ISSN 0044-4537

Том 80, Номер 2 Февраль 2006




# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.naukaran.ru
http://www.maik.ru



“НАУКА”

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 80 № 2 2006 Февраль

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

*Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН*

*Главный редактор*
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*), С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, 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**
**Научно-производственное объединение**
**«Издательство "Наука"»**

© Российская академия наук, 2006 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2006 г.

# СОДЕРЖАНИЕ

**Том 80, номер 2, 2006**

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства талил- и фенилсиланов
*Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, Ю. Г. Стенин, В. В. Баковец* 199

Расчет термодинамических свойств двухатомных флюидов с использованием многочастичных потенциалов межмолекулярного взаимодействия
*С. Г. Дьяконов, А. В. Клинов, В. В. Никешин, А. В. Малыгин* 204

Расчет параметров взаимодействия и сольвофобные эффекты в тройных системах метанол–1-алканол–алкан и метанол–эфир–алкан
*В. П. Королев* 209

Термохимия сольватации аминов и ионов серебра в метанол-диметилформамидных смесях
*Г. В. Мошорин, Г. И. Репкин, В. А. Шарнин* 215

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Изучение механохимического синтеза наночастиц TlCl методом разбавления конечным продуктом
*Ф. Х. Уракаев, В. С. Шевченко* 218

Влияние заместителя на скорость и селективность гидрогенизации 2-нитроазобензолов на скелетном никеле в щелочных и кислых средах
*М. А. Зуенко, М. П. Немцева, О. В. Лефедова, Е. В. Гладкова* 226

Влияние добавок 1,4-фенилендиамина на закономерности жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина
*К. Г. Ажигалиев, О. В. Лефедова, М. В. Улитин* 231

Сверхкислоты как катализаторы окисления неорганических субстратов
*М. В. Вишнецкая, И. Ю. Якимова, И. А. Сидоренкова* 236

Каталитическое окисление органических соединений в сверхкислотных средах
*М. В. Вишнецкая, И. Ю. Якимова, И. А. Сидоренкова* 239

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Эффективные дипольные моменты изомасляной кислоты в жидкости и в разбавленных растворах в метаноле
*А. Ю. Осадчев, Т. П. Степанова* 244

Оптические и реологические свойства жидкой двухкомпонентной системы дибутилфталат–декалин
*Е. В. Беляева, Д. М. Волохова, П. Н. Лавренко* 250

Энтальпии растворения мочевины в смесях вода–метанол при 298.15 K
*Е. В. Иванов, В. П. Королев, О. А. Антонова, В. К. Абросимов* 256

О применимости теории идеальных адсорбционных растворов для описания равновесия в системе $N_2$–$O_2$–цеолит NaX
*Л. И. Хейфец, Д. М. Предтеченская* 259

Вторичные эффекты среды на первой ступени протонирования $SO_4^{2-}$ в водно-солевых растворах
*В. А. Федоров, В. И. Белеванцев, Л. С. Баталина* 263

Волюмометрические исследования сольвофобных эффектов в тройных системах щелочной галогенид–*н*-алканол–*н*-алкан
*О. В. Елисеева, В. В. Голубев, А. А. Дышин, М. Г. Киселев, Г. А. Альпер* 269

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Об изменении межатомного взаимодействия и свойств алмаза при вариации изотопного состава углерода
*М. Н. Магомедов* 274

Строение, спектры комбинационного рассеяния и силовые поля метилбромсиланов вида $CH_3SiCl_nBr_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$)
*С. В. Синько, Г. М. Курамшина, В. М. Сенявин, Ю. А. Пентин* 279

Механизм самодиффузии ионов в силикатных системах
*Д. К. Белащенко, О. И. Островский* 285

Учет взаимодействия анион–катион при исследовании структуры солей дибензолхрома методом функционала плотности
*И. П. Глориозов, А. Ю. Васильков, Ю. А. Устынюк* 292

Анализ колебательной структуры УФ-спектра поглощения паров акрилоилхлорида
*Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. В. Иванникова, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин* 296

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Оценка кинетических характеристик сорбции органического иона на гетеросетчатом полимерном сорбенте при помощи бидисперсной модели
*В. П. Тощевиков, А. Ю. Тощевикова, О. А. Писарев* 303

Изотермы адсорбции ароматических соединений целлюлозой из гептановых растворов, содержащих изопропанол
*Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков* 308

Адсорбция летучих загрязнителей атмосферы на неоднородной поверхности суррогатов твердых аэрозолей
*В. И. Богилло, М. С. Базилевская* 315

Формально-кинетический анализ редокс-процесса Fe(III) ⟶ Fe(0) на алюминии с учетом фрактальной размерности поверхности
*А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков* 321

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Извлечение редкоземельных элементов из азотнокислых растворов фуллереновой чернью, импрегнированной диоксидом тетрафенилметилендифосфина
*А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, Н. К. Евсеева* 328

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Физико-химические свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных методом катодного восстановления
*С. А. Чуловская, С. А. Лилин, В. И. Парфенюк, Г. В. Гиричев* 332

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Закономерности фотодеструкции акридиновых красителей в водных средах
*Д. А. Макаров, Н. А. Кузнецова, О. Л. Калия* 336

## БИОХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Влияние СВЧ-излучения на осмотическую миграцию анионов антибиотиков через барьер мышечной ткани
*В. В. Мазур, А. И. Варакин, Ю. В. Серянов* 344

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кинетика и механизм полиморфного перехода в поликристаллическом ε-гексанитрогексаазаизовюрцитане
*Н. В. Чуканов, В. В. Дубихин, А. В. Раевский, Н. И. Головина, Б. Л. Корсунский, В. В. Неделько, С. М. Алдошин* 350

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Образование смешанных Fe–Mo-оксокластеров в газовой фазе
*В. Б. Гончаров* 357

Исследование пленки Биопага, адсорбированной на поверхности металлов и керамики методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии
*К. М. Ефимов, Г. А. Григорьев, П. А. Гембицкий, Н. А. Поликарпов, Н. В. Алов* 360

Об эмиссии активных форм кислорода с нанесенного оксида висмута
*А. Н. Емельянов, Н. В. Щербаков, М. В. Вишнецкая, Д. П. Шашкин, Ю. Н. Руфов* 363

Анализ фазового состава и рентгенографическое исследование промышленных гидроксидов алюминия
*А. Г. Аптикашева, А. А. Ламберов, В. А. Шустов, С. Р. Егорова, О. В. Левин* 365

Свойства монокристаллов PbTe, легированных галлием, и квазихимическое моделирование их выращивания
*Я. П. Салий* 368

Вращение возбужденных молекул *n*-диметиламинобензонитрила в процессе релаксации
*В. И. Томин, К. Хубиш* 371

Модели поверхностных структур кремнезема, модифицированного четыреххлористым титаном
*В. И. Лыгин* 374

## МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Твердофазная микроэкстракция и хроматография водных образцов ароматических соединений
*А. В. Чуйкин, С. В. Григорьев, А. А. Великов* 377

Микрокалориметр для изучения магнетокалорического эффекта и теплоемкости в магнитных полях
*В. В. Королев, А. С. Романов, И. М. Арефьев* 380

## ХРОНИКА

Иван Павлович Базаров (1916–2005 гг.) 383

К сведению читателей и авторов 384

Сдано в набор 18.08.2005 г. Подписано к печати 02.12.2005 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.3 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 340 экз. Зак. 1012

Учредитель Российская академия наук

Издатель – Научно-производственное объединение «Издательство "Наука"», 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6

# Contents

**Vol. 80, No. 2, 2006**

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

## CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Thermodynamic Properties of Talyl- and Phenylsilanes
*L. N. Zelenina, T. P. Chusova, Yu. G. Stenin, and V. V. Bakovets* 199

