ртутные лампы высокого давления ДРШ-1000 ($\lambda \geq 236$ нм, интенсивность $I \geq 10^{17}$ квант/(см^2 с)) и низкого давления БУВ-30 П ($\lambda = 253.7$ нм, $I = 10^{16}$ квант/(см^2 с)). Разогрев облученных (при 77 K) образцов проводили в термостате, охлаждаемом парами жидкого азота до заданной температуры. Спектры ЭПР регистрировали на стандартных радиоспектрометрах трехсантиметрового и двухмиллиметрового диапазонов при 77–150 K и мощности СВЧ-поля 10^{-4}–2×10^{-2} Вт. Абсолютная ошибка измерений концентрации радикалов, включающих регистрацию и двойное интегрирование спектров, составляла ±15%. Спектры оптического поглощения микрокристаллической целлюлозы (толщина сыпучих образцов ~1.5 мм) снимали на спектрофотометре Specord-40 M при 300 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Радиолиз целлюлозы

Накопление парамагнитных центров (ПМЦ) при низкотемпературном (77 K) радиолизе микрокристаллической целлюлозы происходит с радиационным выходом G = 3.6–2.5 1/100 эВ. Спектр ЭПР после дозы 20 кГр приведен на рис. 1 (спектр *1*). По элементам сверхтонкой структуры (СТС) можно выделить дублет с константой сверхтонкого расщепления α_β^H = 2.7–2.8 мТл, принадлежащий радикалу $R_д^{\cdot}$ на углеродном атоме C1, и триплет с α_β^H = 3.0–3.2 мТл, связанный с радикалами $R_т^{\cdot}$ на углеродных атомах C2, C3 и C4. Из трех радикальных состояний, проявляющихся в виде триплета, положение C4 считается предпочтительным вследствие ослабления связи C–H за счет смещения электронной плотности на гликозидный и циклический атомы кислорода [1].

Триплетные спектры радикалов $R_т^{\cdot}$ должны иметь биномиальное соотношение интенсивностей линий (от взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными β-протонами). Поэтому увеличенный центральный компонент общего спектра *1* указывает на то, что в мультиплетном спектре присутствует синглетный спектр (с $\Delta H \approx$ ≈ 1.0 мТл), который перекрывается со второй линией триплета. Кроме радикалов, синглетную линию в спектрах ЭПР могут иметь также стабилизированные электроны, которые эффективно накапливаются при низкотемпературном радиолизе целлюлозы [1, 12]. Для удаления электронов применили метод оптического "отбеливания" (радиолизованные образцы облучали светом с $\lambda \geq 360$ нм при 77 K), в результате чего интенсивность центральной компоненты общего спектра уменьшалась на 40 и 50% для вакуумированных и воздушных образцов соответственно. Однако и после удаления линии стабилизированных электронов центральная компонента спектра оставалась увеличенной (по сравнению с биномиальным соотношением), что свидетельствовало о присутствии синглетного сигнала в облученной целлюлозе.

Для его идентификации использовали ЭПР двухмиллиметрового диапазона. Куполообразная форма общего спектра в режиме быстрого прохождения (рис. 1, спектр *1'*) в совокупности с данными трехсантиметрового диапазона позволяет отнести синглетный спектр γ-облученной целлюлозы к радикалам, имеющим сопряженные углерод-углеродные связи. Обозначим их через $R_c^{\cdot}$ и отметим, что эти частицы накапливаются непосредственно в процессе радиолиза при 77 K. Синглетный спектр γ-облученной целлюлозы до отбеливания (с учетом линии стабилизированных электронов) можно отнести к $R_{c+(e-)}^{\cdot}$.

Четкий, хорошо разрешенный спектр γ-облученной целлюлозы, в котором триплет мало перекрывается с остальными сигналами, позволяет количественно оценить концентрации различных ПМЦ и определить их соотношение $R_т^{\cdot} : R_д^{\cdot} : R_{c+(e-)}^{\cdot}$. Для этой цели использовали два коэффициента формы: для триплета (в предположении биномиального соотношения интенсивностей 1 : 2 : 1) и синглета, а площадь дублета (наиболее перекрывающегося сигнала) определяли по разности: общая площадь минус сумма площадей триплета и синглета. Приняв за единицу площадь дублета, определили отношение площадей, огибаемых триплетным, дублетным и синглетным спектрами и таким способом оценили вклад каждого типа парамагнитных частиц в общий спектр ЭПР. Ошибка измерений концентрации $R^{\cdot}$ составляла ±15%. До доз ~10 кГр соотношение $R_т^{\cdot} : R_д^{\cdot} : R_{c+(e-)}^{\cdot} \cong$ $\cong$ 1.0 : 1.0 : 0.3 как для воздушного, так и вакуумированного образцов.

На основании этих данных можно заключить, что разрыв связей C1–H и C4–H в пиранозном цикле близок к равновероятному, т.е. происходит разрыв самых слабых (вследствие эффекта индукции) связей. Образование на ранних стадиях радикалов $R_т^{\cdot}$ преимущественно на углеродном атоме C4 подтверждается также меньшей (вследствие индукции) константой α_β^H триплета, которая в вакуумированных образцах часто составляла 2.7–2.8 мТл, а не 3.0–3.2 мТл. С ростом дозы облучения соотношение площадей триплет:дублет смещается в сторону увеличения площади триплета и при ~100 кГр становится близким к 2 : 1. Это указывает на дополнительное образование радикалов $R_т^{\cdot}$ на углеродных атомах C2 и C3, а константа α_β^H триплета при этом увеличивается до 3.0–3.2 мТл. Другие целлюлозы могут давать другие соотношения радикалов [17], причем, кроме дозы, на соотношение радикалов влияет также степень кристалличности [11].

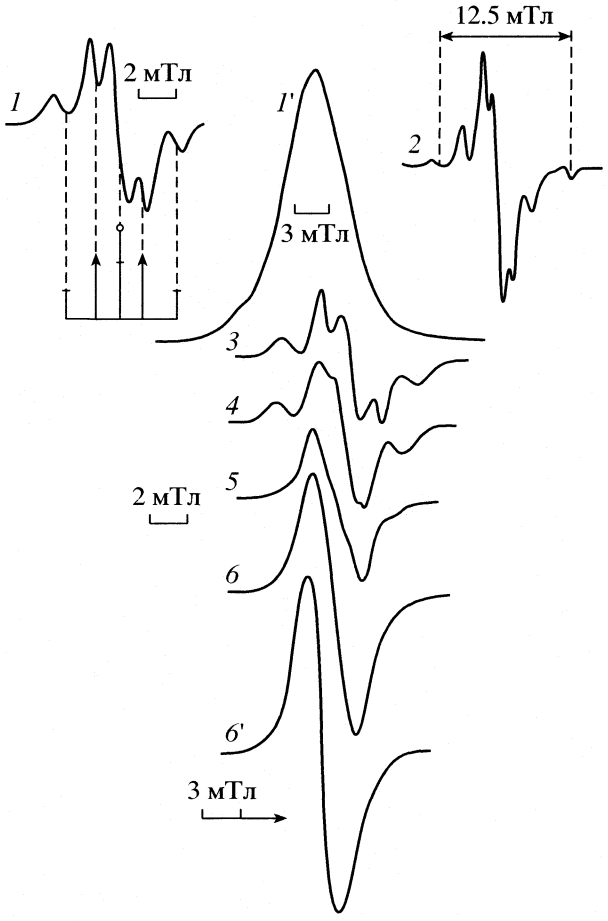


Рис. 1. Спектры ЭПР микрокристаллической (*1*, *1'*, *3*–*6*, *6'*) и увлажненной хлопковой (*2*) целлюлозы после γ-облучения при 77 K (*1*, *1'*, *2*) и разогрева образца (*1*) до 150 (*3*); 250 (*4*); 390 (*5*) и 420 K (*6*, *6'*). Поглощенная доза 20 (*1*) и 5 кГр (*2*). Регистрация спектров при 77–150 K в трехсантиметровом (*1*–*6*) и двухмиллиметровом (*1'*, *6'*) диапазонах длин волн.

В увлажненной хлопковой целлюлозе, кроме радикалов дегидрирования C–H-связей, был зарегистрирован формильный радикал $H–C^{\cdot}=O$, имеющий широкий дублет с расщеплением ΔH = 12.5 мТл (рис. 1, спектр *2*). Впервые этот радикал был обнаружен при фотолизе целлюлозы Хоном, объяснившим его появление как результат разрыва связи C5–C6 с последующим распадом гидроксиметильного радикала [8]:

$$C^{\cdot}H_2OH \longrightarrow H–C^{\cdot}=O + H_2. \qquad (1)$$

При радиолизе сухих образцов хлопковой или увлажненной микрокристаллической целлюлозы слабые элементы дублетного спектра $H–C^{\cdot}=O$ заметны при дозах выше 100 кГр.

Начало общей гибели радикалов при разогреве γ-облученной (при 77 K) микрокристаллической целлюлозы приходится на область 250–270 K, где размораживается сегментальная подвижность

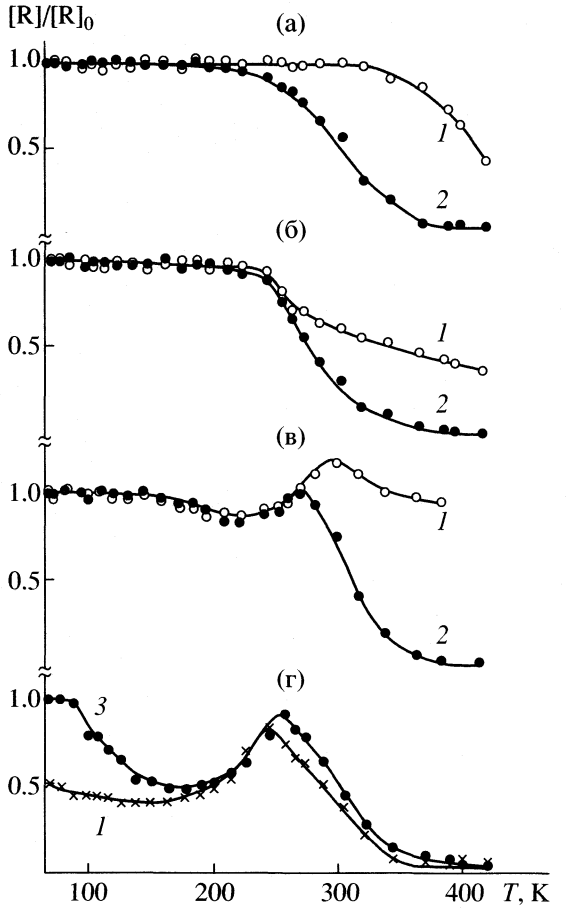


Рис. 2. Изменение общей концентрации радикалов (а) и радикалов с триплетным (б), дублетным (в) и синглетным (г) спектрами ЭПР при повышении температуры γ-облученной фотоотбеленной микрокристаллической целлюлозы: в вакууме (*1*), на воздухе (*2*), в неотбеленном образце (*3*). Начальные концентрации радикалов $[R^{\cdot}]_0 = (3.3–4.5) \times 10^{18}$ (а), $(1.7–2.4) \times 10^{18}$ (б), $(1.0–1.6) \times 10^{18}$ (в) и 0.5×10^{18} $г^{-1}$ (г). Условия радиолиза и отбеливания: доза 20 кГр при 77 K; $\lambda \geq 360$ нм 2 ч при 77 K.

макромолекул (рис. 2а). Однако уменьшение концентрации радикалов $R^{\cdot}_д$ и $R^{\cdot}_c$ и заметные изменения в спектрах ЭПР начинаются до 250 K (рис. 1, спектры *1*–*6*). На рис. 2, кроме зависимости от температуры общей концентрации радикалов (а), приведены аналогичные зависимости для $R^{\cdot}_т$ (б), $R^{\cdot}_д$ (в) и $R^{\cdot}_c$ (г) в фотоотбеленной (после радиолиза) целлюлозе. Отметим, что вследствие преимущественного количества более стабильных радикалов $R^{\cdot}_т$ изменения в концентрации $R^{\cdot}_д$ и $R^{\cdot}_c$ на общей кривой гибели (а) в области 170–250 K малозаметны. Как видно, в невакуумированных образцах гибель радикалов более интенсивна и заканчивается при ~350 K, тогда как в вакууме часть радикалов сохраняется до ~400 K (кривые *1*, *2*).

По-видимому, на скорость гибели радикалов в значительной степени влияют следы адсорбированной воды, содержание которой в воздушно-сухих целлюлозах составляет ~11% [5, 9]. Как полярный реагент вода разрушает трехмерную сетку водородных связей, увеличивает подвижность сегментов и свободный объем в аморфных областях, где происходят основные радиационные разрушения [2, 3]. Однако пластификация водой не всегда затрагивает области, обладающие высоким трехмерным порядком [18]. Кислород мало влияет на скорость гибели $R^{\cdot}$, что следует из факта отсутствия спектров $RO^{\cdot}_2$ при разогреве облученных в атмосфере кислорода образцов. Поскольку большинство радикалов γ-облученной целлюлозы относится к высокореакционным частицам с неспаренным sp^2-электроном на углеродном атоме, то отсутствие $RO^{\cdot}_2$ можно связать с диффузионными затруднениями доступа кислорода к радикалам, значительная часть которых, согласно [7, 18], генерируется и сохраняется длительное время в кристаллической фазе.

Гибель радикалов $R^{\cdot}_т$ начинается при ~250 K (рис. 2б). При этом константа α^H_β триплета, равная 3.0–3.2 мТл, уменьшается до 2.7–2.8 мТл, что особенно заметно в вакуумированных образцах, где отсутствуют эффекты влияния кислорода на ширину линий (рис. 1, спектр *4*). Причиной сужения триплета является, очевидно, гибель менее устойчивых радикалов на C2 и C3 с более широким триплетным спектром (с α^H_β = 3.0–3.2 мТл). Уменьшение константы α^H_β может быть вызвано также изменением углов C–H-связей при повышении температуры образцов. Однако постоянные (не зависящие от температуры) значения ширины линий триплета и зарегистрированные на ранних стадиях спектры $R^{\cdot}_т$ (на C4) с константой α^H_β = 2.7–2.8 мТл свидетельствуют в пользу первой причины уменьшения расщепления триплета.

Гибель самых нестабильных радикалов $R^{\cdot}_д$ (на C1) начинается при ~170 K (рис. 2в); при 230–240 K их дублетный спектр полностью исчезает (что согласуется также с данными [12]), а концентрация снижается на ~20%. На общей кривой гибели (а) это снижение мало отражается вследствие разности в начальных концентрациях $R^{\cdot}_т$ и $R^{\cdot}_д$. При дальнейшем повышении температуры происходит некоторое увеличение количества ПМЦ (кривая на рис. 2в), связанное с появлением (при ~250 K) нового дублета с расщеплением ΔH = 1.2–1.4 мТл. Подобный дублет в [12] отнесли к аллильным радикалам. Действительно, расщепление в новом

дублете вдвое меньше, чем в дублете от $R^{\cdot}_{д}$, и характерно для радикалов аллильного типа ($R^{\cdot}_{алл}$), в которых неспаренный электрон образует сопряженную структуру с π-электронами двойной связи.

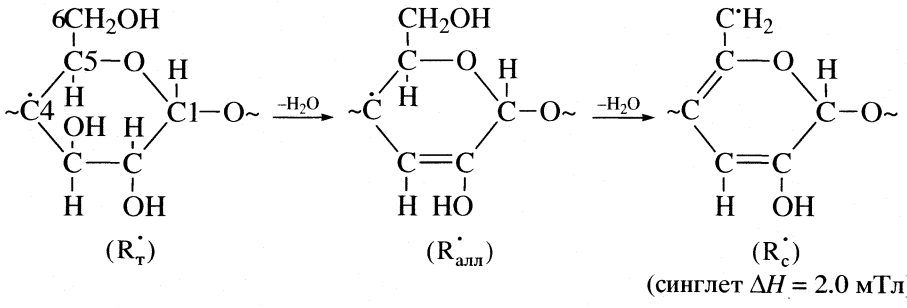
Таким образом, появление аллильных радикалов свидетельствует о наличии в макромолекуле двойных связей, которые образуются в результате реакций дегидратации первичных радикалов. Отметим, что в [11] дублет с ΔH = 1.2 мТл в γ-облученной целлюлозе относят также к алкильному радикалу ~O–C$^{\cdot}$H–O~, предполагая его образование через раскрытие пиранозного цикла по связи C1–C2. Однако в спектре алкильного радикала константа α^{H}_{β} от взаимодействия неспаренного электрона с α-протоном должна иметь значение 1.7–1.9 мТл [1], что превышает экспериментальную величину (1.2–1.4 мТл).

В неотбеленных образцах концентрация радикалов и ионов ($R^{\cdot}_{с+(е-)}$) с повышением температуры быстро снижается и при 170 K составляет ~50% от исходной (рис. 2г, кривая *3*). Указанный процесс связан с термической рекомбинацией стабилизированных электронов, поскольку до такого же уровня снижается содержание синглетного спектра при оптическом отбеливании (рис. 2г, кривая *1*). Этот уровень и соответствует концентрации радикалов $R^{\cdot}_{с}$, образовавшихся в целлюлозе при 77 K. Нагрев выше 170 K приводит к дополнительному образованию радикалов с сопряженными связями и в области 250 K (где начинает изменяться концентрация $R^{\cdot}_{т}$), концентрация $R^{\cdot}_{с}$ как в термо-, так и в фотоотбеленных образцах увеличивается в ~2 раза. Эти данные свидетельствуют о протекании вторичных пост-радиационных реакций, основное направление которых – увеличение ненасыщенности в макромолекулах и выделение воды. Выше 250 K наблюдается гибель $R^{\cdot}_{с}$ (рис. 2г).

Общий спектр ЭПР γ-облученной целлюлозы при 420 K превращается в симметричный синглет шириной ΔH = 2.0 мТл (рис. 1, спектр *6*). Синглетная форма спектра сохраняется и в двухмиллиметровом диапазоне (спектр *6'*), что подтверждает принадлежность синглета к радикалам с системой сопряжения, выделенным в пост-эффекте при разогреве γ-облученной целлюлозы.

Для оценки длины сопряжения в радикалах $R^{\cdot}_{с}$ использовали соотношение между шириной синглетной линии и числом (n) групп C–H, по которым делокализуется неспаренный электрон [19]: $n \geq 1 + (\Delta H_0/\Delta H_{эф})^2$, где $\Delta H_{эф}$ = 2.0 мТл – эффективная ширина синглета; ΔH_0 = 2.25 мТл – величина расщепления при взаимодействии одного p-электрона с протоном на фрагменте C–H. Следовательно, в радикале $R^{\cdot}_{с}$, выделенном в пост-эффекте, $n \geq 2$, т.е. неспаренный электрон взаимодействует с π-электронами двух двойных связей (что соответствует диенильным радикалам), и, возможно, цепь сопряжения не выходит за пределы мономерного звена.

Проследим, какой из первичных макрорадикалов γ-облученной целлюлозы ($R^{\cdot}_{д}$ или $R^{\cdot}_{т}$) может быть предшественником радикалов с сопряжением, появляющихся при разогреве образцов. При ~250 K, где начинаются вторичные реакции, радикал на C1 ($R^{\cdot}_{д}$) по данным ЭПР уже отсутствует, и начинает появляться дублет аллильного радикала с ΔH = 1.2–1.4 мТл. В спектрах ЭПР преобладает триплет радикалов на C4 (рис. 1, спектр *4*), концентрация которых близка к максимальной (рис. 2б). Поэтому наиболее вероятной частицей, дегидратация которой в пост-эффекте приводит к возникновению радикалов аллильного, а затем – диенильного типов, т.е. радикалов $R^{\cdot}_{с}$, является первичный радикал $R^{\cdot}_{т}$ на C4. Спектр $R^{\cdot}_{с}$ регистрируется в виде синглета как в трехсантиметровом, так и в двухмиллиметровом диапазонах ЭПР. Общую схему дегидратации радикала на C4, включающую ряд синхронных реакций разрыва связей C–H, C–OH с образованием двойных связей и воды, можно представить следующим образом:



($R^{\cdot}_{т}$) ($R^{\cdot}_{алл}$) ($R^{\cdot}_{с}$)
(синглет ΔH = 2.0 мТл) (2)

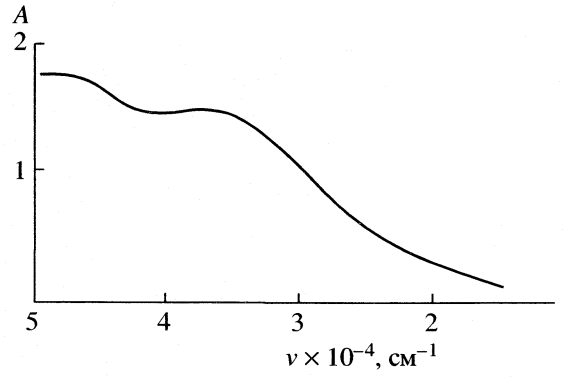


Рис. 3. Спектр оптического поглощения микрокристаллической целлюлозы при 300 K; толщина образца 1.5 мм.

Спиновая плотность в $R^{\cdot}_{алл}$ по цепи сопряжения локализуется на углеродных атомах C4–C1, и взаимодействие неспаренного электрона с протоном на C1 приводит к появлению дублетного спектра с ΔH = 1.2–1.4 мТл. Относительно β-протона (на углеродном атоме C5) существует предположение, что двойная связь искажает конформацию пиранозного цикла, вследствие чего СТВ с β-протоном не обнаруживается ($\alpha < 0.8$ мТл) [11].