Calculations of the Thermodynamic Properties of Diatomic Fluids with the Use of Multiparticle Intermolecular Interaction Potentials
*S. G. D'yakonov, A. V. Klinov, V. V. Nikeshin, and A. V. Malygin* 204

Calculation of Interaction Parameters and Solvophobic Effects in Methanol–1-Alkanol–Alkane and Methanol–Ether–Alkane Ternary Systems
*V. P. Korolev* 209

The Thermochemical Characteristics of the Solvation of Amines and Silver Ions in Methanol–Dimethylformamide Mixtures
*G. V. Moshorin, G. I. Repkin, and V. A. Sharnin* 215

## CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

A Study of the Mechanochemical Synthesis of TlCl Nanoparticles by the Method of Dilution with the Final Product
*F. Kh. Urakaev and V. S. Shevchenko* 218

Substituent Effects on the Rate and Selectivity of the Hydrogenation of 2-Nitroazobenzenes on Raney Nickel in Alkaline and Acid Media
*M. A. Zuenko, M. P. Nemtseva, O. V. Lefedova, and E. V. Gladkova* 226

The Influence of 1,4-Phenylenediamine Admixtures on Liquid-Phase Hydrogenation of 4-Nitroaniline
*K. G. Azhigaliev, O. V. Lefedova, and M. V. Ulitin* 231

Superacids as Catalysts of the Oxidation of Inorganic Substrates
*M. V. Vishnetskaya, I. Yu. Yakimova, and I. A. Sidorenkova* 236

The Catalytic Oxidation of Organic Compounds in Superacids
*M. V. Vishnetskaya, I. Yu. Yakimova, and I. A. Sidorenkova* 239

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Effective Dipole Moments of Isobutyric Acid in the Liquid State and Dilute Solutions in Methanol
*A. Yu. Osadchev and T. P. Stepanova* 244

Optical and Rheological Properties of the Dibutyl Phthalate–Decalin Binary Liquid System
*E. V. Belyaeva, D. M. Volokhova, and P. N. Lavrenko* 250

Enthalpies of Solution of Urea in Water–Methanol Mixtures at 298.15 K
*E. V. Ivanov, V. P. Korolev, O. A. Antonova, and V. K. Abrosimov* 256

On the Applicability of the Theory of Ideal Adsorption Solutions to Equilibria in the $N_2$–$O_2$–Zeolite NaX System
*L. I. Kheifets and D. M. Predtechenskaya* 259

Secondary Environment Effects on the First Step of the Protonation of $SO_4^{2-}$ in Saline Aqueous Solutions
*V. A. Fedorov, V. I. Belevantsev, and L. S. Batalina* 263

A Volumetric Investigation of Solvophobic Effects in Halide–*n*-Alkanol–*n*-Alkane Ternary Systems
*O. V. Eliseeva, V. V. Golubev, A. A. Dyshin, M. G. Kiselev, and G. A. Al'per* 269

## STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Carbon Isotopic Composition Effects on Interatomic Interactions and the Properties of Diamond
*M. N. Magomedov* 274

The Structure, Raman Spectra, and Force Fields of Methylbromosilanes $CH_3SiCl_nBr_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$)
*S. V. Sin'ko, G. M. Kuramshina, V. M. Senyavin, and Yu. A. Pentin* 279

The Mechanism of Self-Diffusion of Ions in Silicate Systems
*D. K. Belashchenko and O. I. Ostrovskii* 285

The Inclusion of Anion–Cation Interactions in Determining the Structure of Dibenzenechromium Salts by the Density Functional Method
*I. P. Gloriozov, A. Yu. Vasil'kov, and Yu. A. Ustynyuk* 292

An Analysis of the Vibrational Structure of the UV Absorption Spectrum of Acryloyl Chloride Vapor
*L. A. Koroleva, V. I. Tyulin, V. V. Ivannikova, V. K. Matveev, and Yu. A. Pentin* 296

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Estimation of the Kinetic Characteristics of Sorption of an Organic Ion on a Heterogeneous Crosslinked Polymer Sorbent within the Framework of a Bidisperse Model
*V. P. Toshchevikov, A. Yu. Toshchevikova, and O. A. Pisarev* 303

Isotherms of Adsorption of Aromatic Compounds on Cellulose from Heptane–Isopropanol Solutions
*N. A. El'tekova and Yu. A. El'tekov* 308

Adsorption of Volatile Atmospheric Pollutants on an Energetically Heterogeneous Surface of Model Solid Aerosols
*V. I. Bogillo and M. S. Bazzilevskaya* 315

Formal Kinetic Analysis of the Fe(III) $\longrightarrow$ Fe(0) Redox Process on Aluminum with Consideration for the Fractal Dimension of the Surface
*A. F. Dresvyannikov and M. E. Kolpakov* 321

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Extraction of Rare-Earth Elements from Nitrate Solutions by Fullerene Black Impregnated with Tetraphenylmethylenediphosphine Dioxide
*A. N. Turanov, V. K. Karandashev, and N. K. Evseeva* 328

## COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Physicochemical Properties of Ultrafine Copper-Containing Powders Synthesized by Cathode Reduction
*S. A. Chulovskaya, S. A. Lilin, V. I. Parfenyuk, and G. V. Girichev* 332

## PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Regularities of the Photodestruction of Acridine Dyes in Aqueous Media
*D. A. Makarov, N. A. Kuznetsova, and O. L. Kaliya* 336

## BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Effect of Microwave Radiation on the Osmotic Transport of the Anions of Antibiotics through Muscle Tissue
*V. V. Mazur, A. I. Varakin, and Yu. V. Seryanov* 344

## OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Kinetics and Mechanism of a Polymorphous Transition in Polycrystalline ε-Hexanitrohexaazaisowurtzitane
*N. V. Chukanov, V. V. Dubikhin, A. V. Raevskii, N. I. Golovina, B. L. Korsunskii, V. V. Nedel'ko, and S. M. Aldoshin* 350

## SHORT COMMUNICATIONS

Formation of Mixed Fe–Mo Oxo Clusters in the Gas Phase
*V. B. Goncharov* 357

Investigation of Biopag Films Adsorbed on Metal and Ceramic Surfaces by X-Ray Photoelectron Spectroscopy
*K. M. Efimov, G. A. Grigor'ev, P. A. Gembitskii, N. A. Polikarpov, and N. V. Alov* 360

Emission of Active Oxygen Forms from a Deposited Bismuth Oxide
*A. N. Emel'yanov, N. V. Shcherbakov, M. V. Vishnetskaya, D. P. Shashkin, and Yu. N. Rufov* 363

Analysis of the Phase Composition and an XRD Study of Industrial Aluminum Hydroxides
*A. G. Aptikasheva, A. A. Lamberov, V. A. Shustov, S. R. Egorova, and O. V. Levin* 365

Properties of PbTe Single Crystals Doped with Gallium and a Quasi-Chemical Simulation of Their Growth
*Ya. P. Salii* 368

Rotation of *p*-Dimethylaminobenzonitrile Molecules during Relaxation
*V. I. Tomin and K. Hubisz* 371

Models of the Structures of Silica Surface Modified with Titanium Tetrachloride
*V. I. Lygin* 374

## METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL INVESTIGATIONS

Solid-Phase Microextraction and Chromatography of Water Samples Containing Aromatic Compounds
*A. V. Chuikin, S. V. Grigor'ev, and A. A. Velikov* 377

A Microcalorimeter for Studying the Magnetocaloric Effect and the Heat Capacity in Magnetic Fields
*V. V. Korolev, A. S. Romanov, and I. M. Aref'ev* 380

## CHRONICLE

Ivan Pavlovich Bazarov (1916–2005) 383

Note for Readers and Authors 384

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 199–203*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 541.123+536.657*

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАЛИЛ- И ФЕНИЛСИЛАНОВ

**© 2006 г. Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, Ю. Г. Стенин, В. В. Баковец**

*Российская академия наук, Сибирское отделение,*
*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск*
*E-mail: zelenina@che.nsk.su*

Поступила в редакцию 02.12.2004 г.

Методом сканирующей калориметрии получены энтальпии плавления $C_6H_5SiH_3$, $C_6F_5Si(CH_3)_3$ и $(C_6F_5)_4Si$. Статическим методом с использованием мембранных нуль-манометров измерено давление над конденсированными фазами талилсилана $4\text{-}CF_3C_6F_4SiCH_3$, фенилсилана $C_6H_5SiH_3$ и пентафторфенилсиланов: $C_6F_5SiCH_3$, $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$, $(C_6F_5)_4Si$. Рассчитаны аппроксимирующие уравнения зависимости давления насыщенного пара от температуры, энтальпии и энтропии процессов парообразования.

Силан и его хлорорганические производные общей формулы $R_xSi\text{–}H_yCl_z$, где R – углеводород, а $x + y + z = 4$, нашли применение в практике выращивания карбида кремния, эпитаксиальных пленок и поликристаллического кремния [1–3]. Общим недостатком всех этих соединений с точки зрения технического применения является высокая гидролитическая активность, что на практике приводит к нарушению работы вакуумных и газовых затворов, систем управления газовыми потоками и других конструкционных систем. В связи с этим непрерывно ведутся работы по синтезу новых кремнийорганических соединений. Для процессов эффективного газофазного осаждения к исходным соединениям помимо устойчивости к гидролизу предъявляется еще ряд требований: низкая (ниже пиролиза органического радикала) температура осаждения Si (SiC), стабильность образующихся газообразных соединений, мономерность силанов в паре.

Среди подобного ряда соединений перспективными представляются фторорганические производные силана: талилсилан (для синтеза карбида кремния) и фенилсиланы (для получения кремния).

Цель настоящей работы – получить надежную информацию о термодинамике процессов сублимации, плавления и испарения талил- и фенилсиланов, необходимую для использования этих соединений в качестве прекурсоров в процессах осаждения Si и SiC из газовой фазы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы талилсилана ($4\text{-}CF_3C_6F_4Si(CH_3)_3$), фенилсилана ($C_6H_5SiH_3$) и пентафторфенилсиланов [$C_6F_5Si(CH_3)_3$, $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$, $(C_6F_5)_4Si$] были синтезированы и идентифицированы в Новосибирском Институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Синтез проведен по методике [4], гарантирующей содержание примесей в полученных образцах не более 0.5%.

Расфасовка исследуемых веществ в стеклянные калориметрические ампулы проводилась в сухой камере, заполненной аргоном, в качестве осушающего вещества применялась пятиокись фосфора. Навески веществ составляли 40–140 мг. После взвешивания ампулы вакуумировали и перепаивали. Заполнение тензиметрических ампул проводилось с помощью специальных кварцевых реакторов [5], позволяющих исключить контакт исследуемых образцов с воздухом.

Калориметрические измерения проведены в сканирующем калориметре Setaram DSC 111 при скоростях нагрева и охлаждения 0.5–0.3 K/мин. Предельная погрешность определения тепловых эффектов, оцененная из калибровочных опытов, составляла 2% от определяемой величины.

Тензиметрические исследования выполнены статическим методом с использованием кварцевых мембранных нуль-манометров системы Новикова–Суворова [6]. Основные характеристики установки: предельная ошибка измерения давлений с учетом ошибки компенсации, ошибки измерения катетометром и неточностей, связанных с обратимым температурным дрейфом нулевого положения, не превышала 0.3 Торр. Величина предельной ошибки измерения температуры, оцененная из калибровок установки по ртути, нафталину и аргону, не превышала 0.3 K; точность термостатирования составляла ±0.1 K; радиальный и продольный градиенты температур в рабочей камере не превышали 0.5 K, что было установлено специальными измерениями контрольной Pt–Pt/Rh термопарой. Методика заполнения мембранных нуль-манометров [5] предусматрива-

**Таблица 1.** Температура ($T_{пл}$), энтальпия ($\Delta_{пл}H^{\circ}_{T_{пл}}$) и энтропия ($\Delta_{пл}S^{\circ}_{T_{пл}}$) плавления талил- и фенилсиланов

| Соединение | $T_{пл}$, K | $\Delta_{пл}H^{\circ}_{T_{пл}}$, кДж/моль | $\Delta_{пл}S^{\circ}_{T_{пл}}$, Дж/(моль K) |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5SiH_3$ | 201 ± 1 | 8.4 ± 0.2 | 41.8 ± 1.0 |
| $C_6F_5Si(CH_3)_3$ | 223 ± 1 | 8.4 ± 0.2 | 37.7 ± 1.0 |
| $(C_6F_5)_4Si$ | 518 ± 1 | 46.9 ± 0.9 | 90.5 ± 1.3 |

**Таблица 2.** Рассчитанные из экспериментальных данных ($M_2$) и теоретически полученные ($M_1$) молекулярные массы (г/моль) изученных соединений в газовой фазе

| Соединение | $M_1$ | $M_2$ |
|---|---|---|
| $C_6H_5SiH_3$ | 108.22 | 105 ± 3 |
| $4\text{-}CF_3C_6F_4Si(CH_3)_3$ | 290.25 | 295 ± 6 |
| $C_6F_5Si(CH_3)_3$ | 240.25 | 235 ± 6 |
| $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ | 392.27 | 398 ± 7 |
| $(C_6F_5)_4Si$ | 696.32 | 710 ± 15 |

ла предварительный прогрев последних в высоком вакууме при максимальной температуре эксперимента в течение 4-х часов, а также использование специальных приспособлений для исключения контакта исследуемого вещества с воздухом в процессе загрузки. Эта процедура позволила в большинстве случаев избавиться от остаточного давления, основным источником которого в нашем случае может быть взаимодействие исследуемого вещества с газами, адсорбированными на кварце.

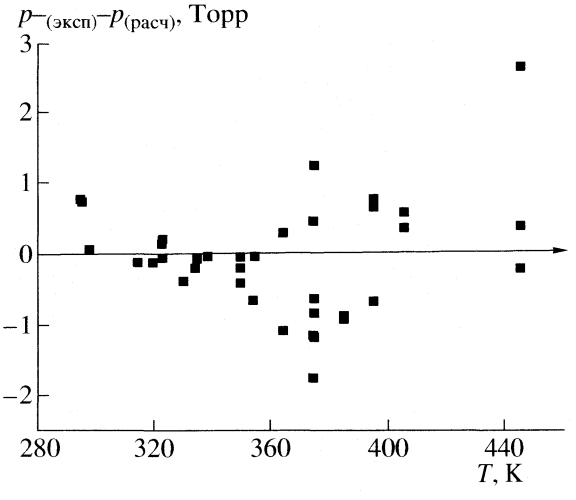



**Рис. 1.** Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по соответствующему уравнению из табл. 3 для процесса испарения талилсилана.

При проведении опытов использовали метод температурных площадок как на подъеме температуры, так и при охлаждении. Совпадение давлений, измеренных на прямом и обратном ходах, являлось критерием того, что измеренные давления относятся к равновесной системе. Время установления равновесия для всех исследуемых соединений составляло 15–30 минут.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Калориметрические измерения выполнены для трех соединений: $C_6H_5SiH_3$, $C_6F_5Si(CH_3)_3$ и $(C_6F_5)_4Si$. В исследованном интервале температур (190–520 K) образцы претерпевали единственное фазовое превращение – плавление, и, таким образом, в пределах чувствительности метода исследованные соединения представляли собой индивидуальные фазы. Величины энтальпий плавления, полученные на нагреве и охлаждении, совпадали между собой с точностью 1–2%. Термодинамические характеристики процессов плавления приведены в табл. 1.