Отметим, что по данным [20] разрывы полимерных цепей при радиолизе целлюлозы происходят по гликозидной связи через превращения радикала на C4.

Фотолиз целлюлозы

УФ-облучение вызывает заметные деструктивные изменения в целлюлозе, хотя макромолекулы не содержат хромофоров, поглощающих в среднем и ближнем ультрафиолете, и механизм поглощения света не совсем ясен. Есть предположение, что свет абсорбируют собственные ацетальные группы ангидрогликозидного звена, причем первичным считают прямой фотолиз ацетальной связи [21, 22]. К хромофорам относят карбонильные, гидроксильные и карбоксильные группы [6]; остаточный лигнин и ионы металлов переменной валентности также могут сенсибилизировать фотохимические превращения целлюлозы [5].

В спектре оптического поглощения небольшую полосу при 270 нм относят к собственным ацетальным хромофорам [22]. В настоящей работе мы получили спектр оптического поглощения микрокристаллической целлюлозы (рис. 3), в котором широкую полосу при 270–280 нм можно связать как с максимумом поглощения карбонильных групп ($n \longrightarrow \pi^*$-переход), так и с ароматическими фрагментами остаточного лигнина, который сохраняется (≤1%) даже в высокобеленных целлюлозах. И хотя вопрос о природе поглощающих центров в целлюлозе остается открытым, полученный спектр свидетельствует о том, что целлюлоза – фотохимически активная система в области рабочего ультрафиолета (250–350 нм) и солнечного света (коэффициент поглощения при $\lambda \sim 290$ нм $\alpha \approx 2.6$ см$^{-1}$). Поэтому целлюлозные материалы легко подвергаются старению, и вопросы повышения их светостойкости весьма актуальны [4].

Длинноволновая граница спектра действия для реакции образования свободных радикалов в целлюлозе, определенная методом ЭПР, находится в области 440 нм; квантовый выход образования $R^{\cdot}$ при 77 K в диапазоне λ = 236–440 нм составляет $\varphi_R = (1–2) \times 10^{-3}$ [23], при облучении целлюлозы естественным солнечным светом $\varphi_R \approx \approx 3 \times 10^{-5}$.

Спектры ЭПР УФ-облученной при 77 K целлюлозы менее четко разрешены, чем спектры γ-облученных образцов, но по элементам СТС общего спектра можно выделить сигналы тех же углеводных макрорадикалов, которые характерны для радиолиза, но с другим соотношением интенсивностей (рис. 4, спектры *1*, *4*). Вследствие плохой разрешенности спектра невозможно применить алгоритм разделения сигналов для определения соотношения $R^{\cdot}_{т} : R^{\cdot}_{д} : R^{\cdot}_{c}$. Можно только отметить, что радикалы $R^{\cdot}_{т}$ на C2, C3 и C4 с триплетным спектром ЭПР (α^{H}_{β} = 3.2 мТл) накапливаются менее интенсивно; дублетный спектр (α^{H}_{β} = = 2.6 мТл) радикала $R^{\cdot}_{д}$ на C1 по интенсивности примерно соответствует радиолизованной целлюлозе. Синглетная линия в центре общего спектра ($\Delta H \approx 1.5$ мТл) более интенсивна, чем в спектрах γ-облученных образцов. Регистрация спектра в режиме быстрого прохождения (рис. 4, спектр *1'*) и данные трехсантиметрового диапазона позволили установить, что синглетные спектры фотолизованной при 77 K целлюлозы связаны с радикалами $R^{\cdot}_{c}$, имеющими сопряженные углерод-углеродные связи.

Существенное отличие спектра УФ-облученной целлюлозы (по сравнению с радиолизованной) – присутствие широкого дублета формильных радикалов ($\Delta H_2 \approx 12.2$ мТл), которые появляются с начала фотолиза, тогда как при γ-облучении их удалось выделить в пластифицированной (водой) целлюлозе. Это может свидетельствовать об образовании H–C$^{\cdot}$=O в первичном фотохимическом акте, что косвенно подтверждает хромофорный характер ацетального центра. После поглощения света энергия возбуждения передается на связь C5–C6, либо на C1–H и приводит к диссоциации этих связей. В первом случае образуются радикал на C5 и

гидроксиметильный радикал, распад которого ведет к появлению формильного радикала (схема (1)). Второй прямой процесс фотолиза ведет к диссоциации связи C1–H и образованию радикала $R^{\cdot}_{д}$ на C1. Отметим, что вклад формильных радикалов (в данных условиях фотолиза) не превышал 6%.

При разогреве УФ-облученных образцов целлюлозы в присутствии O_2 в области 170–230 K появляются сигналы пероксидных радикалов (рис. 4, спектр *2*). Максимальная степень окисления $R^{\cdot}$ при ~190 K и составляла 35–40%. Следовательно, в отличие от радиолиза, значительная часть алкильных радикалов расположена в неупорядоченных областях матрицы, доступных для диффузии O_2. В интервале 230–250 K пероксидные радикалы исчезают, и при 373 K в спектрах ЭПР остается синглет шириной ΔH = 1.2–1.0 мТл (рис. 4, спектр *3*), анализ которого в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР подтвердил принадлежность его к радикалам, имеющим сопряженные связи (спектр *3'*). Таким образом, как в процессе фотолиза целлюлозы при 77 K, так и в пост-эффекте при разогреве облученных образцов, образуются радикальные частицы с системой сопряжения.

При длительном фотолизе целлюлозы светом с λ = 253.7 нм (при 77 K) происходит превращение начального мультиплетного спектра в дублет аллильного радикала, а затем – в синглет радикала $R^{\cdot}_{c}$. Такая трансформация спектров в хлопковой целлюлозе приведена на рис. 4, спектры *4–6*. В начальные моменты облучения спектр имеет стандартный вид, включая сигналы углеводных радикалов на атомах C1–C4, дублет формильного радикала и синглетную линию радикалов $R^{\cdot}_{c}$ (спектр *4*). Через 1.5 ч облучения компоненты сигналов первичных радикалов исчезают, и появляется дублет аллильных радикалов с расщеплением ΔH_2 = 1.2 мТл (спектр *5*), который при дальнейшем облучении превращается в синглет шириной ΔH = 1.0–1.2 мТл и g = 2.003 (спектр *6*). Фотолиз целлюлозы при комнатной температуре сопровождается генерацией частиц только с синглетным спектром ЭПР.

Длина цепи сопряжения в радикалах $R^{\cdot}_{c}$, оцененная с помощью соотношения [19]: $n \geq 1 + (\Delta H_0/\Delta H_{эф})^2$ (где ΔH_0 = 2.25 мТл, $\Delta H_{эф}$ = 1.0 мТл), составляет $n \geq 5$ двойных связей, т.е. область делокализации неспаренного электрона выходит за пределы мономерного звена. Таким образом, фотолиз более эффективен относительно образования сопряженных систем. При длительном облучении светом с λ = 253.7 нм практически все первичные макрорадикалы переходят в радикалы с сопряжением непосредственно при 77 K, имея при этом более длинные цепи сопряжения и, как следствие, более узкие синглетные спектры ЭПР.

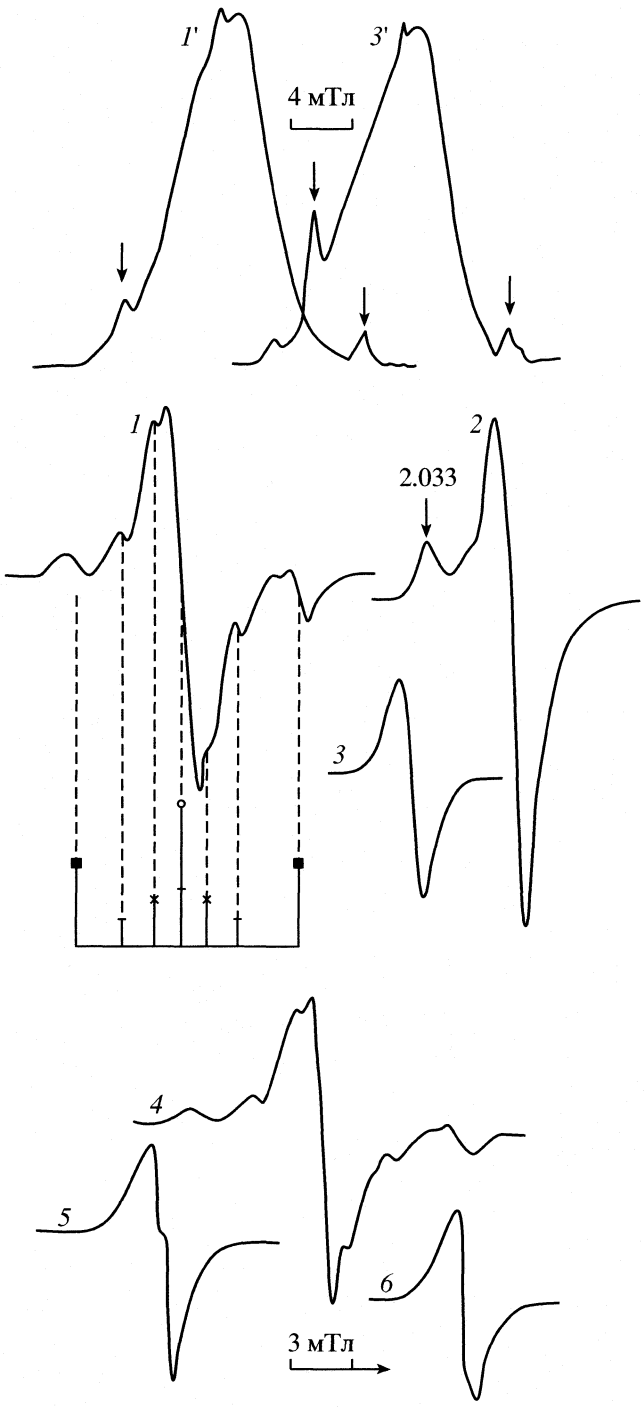
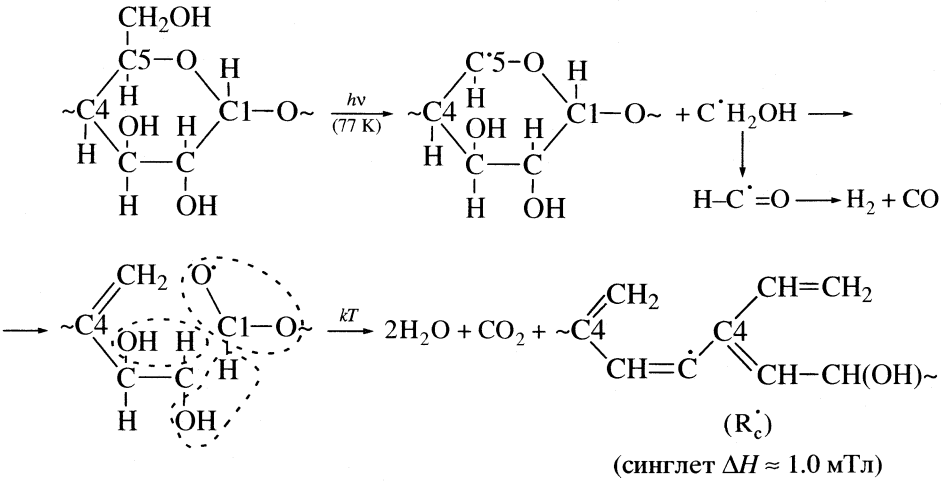


Рис. 4. Спектры ЭПР УФ-облученной хлопковой целлюлозы после фотолиза ($\lambda \geq 236$ нм) при 77 K (*1*, *1'*) и повышения температуры до 190 (*2*) и 370 K (*3*, *3'*); после фотолиза (λ = 253.7 нм) при 77 K в течение 15 (*4*), 90 (*5*) и 180 мин (*6*), (интенсивность света 2 × $\times 10^{16}$ квант/(см^2 с)). Отмечен низкополевой компонент сигнала $ROO^{\cdot}$ (g = 2.033); вертикальными стрелками в спектрах *1'* и *3'* – компоненты сигнала иона марганца Mn^{2+}, присутствующего в исходной целлюлозе. Регистрация спектров при 77–150 K в трехсантиметровом (*1–6*) и двухмиллиметровом (*1'*, *3'*) диапазонах длин волн.

Рост ненасыщенности подтверждается также данными ИК-спектроскопии по увеличению поглощения двойных связей при 1618 $см^{-1}$ [24]. Фотолиз при комнатной температуре в атмосфере O_2 увеличивает поглощение при 240–300 нм, связанное с ростом количества карбонильных, карбоксильных и гидропероксидных групп [22].

Эффективное накопление формильных радикалов позволяет предположить, что при фотолизе целлюлозы образование двойных связей может начинаться непосредственно с превращения макрорадикала на С5, квадруплетный спектр которого не виден в спектрах ЭПР (возможно, вследствие его быстрого превращения уже при 77 K). Реакции превращения происходят, по-видимому, по синхронному механизму с одновременным разрывом связей С–С, С–Н, С–ОН, образованием двойных связей и продуктов деструкции – H_2, H_2O, CO, CO_2 (что подтверждают также данные [25]), причем CO и H_2 могут быть продуктами фотодеструкции формильных радикалов.

Схему фотолиза целлюлозы, ведущую к полисопряжению в полимерной цепи, можно представить через образование и превращения радикала на С5 с разрывом пиранозного цикла:



(3)

Образование аллильного радикала может происходить по реакции дегидратации первичного радикала на С4 аналогично схеме (2).

Таким образом, при низкотемпературном (77 K) радиолизе и фотолизе целлюлозы, кроме алкильных радикалов, появляющихся вследствие дегидрирования связей С–Н углеродных атомов С1–С4 пиранозного цикла, образуются радикалы с сопряженными углерод-углеродными связями. При фотолизе в результате разрыва связи С5–С6 образуются еще формильные радикалы. В процессе разогрева облученных образцов рост ненасыщенности в полимерной цепи продолжается за счет синхронных термических реакций дегидратации первичных макрорадикалов, причем по сравнению с радиолизом, фотолиз более эффективен относительно образования сопряженных систем.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33169).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ершов Б.Г., Климентов А.С.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 12. С. 2066.
2. *Ковалев Г.В., Калязин Е.П., Бугаенко Л.Т. и др.* // Совещание-семинар по радиационной химии. Тез. докл. Тбилиси, 1985. С. 39.
3. *Федорова Г.А., Бондаренко Н.Т., Берлин С.М. и др.* // Химия высок. энергий. 1992. Т. 6. № 5. С. 423.
4. *Margolin A.L., Menendez-Tomassevich M., Shlyapintokh V.Ya.* // Int. J. Polym. Mater. 1990. V. 13. № 1. P. 73.
5. *Корнева Г.М., Баскина А.Б.* Инициированная деструкция целлюлозы. Фрунзе. Изд. ИЛИМ, 1985. 90 с.
6. *Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина* (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная пром-сть, 1988. 512 с.
7. *Dilli S., Ernst I.J., Garnett J.I.* // Austr. J. Chem. 1967. V. 20. № 9. P. 911.
8. *Hon D.N.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 10. P. 2513.
9. *Плотников О.В., Михайлов А.И., Раявее Э.Л.* // Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19А. № 11. С. 2528.
10. *Merlin A., Fouassier J.-P.* // Angew. Makromol. Chem. 1982. B. 108. № 1. S. 185.
11. *Султанов К.А., Хамидова Д.С., Азизов У.А., Усманов Х.У.* // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25В. № 1. С. 6.

12. *Ершов Б.Г., Исакова О.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1276.
13. *Хамидова Д.С., Азизов У.А., Милинчук В.К., Усманов Х.У.* // Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 19А. № 4. С. 838.
14. *Марголин А.Л., Македонов Ю.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 9. С. 1955.
15. *Марголин А.Л., Менендес-Томасевич М.А., Шляпинтох В.Я.* // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. № 2. С. 259.
16. *Кузина С.И., Демидов С.В., Брезгунов А.Ю. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т.35А. № 7. С. 798.
17. *Рухля А.Н., Петряев Е.Л., Шадыро О.И.* // Журн. прикл. полим. химии. 1983. № 4. С. 56.
18. *Hinojosa O., Nakamura J., Arthur J.C.* // J. Polym. Sci. Pt C. 1972. № 37. P. 27.
19. *Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г.* Применение ЭПР в химии. Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1962. 240 с.
20. *Султанов К., Азизов У.А., Усманова М.И., Усманов Х.У.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1171.
21. *Desay R.I., Shields I.A.,* // Makromol. Chem. 1966. B. 122. № 1. S. 134.
22. *Hon D.N.-S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 2. P. 441.
23. *Кузина С.И., Михайлов А.И.* // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. № 4. С. 681.
24. *Yang C.O., Freeman J.M.* // Appl. Spectroscopy. 1991. V. 45. № 10. P. 1695.
25. *Hon N.S.* // Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. № 2. P. 225.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1124–1128

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА СИСТЕМЫ АЗИД СВИНЦА–ТЕЛЛУРИД КАДМИЯ

© 2005 г. Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, С. В. Расматова

Кемеровский государственный университет

E-mail: epsur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 31.05.2004 г.

Масс-спектрометрическим и спектрофотометрическим методами исследованы кинетические и спектральные закономерности формирования газообразного (азота) и твердофазного (свинца) продуктов фотолиза азида свинца в контакте с теллуридом кадмия в зависимости от интенсивности падающего света при $\lambda = 380$ нм. Определены константы скорости фотолиза систем PbN_6(Аб)–CdTe. Показано, что формирование систем PbN_6(Аб)–CdTe наряду с уменьшением скорости фотолиза в области собственного поглощения PbN_6(Аб) приводит к расширению области спектральной чувствительности азида свинца. На основании анализа результатов измерения вольт-амперных характеристик, фототока, фото-ЭДС, контактной разности потенциалов предложена модель фотолиза систем PbN_6(Аб)–CdTe, включающая стадии генерации, рекомбинации, перераспределения неравновесных носителей в контактном поле, образования продуктов фотолиза, а также формирования гетерогенных систем PbN_6(Аб)–Pb (продукт фотолиза)–CdTe.

Решение задач направленного регулирования фотохимической и фотоэлектрической чувствительности неорганических солей представляет для физики и химии твердого тела многосторонний интерес [1–9]. Постановка подобных исследований, наряду с их технической актуальностью [1–4], может быть полезной для выяснения механизма процесса разложения твердых тел [5–9]. Среди разнообразных соединений, которые под действием света претерпевают необратимые превращения, особое место занимает азид свинца [10]. Относительно несложные состав и структура, высокая фоточувствительность, значительный внутренний фотоэффект, простой состав продуктов фотолиза делают азид свинца удобным модельным и практически важным объектом исследований [11]. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния добавки теллурида кадмия на кинетические и спектральные закономерности фотолиза азида свинца в вакууме (1×10^{-5} Па) и причин наблюдаемых изменений фотохимической чувствительности азида свинца, вызванных теллуридом кадмия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид свинца марки Аб (PbN_6(Аб)) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, одновременно сливая водные 0.2 н. растворы дважды перекристаллизованного технического азида натрия и нитрата свинца (марки "х.ч.") при pH 3 и $T = 293$ K в течение 1–2 с [8]. Образцы для исследований готовили тщательным перемешиванием (в сухом состоянии и в этиловом спирте) соответствующих навесок PbN_6(Аб) и теллурида кадмия (CdTe) с последующей сушкой и прессованием при давлении 1×10^3 кг см$^{-2}$ таблеток диаметром 0.5–1 см. Кроме того, CdTe наносили методом термического испарения в вакууме (1×10^{-3} Па), используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М, на поверхность таблеток PbN_6(Аб). При сопоставлении результатов пропускание света через CdTe учитывалось.

Измерения скорости фотолиза ($V_ф$), фототока ($i_ф$) и фото-ЭДС ($U_ф$) образцов проводили на экспериментальных комплексах, обеспечивающих высокий вакуум (1×10^{-5} Па). Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении $V_ф$ использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота [7]. Для измерения $i_ф$ и $U_ф$ применяли электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [8]. Спектры диффузного отражения (ДО) измеряли при давлении 101.3 кПа на спектрофотометре Specord M-40 с приставкой на отражение 8^0d и в вакууме ($1 \times \times 10^{-4}$ Па) [6], используя устройство [12]. Контактную разность потенциалов (КРП) между PbN_6(Аб), CdTe и электродом сравнения из плати-

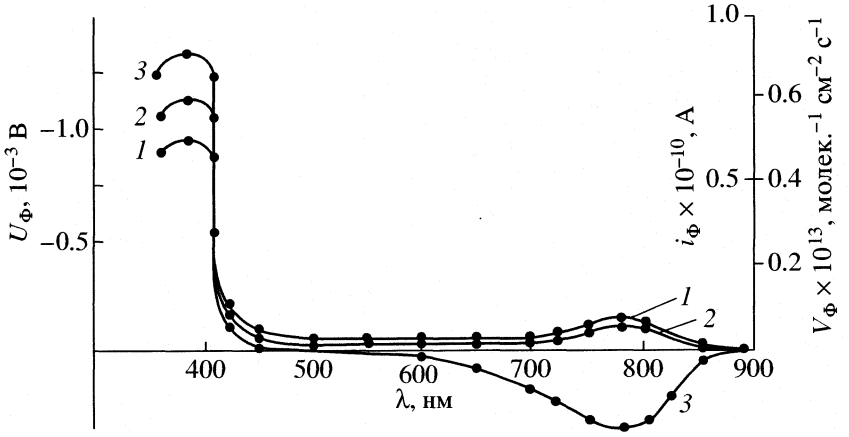


Рис. 1. Спектральные распределения фототока (*1*), скорости фотолиза (*2*) и фото-ЭДС (*3*) гетеросистем PbN_6(Аб)–CdTe; $I = 2 \times 10^{15}$ квант см$^{-2}$ с$^{-1}$.