Тензиметрические эксперименты выполнены для всех изучаемых соединений [$4\text{-}CF_3C_6F_4Si(CH_3)_3$, $C_6H_5SiH_3$, $C_6F_5Si(CH_3)_3$, $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$, $(C_6F_5)_4Si$]. Для каждого соединения проведены по две–три серии измерений (серия – тензиметрический опыт, осуществленный с одной загрузкой вещества) в интервале температур, нижняя граница которого, как правило, определялась чувствительностью мембранного нуль-манометра; верхняя – температурой, выше которой регистрировалось необратимое изменение давления.

Значения молекулярных масс изученных соединений, рассчитанные из экспериментальных данных по ненасыщенному пару, близки к теоретическим (табл. 2), что в пределах указанной точности свидетельствует об отсутствии в газовой фазе других молекулярных форм. Это обстоятельство позволило при обработке данных по насыщенному пару для всех изученных соединений принять простейшую физико-химическую модель парообразования:

$$A(тв.) = A(г), \quad (1)$$

$$A(ж) = A(г). \quad (2)$$

В этом случае температурная зависимость давления насыщенного пара описывается уравнением Клайперона–Клаузиуса:

$$p_{рас} = p^{\circ}\exp(-\Delta_{пар}H^{\circ}/RT + \Delta_{пар}S^{\circ}/R), \quad (3)$$

где $\Delta_{пар}H^{\circ}$ и $\Delta_{пар}S^{\circ}$ – энтальпия и энтропия парообразования при температуре $T$, $p^{\circ}$ – 101325 Па.

**Таблица 3.** Температурные зависимости давления процессов сублимации и испарения талил- и фенилсиланов

| Соединение | $\ln(p/p^\circ) = f(T)$ | $\Delta T$, K |
|---|---|---|
| $C_6H_5SiH_3$(ж) | $11.252–4402.3/T \pm 2\sigma$<br>$\sigma^2 = 965/T^2 – 5.68/T + 8.42 \times 10^{-3}$ | 238–390 |
| $C_6H_5SiH_3$(тв)[а] | $16.28–5412.6/T$ | |
| 4-$CF_3C_6F_4Si(CH_3)_3$(ж) | $12.387–5698.8/T \pm 2\sigma$<br>$\sigma^2 = 158/T^2 – 0.75/T + 8.95 \times 10^{-3}$ | 296–460 |
| $C_6F_5Si(CH_3)_3$(ж) | $10.77–4882.3/T \pm 2\sigma$<br>$\sigma^2 = 1269/T^2 – 6.50/T + 8.38 \times 10^{-3}$ | 273–440 |
| $C_6F_5Si(CH_3)_3$(тв)[а] | $15.27–5893.5/T$ | – |
| $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$(ж) | $12.857–6656/T \pm 2\sigma$<br>$\sigma^2 = 1376/T^2 – 6.44/T + 7.5 \times 10^{-2}$ | 366–463 |
| $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$(тв)[б] | $19–9021/T$ | – |
| $(C_6F_5)_4Si$(ж) | $15.728–9694.6/T \pm 2\sigma$<br>$\sigma^2 = 526/T^2 – 1.97/T + 1.84 \times 10^{-3}$ | (463–565) |
| $(C_6F_5)_4Si$(тв) | $26.805–15429/T \pm 2\sigma$<br>$\sigma^2 = 4834/T^2 – 19.14/T + 1.9 \times 10^{-2}$ | 433–517 |
| $(C_6F_5)_3SiCH_3$(ж)[б] | $14–8179/T$ | – |
| $(C_6F_5)_3SiCH_3$(тв)[б] | $23–12208/T$ | – |

[а] Наш расчет из термодинамических данных для процессов испарения и плавления соответствующих соединений,
[б] наша оценка по зависимости термодинамических данных для процессов испарения и сублимации от молекулярной массы соединений общей формулы $(C_6F_5)_nSi(CH_3)_m$; в скобках – переохлажденная жидкость.

**Таблица 4.** Энтальпии ($\Delta H_T^\circ$) и энтропии ($\Delta S_T^\circ$) парообразования талил- и фенилсиланов, отнесенные к средней температуре ($T_{ср}$) исследованного интервала

| Процесс | $T_{ср}$, K | $\Delta H_T^\circ$, кДж/моль | $\Delta S_T^\circ$, Дж/(моль K) |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5SiH_3$(ж)=$C_6H_5SiH_3$(г) | 314 | 36.6 ± 0.3 | 93.6 ± 0.8 |
| $C_6H_5SiH_3$(тв.)=$C_6H_5SiH_3$(г)[а] | 201 | 45.0 ± 0.4 | 135.4 ± 1.3 |
| 4-$CF_3C_6F_4Si(CH_3)_3$(ж)=4-$CF_3C_6F_4Si(CH_3)_3$(г) | 378 | 47.4 ± 0.2 | 102.8 ± 0.5 |
| $C_6F_5Si(CH_3)_3$(ж)=$C_6F_5Si(CH_3)_3$(г) | 356.5 | 40.6 ± 0.3 | 89.6 ± 0.8 |
| $C_6F_5Si(CH_3)_3$(тв.)=$C_6F_5Si(CH_3)_3$(г)[а] | 223 | 49.0 ± 0.4 | 127.0 ± 1.3 |
| $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$(ж)=$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$(г) | 414.5 | 55.3 ± 0.6 | 106.9 ± 1.4 |
| $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$(тв.)=$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$(г)[б] | – | 75 | 160 |
| $(C_6F_5)_3SiCH_3$(ж)=$(C_6F_5)_3SiCH_3$(г)[б] | – | 68 | 119 |
| $(C_6F_5)_3SiCH_3$(тв.)=$(C_6F_5)_3SiCH_3$(г)[б] | – | 101.5 | 192 |
| $(C_6F_5)_4Si$(ж)=$(C_6F_5)_4Si$(г) | 514 | 80.6 ± 0.4 | 130.8 ± 0.2 |
| $(C_6F_5)_4Si$(тв.)=$(C_6F_5)_4Si$(г) | 475 | 128 ± 1.2 | 224.1 ± 2.3 |

Обозначения см. табл. 3.

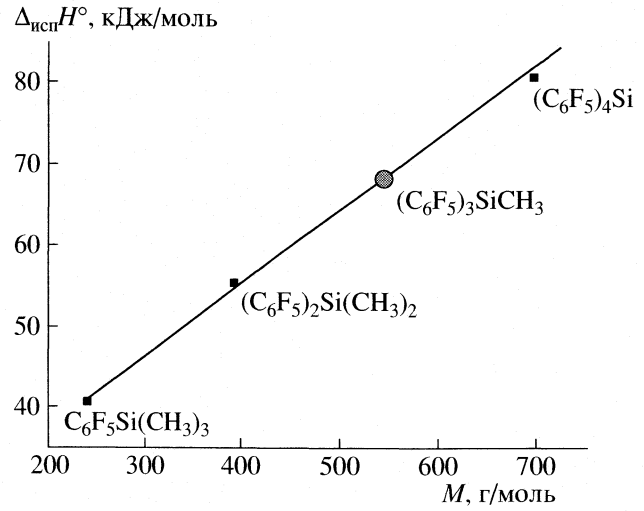



**Рис. 2.** Зависимость энтальпии испарения от молекулярной массы фенилсиланов (для $(C_6F_5)_3SiCH_3$ – интерполяция).

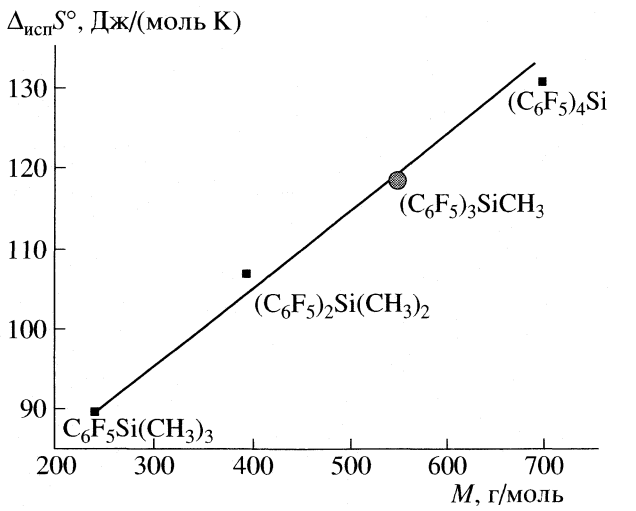



**Рис. 3.** Зависимость энтропии испарения от молекулярной массы фенилсиланов (для $(C_6F_5)_3SiCH_3$ – интерполяция).

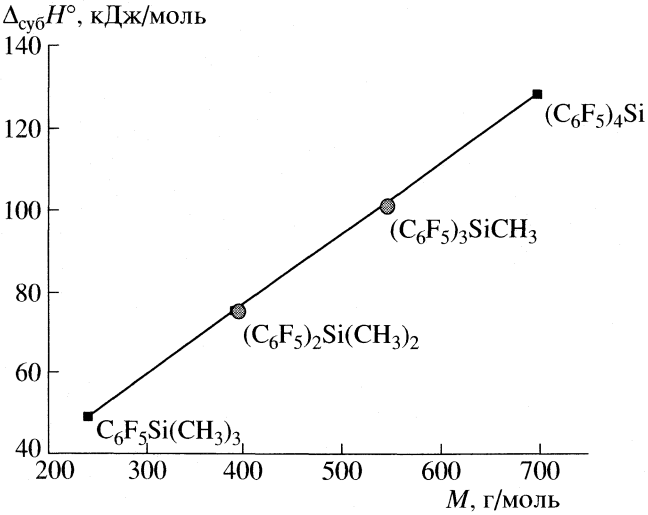



**Рис. 4.** Зависимость энтальпии сублимации от молекулярной массы фенилсиланов (для $(C_6F_5)_3SiCH_3$ и $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ – интерполяция).

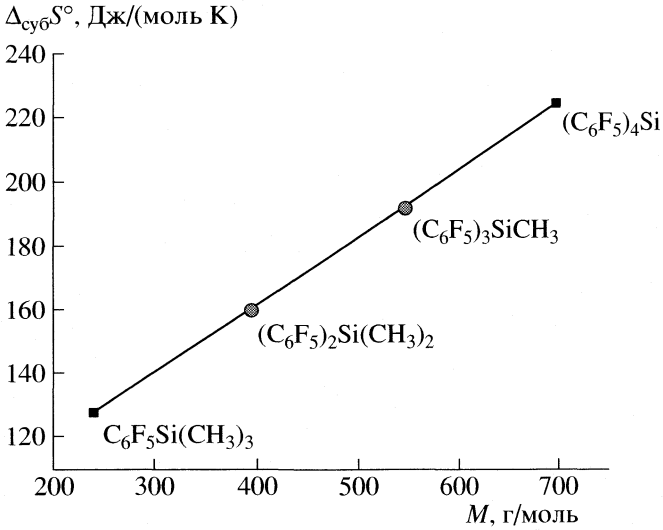



**Рис. 5.** Зависимость энтропии сублимации от молекулярной массы фенилсиланов (для $(C_6F_5)_3SiCH_3$ и $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ – интерполяция).

Обработку экспериментальных данных проводили методом наименьших квадратов с использованием целевой функции, рекомендованной в работе [7]. Искомыми величинами были энтальпии и энтропии парообразования при средней температуре, поскольку данные по теплоемкостям исследуемых веществ отсутствуют. Результаты исследования процессов парообразования представлены в табл. 3 и 4.

Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по уравнениям, приведенным в табл. 3, для всех исследованных соединений не превышают предельно-допустимых значений, рассчитанных из погрешностей измерений температуры и давления, и носят случайный характер, что свидетельствует об адекватности выбранной физико-химической модели. На рис. 1 такие отклонения приведены для процесса испарения талилсилана (4-$CF_3C_6F_4Si(CH_3)_3$).

На основе данных, полученных для процессов испарения и плавления $C_6F_5Si(CH_3)_3$, были рассчитаны термодинамические характеристики процесса сублимации этого соединения (табл. 4): $\Delta_{суб}H°_{223}$ = 49 кДж/моль, $\Delta_{суб}S°_{223}$ = 127 Дж/(моль K).

Следует отметить, что температура и энтальпия плавления фторфенилсилана ($(C_6F_5)_4Si$) определена из двух независимых методов: калориметричес-

кого ($T_{пл}$ = 518 K, $\Delta_{пл}H^{\circ}_{518}$ = 46.9 ± 0.2 кДж/моль) и тензиметрического (518 K и 47.4 ± 1.3 кДж/моль, соответственно). Полученные результаты хорошо согласуются между собой.

Для изученных соединений общей формулы $(C_6F_5)_nSi(CH_3)_m$, где $n + m = 4$, были построены зависимости термодинамических свойств от молекулярной массы (рис. 2–5), что позволило оценить энтальпии и энтропии парообразования $(C_6F_5)_3SiCH_3$, а также энтальпию и энтропию сублимации $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$. Оценочные значения приведены в табл. 4. Все исследования выполнены впервые.

Работа частично финансирована Государственной программой поддержки ведущих научных школ проект РФ НШ № 1042 2003. 3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mirota J., Sacuraba M., Watanobe T., Savada Y.J.* // Physique IV. 1995. № 5. P. 1101.
2. *Hu X.F., Xu Z., Tim D., Downer M.C.* // Appl. Phys. Tell. 1997. V. 71. № 10. P. 1376.
3. *Takashi T., Egashira Y.* // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. № 4. P. 1277.
4. *Tamborski C., Solovski E., Des S.M.* // J. Organomet. Chem. 1965. V. 4. P. 446.
5. *Zelenina L.N., Titov V.A., Chusova T.P. et al.* // J. Chem. Therm. 2003. V. 35. № 10. P. 1601.
6. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Наука, 1970. 207 с.
7. *Титов В.А., Коковин Г.А.* О выборе целевой функции при обработке данных по давлению насыщенного пара. Новосибирск, 1980. 98 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 204–208*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 536.7*

# РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХАТОМНЫХ ФЛЮИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОЧАСТИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

**© 2006 г. С. Г. Дьяконов, А. В. Клинов, В. В. Никешин, А. В. Малыгин**

*Казанский государственный технологический университет*

*E-mail: alklin@kstu.ru*

Поступила в редакцию 18.01.2005 г.

На основе метода, предложенного нами ранее, рассчитано давление для двухатомных флюидов с потенциалом межатомного взаимодействия мягкого отталкивания и Леннард-Джонса. Для таких систем предложен трехчастичный межмолекулярный потенциал. Показана удовлетворительная точность предлагаемого метода.