ны измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При анализе кинетических и спектральных закономерностей фотолиза PbN_6(Аб) и систем PbN_6(Аб)–CdTe было установлено, что наряду с уменьшением $V_ф$ при добавке CdTe в собственной области поглощения PbN_6(Аб), на кривых спектрального распределения $V_ф$ появляется новая длинноволновая область спектральной чувствительности, соответствующая области поглощения и фотоэлектрической чувствительности CdTe (рис. 1), а при воздействии на образцы светом λ = 380 нм при интенсивности более 1×10^{14} см$^{-2}$ с$^{-1}$ на кинетических кривых $V_ф$ проявляются характерные для азида свинца [11, 14] участки: начальный (I), стационарный (II), возрастания (III) и насыщения (IV) (рис. 2). Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению $V_ф$, а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых $V_ф$.

Предварительная обработка азида свинца теплом, светом, в восстановительной среде уменьшают (вплоть до полного исчезновения) начальный максимум на кинетических кривых $V_ф$. Повторное (после прерывания света на I и II участках) облучение образцов не приводит к заметному изменению значений $V_ф$ на II, III и IV участках кинетических кривых $V_ф$. При этом значение $V_ф$ на участке I уменьшается (рис. 2, кривая *3*). После предварительной обработки образцов светом до IV участка $V_ф$ монотонно возрастает до постоянного значения (рис. 2, кривая *4*). После прекращения экспонирования образцов PbN_6(Аб)–CdTe на разных участках кинетических кривых $V_ф$ наблюдается постгазовыделение (рис. 2, участок V). Видно, что кривые постгазовыделения состоят из двух участков – "быстрого" и "медленного". С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность постгазовыделения возрастает, а с понижением температуры сокращается за счет изменения временного интервала "медленной" составляющей.

Установлено, что анаморфозы постгазовыделения, построенные в координатах $\ln c_{N_2} = f(\tau)$, независимо от времени предварительного экспонирования и интенсивности падающего света, ли-

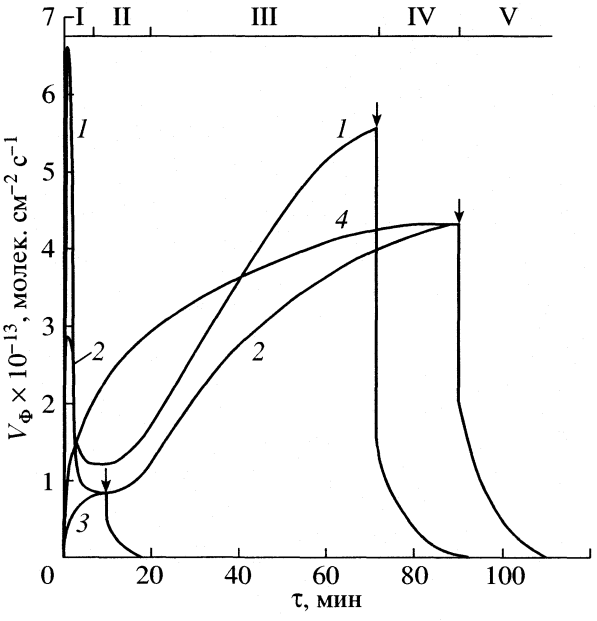


Рис. 2. Кинетические кривые скорости фотолиза PbN_6(Аб) (*1*) и гетеросистем: PbN_6(Аб)–CdTe при λ = = 380 нм и интенсивности падающего света $3.17 \times \times 10^{15}$ квант см$^{-2}$ с$^{-1}$ до (*2*) и после прерывания освещения на II (*3*), IV (*4*) участках. Стрелками обозначены моменты выключения света.

Таблица 1. Константы скорости постгазовыделения ($k \times 10^2$, $с^{-1}$), рассчитанные по кинетическим кривым после прерывания освещения на I, II и IV участках

Образец	I	II	IV
PbN_6(Аб)	3.91 ± 0.11	2.46 ± 0.01	0.270 ± 0.015
PbN_6 (Аб) – CdTe	3.80 ± 0.04	3.65 ± 0.05	0.318 ± 0.008

нейны. В табл. 1 приведены константы скорости процесса, ответственного за постгазовыделение.

Длинноволновый край ДО PbN_6(Аб) [11] и систем PbN_6(Аб)–CdTe совпадает ($\lambda \approx 410$ нм). Формирование систем PbN_6(Аб)–CdTe и обработка их светом при λ = 380 нм приводит к уменьшению ДО PbN_6(Аб) в диапазоне 410–850 нм (рис. 3). При временах облучения образцов, соответствующих временам реализации I и II участков кинетических кривых $V_ф$, наряду с уменьшением ДО в диапазоне λ = 410–850 нм, на спектральных кривых ДО проявляются размытые максимумы при $\lambda \approx 470$ и 600 нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка IV приводит к уширению полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра.

Были сопоставлены кинетические кривые зависимостей изменения количества фотолитического металла (c_{Me}), рассчитанных по результатам измерений кинетических кривых $V_ф$ при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (s), соответствующих изменению ДО систем PbN_6(Аб)–CdTe в процессе облучения (рис. 4). Совпадение зависимостей, а также результаты [11, 12, 14] свидетельствует о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых ДО систем PbN_6(Аб)–CdTe обусловлены образованием свинца – продукта фотолиза азида свинца, а максимумы – формированием частиц свинца соответствующих размеров. Причем твердофазный (свинец) и газообразный (азот) продукты фотолиза систем образуются в стехиометрическом соотношении и в основном на поверхности образцов. В табл. 2 приведены константы скорости фотолиза систем PbN_6(Аб)–CdTe, оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln s = f(\tau)$ и $\ln c_{Me} = f(\tau)$.

Для выяснения энергетического строения контактов PbN_6(Аб)–CdTe и причин, вызывающих наблюдаемые изменения $V_ф$ азида свинца в разных спектральных областях, были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ), $i_ф$ и $U_ф$ систем PbN_6(Аб)–CdTe, а также измерены значения КРП между PbN_6(Аб), CdTe и электродом из платины. В результате измерения ВАХ в диапазоне внешних напряжений (–3...+3 В) было уста-

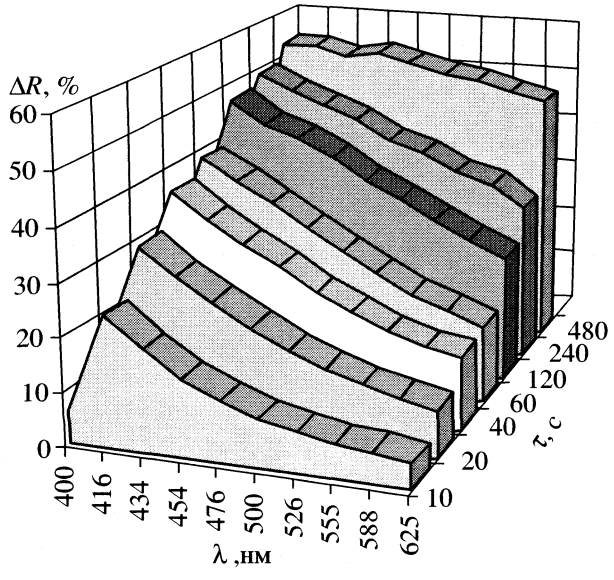


Рис. 3. Изменение отражательной способности системы PbN_6(Аб)–CdTe в зависимости от времени облучения светом λ = 380 нм при $I = 3.17 \times 10^{15}$ квант $см^{-1}$ $с^{-1}$.

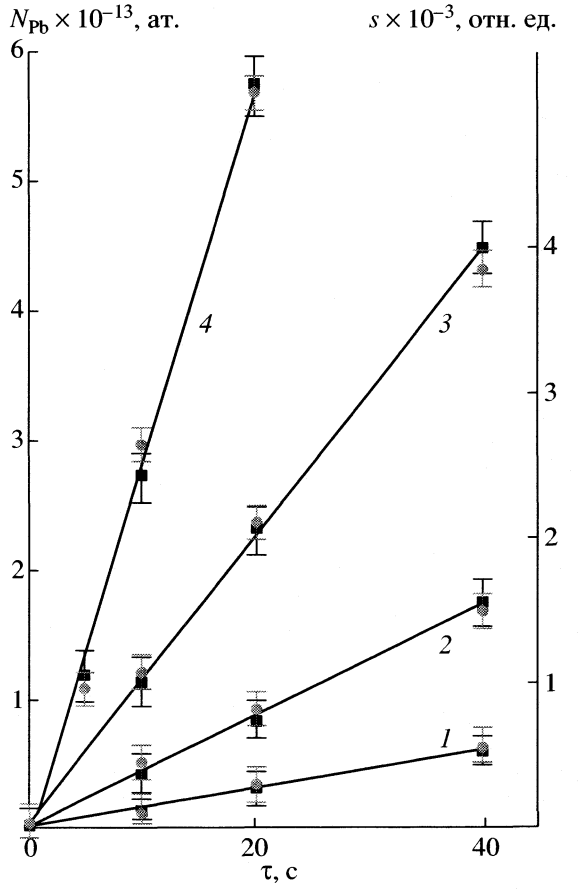


Рис. 4. Кинетические зависимости количества фотолитического свинца (N) и площадей (s), соответствующих изменению диффузного отражения образцов PbN_6(Аб)–CdTe, при λ = 380 нм при различной интенсивности падающего света: *1* – 7.85×10^{14}, *2* – 1.27×10^{15}, *3* – 2×10^{15}, *4* – 3.17×10^{15} квант $см^{-2}$ $с^{-1}$.

новлено, что эффект "выпрямления" отсутствует. На рис. 1 приведены кривые спектрального распределения $i_ф$ и $U_ф$ систем PbN_6(Аб)–CdTe. Видно, что кривые спектрального распределения $V_ф$, $i_ф$ и $U_ф$ коррелируют, а знак $U_ф$ со стороны PbN_6(Аб) меняется в зависимости от спектрального состава падающего света.

Полученные в настоящей работе и ранее [5–9, 11–15] результаты исследований темновых и фотопроцессов в азиде свинца и системах азид–металл свидетельствуют о контактной фотоэлектрической природе наблюдаемых эффектов изменения $V_ф$ азида свинца при добавке теллурида кадмия в разных спектральных областях. Это, прежде всего, следует из корреляции кривых спектрального распределения $V_ф$ и $i_ф$ со спектрами поглощения и кривыми спектрального распределения $i_ф$ PbN_6(Аб) и CdTe. Формирование $U_ф$ в спектральных областях поглощения света PbN_6(Аб) и CdTe прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на контактах.

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля электрон-дырочных пар, генерированных светом в области пространственного заряда (ОПЗ) контактирующих партнеров. Согласно соотношениям термоэлектронных работ выхода контактирующих партнеров (табл. 3) [13] при сближении изолированных PbN_6(Аб) и CdTe следовало ожидать эффектов "выпрямления" на ВАХ, а также одинакового по всему спектру, но положительного со стороны PbN_6(Аб) знака $U_ф$. Однако, как показали исследования, эффекты "выпрямления" на ВАХ систем PbN_6(Аб)–CdTe отсутствуют, а знак $U_ф$ не соответствует ожидаемому из соотношений работ выхода контактирующих партнеров и меняется в зависимости от спектрального состава падающего света. Эти факты, а также результаты работ [8, 13, 15] свидетельствуют о том, что на границе раздела систем PbN_6(Аб)–CdTe имеются собственные поверхностные электронные состояния (СПЭС–$T_П^-$) и поверхностные электронные состояния контакта (ПЭСК–$П_К^-$) достаточно высокой плотности. На рис. 5 приведена диаграмма энергетических зон контактов PbN_6(Аб)–CdTe.

При воздействии на систему PbN_6(Аб)–CdTe светом из области собственного поглощения азида свинца происходит интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца и полупроводнике (рис. 5, переходы *1*, *2*)

$$N_3^- \longrightarrow p + e.$$

Так как квантовый выход фотолиза PbN_6(Аб)–CdTe при экспозиции $\tau \le 1$ мин составляет 0.002–

Таблица 2. Константы скорости фотолиза PbN_6(Аб)–CdTe, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{1ф}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{1ДО}$) (интенсивность падающего света I, квант см$^{-2}$ с$^{-1}$)

$I \times 10^{-15}$	$k_{1ф} \times 10^2$, с$^{-1}$	$k_{1ДО} \times 10^2$, с$^{-1}$
0.795	3.65 ± 0.20	3.64 ± 0.23
1.27	4.50 ± 0.22	4.66 ± 0.23
2.00	1.00 ± 0.20	3.96 ± 0.20
3.17	4.56 ± 0.23	4.60 ± 0.23

Таблица 3. Контактная разность потенциалов (В) между PbN_6(Аб), CdTe и относительным электродом из платины

Образец	10^5 Па	10^{-5} Па
PbN_6(Аб)	–0.34	–0.21
CdTe	+0.24	+0.64

0.010, то часть фотоиндуцированных носителей заряда рекомбинирует (рис. 5, переходы *3*)

$$R^+ + e \longrightarrow R^0 + p \longrightarrow R^+,$$

где R^+ – центр рекомбинации. Генерированные в ОПЗ PbN_6(Аб) и CdTe пары носителей заряда перераспределяются в контактном поле, которое обусловлено несоответствием работ выхода контактирующих партнеров, наличием СПЭС и ПЭСК. Не-

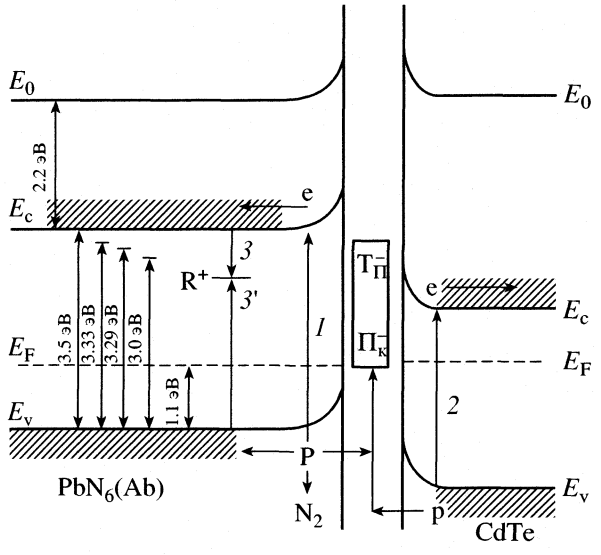


Рис. 5. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы PbN_6(Аб)–CdTe; E_v – уровень потолка валентной зоны, E_c – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, R^+ – центр рекомбинации.

равновесные дырки из валентных зон PbN_6(Аб) и CdTe переходят на уровни СПЭС и ПЭСК:

$$T_П^-(П_К^-) + p \longrightarrow T_П^0(П_К^0).$$

При экспонировании систем PbN_6(Аб)–CdTe светом из области поглощения CdTe происходит интенсивная генерация электрон-дырочных пар в CdTe (рис. 5, переход *2*). Генерированные в ОПЗ CdTe неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле с переходом дырок из валентной зоны на уровни СПЭС и ПЭСК. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к смещению энергетических уровней у контактирующих партнеров, имеют место потоки равновесных носителей заряда. Результирующее изменение концентрации дырок в ОПЗ азида свинца приведет к соответствующему понижению $V_ф$ в собственной области поглощения азида и появлению фотохимического разложения в длинноволновой области спектра, соответствующей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности CdTe, по принимаемым для фотолиза азидов тяжелых металлов реакциям образования азота [16]:

$$p + V_K^- \longrightarrow V_K^0 + p \longrightarrow V_K^+ \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 3N_2 + 2V_A^+ + V_K^-,$$

где V_K^- и V_A^+ – катионная и анионная вакансии.

Мы полагаем, что СПЭС и ПЭСК являются центрами формирования фотолитического металла с участием подвижных анионных вакансий [11] (азид свинца разупорядочен по Шоттки [17])

$$T_П^0 + 2V_A^+ \longrightarrow (T_П 2V_A)^{2+} + 2e \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots \longrightarrow (T_П Pb_n)^0,$$

$$П_К^0 + 2V_A^+ \longrightarrow (П_К 2V_A)^{2+} + 2e \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots \longrightarrow (П_К Pb_n)^0.$$

Наблюдаемое уменьшение $V_ф$ на участке (I) в процессе и после предварительного экспонирования образцов (рис. 2) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы PbN_6(Аб)–Pb (продукт фотолиза) [11, 14]. Генерированные в ОПЗ азида свинца пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном вследствие несоответствия между термоэлектронными работами выхода азида свинца и фотолитического свинца [11, 13, 14] с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости PbN_6(Аб) в свинец. Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из свинца в валентную зону азида свинца. Эти процессы могут стимулировать диффузию анионных вакансий к растущим частицам [11, 14]. В процессе фотолиза граница раздела контактов PbN_6(Аб)–CdTe покрывается слоем фотолитического свинца, и при больших степенях превращения фотолиз в этих системах будет в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе PbN_6(Аб)–Pb(продукт фотолиза)–CdTe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Robbilard J.J.* // J. Photog. Sci. 1971. V. 19. P. 25.
2. *Levy B., Lindsey M.* // Phot. Sci. and Eng. 1973. V. 17. № 2. P. 135.
3. *Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И.* Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.
4. *Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др.* Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл–полупроводник. Киев: Наук. думка, 1992. 240 с.
5. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 921.
6. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А. и др.* // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 5. С. 19.
7. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н.* // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74.
8. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А. и др.* // Материаловедение. 2002. № 9. С. 27.
9. *Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н.* // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 6. С. 17.
10. *Боуден Ф., Иоффе А.* Быстрые реакции в твердых веществах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 243 с.
11. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 1.
12. *Турова А.И., Адушев Г.П., Суровой Э.П. и др.* А. с. 1325332 СССР // Б. И. 1987. № 27.
13. *Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 2. С. 162.
14. *Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. и др.* // Журн. научн. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 3. С. 1.
15. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А. и др.* // Материаловедение. 2003. № 7. С. 18.
16. *Кригер В.Г.* Кинетика и механизмы реакций твердофазного разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. … докт. физ.-мат. наук. Кемерово: КемГУ, 2002. 39 с.
17. *Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Шечков Г.Т.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1967. № 11. С. 1191.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1129–1136

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.192

АППРОКСИМАЦИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В АЛЮМОФОСФАТАХ

© 2005 г. А. В. Ларин*, Д. Н. Трубников*, Д. П. Веркаутерен**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
**Университет Нотр-Дам, г. Намюр, Бельгия
E-mail: NaSGO@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.06.2004 г.

Обсуждена возможность количественного описания электростатического потенциала в алюмофосфатах с соотношением Al : P = 1 на основе известной геометрии и предварительного расчета электронной плотности для сит, обладающих малым размером кристаллической ячейки. Проанализированы элементы схемы, более аккуратное решение для которых позволило бы повысить точность оценки электростатического потенциала в ситах произвольной геометрии и того же самого химического состава. Показано, что наиболее важным для такой оценки является расчет дипольных моментов атомов кислорода.

Развитие комбинированного квантовомеханического/молекулярно-механического (КМ/ММ) метода для решения задач о взаимодействии молекул внутри кристаллов пористой структуры, включающих каналы и полости, с самим кристаллом, предполагает наличие методов аккуратной оценки электростатического потенциала (ЭПО) внутри выбранного центрального кластера, включающего взаимодействующие с кристаллом молекулы и рассматриваемого на КМ-уровне [1]. Одно из возможных решений, предложенное Сокальским для изолированных молекул, – метод куммулятивных атомных мультипольных моментов (АММ) – связано с построением системы АММ на серии центров с учетом элементов матрицы плотности [2]. Для кристаллов интерес представляют системы, которые в силу неупорядоченного распределения атомов обладают большим периодом решетки и для которых матрица плотности не может быть рассчитана. Поэтому расширение подхода [2] для проведения расчетов КМ/ММ-типа с произвольной системой, для которой известна лишь геометрия, невозможно. Возможности строгого решения пакетом CRYSTAL [3] далеко не использованы в этом направлении.

Как показано ранее, АММ, рассчитанные в рамках решений с периодическими условиями методами Хартри–Фока (ПХФ) [4] и функционала плотности (ПФП) [5], допускают аппроксимацию относительно переменной, далее именуемой как "кумулятивная координата" (КК) [4]. Идея КК основана на применении уравнения Стоуна, изначально предложенного для изолированных молекул [6] и требующего знания геометрии системы и зарядов ее атомов. Последние могут быть аппроксимированы для того же класса объектов, если ограничиться расчетами для систем с малым размером ячейки [4]. Достоинство и отличие КК-подхода в том, что рассматривается переносимость не АММ, обсуждаемая, например, для случая органических молекул [7], а КК-зависимостей, переносимых между аналогичными системами на уровне одной теории и одного базиса. По нашему мнению, сами АММ едва ли являются переносимыми, будучи зависимы от геометрии положения соседей, изменяющегося от системы к системе [5]. Показано, что КК-схема подходит как для АММ, полученных по малликеновской схеме распределения электронной плотности [4], так и для аппроксимации диполей и квадруполей атомов кислорода в ситах [8], рассчитанных по бэйдеровской схеме распределения электронной плотности с пакетом TOPOND [9]. К сожалению, АММ более высокого порядка, чем квадруполи, не рассчитываются этой программой.

В данной работе объединены два взаимосвязанных этапа, необходимых для аппроксимации ЭПО по результатам предварительного расчета в рамках решения с периодическими условиями методами (ПХФ) [4] и (ПФП) [8]. Для электронной плотности, рассчитанной ПФП-методами, были ранее получены и КК-зависимости [8], и эмпирические соотношения для зарядов [10]. Последние функции, параметры и аналитический вид которых подобраны из расчетов для систем с малым размером ячейки на соответствующем уровне теории [10], используются на первом этапе для расчета зарядов. На втором этапе используется аппроксимация АММ по оцененным зарядам и зависимостям, основанным на КК-методе. Рассчитываемый потенциал сравнивается с аппроксимирующим.

Анализ мультипольных моментов

Использованная в данной работе схема распределенного мультипольного анализа [11] является продолжением малликеновской схемы распределения электронной плотности. Как показано в [4], выражение Стоуна для изолированной молекулы [6]

$$Q_L^m(\mathrm{A}) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{S=0}^{L}\sum_{P=-S}^{S} a_{\mathrm{LmSP}} Q_S^P(i) R_{L-S}^{m-P}(\mathrm{A}, i) = \\ = \sum_{i=1}^{N} a_{\mathrm{Lm00}} Q_0^0(i) R_L^m(\mathrm{A}, i) + \ldots, \quad (1)$$

где $a_{\mathrm{LnSP}} = \left[\binom{L+m}{S+P}\binom{L-m}{S-P}\right]^{1/2}$, индекс i нумерует ближайших соседей атома А, $Q_0^0(i)$ – малликеновский заряд соседа i, $R_L^m(\mathrm{A}, i)$ есть полином Лежандра, зависящий от вектора, направленного от рассматриваемого атома А к соседнему атому i позволяет получить простые аналитические выражения для атомных мультипольных моментов $Q_L^m(\mathrm{A})$ данного кристаллографически независимого атома А в периодической бесконечной решетке (L и m являются порядком гармоники и проекции АММ соответственно). Рассмотрим только первые члены полного выражения Стоуна (средняя часть выражения (1)) для $Q_L^m(\mathrm{A})$, что соответствует представлению $Q_L^m(\mathrm{A})$ через заряды и геометрию соответствующих ближайших N соседних атомов [4] (правая часть выражения (1)).

Укороченное разложение в правой части можно преобразовать так, что в случае ненормированных гармоник $X_L^m(\mathrm{A}, i)$, используемых в пакете CRYSTAL [3] вместо нормированных $\boldsymbol{R}_L^m(\mathrm{A}, i)$ в выражении Стоуна, получаем

$$Q_L^m(\mathrm{A}) = a_{\mathrm{Lm00}}^m \boldsymbol{R}_L^m(\mathrm{A}) + b_{\mathrm{Lm00}}, \quad (2)$$

где a_{Lm00} и b_{Lm00} можно рассматривать как подгоночные параметры, а функция $\boldsymbol{R}_L^m(\mathrm{A})$ (выделена жирным шрифтом в отличие от нормированных гармоник $\boldsymbol{R}_L^m$) записывается следующим образом:

$$\boldsymbol{R}_L^m(\mathrm{A}) = \sum_{i=1}^{N} Q_0^0(i) \boldsymbol{X}_L^m(\mathrm{A}, i). \quad (3)$$

Выполненная подгонка с выражением (2) показала, что полученные коэффициенты a_{Lm00} и для малликеновской [4, 8], и для бэйдеровской схемы [8] совпадают для всех m, так что a_{Lm00} относятся только к порядку L и могут буть обозначены ниже как a_L (b_L можно всегда считать нулем).

Как мы обсуждали ранее [4], выражение (2) было модифицировано. Мы использовали форму $\boldsymbol{R}_L^m(\mathrm{A})$, масштабированную по расстоянию $d_{i\mathrm{A}} = ((X_i - X_\mathrm{A})^2 + (Y_i - Y_\mathrm{A})^2 + (Z_i - Z_\mathrm{A})^2)^{1/2}$ между атомами А и i

$$\boldsymbol{R}_L^m(\mathrm{A}) = \sum_{i=1}^{N} Q_0^0(i) \boldsymbol{X}_L^m(\mathrm{A}, i) d_{i\mathrm{A}}^{-K}, \quad (4)$$

где параметр K был эмпирически выбран равным $2L + 1$. Выражения для $\boldsymbol{X}_L^m$ могут быть найдены в [12].

Анализ зарядов

Для аппроксимации зарядов Т-атомов, Т = Al либо P, в тетраэдричекой координации в зависимости от расположения соседей ближайшего окружения вместе со средними расстояниями R, ранее анализированными в [13], мы сравнивали две других переменных [10]. Первая из них соответствует разнице ΔR между максимальным и средним расстоянием до атомов ближайшего окружения, а вторая характеризует максимальное отклонение от тетраэдрической симметрии. Эта более точная вторая форма соответствует комбинации строк α_{ijkl} деформационного колебания, преобразующейся по неприводимому представлению F_2 группы симметрии T_d [14]

$$R_{Td} = (\Sigma_{(ij)(kl)}|\alpha_{ijkl}|)/3, \quad (5)$$

где $\alpha_{ijkl} = \beta_{ij} - \beta_{kl}$, а β_{ij} является O_i–Т–O_j-углом. Следует отметить, что адекватность описания с помощью R_{Td} (обозначенной как φ в [15]) ранее была показана для постоянных квадруполь-квадрупольного взаимодействия атомов ^{27}Al в тетраэдрах AlO_4 водородных форм алюмосиликатов [15]. Для аппроксимации зарядов Т-атомов, Т = Al, P, в тетраэдрической координации в зависимости от величин зарядов соседей ближайшего окружения, мы также сравнивали две переменных [10]. Первая и наиболее точная из них является средним зарядом $Q_{\text{сред}} = (\Sigma_{i=1} Q_i)/N$ соседей ближайшего окружения, где $N = 4$ для Т-атомов и 2 – для атомов кислорода, а вторая из них соответствует отношению максимального из всех зарядов $Q_{\max}$ к среднему, т.е., $R_{\max} = Q_{\max}/Q_{\text{сред}}$. Конечное выражение для зарядов Т-атомов имеет вид

$$Q_0^0(R, R_1, R_2) = a_1 e^{a_2(R - R_0)} + a_3 e^{a_4(R_1 - a_5)} + a_6 e^{a_7 R_2}, \quad (6)$$

где R_1 – либо R_{Td}, или ΔR, R_2 – либо $Q_{\text{сред}}$, или $R_{\max}$, a_i и R_0 – подгоночные параметры.

Число атомов на элементарную ячейку (N), число различных типов Al, P ($n_P = n_{Al}$), и O атомов, число атомных орбиталей при базисе 6-21G** на элементарную ячейку (M) и группа симметрии рассмотренных в работе [20] сит, все из которых соответствуют Al : P = 1

Название	Символ	N	n_{Al}/n_O	M	Группа симметрии
$AlPO_4$-41	AFO	60	4/13	920	$Cmc2_1$
$AlPO_4$-18	AEI	72	3/12	1040	$C2/c$
$AlPO_4$-5	AFI	72	1/4	1104	$P6cc$
$AlPO_4$-H2	AHT	36	2/7	552	$Cmc2_1$
$AlPO_4$-31	ATO	36	1/4	552	$R3$
MeAPO-39	ATN	24	1/4	432	$I4$
Берлинит [21]	–	18	1/4	276	$P3_121$

Для атомов кислорода использована 8-параметрическая зависимость [10]

$$Q_0^0(R, \vartheta, \Delta R, R_2) = a_1 e^{a_2 R} + \\ + a_3 e^{a_4(\Delta R - a_5)} \cos(\vartheta - \vartheta_0) + a_6 e^{a_7 R_2}, \quad (7)$$

где ϑ – T–O–T'-угол, R, ΔR и R_2 определены так же, как и для атомов T, a_i и ϑ_0 – подгоночные параметры. Учет только геометрии (без зарядов) соседей ближайшего окружения достигался с помощью усеченных выражений (6), (7) без последних слагаемых в правых частях. Ранее подобное выражение было оценено как вполне удовлетворительное для зарядов кислорода в кремниевых цеолитах [16, 17], водородных формах алюмосиликатов [18], ситах [19]. Наборы подогнанных параметров уравнений (6) и (7) даны в [10].

Методика расчета

Все алюмофосфатные сита (таблица) оптимизированы с силовым полем Катлоу [22, 23] пакетом GULP [24]. По результатам предварительного анализа [25] мы можем заключить, что данное силовое поле наиболее оптимально для данных систем, поскольку оно приводит к наименьшим энергиям ПХФ и ПФП относительно энергий других структур, геометрия которых была оптимизирована с другими силовыми полями. Электронная плотность рассчитана пакетом CRYSTAL [3] с использованием серии функционалов PBE, PW91, B3LYP [8], из которых только последний выбран для построения электростатического потенциала. B3LYP дает, как правило, тот же результат, что и PW91, при этом несущественно отличаясь от PBE [8]. Рассмотрены базисы STO-3G, 3-21G, 6-21G** и 8-511G*(Al)/8-521G*(P)/8-411G*(O). Параметры двух первых базисов – стандартные [3], для двух последних даны в [8].

Заряды рассчитывались по итерационной процедуре, на первом этапе которой использовались зависимости зарядов только от геометрии, а на втором и следующих учитывалась также зависимость от среднего заряда окружающих соседей ближайшего окружения [8]. Для получения полностью "нейтральной" ячейки после применения данных зависимостей выбирался наименьший (по абсолютной величине) заряд ячейки, достигнутый в рамках данной итерационной процедуры, и этот заряд (обычно ~ 0.07–0.01 e) был распределен по атомам ячейки таким образом, чтобы достичь нейтральности с точностью 10^{-8} e. Контроль за качеством аппроксимации зарядов выполнялся из сравнения ЭПО, создаваемого только рассчитанными или только аппроксимированными зарядами. Разница между соответствующими ЭПО, например, в области пространства сита ATO-типа, доступного молекулам (рис. 1), не превышала 1%. Для построения ЭПО в последнем случае использовался пакет CRYSTAL [3], в подпрограмме POLGEN которого обращались в ноль все АММ, кроме зарядов, найденных из аппроксимации или расчета. Аналогично проводилось сравнение потенциалов, построенных из ряда точных или аппроксимированных АММ.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показано в трехмерном виде (а) и с помощью эквипотенциальных сечений поверхности ЭПО (б), обозначенного ниже как σ, положение атомов в плоскости, в которой рассчитывался σ, создаваемый только точными (рассчитанными с CRYSTAL [3]) АММ. Три атома в верхнем левом углу служили как опорные точки для построения плоскости, в которой сравнивались величины σ в виде

$$\Delta\sigma = (1 - \sigma_a/\sigma_p) \times 100\%, \quad (8)$$

где σ_a и σ_p – величины, полученные аппроксимацией и расчетным путем.

Для иллюстрации схемы был выбран базис 3-21G, приводящий к наиболее высокой ионности системы, относительно соответствующих базисам 6-21G** (наименьшая) и STO-3G (промежуточная ионность) [8]. Ионность отвечает суммар-

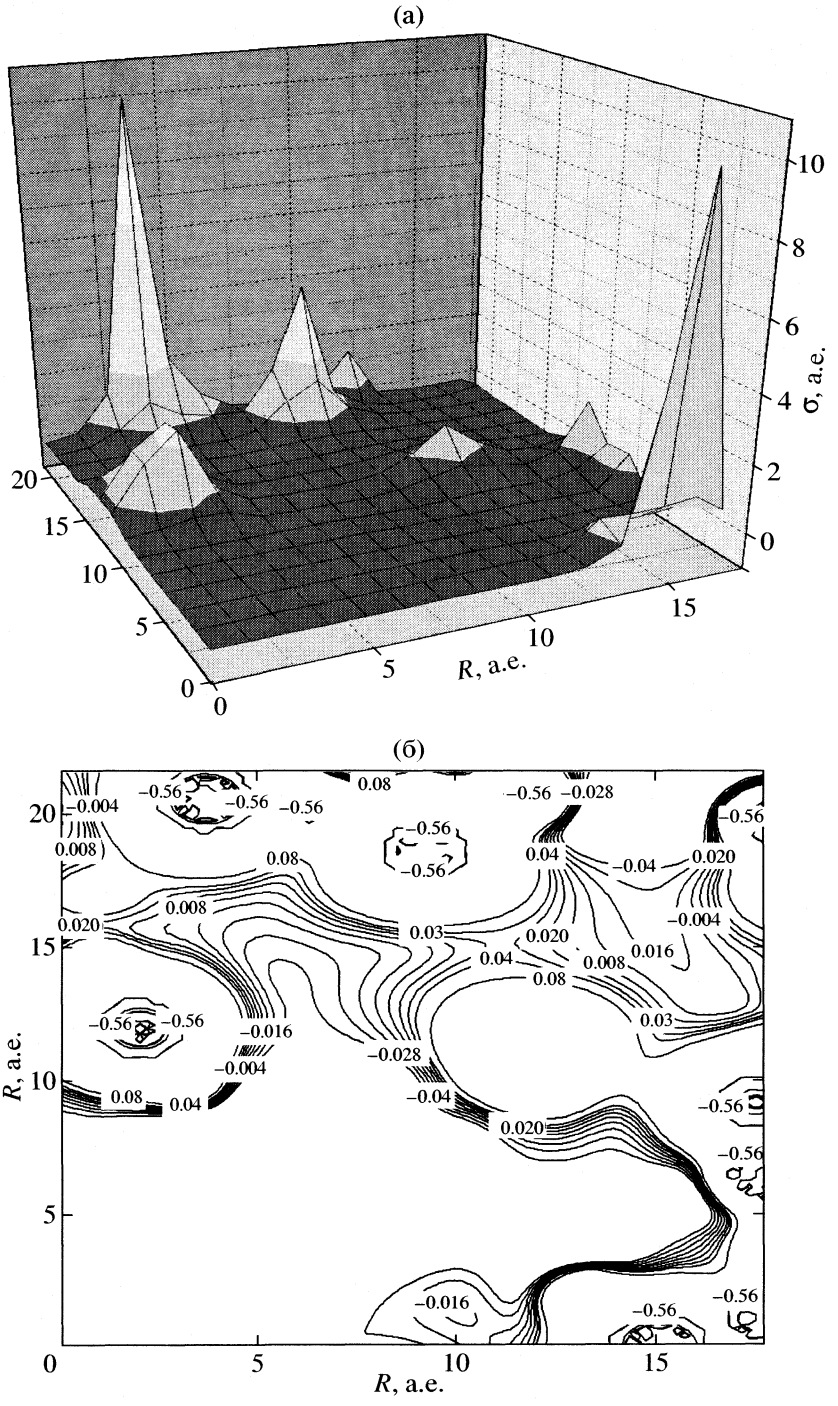


Рис. 1. Поверхность ЭПО (а) и ее эквипотенциальные сечения (б) внутри АТО-сита, рассчитанная с пакетом CRYSTAL [3] на уровне B3LYP/3-21G. Три атома в верхнем левом углу служили как опорные точки для построения плоскости (расстояния и σ даны в а.е.).

ному заряду атомов одного знака, входящих в формульную единицу сита, например, $Q_0^0(\mathrm{Al}) + Q_0^0(\mathrm{P}) = 2|(Q_0^0(\mathrm{O}_1) + Q_0^0(\mathrm{O}_2))|$ для берлинита, включающего два типа O_1 и O_2 атомов кислорода. Для базиса 3-21G ионность близка к величинам, полученным для сит с базисами Коры, Катлоу и др. как с численными базисами для DMOL[3] [26], так и с использованием пакета CRYSTAL [26, 27]. Вместе с тем, следует отметить, что подобный выбор не является строго обоснованным, поскольку расчетная деформационная плотность [26] не совпала с соответствующей экспериментальной статической деформационной плотнос-

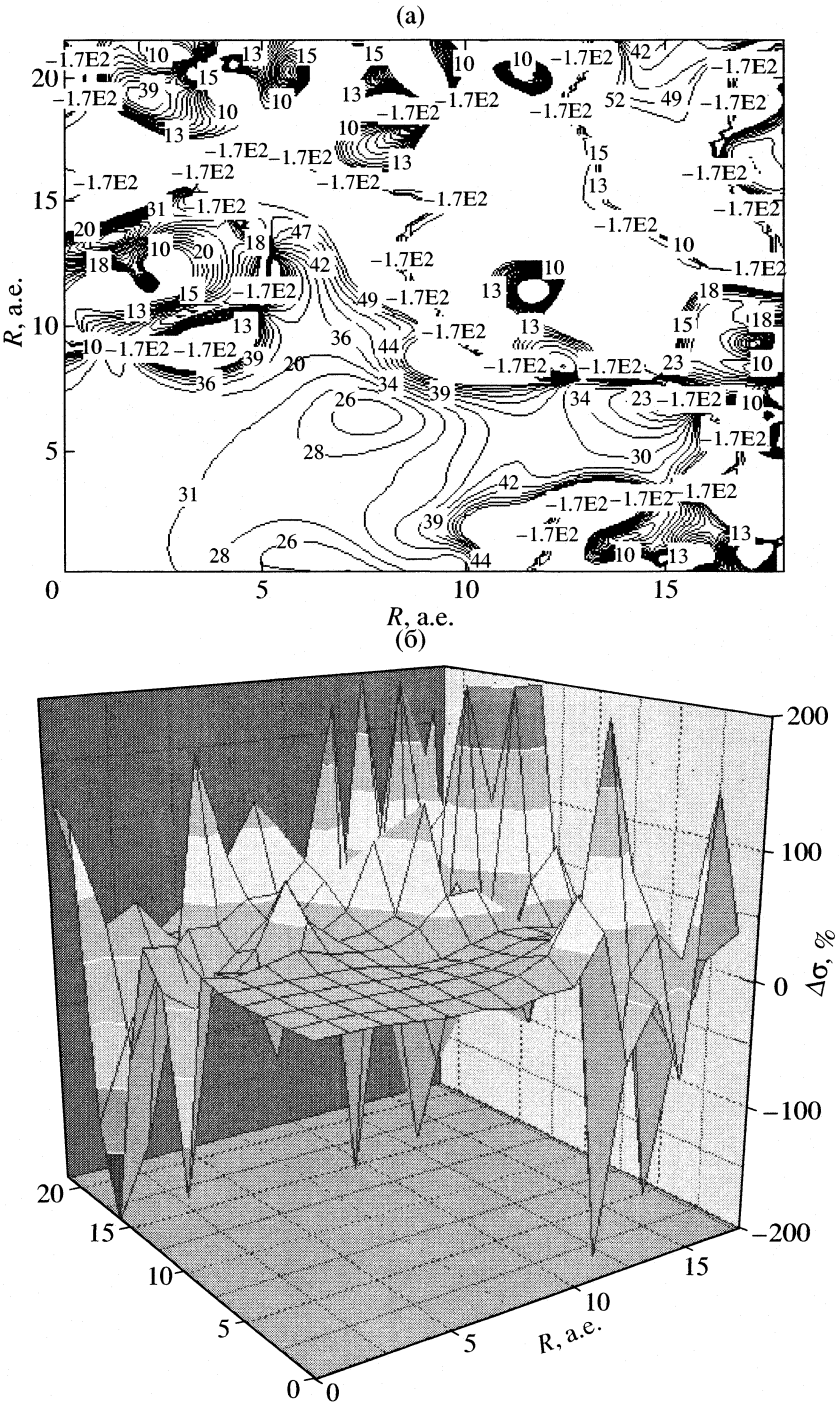


Рис. 2. Эквипотенциальные сечения поверхности $\Delta\sigma$ отношения (8), аппроксимированного и рассчитанного с пакетом CRYSTAL [3] на уровне B3LYP/3-21G, (а) и сама поверхность (8) (б) внутри АТО-сита. Аппроксимации в виде (2), (6) и (7) применены к Q_0^0 (T), Q_0^0 (O), Q_1^m (O), Q_2^m (O) и Q_3^m (T), где T = Al, P, все остальные АММ не учитываются. Расстояния даны в а.е.

тью для берлинита [21]. Не располагая набором сит, рассчитанных с базисом 8-511G*(Al)/8-521G*(P)/8-411G*(O), и достаточным для подгонки аппроксимирующих выражений (6) и (7) для зарядов, мы не могли сравнить $\Delta\sigma$ для данного базиса, на самом деле очень "близкого" по соответствующей ионности к базису STO-3G [8].