В настоящее время большой научный и практический интерес представляет развитие молекулярно-статистических методов описания термодинамических свойств газов и жидкостей. Перспективность этих методов заключается в том, что единственной исходной информацией для проведения расчетов являются данные о межмолекулярных потенциалах взаимодействия. Одним из эффективных молекулярно-статистических методов является метод интегральных уравнений для частичных функций распределения, в рамках которого любые равновесные макроскопические свойства газов и жидкостей можно определить на основе двухчастичной функции распределения. Основным уравнением для расчета двухчастичной функции распределения является уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ), которое в случае центральных межмолекулярных взаимодействий имеет вид:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho\int c(r_{13})h(r_{23})dr_3, \qquad (1)$$

где $h$ – полная корреляционная функция, $c$ – прямая корреляционная функция, $\rho$ – числовая плотность, $r$ – межмолекулярное расстояние; нижние индексы обозначают условные номера частиц.

Полная и прямая корреляционные функции имеют следующие определения:

$$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1 = \exp(-\beta\varphi(r_{12}) + \omega(r_{12})) - 1,$$

$$c(r_{12}) = h(r_{12}) - \omega(r_{12}) + B_2(r_{12}),$$

где $\varphi$ – парный потенциал межмолекулярного взаимодействия, $g$ – двухчастичная функция распределения, $\omega$ – термический потенциал, $\beta = 1/(k_B T)$, $k_B$ – константа Больцмана, $T$ – температура, $B_2$ – бридж-функционал, который представляет собой бесконечный ряд неприводимых диаграмм.

Наибольший интерес для практики представляет использование метода интегральных уравнений для описания термодинамических свойств реальных веществ, межмолекулярные взаимодействия в которых зависят от ориентации молекул. Размерность задачи в этом случае сильно возрастает.

В данной работе проводилось исследование и дальнейшее развитие метода, предложенного в [1] для описания термодинамических свойств молекулярных флюидов. Основной идеей нового метода является исключение зависимости от угловых переменных в динамических функциях системы, что соответствует переходу от системы, гамильтониан которой зависит от угловых переменных

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i \\ i>j}}^N \sum_j^N \Phi_2(q_i, q_j, \theta_i, \theta_j),$$

где $p_i$ и $m$ – импульс и масса молекулы, $\Phi_N$ – потенциальная энергия системы $N$-частиц, которая зависит от координат $q$ центра масс и угловых ориентаций $\theta$ каждой молекулы в пространстве, к системе с гамильтонианом, у которого такой зависимости нет:

$$H^0 = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi_N^0(q_1, q_2, \ldots, q_N).$$

Основным условием, накладываемым на процедуру перехода, является одинаковое поведение макросвойств этих систем в зависимости от параметров состояния. Сравнивая члены разложения конфигурационного интеграла реальной и мо-

дельных систем, было получено правило для перехода от реального гамильтониана к модельному [1]:

$$\langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2)\rangle_{\theta_1, \theta_2} = U_2(r_{12}),$$

$$\langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2) f(r_{13}, \theta_1, \theta_3) f(r_{23}, \theta_2, \theta_3)\rangle_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} = U_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}),$$

$$\vdots \qquad (2)$$

$$\left\langle \prod_{i<j} f(r_{ij}, \theta_i, \theta_j) \right\rangle_{\theta_1, \theta_2, \theta_3, \ldots, \theta_N} = U_N(r_{12}, r_{13}, \ldots, r_{(N-1)N}).$$

Функции Урселла имеют следующий вид:

$$U_2(r_{12}) = W_2(r_{12}) - 1,$$

$$U_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = W_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) - W_2(r_{12})W_2(r_{13}) - W_2(r_{12})W_2(r_{23}) - W_2(r_{13})W_2(r_{23}) + W_2(r_{12}) + W_2(r_{13}) + W_2(r_{23}) - 1,$$

где $W_N = \exp(-\beta\Phi^0_N(r_{12}, r_{13}, \ldots, r_{(N-1)N}))$ – больцмановский фактор, $\Phi^0_N = \frac{1}{2!}\sum_{ij}^N \varphi^0_{ij} + \frac{1}{3!}\sum_{ijk}^N \varphi^0_{ijk} + \ldots$ [2], угловые скобки означают оператор вида $\langle\rangle_{\theta_1, \theta_2, \ldots \theta_N} = \frac{1}{\Omega^N}\int \ldots d\theta_1 d\theta_2 \ldots d\theta_N$, $f(r_{ij}, \theta_i, \theta_j) = \exp(-\beta\varphi(r_{ij}, \theta_i, \theta_j)) - 1$ – функция Майера, $\Omega$ – нормировочный множитель, $r_{ij}$ – расстояние между центрами масс $i$- и $j$-молекул.

В работе данный метод применялся для расчета термодинамических свойств двухатомных флюидов с потенциалом межатомного взаимодействия мягкого отталкивания

$$\varphi_{\alpha\beta}(r) = 4\varepsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right) + \varepsilon, \quad r \le r_{\min},$$

$$\varphi_{\alpha\beta}(r) = 0, \quad r > r_{\min}$$

и Леннард-Джонса

$$\varphi_{\alpha\beta}(r) = 4\varepsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right),$$

где $\alpha$, $\beta$ – центры взаимодействия, расположенные на разных молекулах, $\varepsilon$ – глубина потенциальной ямы, $\sigma$ – диаметр центра взаимодействия.

Так же как и в [1], при рассмотрении таких флюидов потенциальная энергия модельного гамильтониана была представлена двух и трехчастичными межмолекулярными взаимодействиями. Парный потенциал модельного гамильтониана определялся из следующего соотношения:

$$\langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2)\rangle_{\theta_1, \theta_2} = \exp(-\beta\varphi^0(r_{12}, \beta)) - 1. \quad (3)$$

Принимая во внимание функцию Майера и свойства оператора усреднения по угловым ориентациям, не сложно увидеть, что в отличие от твердосферных гантелей, парный потенциал $\varphi^0$ получаемый из выражения (3), будет зависеть от температуры. Этот интересный момент теории хорошо согласуется с результатами, полученными в [3], где показано, что для адекватного описания термодинамических свойств реальных веществ на основе сферически-симметричных модельных потенциалов типа Леннард-Джонса, Букингема и т.д. в широкой области термодинамических состояний, необходимо некоторые параметры этих потенциалов представить в виде функции от температуры. Кроме того, зависимость межмолекулярного потенциала от температуры будет приводить к появлению дополнительных членов в выражениях для термодинамических величин, получаемых дифференцированием конфигурационного интеграла модельной системы по температуре (например, внутренней энергии).

Межмолекулярный потенциал, полученный по соотношению (3) гарантирует точное определение второго вириального коэффициента. Значения третьего и следующих вириальных коэффициентов, рассчитанных на основе $\varphi^0$, будут иметь ошибку, связанную с неравенством среднего от произведения и произведения средних:

$$\langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2) f(r_{13}, \theta_1, \theta_2) f(r_{23}, \theta_2, \theta_3)\rangle_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} \neq \neq \langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2)\rangle_{\theta_1, \theta_2} \times \times \langle f(r_{13}, \theta_1, \theta_3)\rangle_{\theta_1, \theta_3} \langle f(r_{23}, \theta_2, \theta_3)\rangle_{\theta_2, \theta_3}.$$

Эта ошибка будет увеличиваться с увеличением отличия формы молекулы от сферической. Очевидно, что для описания жидкого состояния точное определение только второго вириального коэффициента является недостаточным. Поэтому для адекватного определения третьего и следующих вириальных коэффициентов необходимо к парным взаимодействиям добавить многочастичные межмолекулярные взаимодействия.