Нас интересует аппроксимация σ в нижнем левом углу плоскости, которая доступна адсорбированным молекулам. Разница (8) составила 31% в

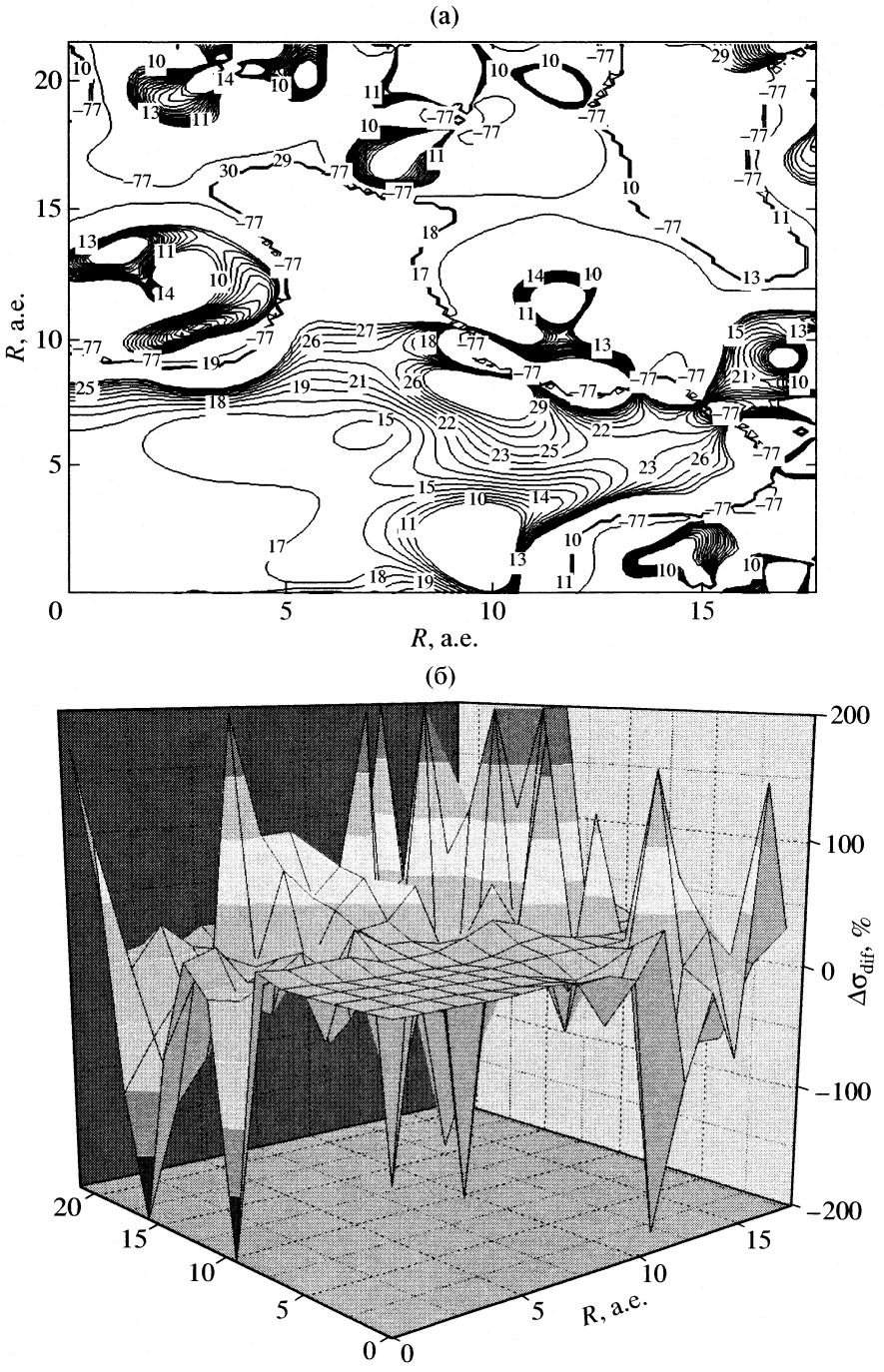


Рис. 3. Эквипотенциальные сечения поверхности Δσ отношения (8), аппроксимированного и рассчитанного с пакетом CRYSTAL [3] на уровне B3LYP/3-21G, (а) и сама поверхность (8) (б) внутри АТО-сита. Аппроксимации в виде (2), (6) и (7) применены к Q_0^0(T), Q_0^0(O), Q_2^m(O) и Q_3^m(T), где T = Al, P, для Q_1^m(O) используются точные выражения, все остальные АММ не учитываются. Расстояния даны в а.е.

центре рассматриваемого участка пространства с незначительным увеличением при приближении к атомам (рис. 2). Как показывает сравнение рис. 2 и 3, существенная доля ошибки связана с использованием КК-выражения для диполя кислорода. Ошибка уменьшается до 17% в центре полости, если рассматриваются точные величины диполей (рис. 3). Аналогичная замена Q_3^3(T) и Q_2^m(O), где T = Al, P, точными величинами не приводит к существенному исправлению ситуации и здесь не иллюстрируется.

Уменьшение ошибки от 31 до 17% указывает, по нашему мнению, на недостаточную аккуратность КК-метода для низших АММ (диполей кислорода) при учете только атомов ближайшего окружения, хотя для АММ высших порядков учет ближайших атомов является достаточным. Такое различие в необходимом числе соседей для точности аппроксимации низших и высших АММ не выглядит физически неожиданным и требует расширения числа соседей, учитываемых в выражении (3). Аналогичная ситуация встречается в случае подгонки параметров выражений (6) для зарядов атомов Si в серии водородных форм алюмосиликатов, когда требуется раздельное описание типов Si атомов, отличающихся атомами вторичного окружения как 4Si, 3SiAl, 2Si2Al и т.д. [25].

Другим рычагом повышения точности аппроксимации должно стать использование полного разложения Стоуна (1), которое может помочь для случая АММ, начиная с квадруполей Т и О атомов, которые для Т-атомов появляются вследствие искажения тетраэдрической симметрии окружения и не учитываются в рамках данного разложения.

Следует заметить, что полученная точность ~20% в описании ЭПО близка, по-видимому, к предельной на сегодня из-за ограниченния в точности описания электронной плотности теоретическими методами Хартри–Фока и функционала плотности. Ранее [28] нами были изучены параметры критических точек связей Al–O, P–O и H···O в рамках периодического решения пакетом CRYSTAL [3] с последующим анализом критических точек электронной плотности пакетом TOPOND [9]. Проведено сравнение с соответствующими параметрами критических точек соответствующих связей в молекулярном сите $ALPO_4$-15, для которого выполнен анализ экспериментальной электронной плотности [29]. Показано, что лучшее соответствие между экспериментальной и теоретической электронной плотности в месте положения критических точек связей наблюдается для Al–O и O···H по сравнению с разницей в 20% между параметрами P–O-связи. Последняя соответствует базису 8-511G*(Al)/8-521G*(P)/8-411G*(O) и функционалу PBE. При подобной ошибке в электронной плотности трудно надеяться на более аккуратные оценки ЭПО, чем 20%.

Сравнение величин σ_a и σ_p выполнено на том же АТО-сите, которое было использовано для параметризации КК-выражений для АММ. Причиной является ограниченность набора систем, для которых возможен расчет на одном уровне теории и которые обладают внутренним пространством, доступным адсорбированным молекулам. Но, очевидно, такое использование является вполне достаточным на данном этапе, поскольку позволяет не только показать возможность количественного описания ЭПО, но и выделить наиболее критический компонент схемы, который должен быть скорректирован для повышения точности аппроксимации ЭПО. Как мы обнаружили ранее, совместное использование "открытых" и плотных (как правило, с меньшими или отсутствующими полостями) сит является оправданным для определения параметров функций (2), так как они практически совпадают для атомов тех и других типов [25]. Развитие подобного метода позволило бы проводить оценки в ситах произвольной геометрии без проведения точного квантовомеханического расчета.

Таким образом, в данной работе впервые показана возможность количественного описания ЭПО в алюмофосфатах с соотношением Al : P = 1 на основе известной геометрии и предварительного расчета электронной плотности методами ПФП с ситами, обладающими малым размером кристаллической ячейки. Показано, что в ограничении только разложением (1) по зарядам ближайших атомов можно добиться точности ~30% в величине $\Delta\sigma$. Наименее точным элементом КК-схемы является описание диполей кислорода, ограниченное только атомами первого окружения, исправление которого требует, по крайней мере, включения атомов во втором окружении.

Авторы выражают признательность вычислительному центру (SCF) Университета Нотр-Дам г. Намюра (Бельгия) и межуниверситетской бельгийской программе "Quantum Size Effects in Nanostructural Materials" (PAI/IUAP 5/01) за частичную финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sauer J., Sierka M.* // J. Comp. Chem. 2000. V. 21. P. 1470.
2. *Sokalski W.A., Sawaryn A.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 526.
3. *Saunders V.R., Dovesi R., Roetti C. et al.* // CRYSTAL98 1.0, User's Manual. Torino, 1999.
4. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // Int. J. Quant. Chem. 2001. V. 83. P. 70.
5. *Koch U., Stone A.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1996. V. 92. P. 1701.
6. *Stone A.J.* // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 83. P. 233.
7. *Price S.L., Stone A.J.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 2859.
8. *Larin A.V., Parbuzin V.S., Vercauteren D.P.* // Int. J. Quant. Chem. 2004. V. 101. P. 807.
9. *Gatti C.* TOPOND-96: an electron density topological program for systems periodic in N (N = 0–3) dimensions, User's Manual, CNR-CSRSRC. Milano, 1996.
10. *Larin A.V., Mortier W.J., Vercauteren D.P.* // Chem. Phys. Lett. Submitted.
11. *Saunders V.R., Freyria-Fava C., Dovesi V. et al.* // Mol. Phys. 1992. V. 77. P. 629.

12. *Pisani C., Dovesi R., Roetti C.* Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems. N.Y.: Springer-Verlag, 1988.

13. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // Int. J. Inorg. Mater. 1999. V. 1. P. 201.

14. *Wilson E.B.Jr., Decius J.C., Cross P.C.* Molecular Vibrations. N. Y.: Mc-Graw Hill, 1955.

15. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // Int. J. Quant. Chem. 2001. V. 82. P. 182.

16. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // Ibid. 1998. V. 70. P. 993.

17. *Larin A.V., Leherte L., Vercauteren D.P.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 287. P. 169.

18. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // J. Mol. Cat. A. 2001. V. 168. P. 123.

19. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // Ibid. 2001. V. 166. P. 73.

20. Atlas of zeolite framework types / Ed. by Ch. Baelocher, W.M. Meier, D.H. Olson. 1st Revised Ed., Amsterdam: Elsevier, 2001.

21. *Porcher F., Larin A.V., Aubert E. et al.* Euroconf. on Isomorphous Substitution by Trans. Metals, 15–20.3.2002, Obernai, France, P. 19.

22. *Schröder K.P., Sauer J., Leslie M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 188. P. 320.

23. *Gale J.D., Henson N.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 3175.

24. *Gale J.D.*, GULP 1.3, Royal Institution/Imperial Colledge, UK, 1992/1994.

25. *Larin A.V., Verkauteren D.P.* // Int. J. Quant. Chem. In press.

26. *Corá F., Catlow C.R.A., D'Ercole A.* // J. Mol. Cat. A. 2001. V. 166. P. 87.

27. *Saadoune I., Corá F., Catlow C.R.A., D'Ercole A.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 3003.

28. *Larin A.V., Porcher F., Aubert E. et al.* Proc. 14th Int. Zeol. Conf., Capetown, South Africa, 25–30.4.2004, C-407-A-OP.

29. *Aubert E., Porcher F., Souhassou M., Lecomte C.* // Acta Cryst. 2003. V. B. 59. P. 687.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1137–1138

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАМЕТИЛМОЧЕВИНЫ

© 2005 г. В. Н. Афанасьев*, Д. Б. Каюмова**, М. Д. Чекунова*, М. Н. Родникова**

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.

На прецизионном денсиметре вибрационного типа измерены плотности этиленгликолевых растворов тетраметилмочевины во всей области концентраций в интервале температур 288–318 K. Особое внимание уделено области малых концентраций тетраметилмочевины. Выявлено изменение наклона зависимости плотности от концентрации при соотношении компонентов 1 : 1. Рассчитаны кажущиеся и молярно-парциальные объемы тетраметилмочевины. Экстремальные зависимости от концентрации этих величин в области 4 мол. % тетраметилмочевины объяснены сольвофобным характером сольватации молекулы тетраметилмочевины в этиленгликоле.

Этиленгликоль (ЭГ), как и вода, относится к классу растворителей с пространственной сеткой водородных связей [1]. Особенности физико-химических свойств таких растворителей и ряда процессов в их растворах объясняются наличием этой сетки. Например, сольвофобные эффекты, микрогетерогенность и микрорасслаивание в малоконцентрированных растворах неэлектролитов в растворителях данного класса могут быть объяснены упругостью пространственной сетки Н-связей.

Тетраметилмочевина (ТММ) – неэлектролит, молекула которого в значительной степени гидрофобна [2]. Водные растворы ТММ обладают рядом особенностей в области сравнительно малых концентраций ТММ. Минимум избыточного молярно-парциального объема ТММ, точка пересечения концентрационных зависимостей скорости ультразвука при разных температурах, аномальный максимум интенсивности рассеянного света находятся приблизительно в одной области концентраций – 2–4 мол. % ТММ и объясняются гидрофобными эффектами и упругостью пространственной сетки Н-связей воды [3, 4].

Аномальный максимум интенсивности рассеянного света, уменьшающийся с повышением температуры, был обнаружен и в этиленгликолевых растворах ТММ при 4 мол. % ТММ [5]. Представляло интерес исследовать объемные свойства системы ЭГ–ТММ, особенно в области малых концентраций ТММ, с целью обнаружить сольвофобные эффекты в этих растворах и сравнить полученные результаты с данными для системы H_2O–ТММ.

В настоящей работе исследовались объемные свойства растворов ТММ в ЭГ во всей области концентраций в интервале температур 288–318 K. Плотности растворов измерялись на прецизионном цифровом денсиметре вибрационного типа (Anton Paar Model DMA 60/602) с погрешностью не более 0.007 кг/м^3 [6]. Температура в камере осциллятора поддерживалась с точностью 0.001 K. Исследуемые вещества – ЭГ (99%) и ТММ (99.5%) фирмы "Merck" применялись без предварительной очистки.

Результаты измерений плотности этиленгликолевых растворов ТММ во всей области концентраций в интервале 288–318 K приведены в табли-

Плотности растворов тетраметилмочевины в этиленгликоле (кг/м^3) в интервале температур 288–318 K

c, мол. %	288 K	298 K	308 K	318 K
0	1116.7362	1110.0625	1102.8756	1095.8677
2.82	1112.5738	1105.8178	1098.6622	1091.6900
5.66	1107.6976	1100.8600	1093.8393	1086.8202
8.36	1104.3170	1097.4224	1090.1833	1083.0537
10.7	1100.5696	1093.6172	1086.3171	1079.1374
13.3	1094.1793	1087.1302	1079.8454	1072.3715
24.4	1076.0583	1068.5982	1061.6511	1053.7744
36.0	1058.4253	1050.6783	1043.3487	1035.4823
46.1	1042.0459	1034.0179	1026.6751	1018.1536
50.7	1022.0460	1013.7175	1005.9222	997.0189
67.8	1000.4293	991.7940	983.9538	974.5771
100.0	971.3584	962.5190	954.0265	946.3043

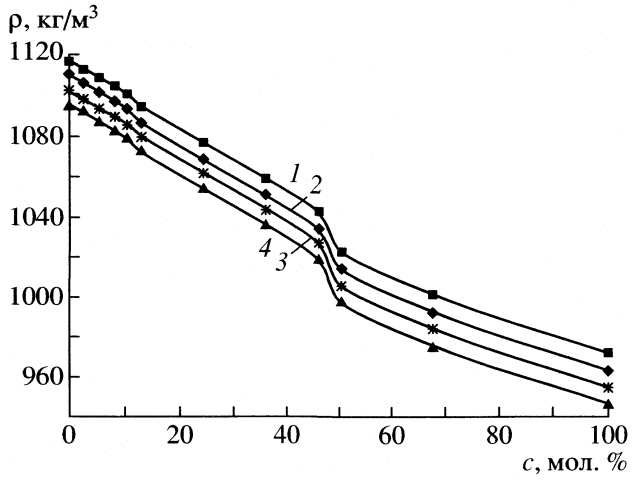


Рис. 1. Зависимости плотности растворов ТММ в ЭГ от концентрации ТММ при 288 (*1*), 298 (*2*), 308 (*3*) и 318 K (*4*).

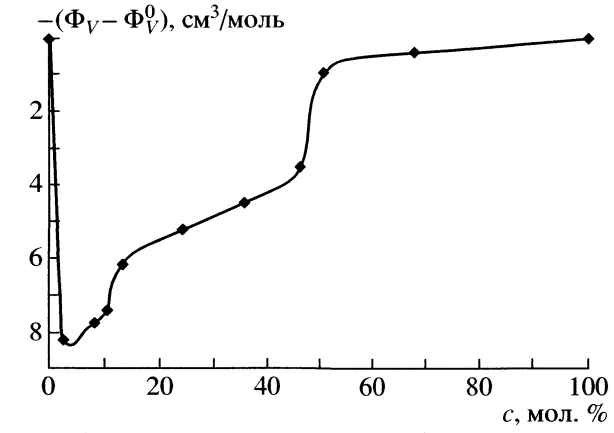


Рис. 2. Зависимость кажущегося молярного объема ТММ от концентрации ТММ при 298 K.

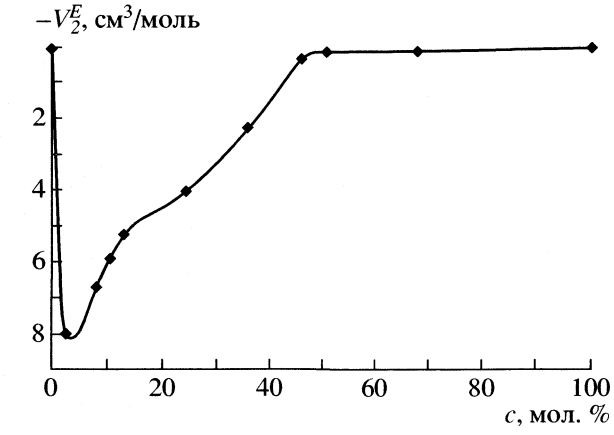


Рис. 3. Зависимость избыточного молярного парциального объема ТММ от концентрации ТММ при 298 K.

це и на рис. 1. Плотности чистых ЭГ и ТММ составляют 1110.0 кг/м³ (298 K) [7] и 971.0 кг/м³ (293 K) [8] соответственно. Из экспериментальных данных по плотности были рассчитаны кажущиеся мольные объемы и избыточные молярно-парциальные объемы ТММ во всей области концентраций при 298 K. Полученные концентрационные зависимости представлены на рис. 2 и 3. Концентрационные зависимости плотности этиленгликолевых растворов ТММ имеют плавный ход. Изменение наклона прямой для всех исследованных температур меняется при соотношении компонентов 1 : 1. В области малых концентраций не отмечено никаких особенностей.

Избыточные кажущиеся мольные объемы ТММ в этиленгликолевых растворах (рис. 2) минимальны при ~4 мол. % ТММ. Концентрационные же зависимости избыточных молярно-парциальных объемов ТММ в исследованных растворах проходят через минимум при ~3 мол. % (рис. 3).

Подчеркнем, что в области концентраций отмеченных минимумов объемных свойств ТММ в этиленгликолевых растворах нами был обнаружен аномальный максимум интенсивности рассеянного света, уменьшающийся с увеличением температуры [5]. Мы объясняем полученные экстремумы сольвофобными эффектами в системе ЭГ–ТММ. Упругая пространственная сетка ЭГ выталкивает молекулы ТММ, заставляя их объединяться так, чтобы уменьшить сольвофобную поверхность. Именно трехмерная сетка Н-связей ЭГ ответственна за полученные экстремумы на концентрационной зависимости исследуемых свойств системы ЭГ–ТММ в области малых концентраций ТММ.

Работа была выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03–03–32836) и гранта Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук (грант ЦБО-1.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
2. *Товчигречко А.Д., Родникова М.Н.* // Там же. 1998. Т. 72. № 4. С. 431.
3. *Sasaki K., Arakawa K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. № 9–10. P. 273.
4. *Чабан И.А., Родникова М.Н., Жакова В.В.* // Биофизика. 1996. Т. 41. № 2. С. 293.
5. *Чабан И.А., Родникова М.Н., Кривохижа С.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 3183.
6. *Чумакова Р.В., Крестов Г.А., Абросимов В.К.* // Журн. хим. термодинамики и термохимии. 1993. Т. 2. № 1. С. 53.
7. *Morenas M., Douheret G.* // Thermochim. Acta. 1978. V. 25. № 2. P. 217.
8. *Козыро А.А., Красулин А.П., Симирский В.В., Марковник В.С.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1747.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1139–1141

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.192

РАСЧЕТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗОНИТРИЛА ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2005 г. **В. И. Томин, М. Брозис, К. Хубиш**

Институт физики Поморанского педагогического университета в Слупске, Польша

E-mail: tomin@pap.edu.pl

Поступила в редакцию 15.06.2004 г.

Для молекул диметиламинобензонитрила в свободном состоянии и в растворителях различной полярности рассчитаны энергии основных переходов между различными синглетными состояниями и соответствующие силы осцилляторов. Использованы компьютерные программы для расчетов полуэмпирическими методами ChemPhys.v.5.0 и MOPAC 2000. Оптимизация геометрии основного состояния выполнена с помощью метода PM5. Полученные результаты сопоставлены с данными измерений спектров поглощения диметиаминобензонитрила в широком наборе растворителей.

Диметиламинобензонитрил (Д), как известно, представляет собой классический прототип молекулярных объектов с двумя широкими полосами в спектре люминесценции. Первое исследование двухполосной люминесценции Д выполнено Липпертом в работе [1]. В последние десятилетия изучение многополосной люминесценции привлекает особое внимание исследователей в связи с постоянно расширяющимся использованием таких объектов в качестве многофункциональных зондов и индикаторов разнообразных биохимических процессов.

Положение и контуры полос поглощения и люминесценции Д в растворах сильно зависят от полярности растворителя и температуры среды. В настоящее время большинство исследователей связывает двухполосную люминесценцию с различными механизмами внутреннего переноса заряда в возбужденном состоянии. Несмотря на огромное количество экспериментальных и теоретических работ (подробнейшая библиография ~1000 ссылок – содержится в обзоре Грабовского и др.[2]), посвященных изучению систем с внутренним переносом заряда (ПЗ) в возбужденном состоянии, остается много открытых вопросов в этой области. Для теоретического изучения систем с ПЗ используются разнообразные вычислительные методы, а в качестве критерия их проверки принято считать правильность расчетов спектров поглощения, дипольных моментов и некоторых других измеряемых характеристик.

В данной работе с помощью компьютерных программ для расчетов полуэмпирическими методами ChemPhys.v.5.0 и MOPAC 2000 рассчитаны энергии переходов в поглощении из основного (S_0) в низшие возбужденные (S_1, S_2 и S_3) состояния с соответствующими силами осцилляторов для Д в свободном состоянии и в растворителях различной полярности. Полученные результаты сопоставлены с данными измерений поглощения в разных растворителях.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Пакет прикладных программ MOPAC 2002 основан на полуэмпирических квантово-механических методах. Он определяет как оптимальную геометрию, так и электронные свойства молекул с использованием полуэмпирического гамильтониана метода AM1, созданного Дьюаром [3], или полуэмпирических гамильтонианов Стюарта PM3 и PM5 [4]. Получаемые молекулярные орбитали, теплоты образования и параметры, зависящие от молекулярной геометрии, могут быть использованы для расчетов вибранных спектров, равновесных геометрических конфигураций, дипольных моментов, сил осцилляторов и других важных свойств молекул в различных электронных состояниях.

Оптимизация геометрии основного состояния выполнена посредством метода PM5[4]. Энергии молекулы и значения дипольных моментов получены с использованием метода ZINDO/S CI в предположении жесткой плоской структуры ароматического кольца. Изучение различных геометрических конфигураций Д показало, что минимум энергии в основном состоянии отвечает плоской конфигурации, в связи с этим во всех расчетах использована именно такая структура.

Спектры поглощения снимались на спектрофотометре HITACHI U-2010, а концентрация Д (Lancaster Synthesis, 99.9%) составляла 10^{-5}–10^{-6} М.

Энергии основных 10 переходов и со[illegible]ующие силы осцилляторов для Д в свободном [illegible]и

Переход	λ, нм	E, см$^{-1}$	отн. ед.
S_0	–	0	0
1	298	33502	0.0402
2	294	33991	0.5136
3	243	41118	0
4	223	44770	0
5	221	45115	0.0011
6	220	45418	0.0036
7	220	45440	0.4707
8	208	48039	0.5827
9	198	50498	0.0008

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице представлены энергии основных 10 переходов в поглощении из основного состояния и отвечающие им силы осцилляторов для Д в свободном состоянии. Видно, что в УФ-области (200–290 нм) существуют четыре наиболее интенсивных канала с силами осцилляторов $f > 0.04$ и энергиями уровней $E \approx 33502, 33991, 45440$ и 48039 см$^{-1}$.

Энергии синглетных состояний S_0, S_1 и S_2 вычислялись в ряде работ с использованием различных как неэмпирических, так и полуэмпирических методов [2, 5–12]. В незамещенных углеводородах (бензол, нафталин) запрещенное ^1L_b-состояние является низшим синглетным состоянием S_1, в то время как разрешенное ^1L_a-состояние – состоянием S_2. По мнению авторов последнего современного обзора по системам с переносом заряда [1], для молекул, в которых симметрия заполненных и незаполненных молекулярных орбиталей искажается замещением, состояние ^1L_b смешивается с ^1L_a в S_1-состоянии и, наоборот, для уровня S_2.

Как видно из таблицы, первое достаточно малое, но отличное от нуля значение $f = 0.0402$, отвечает переходу в состояние S_1 с энергией 33502 см$^{-1}$.

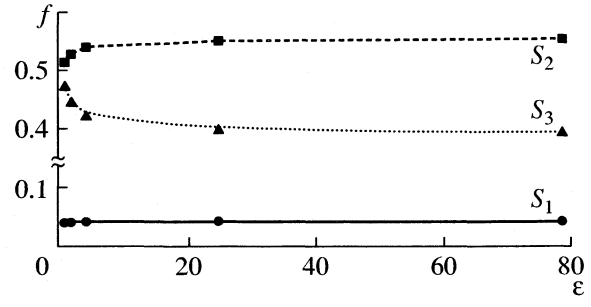


Рис. 1. Силы осцилляторов для поглощения в состояния S_1, S_2 и S_3 для Д в растворах с различной диэлектрической проницаемостью ε.

Далее имеет место наиболее интенсивный переход с энергией [illegible]91 см$^{-1}$в состояние S_2 с силой осциллятора 0.5[illegible]6, и, наконец, следует отметить и седьмой (в состояние S_3), и восьмой переходы с силами осциллятора $f = 0.47$ и 0.583.

Расчеты энергий переходов и силы осцилляторов были выполнены и для Д в различных растворителях, выборка из полученных данных представлена на рис. 1 в виде соответствующих зависимостей. Как видно, сила осциллятора f слабого перехода в состояние S_1 практически не зависит от растворителя. Для поглощения в канале $S_0 \longrightarrow S_2$ сила осциллятора возрастает от 0.5136 в свободном состоянии до 0.5527 для значения ε = 78.4, отвечающего диэлектрической постоянной воды. Наиболее быстрый рост f наблюдается на отрезке достаточно малых значений ε в интервале 0–5. Достаточно симметричная картина, однако, с точностью до наоборот, наблюдается для переходов в состояние, обозначенное нами как S_3. В этом случае сила осциллятора падает от первоначального значения 0.47 до 0.39 при ε = 78.4, причем изменений практически не наблюдается уже при ε > 25.

Одновременно с изменением сил осцилляторов происходит смещение частот переходов. На рис. 2 представлены зависимости смещений основного длинноволнового перехода $S_0 \longrightarrow S_2$ от диэлектрической постоянной ε, которые рассчитаны для двух различных радиусов сферы Онсагера (0.4 и 0.45 нм). Значение радиуса 0.4 нм выбирается программой по заложенному в ней алгоритму, учитывающему геометрию молекулы. Второе значение взято из работ по определению дипольных моментов этих молекул [11, 13]. Как видно из рис. 2, смещение энергии перехода существенно зависит от размеров сферы и проявляется наибо-

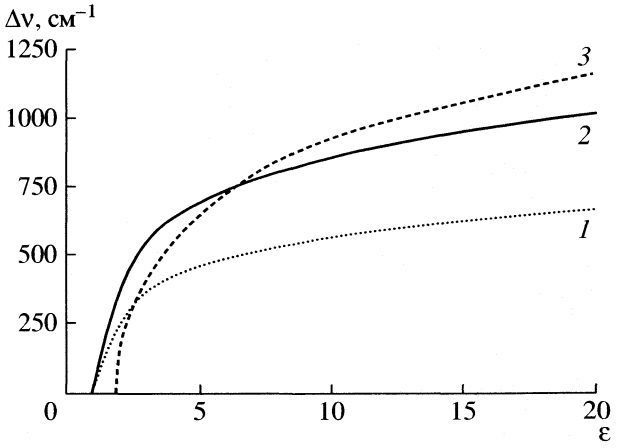


Рис. 2. Смещения спектров поглощения Д в растворах различной полярности; *1*, *2* – расчет теоретически для двух различных радиусов сферы Онсагера (*1* – 0.4, *2* – 0.45 нм), *3* – построение на основе измеренных спектров поглощения.

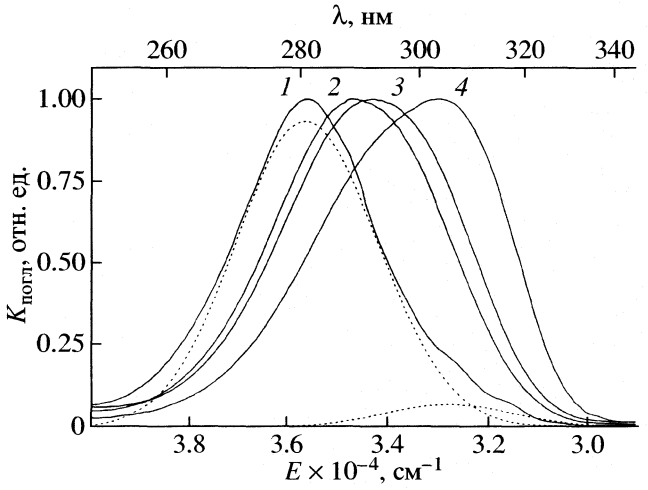


Рис. 3. Спектры поглощения Д в различных растворителях: *1* – *н*-гексан, *2* – тетрагидрофуран, *3* – ацетонитрил, *4* – глицерин. Пунктиром показаны компоненты разложения спектра в *н*-гексане.

лее сильно для малых размеров полости, содержащей молекулу активатора, однако, даже для большего размера полости (0.45 нм) смещение все же существенно и составляет более 600 см$^{-1}$.

На рис. 3 представлены спектры поглощения Д в различных растворителях. Просматривается простая зависимость положения от диэлектрической постоянной ε: с ростом ε спектр сдвигается в длинноволновую область, а максимальная величина смещения при переходе от гексана к глицерину (ε = 42.5) составляет ~2530 см$^{-1}$. Кроме смещения максимумов наблюдается также уширение спектра: его полуширина растет от 3300 см$^{-1}$ в гексане до 4300 см$^{-1}$ в глицерине. Для сравнения расчетных зависимостей на рис. 2 (кривая *3*) представлены полученные экспериментальные данные по смещению максимумов спектров поглощения. Видно, что характер зависимости наиболее близок к расчетному при значении радиуса Онсагера 0.45 нм. Это позволяет сделать вывод, что относительные сдвиги спектров поглощения в растворителях различной полярности соответствуют данным расчетов.

Для оценки экспериментальных значений сил осцилляторов спектры в неполярном гексане были разложены на две симметричные гауссовские компоненты в соответствии с видом кривых поглощения; результаты такого разложения также представлены на рис. 3. Отношение площадей под кривыми можно считать за отношение сил осцилляторов, по нашим расчетам оно составляет 15.4, что соответствует отношениям сил осцилляторов первого и второго переходов f_2/f_1 = 12.8 из таблицы.

Результаты проведенных полуэмпирических расчетов поглощения позволяют заключить, что с их помощью для молекул Д можно изучать переходы между низшими синглетными состояниями и влияние на них полярности растворителя.

В заключение авторы выражают благодарность Померанскому педагогическому университету в Слупске за частичное финансирование работы в рамках гранта BW06/1239/03/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lippert E., Luder W., Boos H.* // Advances in Molecular Spectroscopy / Ed. by A. Mangini. Oxford: Pergamon Press, 1962. P. 1.
2. *Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Rettig W.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 3899.
3. *Dewar M.J.P., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3902.
4. *Stewart J.J.* // J. Comp. Chem. 1989. V. 10. P. 209; MOPAC 2000. Fujitsu Ltd., Tokyo. 1999.
5. *Scholes G.D., Gould I. R., Parker A.W., Phillips D.* // Chem. Phys. 1998. V. 234. P. 21.
6. *Scholes G.D., Phillips D, Gould I.R.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 266. P. 521.
7. *Parusel A.B.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 2.P.5545.
8. *Howell R., Phillips D., Petek H., Yoshihara K.* // Chem. Phys. 1994. V. 188. P. 303.
9. *Gorse A.D., Pesquer A.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 4039.
10. *Sobolewski A.L., Domcke W.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 259. P. 119.
11. *Demeter A, Druzhinin S., George M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 323. P. 351.
12. *Parusel A.B., Schamschule J., Kohler G.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 544. P. 253.
13. *Baumann W., Bischof H., Frohling J.C. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1992. V. 64. P. 49.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 6, с. 1142–1151

ДИСКУССИИ

УДК 541.124/127:542.853/855

О МЕХАНИЗМЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ

© 2005 г. М. А. Маргулис, И. М. Маргулис

ГНЦ РФ ФГУП "Акустический институт им. Н.Н. Андреева", Москва

E-mail: margulis@akin.ru

Поступила в редакцию 10.02.2004 г.

Рассмотрен механизм биологического действия ионизирующей радиации (ИР) и ультразвука (УЗ). Проанализированы представления о природе "токсичности" ИР, обычно связываемой с образованием радикалов в живых тканях, а также с прямым попаданием частицы ИР в молекулу ДНК. Установлено, что при создании УЗ-кавитации в биологических тканях количество образующихся радикалов может быть таким же, как и под действием ИР, однако, биологическое действие УЗ гораздо мягче действия ИР. Показано, что сопоставление химического действия УЗ и ИР позволяет количественно оценить относительный вклад механизма косвенного действия в общий эффект биологического действия ИР, вклад косвенного механизма в биологическое действие ИР пренебрежимо мал. Предложен иной механизм биологического действия ИР: ионизирующие излучения с большим значением линейной передачи энергии (ЛПЭ) пробивают клеточные оболочки и биологические мембраны и травмируют их, после чего клетки уже не всегда могут восстановиться; кроме того, тяжелые ионизирующие частицы высоких энергий пробивают каналы в цитоплазме; ионизирующие излучения с малой ЛПЭ (γ- и рентгеновское излучение) многократно повреждают биологические мембраны; частицы ионизирующих излучений, в соответствии с предложенной моделью, могут также повреждать мембраны митохондрий и нарушать механизм дыхания клетки, что может приводить к онкологическим заболеваниям. Показано, что вероятность прямого попадания частицы ИР в молекулу ДНК на 5–7 порядков меньше вероятности ее попадания в оболочку или мембрану; эффект многократного пробивания клеточных оболочек и повреждения мембран характерен только для частиц ИР, которые обладают достаточно длинными треками, и отсутствует при действии УЗ-волн, СВЧ-излучений, УФ-радиации, магнитного поля и т.д.

Биологическое действие ионизирующей радиации (ИР) весьма многообразно, и, по-видимому, существует много механизмов воздействия на клетку, однако основной из них, позволяющий объяснить исключительно высокую биологическую эффективность (токсичность) ИР по сравнению с другими физическими методами воздействия на вещество, остается неясным. В настоящее время механизм воздействия ИР на биологические объекты чаще всего связывают либо с химическими превращениями в клетке [1, 2] (механизм косвенного действия ИР), либо с прямым попаданием в молекулу ДНК (теория мишени).

В данной работе проводится сравнение биологического и химического действий ИР и ультразвука (УЗ) [3], которые имеют много аналогичных стадий [4, 5], количественно оценивается вклад механизма косвенного действия ИР в общий результат биологического действия ИР и предлагается новый механизм биологического действия ионизирующих излучений, позволяющий объяснить наиболее высокую "токсичность" ИР.

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИР

Необычайно высокую эффективность биологического действия ИР можно проиллюстрировать на следующем примере. Для всех млекопитающих поглощенная доза γ-излучения 1000 рад (или 873 P = 2.25 Кл/кг) абсолютно смертельна [2]. Эта доза соответствует образованию $2.82 \times \times 10^{15}$ ионов в 1 $см^3$. Организм при радиолизе погибает, даже если изменилась всего лишь одна из десяти миллионов молекул или даже меньше.

Механизм косвенного действия обусловлен взаимодействием ИР с растворителем (водой) и дальнейшими реакциями образовавшихся ионов, а также радикалов H, e^-(aq) и OH, а в присутствии воздуха HO_2, OH и продуктов их частичной рекомбинации с жизненно важными молекулами (ДНК, РНК, ферментами и т.д.) [1, 6]. Механизм прямого действия ИР связывают с непосредственным взаимодействием ионизирующего излучения с указанными молекулами, которые являются "мишенями" внутри клетки (теория мишени). Однако имеются упоминания и других микроскопи-

ческих элементов клетки в качестве "мишеней". Например, в работе [7] считается, что в клетках лимфоцитов мишенью служат липопротеиновые структуры. Проведенные эксперименты показали, что наибольшая чувствительность к облучению характерна для эмбриональной фазы. В результате математического моделирования [8] с учетом нестабильности генома в облучаемой клетке объясняется соотношение малой скорости мутации и большой вероятности заболевания клетки даже при малых дозах облучения.

Авторы [9] предложили еще один вариант косвенного механизма биологического действия ИР. Они полагают, что радикалы, образующиеся при облучении, могут достигать мембраны клетки и взаимодействовать с липидами, окисление которых осуществляется по радикально-цепному механизму. В [10] теоретически показано, что эффективность перехода электрона или дырки от сольватной оболочки к ДНК убывает по мере увеличения расстояния до молекулы ДНК, и при расстоянии ~1–2 молекулярных слоя она становится пренебрежимо малой. Было показано, что закрепление ДНК на кристаллической фазе позволяет рассчитать степень гидратации ДНК с большей точностью, чем для аморфных образцов. Эффективность захвата радикалов OH облученной ДНК зависит от многих факторов, в том числе от конформации, наличия противоионов и т.д. Устранив влияние этих факторов, авторы [11] получили зависимость степени захвата радикалов, а также дырок и свободных электронов, молекулами ДНК от степени их гидратации.

В [12, 13] рассмотрены цепные реакции перекисного окисления липидов и поражения биологических мембран при воздействии ИР. В [13] поражение и гибель клеток в результате облучения ИР связываются с действием активных форм кислорода, и при этом основным повреждающим агентом, в конечном счете, являются радикалы OH, образующиеся при реакции Fe^{2+} с пероксидами (реакция Фентона). Так как вероятность прямого попадания частицы ИР в молекулу ДНК очень мала, в настоящее время считается, что косвенный механизм преобладает. После выхода радикалов из шпоры скорость их рекомбинации в биологических системах весьма мала по сравнению с реакциями радикалов с растворенными веществами. Жизненно важные молекулы (ДНК, РНК, ферменты и т.д.), число которых измеряется единицами, эффективно взаимодействуют с радикалами, только если они образовались на малом расстоянии от этих молекул (~1–2 молекулярных слоя). При увеличении расстояния вероятность взаимодействия становится ничтожной вследствие малости концентрации радикалов.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ УЗ-КАВИТАЦИИ

Химическое действие УЗ обусловлено локальной электризацией кавитационных пузырьков и возникновением внутри них электрических микроразрядов [3]. При пульсации пузырьков в УЗ-поле их радиус увеличивается в результате всасывания газа, растворенного в жидкости, теряется устойчивость их сферической формы, пузырьки деформируются, в предельном случае расщепляются. При этом образуются локальные нескомпенсированные электрические заряды, и в пузырьке создается напряженность поля, превышающая критическую. Возникающие разряды сопровождаются эмиссией света – сонолюминесценцией, а также инициированием звукохимических реакций [5], при этом осуществляются возбуждение и ионизация присутствующих в пузырьке молекул растворителя и газов. Вследствие передачи возбуждения или перезарядки при соударениях проявляется различное влияние благородных газов на эффективность сонолиза [3, 14].

Вторая стадия процесса, при которой радикалы H, e^-(aq) и OH, а в присутствии воздуха HO_2, OH и продукты их частичной рекомбинации переходят в раствор и реагируют с растворенными веществами, во многом аналогична радиолизу жидкости [5, 15, 16]. При создании кавитации в биологических тканях или в клетках может также возникать множество химических процессов, характерных только для УЗ-волн [17]: реакции растворенных газов (например, расщепление молекул азота, образование NO, реакции атомов N с растворенными веществами), механодеструкция макромолекул и др. При радиолизе газов [14] в принципе возможны подобные реакции с участием атомов N, однако, внутри клетки ионизирующее излучение практически не будет поглощаться в присутствующих в клетке газовых микропузырьках, обладающих небольшой плотностью; поэтому такого рода радиационно-химические процессы происходить не могут.

Кроме того, сонолиз осложняется эффектами, присущими только УЗ: изменением радиуса пузырьков (пульсацией), их поступательным движением [18], возникновением ударных волн и мощных кумулятивных струй. При сонолизе осуществляется "импульсное", синхронное (во времени) движение кавитационных пузырьков, а также первоначальное пространственное разделение радикалов и растворенного вещества, причем радикалы из разных пузырьков практически не могут взаимодействовать [17]. Под действием УЗ может происходить разрушение клеточной оболочки с возможным разрушением всей клетки [19], однако, это соответствует очень высокой интенсивности УЗ. Кроме того, вероятность разруше-

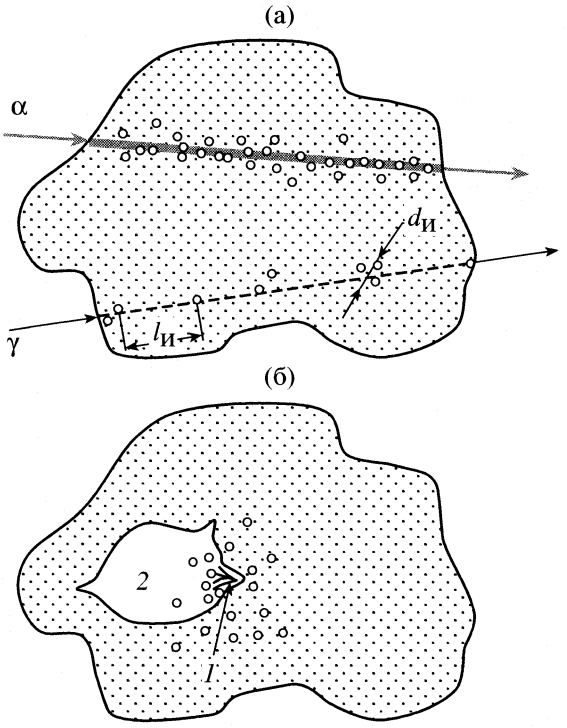


Рис. 1. Образование радикалов в биологической клетке: а – при прохождении через нее частицы ИР (α и γ), б – при электрическом пробое (*1*) внутри деформированного кавитационного пузырька (*2*); точками показаны образующиеся радикалы.