Определить трехчастичные межмолекулярные взаимодействия, которые гарантируют точное значение третьего вириального коэффициента можно по соотношению (2). Так как искомая функция будет зависеть от трех переменных, то для дальнейшего использования удобно попытаться найти ее аппроксимацию. В работе [1] показано, что для этих целей подходит трехчастичный потенциал Аксильрода–Теллера [4], в кото-

Давление в жидкости, состоящей из двухатомных молекул с атом-атомным потенциалом мягкого отталкивания

| $L^*$ | $n^*$ | $T^*$ | $p^*$ [11] | $p^*$ (MC) | $p^*$ (HNC) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.5471 | 0.524 | 2.18 | 12.69 | 10.38 | 10.69 |
| 0.5471 | 0.524 | 2.41 | 13.48 | 11.20 | 11.54 |
| 0.6288 | 0.500 | 1.28 | 8.56 | 6.31 | 6.52 |

рый введены два дополнительных параметра $u_2$ и $n$:

$$\varphi_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = u_1 \frac{1 + u_2 \cos\gamma_1 \cos\gamma_2 \cos\gamma_3}{(r_{12} r_{13} r_{23})^n}. \quad (4)$$

Оказывается, что можно найти несколько комбинаций значений параметров потенциала (4), при которых величина третьего вириального коэффициента будет совпадать с заданной. Поэтому значения параметров находились из следующих условий:

$$F_1(r_{12}) = F_2(r_{12}), \quad r_{12} \in 0{-}\infty, \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} F_1(r_{12}) &= \int \langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2) f(r_{13}, \theta_1, \theta_3) \times \\ &\times f(r_{23}, \theta_2, \theta_3) \rangle_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} dr_3, \\ F_2(r_{12}) &= \int U_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) dr_3, \\ \int \langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2) f(r_{13}, \theta_1, \theta_3) &\times \\ \times f(r_{23}, \theta_2, \theta_3) \rangle_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} dr_2 dr_3 &= \\ = \int U_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) dr_2 dr_3. & \end{aligned} \quad (6)$$

Для численной реализации оператора усреднения по молекулярным ориентациям и расчета третьего вириального коэффициента, использовался метод Монте-Карло [5].

Учет трехчастичных взаимодействий в конфигурационной энергии приводит к тому, что для расчета термодинамических свойств такой системы необходимо знать трехчастичную функцию распределения. Кроме того, необходимо учесть влияние трехчастичных взаимодействий и на бинарную функцию распределения. Как правило, учет трехчастичных взаимодействий производится путем добавления к парному потенциалу некоторого эффективного потенциала $\bar{\varphi}$ [6, 7]. Тогда радиальная функция распределения будет иметь вид:

$$g(r_{12}) = \exp(-\beta\varphi(r_{12}) - \beta\bar{\varphi}(r_{12}) + \omega(r_{12})).$$

При рассмотрении диаграммного разложения конфигурационного интеграла в первом приближении эффективный потенциал может быть определен как [6]

$$\begin{aligned} \beta\bar{\varphi}(r_{12}) = -\rho \int (\exp(-\beta\varphi_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) - 1) \times \\ \times (f(r_{13}) + 1)(f(r_{23}) + 1) dr_3. \end{aligned} \quad (7)$$

Термодинамические свойства флюидов с трехчастичными потенциалами взаимодействия рассчитываются по известным в статистической физике соотношениям [6]. Выражение для давления имеет следующий вид:

$$P = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int_0^\infty r_{12} \frac{\partial\varphi(r_{12})}{\partial r_{12}} g(r_{12}) dr_2 -$$

$$- \frac{\rho^3}{18} \int_0^\infty dr_2 \int_0^\infty \Psi(r_{12}, r_{13}, r_{23}) g_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) dr_3,$$

где $\Psi(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = \left( r_{12} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + r_{13} \frac{\partial}{\partial r_{13}} + r_{23} \frac{\partial}{\partial r_{23}} \right) \times$ $\times \varphi_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})$, $g_3$ – трехчастичная функция распределения. В случае трехчастичного потенциала вида Аксильрода–Теллера (4) $\Psi(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = -3n\varphi_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})$. Для определения трехчастичной функции распределения мы использовали суперпозиционную аппроксимацию Кирквуда:

$$\begin{aligned} g_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = g(r_{12}) g(r_{13}) g(r_{23}) \times \\ \times \exp(-\beta\varphi_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})). \end{aligned}$$

Для решения уравнения ОЦ использовался метод Лабика–Малиевского [8]. Интервал, на котором искалось решение, разбивался на $2^9$ точек с шагом 0.025 $r/\sigma$. Расчет эффективного потенциала по выражению (7) проводился в биполярной системе координат [2]:

$$I_3 = 4\pi \int_0^\infty r_{12}^2 dr_{12} \frac{2\pi}{r_{12}} \int_0^\infty r_{13} dr_{13} \int_{r_{12} - r_{13}}^{r_{12} + r_{13}} r_{23} dr_{23},$$

где внутренний интеграл по $r_{23}$ определялся методом "трапеций", внешние интегралы – методом Симпсона. Действие трехчастичных взаимодействий обрывалось при условии, если одно из межмолекулярных расстояний становилось больше радиуса действия парных взаимодействий.

Для флюидов с атом-атомным потенциалом мягкого отталкивания можно использовать параметры потенциала (4), определенные в [1] для твердосферных гантелей. Результаты расчета больцмановского фактора и давления для таких систем представлены в таблице, где $T^* = k_B T/\varepsilon$, $n^* = \rho\sigma^3$, $L^* = L/\sigma$, $p^* = p\sigma^3/\varepsilon$. Уравнение ОЦ для таких систем решалось с замыканиями: HNC – гиперцепное; MC – Мартынова–Саркисова [9]. Как и

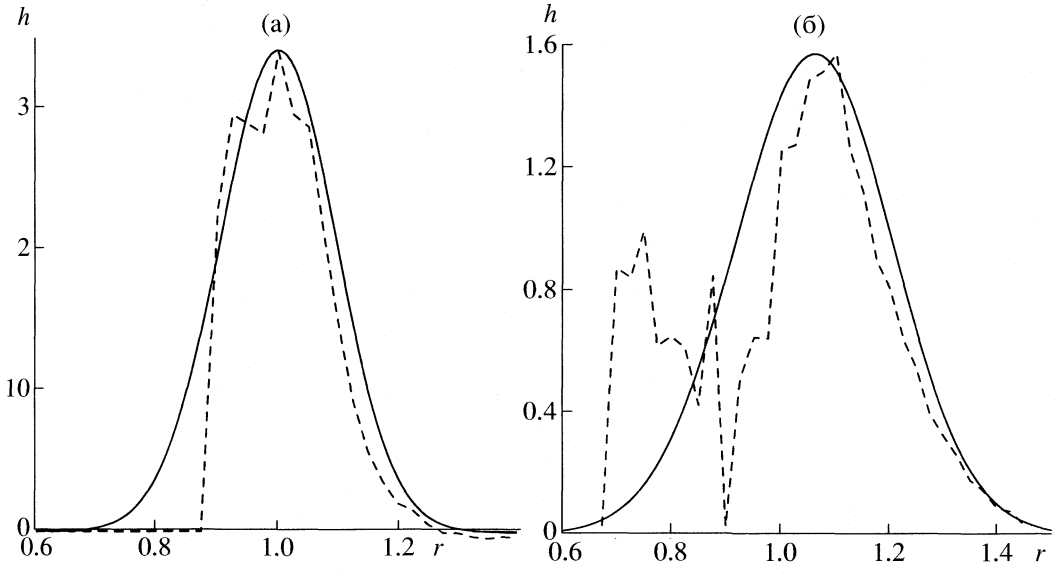



**Рис. 1.** Функции, на основе которых представляются трехчастичные межмолекулярные взаимодействия в двухатомных флюидах Леннард-Джонса. Пунктирные линии – решение полученное из уравнения (8), сплошные линии – аппроксимация полученного решения функцией вида $u_1 e^{-u_2(r-n)^2}$: а – $L^* = 0.3292$, $T^* = 5$, $u_1 = 3.43$, $u_2 = 55$, $n = 1$; б – $L^* = 0.505$, $T^* = 4$, $u_1 = 1.56$, $u_2 = 24$, $n = 1.06$.