ния клеток увеличивается при определенных частотах УЗ, когда возможны резонансные эффекты (при этом размеры внутриклеточных структур оказываются порядка длины звуковой волны).

Так как химическое действие УЗ в принципе должно приводить к более сложной гамме продуктов, чем радиолиз жидкостей [17], и действие УЗ сопровождается дополнительными высокоэнергетическими эффектами: кумулятивными струями, микропотоками, переменными ускорениями больших амплитуд и т.д., можно было бы ожидать, что действие УЗ на биологические объекты *in vivo* должно быть даже более сильным, чем действие ИР.

СРАВНЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПО КОСВЕННОМУ МЕХАНИЗМУ И УЗ-КАВИТАЦИИ

На рис. 1 схематически показан процесс образования радикалов при прохождении частиц ИР и при возникновении электрического пробоя внутри кавитационного пузырька при деформации его поверхности. В процессе воздействия ИР и УЗ на биологические системы, состоящие на 80–90% из воды, как известно [1, 5], могут протекать окислительно-восстановительные реакции с участием радикальных и молекулярных продуктов расщепления H_2O. Звукохимически активной может быть лишь часть энергии акустических колебаний, которая поглотилась системой [17]. Энергетический выход при радиолизе относят к 100 эВ поглощенной энергии ионизирующего излучения. В звукохимии также учитывается в расчетах не вся поглощенная акустическая энергия E, а лишь ее небольшая доля, затраченная на образование радикалов путем возбуждения, ионизации и диссоциации молекул воды в кавитационном пузырьке, т.е. химико-акустическая энергия $E_{ха}$ [3, 17]. Отношение $E_{ха}/E \equiv \eta_{ха}$ называется химико-акустическим КПД [3, 17].

В наших работах [3, 17] были определены величины $\eta_{ха}$ в атмосфере различных газов: Ar, He, N_2, O_2. Как известно, при радиолизе жидкостей безразлично, проводить ли процесс в атмосфере Ar, He или N_2. Однако при сонолизе химико-акустические КПД и соответственно энергетические выходы в атмосфере Ar, He, N_2 существенно различаются [3, 17]. Поэтому более правильно проводить сопоставление воздействия УЗ-волн и ИР в атмосфере O_2; в этих условиях $\eta_{ха}^{(O_2)} = 0.98 \times 10^{-3}$ [17]. Иными словами, химическое действие ИР в ~1000 раз более эффективно, чем действие УЗ [17]. Однако обычно энергия используемых УЗ-волн E оказывается не на три порядка выше, чем поглощенная энергия ИР ($E_{ИР}$), а на значительно большее число порядков. Низкая величина $\eta_{ха}$ обусловлена тем, что при сонолизе энергия УЗ расходуется на осуществление многих процессов.

В качестве примера рассмотрим сонолиз воды, насыщенной кислородом. Энергетический (химико-акустический) выход H_2O_2 равен [17] (на 100 эВ $E_{ха}$):

$$F^{(O_2)}(H_2O_2) = (1/2)F_{HO_2} + (1/2)F_{OH} + F_{H_2O_2} = \quad (1)$$
$$= 0.5 \times 0.52 + 0.5 \times 1.08 + 2.62 = 2.34 \text{ молекул},$$

где F_{HO_2}, F_{OH}, $F_{H_2O_2}$ – начальные химико-акустические выходы соответствующих радикалов или продуктов их рекомбинации в УЗ-поле. Согласно полученным нами экспериментальным данным [3, 17], при сонолизе воды, насыщенной кислородом, при поглощении энергии $E_{ха} = E_{ИР}$ скорость образования H_2O_2 будет приблизительно такой же, как и при радиолизе (различие вследствие различия коэффициентов рекомбинации в данном случае несущественно). Число образующихся радикалов при УЗ-воздействии [17] (на 100 эВ):

$$N = F^{(O_2)}\eta_{ха}E. \quad (2)$$

Рассчитаем в качестве примера по формуле (2) число радикалов N, образующихся при терапевтическом применении УЗ. При поглощенной акустической мощности всего лишь W = 10 Вт/см^3,

времени сонолиза t = 300 с, $\eta_{ха} = 0.98 \times 10^{-3}$ и начальном энергетическом выходе радикалов в атмосфере кислорода $F_{OH}^{(O_2)} + F_{HO_2}^{(O_2)} = 0.52 + 1.08$ (величины из формулы (1)) получим $N = 3 \times 10^{17}$ см$^{-3}$, что соответствует образованию 10 радикалов на миллион молекул биологической ткани. (Напомним, что доза ИР, соответствующая образованию 0.1 радикалов на миллион молекул ткани, смертельна). При упомянутой выше смертельной дозе 1000 рад при облучении 1 г биологической ткани образуется ~2.82×10^{15} см$^{-3}$ ионов, и концентрация образующегося H_2O_2 составляет 2.3×10^{-6} М [1].

Таким образом, если бы механизм "токсичности" ИР и УЗ был химическим, то следовало бы ожидать смерти организмов, облученных УЗ-волнами (так же как и облученных ИР), от острой лучевой болезни, чего для УЗ-волн не наблюдается. Согласно многочисленным экспериментам [3, 17], при воздействии УЗ с частотой 1 МГц и мощностью всего лишь 5 (!) Вт на 100 см^3 воды, насыщенной воздухом, такая же концентрация H_2O_2, как и при радиолизе (2.3×10^{-6} М), образуется за ~10 мин. Однако какие-либо приспособления для биологической защиты персонала для такой небольшой установки (да и для гораздо более мощных!) не рассматриваются. Для экспериментов по радиационной химии мероприятия по биологической защите при получении такой же концентрации H_2O_2 (2.3×10^{-6} М) совершенно необходимы. Реакционная способность радикалов не зависит от способа их получения. Поэтому сопоставление биологического действия ИР и УЗ при одинаковой поглощенной энергии $E_{ха} = E_{ИР}$ с учетом химико-акустического КПД [3, 17] позволяет количественно оценить вклад косвенного механизма в общий эффект биологического действия ИР. Мы показали, что вклад механизма косвенного действия ИР в биологические эффекты весьма мал, хотя и в настоящее время многие исследователи рассматривают различные схемы биологического действия ИР с участием радикальных и молекулярных продуктов расщепления молекул воды [20].

Проведенные расчеты показали, что эффективность биологического действия ИР неизмеримо выше, чем эффективность ее химического действия, и нельзя свести действие ИР и УЗ на биологические объекты к указанным химическим эффектам. В рамках известных теоретических положений причина этого исключительно важного явления до последнего времени оставалась неясной. Прямой механизм действия ИР также должен быть мало эффективным (см. приведенные ниже расчеты). Например, при движении в воде гелиона с энергией 1 МэВ максимальный пробег частицы составляет ~5 мкм [1], а размер клетки может быть значительно больше, и ионизирующая частица просто не сможет достигнуть ядра клетки. С учетом того, что соударение может быть недостаточно эффективным, ионизирующая частица может поглотиться в жидкой фазе и т.д., конечная вероятность попадания частицы высокой энергии в молекулу ДНК с возникновением существенных последствий весьма мала.

НОВАЯ МОДЕЛЬ БИОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ИР НА КЛЕТКУ

По нашему мнению, для объяснения "токсичности" ИР и отсутствия "токсичности" УЗ необходимо привлечь другие представления. Напомним, что тяжелые ионизирующие частицы с энергией $E_1 \sim 1$ МэВ пробивают полимерные пленки, гораздо более прочные, чем оболочки клеток (такого рода эффекты применяют для создания трековых или ядерных фильтров [21]). Частицы высокой энергии образуют треки диаметром $d_И$ даже в весьма жесткой полимерной матрице, в тонкой кремниевой пластинке и т.д. Эти треки без всякого травления хорошо видны с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Например, в [22] обнаружено образование одномерного трека, видимого в просвечивающий электронный микроскоп, вдоль траектории движения низкоэнергетических (17 кэВ) ионов гелия в тонкой кремниевой пластине. На этом эффекте основана визуализация треков различных частиц высоких энергий с использованием полимерной (или иной) матрицы. По современным представлениям, треки ионизирующих частиц образуются в результате локального плавления, аморфизации материала, генерирования ударных волн, разрушения материала и т.д. Считается, что эти треки – результат действия локальных высоких температур ("термопики") или "кулоновского взрыва" [22] (детали этого процесса пока неясны). Часто применяемое вытравливание разрушенных участков полимера вдоль оси трека необходимо лишь для того, чтобы вдоль траектории частиц получались достаточно большие одинаковые сквозные каналы правильной формы диаметром от 4 нм [23] до 10 мкм [21]. Применительно к рассматриваемой задаче цилиндрическая форма трека не обязательна. В случае взаимодействия частиц ИР с клеткой материал биологической мембраны неизмеримо менее прочен. При этом диаметр образующихся отверстий и треков зависит от мощности излучения, типа ионизирующих частиц, толщины пленки и т.д. Если энергия ИР частицы $E_1 > 1$ МэВ, глубина ее проникновения l_0 приблизительно пропорциональна E_1 [1, 24].

Мы полагаем, что биологическое действие ИР связано с тем, что *частицы ИР попадают непосредственно в клеточные оболочки и биологические мембраны*, травмируют их и в предельном случае пробивают, после чего клетки уже не всегда могут восстановиться (см. рис. 2). Иными сло-

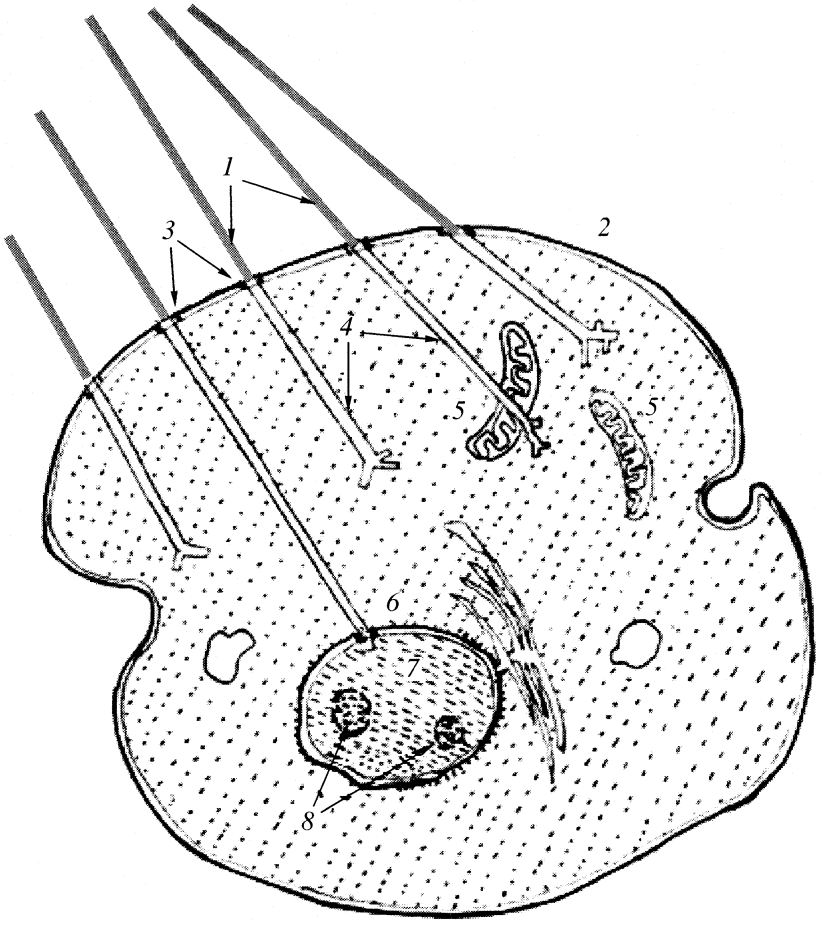


Рис. 2. Схема взаимодействия ионизирующих частиц с высокой функцией ЛПЭ с клеткой: *1* – треки ИР, *2* – оболочка клетки, *3* – отверстия в оболочке, *4* – каналы в гиалоплазме клетки, *5* – митохондрии, *6* – оболочка ядра клетки, *7* – ядро, *8* – ядрышки.

вами, механизм "токсичности" ИР может быть связан с нарушением механической целостности клетки. Отметим, что повреждение мембран при воздействии ИР на клетку было зарегистрировано экспериментально. Так, в работе [25] показано, что в результате облучения изменяется проницаемость наружной клеточной мембраны нервных клеток у взрослых животных; подобные изменения обнаружены также в эритроцитах, мышечных клетках, дрожжах и т.д.

Для нормального функционирования клеточных органелл и клетки необходимы их автономность (вещество клетки не должно смешиваться с веществом окружения) и связь с окружающей средой (непрерывный регулируемый обмен веществом и энергией). Важнейшее условие существования клетки, и, следовательно, жизни – нормальное функционирование *неповрежденных* биологических мембран [26]. Согласно [27], в различных клетках на долю мембран приходится до 1/10 всех клеточных белков и большая часть ферментов окисления, переноса веществ, биосинтеза. ДНК одинакова во всех клетках данного организма, а выполнение специализированных функций в клетках высших организмов связано именно с работой мембран, причем мембраны так же разнообразны, как и клетки [27]. Общая поверхность биомембран в организме человека достигает десятков тысяч м^2 [28].

Как известно, биологические мембраны представляют собой двухслойные липидные пленки в воде из достаточно свободно диффундирующих в плоскости молекул липидов. Такая пленка содержит встроенные молекулы белка, с которыми может быть связана армирующая полимерная выстилка, определяющая форму клетки или органеллы. Таким образом, в отличие от обычной полимерной пленки при облучении клетки ионизирующая частица взаимодействует с полимерной пленкой толщиной δ_M всего ~2 молекулярных слоя, т.е. 5–10 нм. Разность потенциалов U_M между внутренней и внешней сторонами мембраны обычно составляет 100–200 мВ, поэтому напряженность поля внутри мембраны ~10^7 В/м [29].

Напряжение электрического пробоя $U_П$ нормально функционирующей мембраны обычно превышает $U_М$ всего на 10–30 мВ [29]. Если к клеточной мембране приложена извне разность потенциалов, превышающая $U_П$, в ней происходит электрический пробой, и мембрана разрушается. Авторы [29, 30] полагают, что большинство патологических воздействий (сильный нагрев, охлаждение до гелеобразного состояния, перекисное окисление липидов, механическое растяжение и т.д.), приводящих к гибели клетки, связаны с нарушением механической целостности наружной мембраны клетки. Мембрана разрывается, если радиус хотя бы одной поры в ней превысит критический $r_{кр} \sim 9$ нм [29]. Согласно [31], при воздействии перечисленных выше патологических процессов клетка гибнет из-за уменьшения электрической прочности мембран, поскольку при достижении $U_П = U_М$ происходит электрический пробой мембраны под действием собственной разности потенциалов ("самопробой").

Конкретизируя предлагаемую модель, отметим, что процесс повреждения мембраны можно представить следующим образом. Тяжелые частицы ИР достаточно большой энергии способны пробивать отверстия в мембране, а также образовывать каналы в цитоплазме (поскольку $l_0 \gg \delta_М$). Поскольку толщина $\delta_М$ клеточной мембраны мала, излучения с малыми величинами линейной передачи энергии (ЛПЭ) способны многократно повреждать (или в предельном случае пробивать) клеточные мембраны и также обладают высокой "токсичностью". При прохождении частицы ИР через мембрану происходит ионизация составляющих ее липидов, в этом месте понижается электрическое сопротивление, и возникает электрический пробой. В электрическом поле мембраны происходит пространственное разделение электронов и ионизованных липидных молекул; диаметр получающихся пор определяется диаметром шпор в треке частицы ИР.

При действии излучений с высокими значениями ЛПЭ (α-частицы, ускоренные ионы, осколки деления) в конденсированной среде формируется цилиндрический трековый след с очень высокой плотностью ионизации и последующей высокой локальной концентрацией продуктов радиолиза. Для частиц с низким значением ЛПЭ (γ-кванты, рентгеновское излучение) передача энергии среде происходит порциями, которые выделяются в областях ионизации с размером $d_И$, причем расстояние $l_И$ между этими областями намного больше $d_И$. Считается, что приблизительно половина энергии частицы с малым значением ЛПЭ расходуется на образование шпор (при этом затрачивается энергия менее 100 эВ). Другая половина потерь обусловлена "лобовыми" столкновениями, при которых возникают вторичные электроны, имеющие энергию выше нескольких сотен эВ, и эти электроны образуют "блобы" – большие шпоры, а также короткие треки. Энергия, затрачиваемая частицей на образование "блоба" – от 100 до 500 эВ, а на образование коротких треков – от 500 до 5000 эВ [1].

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОЦЕНКИ

Невозможно сделать расчеты для всех мыслимых экспериментов, так как каждый конкретный случай характеризуется размерами и свойствами клеточной структуры, формой и функцией клеток, расположением ядра и ДНК, типом ионизирующего излучения, ЛПЭ и т.д. Поэтому приведем расчеты лишь для основных типов ионизирующих излучений: с высокими значениями ЛПЭ (на примере α-частиц, излучаемых ^{222}Rn, для которых $E_1 = 5.48$ МэВ и $l_0 \approx 50$ мкм, диаметр трека $d_Т$ составляет 100 нм) и с низкими значениями ЛПЭ (на примере γ-квантов, излучаемых ^{60}Co, $E_1 = 1.25$ МэВ; расстояние, на котором в воде происходит поглощение половины первоначальной энергии излучения $l_{1/2} \approx 11$ см). При γ-излучении ^{60}Co (средняя энергия вторичных электронов ~0.44 МэВ) на образование шпор расходуется 64% энергии, на генерацию "блобов" и коротких треков тратится 32%, причем диаметры шпор составляют 4–6 нм [1]. Длина "блобов" на порядок больше размеров шпор, расстояния между областями ионизации составляют $l_И \sim 300$ нм. Из этих данных несложно подсчитать, что на 15 шпор в среднем образуется 1 "блоб" или короткий трек, а средний по объему размер областей ионизации составляет $\langle d_И \rangle \approx 20$ нм [1, 24]. Для γ-излучения небольшой энергии типичны значения $\langle d_И \rangle \sim 2$–5 нм и $l_И \sim 100$ нм [1, 24]. При рассмотрении ИР с высокими значениями ЛПЭ будем учитывать, что источник ИР может находиться внутри клетки или снаружи (рис. 3). Например, облучение ^{222}Rn происходит в результате его вдыхания и последующего попадания внутрь клетки.

Будем считать, что клетка имеет сферическую форму. Радиус клетки $R_К$ примем равным 100 мкм, тогда сечение клетки $S_К = \pi R_К^2 = 3 \times 10^{-8}$ м^2, ее объем $V_К = 4\pi R_К^2/3 = 4.2 \times 10^{-12}$ м^3. Толщину мембраны $\delta_М$ будем считать равной 8 нм. Количество $N_{ИР}$ попаданий частиц ИР в клетку в зависимости от поглощенной дозы D в единице объема биологической ткани и от типа излучения определяется соотношением:

$$N_{ИР} = DV_К/E_{1К}, \quad (3)$$

где $E_{1К}$ – энергия, которую теряет частица ИР при пролете через 1 клетку, средняя длина пролета частицы ИР через клетку равна $\sim 4R_К/3$. Ниже мы будем рассматривать α-частицы с достаточно малыми длинами пробега $l_0 < (4R_К/3)$, т.е. $E_{1К} = E_1$.

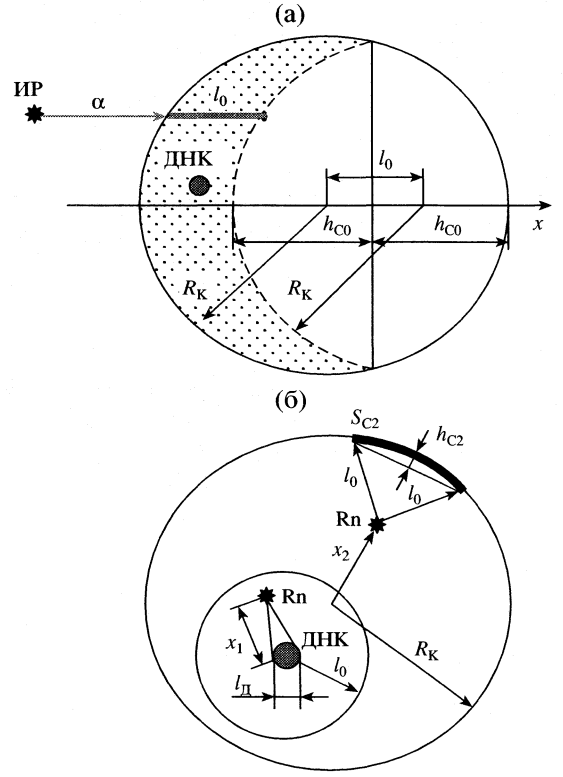


Рис. 3. Схема для расчета вероятности попадания α-частиц молекулу ДНК: а – если источник ИР находится вне клетки, б – если источник ИР (атом Rn) находится внутри клетки. Пунктиром отделена часть клетки, в которую может попасть α-частица.

Для γ-квантов, излучаемых ^{60}Co, как правило, $E_1 \gg E_{1K}$, получим $E_1/E_{1K} \sim 2l_{1/2}/(4R_K/3) = 160$.

Пусть в клетку попадает одна частица ИР. Определим вероятность P_M ее попадания в клеточную мембрану и вероятность $P_Д$ прямого попадания непосредственно в молекулу ДНК.

Определение вероятности P_M попадания частицы ИР в клеточную мембрану. Если источник α-частиц находится снаружи клетки (рис. 3а), то вероятность $P_M = 1$. Пусть источник α-излучения (например, ^{222}Rn) находится внутри клетки (рис. 3б). Обозначим x_2 – расстояние от центра клетки до молекулы Rn. Вероятность $P_{MX}(x_2)$ попадания α-частицы в мембрану равна деленному на 4π телесному углу S_{C2}/x_2^2, вылетая под которым из молекулы Rn, α-частицы достигают мембраны. Здесь $S_{C2} = 2\pi x_2 h_{C2}$ – площадь сферической части сегмента сферы радиуса l_0, h_{C2} – высота сегмента, т.е. $P_{ДX}(x_2) = h_{C2}/(2x_2)$. Из геометрических соображений $h_{C2} = ((x_2 + l_0)^2 - R_K^2)/2l_0$. Интегрируя $P_{MX}(x_2)$ по объему клетки, получим среднюю вероятность P_M попадания α-частицы в клеточную мембрану при произвольном расположении молекулы Rn в клетке:

$$P_M = \frac{1}{V_K}\int_{R_K - l_0}^{R_K} P_{MX}(x_2) \times 4\pi x_2^2 dx_2 = \frac{3\beta}{4}\left(1 - \frac{\beta^2}{12}\right) \quad (4)$$

при $\beta < 2$; $P_M = 1$ при $\beta \geq 2$.

Подставляя численные значения для излучения ^{222}Rn, получим $\beta \equiv l_0/R_K = 0.5$ и $P_M = 0.37$.

Согласно (4), перенос источника α-частиц внутрь клетки приводит при $\beta < 2$ к уменьшению P_M в $4/(3\beta - \beta^3/4)$ раз. Если $\beta \geq 2$, то перенос источника ИР не изменяет P_M.

Вероятность попадания γ-квантов в клеточную мембрану определяется соотношением толщины мембраны δ_M и среднего размера зон ионизации $\langle d_И \rangle$ при образовании шпор, "блобов" и коротких треков. Поскольку $l_И > (\langle d_И \rangle + \delta_M)$,

$$P_M = (\langle d_И \rangle + \delta_M)/l_И. \quad (5)$$

Если $d_И \ll \delta_M$, более вероятно не пробивание, а повреждение мембраны; при образовании "блобов" и коротких треков вероятность пробивания мембраны велика. Для низкоэнергетичных γ-квантов при $\langle d_И \rangle = 3$ нм, $\delta_M = 8$ нм и $l_И = 100$ нм получим $P_M \sim 0.11$, причем в основном происходят повреждения мембраны. Для γ-излучения ^{60}Co ($\langle d_И \rangle = 20$ нм, $l_И = 300$ нм) получим $P_M = 0.094$. Поскольку каждая пятнадцатая область ионизации является "блобом" или коротким треком, размер которых значительно превышает δ_M, вероятность пробивания мембран может составлять несколько процентов от полученного значения P_M.

Определение вероятности попадания частицы ИР в молекулу ДНК. В расчетах зададим радиус молекулы ДНК $r_Д = 6$ Å, ее эффективную длину $h_Д = 10$ см, учтем также, что молекула заполняет не весь "цилиндр", а только его часть b (положим $b = 0.2$); будем считать, что молекула ДНК свернута в клубок. Характерный объем, занимаемый молекулой ДНК, $V_Д = b\pi r_Д^2 h_Д = 2.2 \times 10^{-20}$ м^3, характерная площадь $S_Д = V_Д^{2/3} = 8 \times 10^{-14}$ м^2, ее характерная длина в свернутом состоянии $l_Д = V_Д^{1/3} = 0.3$ мкм.

Пусть источник α-частиц находится снаружи клетки (рис. 3а). Введем ось x, параллельную направлению движения α-частицы. Вероятность $P_Д$ прямого попадания α-частицы в молекулу ДНК равна произведению вероятностей $P_Д = P_1P_2$; P_1 – вероятность того, что молекула ДНК находится на прямой, вдоль которой летит частица ИР: ($P_1 = S_Д/S_K$), P_2 – вероятность того, что, если молекула ДНК находится на пути движения частицы ИР, частица ИР до нее долетит, т.е. расстояние от молекулы ДНК до границы клетки, которую пересекает α-частица, должно не превышать l_0. Объем той части клетки, которой α-частица достигнуть не может, равен удвоенному объему сегмента сферы радиуса R_K и высотой $h_{C0} = R_K - l_0/2$ (см. рис. 3а).

Вероятность P_2 равна отношению объема оставшейся части клетки к ее общему объему: $P_2 = (3\beta/4)(1 - \beta^2/12)$ при $\beta < 2$ и $P_2 = 1$ при $\beta \geq 2$, поэтому, если источник ИР находится вне клетки,

$$P_Д = (S_Д/S_К)(3\beta/4)(1 - \beta^2/12) \text{ при } \beta < 2, \quad P_Д = S_Д/S_К \text{ при } \beta \geq 2. \tag{6}$$

Для α-частицы, испускаемой ^{222}Rn, значение $\beta = 0.5$ и $P_Д = 9.6 \times 10^{-7}$.

Пусть источник α-излучения (например, ^{222}Rn) находится внутри клетки. Для упрощения будем рассматривать случай, когда расстояние от молекулы ДНК до мембраны клетки превосходит l_0, причем $l_0 \leq R_К$ (рис. 3б). Пусть x_1 – расстояние от молекулы Rn до молекулы ДНК. Вероятность $P_{ДХ}(x_1)$ попадания α-частицы в молекулу ДНК будет равна деленному на 4π телесному углу $S_{С1}/x_1^2$, под которым видны молекула ДНК и клеточная оболочка со стороны молекулы Rn. Здесь $S_{С1} = 2\pi x_1 h_{С1}$ – площадь сферической части сегмента сферы радиуса x_1, $h_{С1}$ – высота сегмента, отсюда $P_{ДХ}(x_1) = h_{С1}/2x_1$. Из геометрических соображений $h_{С1} = x_1 - (x_1^2 - l_Д^2)^{1/2}$ (рис. 3б). Интегрируя $P_{ДХ}(x_1)$ по объему шара радиуса l_0 вокруг молекулы ДНК, получим среднюю вероятность $P_Д$ попадания α-частицы в молекулу ДНК при произвольном расположении молекул ДНК и Rn внутри клетки:

$$P_Д = \frac{1}{V_К}\int_{l_Д}^{l_0} P_{ДХ}(x_1) \times 4\pi x_1^2 dx_1 = \tag{7}$$

$$= \frac{2\pi l_0^3}{3V_К}\left[1 - \left(1 - \left(\frac{l_Д}{l_0}\right)^2\right)^{3/2} - \left(\frac{l_Д}{l_0}\right)^3\right] \xrightarrow{l_Д \ll l_0} 3\beta S_Д/S_К.$$

Подставляя численные значения, получим $P_Д \approx 3.8 \times 10^{-6}$. Согласно формулам (6), (7), перенос источника α-частиц снаружи клетки во внутрь приводит при $\beta < 1$ к увеличению $P_Д$ в ~4 раза.

При облучении клетки γ-квантами вероятность $P_Д$ будет равна произведению $P_1P_З$, где $P_З$ – вероятность того, что, если молекула ДНК находится на пути движения частицы ИР, шпора образуется непосредственно у молекулы ДНК, а не в окружающей ее жидкости. При $l_И > l_Д$ вероятность $P_З = l_Д/l_И$, а при $l_И < l_Д$ (как в рассматриваемых примерах) $P_З \approx 1$. Таким образом, вероятность хотя бы одного попадания γ-кванта в молекулу ДНК, как и в случае α-частиц, равна

$$P_Д = S_Д/S_К. \tag{8}$$

При подстановке численных значений, получим $P_Д = 2.5 \times 10^{-6}$.

Сравнение вероятностей попадания в клеточную мембрану и в молекулу ДНК. Согласно полученным соотношениям, $P_М \approx 0.1$–1, причем $P_М$ для α-частиц почти на порядок выше, чем для γ-квантов. Вероятность $P_Д$ имеет порядок величины $S_Д/S_К \sim 10^{-6}$. Для сравнения вероятностей $P_М$ и $P_Д$ необходимо дополнительно учесть, что частица ИР, пролетая клетку насквозь, может пробивать клеточную мембрану в двух местах. Она также может поражать внутриклеточные мембраны и другие элементы клетки, что увеличивает ее поражающую способность. Пусть число внутриклеточных элементов, органелл и т.д. на пути частицы ИР, равно n; тогда число пролетаемых внутриклеточных мембран равно $2n$.

Используя рассмотренные выше примеры (см. (4)–(8)), получим

$$P_М/P_Д \approx 2(n + 1)S_К/S_Д \tag{9}$$

для α-частиц и на порядок меньше для γ-квантов. Пусть частица ИР встречает на своем пути две внутриклеточные структуры ($n = 2$). Тогда для высоких значений ЛПЭ имеем $P_М/P_Д = 2.4 \times 10^6$, для низких – на порядок ниже. Таким образом, для различных частиц ИР вероятность повреждения или пробивания клеточной мембраны оказывается неизмеримо выше вероятности попадания в молекулу ДНК: отношение составляет 5–7 (!) порядков.

Даже при значительно меньшем отношении вероятностей $P_М/P_Д$ поражение клетки осуществляется весьма эффективно. Например, уже при $P_М/P_Д = 100$ на одно попадание ионизирующей частицы в молекулу ДНК на клеточной мембране образуется в среднем 100 повреждений (не обязательно отверстий!). Клеточная мембрана оказывается "изрешеченной", баланс потоков в ней резко нарушается, и клетка становится нежизнеспособной, даже с учетом репаративных механизмов. Этим можно объяснить "токсичность" ионизирующих излучений с малой ЛПЭ, например, γ-квантов и рентгеновского излучения.

Сравнение биологических последствий попадания частиц ИР в молекулу ДНК и в мембрану одиночной клетки при одинаковой поглощенной дозе ИР. Рассмотрим биологическое действие ИР на одиночную клетку. Согласно расчетам [2], для разрыва хромосомы необходимо 15–20 ионизаций, локализованных в одном участке. Для частиц с большим ЛПЭ (α-частицы и т.д.) может оказаться достаточным однократное попадание в молекулу ДНК, чтобы в ее структуре произошла перестройка, способная вызвать хромосомные аберрации. При облучении клетки γ-лучами для этого необходимо уже не однократное, а двух- (для γ-излучения большой энергии) и даже трехкратное (для γ-излучения малой энергии) попадание в молекулу ДНК [2].

Чтобы сравнивать вклады эффектов попадания в молекулу ДНК и в клеточную мембрану в биологическое действие ИР, рассмотрим их дей-

ствие при такой дозе γ-излучения, при которой клетка сильно повреждается ($D_{0\gamma}$ = 300 рад). Для γ-излучения ^{60}Co при этой дозе через одну клетку пролетает $N_{ИР} = 8 \times 10^6$ γ-квантов (см. (3)), и в молекулу ДНК попадет 20 γ-квантов (см. (8)). При этом необходимо учесть, что эффективны только двойные попадания в малые области молекулы ДНК. Характерный объем их порядка удвоенного объема шпоры $\pi d_{И}^3/3$, т.е. составляет ~10^{-5}–10^{-6} часть от объема молекулы ДНК. Кроме того, считается [2], что из 100 разрывов, образовавшихся в молекуле ДНК, активны только 1–3, а остальные исчезают бесследно. Таким образом, нарушения структуры молекулы ДНК могут происходить с вероятностью ~ $20 \times 0.02 \times 3 \times 10^{-6} = 1.2 \times 10^{-6}$. При дозе 300 рад в клеточную мембрану попадет не 20, а 7×10^5 γ-квантов (см. (3), (5)). Этого вполне достаточно для разрушения клеточной мембраны и последующей гибели клетки в соответствии с механизмом, предложенным в данной работе.

Чтобы сравнить биологический эффект при одинаковых дозах от источников ИР разных типов вводят коэффициент качества K [1, 2]. Для испускаемых ^{222}Rn α-частиц $K = 20$, и опасная доза составляет $D_{0\alpha}$ = 15 рад, что соответствует $N_{ИР}$ = 720 α-частиц на клетку. Таким образом, если источник α-частиц находится снаружи клетки, вероятность попадания в молекулу ДНК составит, согласно (3), (6), 5×10^{-4}, а если внутри, то 2.7×10^{-3} (см. (8)), т.е., если бы теория "мишени" была верна, повреждалась бы лишь 10^{-3}–10^{-4} часть клеток. При дозе 15 рад α-частицы попадают в клеточную мембрану облучаемой клетки 720 раз, если источник ИР ^{222}Rn находится снаружи клетки, и 264 раза если он находится внутри клетки (см. (4)). Этого также вполне достаточно для разрушения клеточной мембраны и гибели клетки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИР НА КЛЕТКУ

Клетка – сложная биологическая система, в которой непрерывно осуществляется транспорт ионов Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и др., вследствие чего образуются и поддерживаются электрические потенциалы, причем все элементы клетки тесно связаны и сбалансированы [2]. Электронно-микроскопические исследования показали, что основное вещество цитоплазмы – структурированная гиалоплазма – пронизана мембранами, образующими систему каналов, пузырьков, цистерн и т.д. (рис. 2). Эти мембраны могут быть связаны между собой, а цитоплазма пронизана каналами, идущими из внешней среды внутрь клетки. Такая система каналов играет важную роль во внутриклеточном транспорте веществ. Очень важна и поверхностная мембрана, регулирующая поступление веществ из среды в клетку. Анализ конфигурации клетки (рис. 2) показывает, что наиболее велика вероятность попадания частицы высокой энергии в поверхностную плазматическую мембрану, затем в цитоплазму, в мембраны эндоплазматической сети, ядерную оболочку, ядро, митохондрии и т.д. Несомненно, что вероятность выживания клетки зависит не только от вероятности попадания трека частицы в каждый из этих элементов клетки, но и их важности для жизнедеятельности клетки и возможностей регенеративных механизмов. Конфигурация образующихся отверстий в мембранах или полостей в цитоплазме, ядре или других элементах клетки при прохождении ИР определяется типом ионизирующего излучения и тормозной способностью среды, ЛПЭ.

Предложенный механизм биологического действия ИР позволяет объяснить, во-первых, их весьма высокую биологическую эффективность по сравнению с другими физическими методами воздействия на вещество, во-вторых, количественно оценить вклад механизма косвенного действия ИР и, в-третьих, объяснить сходную картину воздействия весьма различных по своей природе ионизирующих излучений на биологические объекты. Эффект пробивания и многократных повреждений клеточных оболочек и мембран осуществляется только для частиц ИР, для которых характерно образование треков, и отсутствует при действии УЗ-волн, СВЧ-излучений, УФ-радиации, магнитного поля и т.д.

Предложенный механизм, связанный с нарушением механической целостности клетки, в принципе не исключает возникновения при определенных условиях также радиационно-химических реакций, но вклад их весьма мал. Необходимо отметить значительную вероятность повреждения поверхностной мембраны, а также проникновения ионизирующих частиц внутрь клеток и повреждения различных мембран, особенно митохондрий. Это может приводить к нарушению дыхания клетки, резкому возрастанию роли гликолевого обмена и, в соответствии с теорией Варбурга [32], перерождению клеток, их неограниченному росту и возникновению раковых заболеваний.

Изложенные представления о механизме биологического действия ИР позволяют по-новому подойти к вопросу о защите от ионизирующих излучений и разработке новых методов лечения лучевых поражений. Например, в качестве одного из методов можно использовать способность биологических объектов уменьшать электрокинетический дзета-потенциал до определенной величины, когда взвешенные частицы начинают склеиваться (агглютинировать) и осаждаться из раствора. При этом агглютинирующие частицы могут заклеивать и таким образом залечивать поврежденные места клеточных мембран. Как известно, подобные явления происходят в крови с

клетками крови и взвесями бактерий. Под действием некоторых добавок в крови могут возникать специальные вещества – агглютинины, способные склеивать определенные бактерии, а также, возможно, "заклеивать" механические повреждения клеток и т.д. На скорость агглютинации оказывают влияние, например, некоторые соли Al, La и др., которые в малых концентрациях способны понижать отрицательный потенциал клеток и бактерий, уменьшать дзета-потенциал системы и способствовать агглютинации.

Авторы благодарят В.В. Лунина и Л.Т. Бугаенко за критическое обсуждение работы и ряд полезных советов.

Работа выполнена при финансировании Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 02-02-16397А, № 03-02-16232, № 02-02-17143), а также Государственной программой поддержки ведущих научных школ (проект НШ-1176-2003-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985. С. 375.
2. *Макаров П.О.* Лекции по биофизике. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. С. 478.
3. *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach Science Publishers, 1996. P. 543.
4. *Маргулис М.А.* // Успехи физ. наук, 2000. Т. 170. № 3. С. 263.
5. *Маргулис М.А., Маргулис И.М.* // Хим. выс. энергий. 2004. Т. 38. № 5. С. 323.
6. *Бугаенко Л.Т., Кабакчи С.А.* Метод стационарных концентраций в радиационной химии. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 101.
7. *Bushberg J.T., Seibert J.A., Leidholdt E.M. et al.* The Essential Physics of Medical Imaging. Baltimore: Williams & Wilkins, 1994.
8. Committee on the Biological Effects of Ionizing Radiations, National Research Council. Health Effects of Exposure to Low Levels of Ionizing Radiations. Washington: National Academy Press, 1990.
9. *Бурлакова Е.Б., Алексеенко А.В., Малочкина Е.М. и др.* Биоантиоксиданты в лучевом поражении и злокачественном росте. М.: Наука, 1975.
10. *Ohtaki M., Niwa O.* // Radiat. Res. 2001. V. 156. P. 672.
11. *Debije M.G., Strickler M.D., Bernhard W.A.* // Ibid. 2000. V. 154. № 2. P. 163.
12. *Скулачев В.П.* Биоэнергетика. Мембранные преобразователи энергии. М.: Высшая школа, 1989.
13. *Скулачев В.П.* // Биохимия. 1999. Т. 64. № 12. С. 1679.
14. *Пшежецкий С.Я.* Механизм радиационно-химических реакций. М.: Наука, 1972. С. 362.
15. *Rossochin D.N., Kovalev G.V., Bugaenko L.T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 334.
16. *Rossochin D.N., Bugaenko L.T., Kovalev G.V.* // Rad. Phys. Chem. 1995. V. 45. № 2. P. 251.
17. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. С. 286.
18. *Маргулис И.М., Маргулис М.А.* // Докл. АН. 2002. Т. 385. № 4. С. 478.
19. *Эльпинер И.Е.* Биофизика ультразвука. М.: Наука, 1973. С. 384.
20. *Hall E.J.* Radiobiology for Radiologists. 5th Ed. Philadelphia, USA, Lippincott, Williams & Wilkins, 2000.
21. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию / Пер. с англ. М.: Мир, 1999. С. 513.
22. *Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н.* // ЖРХО им. Д.И. Менделеева. 2002. Т. 46. С. 74–80.
23. *Мчедлишвили Б.В., Березкин В.В., Олейников В.А. и др.* // Физическая кристаллография. М.: Наука, 1992. С. 43.
24. *Эйдус Л.Х.* Физико-химические основы радиобиологических процессов и защиты от ионизирующих излучений. М.: Атомиздат, 1979. 216 с.
25. *Коггл Дж.* Биологические эффекты радиации / Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1986. 184 с.
26. *Чизмаджиев Ю.А.* // Соросовский образовательный журн. 2000. Т. 6. № 8. С. 12.
27. Биологические мембраны / Под ред. П.В. Сергеева. М.: Медицина, 1973. С. 248.
28. *Антонов В.Ф., Черныш А.М., Пасечник В.И. и др.* // Биофизика / Под ред. В.Ф. Антонова. М.: Владос, 2000. 288 с.
29. *Антонов В.Ф.* // Соросовский образовательный журн. 1998. № 10. С. 10.
30. *Чизмаджиев Ю.А., Аракелян В.Б., Пастушенко В.Ф.* Биофизика мембран. М.: Наука, 1981. 207 с.
31. *Владимиров Ю.А.* // Соросовский образовательный журн. 2000. Т. 6. № 9. С. 2.
32. *Зюсс Р., Кинцель В., Скрибнер Дж.Д.* Рак: эксперименты и гипотезы / Пер. с англ. М.: Мир, 1977. С. 360.

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.

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.

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.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.

Гонорар можно получать по доверенности.