в [1] полученные результаты показывают удовлетворительную точность предложенного метода.

В результате поиска параметров трехчастичного потенциала (4) для флюидов с атом-атомным потенциалом Леннард-Джонса выявлено, что удовлетворить одновременно условиям (5) и (6) невозможно, так как трехчастичным потенциалом (4) невозможно сместить пики функции $F_2(r_{12})$ по оси абсцисс, в результате чего остаточная ошибка условия минимизации остается большой. Поэтому для нахождения трехчастичных взаимодействий предлагается определить вид трехчастичного потенциала из условия:

$$\varphi_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = s(r_{12})s(r_{13})s(r_{23}).$$

Такая запись справедлива, так как все частицы системы одинаковы, в противном случае в произведение должны входить три разные функции $s(r)$. Вид функций $s(r)$ получен из итерационного решения уравнений (5) и (6):

$$s^{i+1}(r) = s^i(r) - (F_1(r_{12}) - F_2(r_{12})), \qquad (8)$$

в котором от искомой функций $s(r)$ зависит $F_2(r_{12})$, верхние индексы – номер итерации. Полученные в результате решения функции, представлены на рис. 1 пунктирными линиями. Предлагается аппроксимировать их экспоненциальной функцией вида $u_1 e^{-u_2(r-n)^2}$ – сплошные линии рис. 1, где так же приведены значения подобранных параметров. В результате трехчастичный потенциал выглядит следующим образом:

$$\varphi_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = u_1^3 e^{-u_2((r_{12}-n)^2 + (r_{13}-n)^2 + (r_{23}-n)^2)}.$$

Интересным является то, что полученные зависимости лежат только в положительной области, т.е. трехчастичные взаимодействия влияют только на отталкивание между частицами. С увеличением длины связи высота пика уменьшается, а его ширина (область действия) увеличивается.

На рис. 2 представлены расчеты давлений для двухатомных флюидов с атом-атомным потенциалом Леннард-Джонса с различными длинами связей, уравнение ОЦ решалось с замыканием предложенным в [10]. Как видно из графиков, предложенный метод более точно описывает давление в рассматриваемой системе, чем расчеты по RISM. Давление, рассчитанное предложенным методом только с учетом двухчастичных взаимодействий сравнимо с расчетами по теории RISM, если же учитываются трехчастичные взаимодействия, результат существенно улучшается. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что на точность описания влияет выбор аппроксимационной функции трехчастичных взаимодействий. Также из графиков видно, что с увеличением длины связи точность описания уменьшается.

Таким образом, предложенный метод расчета термодинамических характеристик флюидов с не-

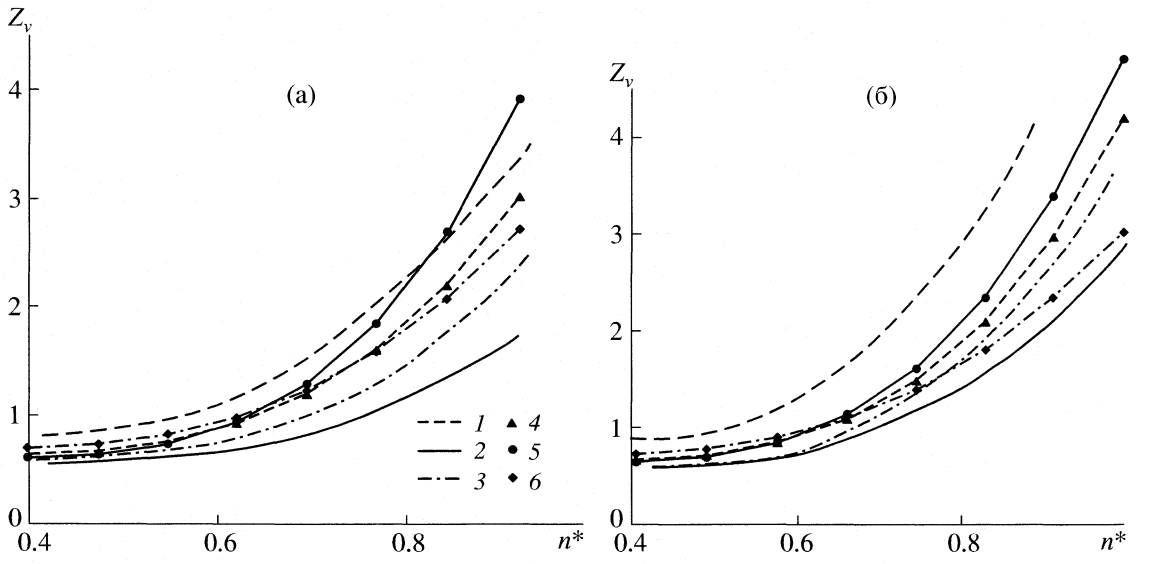



**Рис. 2.** Зависимости фактора сжимаемости $Zv = p/(\rho k_B T)$ от плотности $n^*$, для жидкости, состоящей из двухатомных молекул с атом-атомным потенциалом Леннард-Джонса при длине связи $L^*$ и температуре $T^*$: *1* – численный эксперимент [12], *2* и *3* – расчет по модели RISM с различными замыканиями [12]. Линии с точками – расчеты по предлагаемому методу: *4* – расчет на основе потенциала Аксильрода–Теллера, *5* – расчет на основе потенциала $u_1 e^{-u_2(r-n)^2}$, *6* – расчет с учетом только двухчастичных взаимодействий; а – $T^* = 5.0$, $L^* = 0.3292$; б – $T^* = 4.0$, $L^* = 0.503$.

центральными межмолекулярными взаимодействиями позволяет сократить размерность рассматриваемой задачи и обладает приемлемой точностью.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта 03-03-96197-р2003Татарстан.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дьяконов С.Г., Клинов А.В., Дьяконов Г.С.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 2006.
2. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика / Пер. с англ. М.: Мир, Т. 1. 1978.
3. *Дьяконов Г.С., Клинов А.В., Малыгин А.В.* // Вестн. Казанского технологич. ун-та. 2002. № 1–2. С. 355.
4. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 332 с.
5. *William H.P., Saul A.T., William T.V., Brian P.F.* Numerical Recipes in Fortran 77. The Art of Scientific Computing Second Edition. V. 1. URL:www.nr.com.
6. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. Пер. с англ. / Под ред. А.И. Осипова. М.: Мир, 1978. 400 с.
7. *Attard P.* // Phys. Rev. A. 1992. V. 45. P. 3659.
8. *Labik S., Malijevsky A., Vonka P.* // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
9. *Martynov G.A., Sarkisov G.N.* // Ibid. 1983. V. 49. № 6. P. 1595.
10. *Дьяконов Г.С., Дьяконов С.Г., Клинов А.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 602.
11. *Nezbeda I., Smith William R.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 8. P. 4060.
12. *Саркисов Г.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 462.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 209–214*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 544.33:544.35*

# РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СОЛЬВОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ МЕТАНОЛ–1-АЛКАНОЛ–АЛКАН И МЕТАНОЛ–ЭФИР–АЛКАН

**© 2006 г. В. П. Королев**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

*E-mail: korolev@isuct.ru*

Поступила в редакцию 19.01.2005 г.

При 298.15 K определены энтальпийные параметры взаимодействия компонентов для ряда метанолсодержащих систем (другим компонентом был спирт, простой или сложный эфир, а третьим – алкан). Получены уравнения для расчета тепловых характеристик (теплот растворения, переноса) алканов в двухкомпонентных растворителях метанол–1-алканол или метанол–эфир. Предложен параметр, который характеризует сольвофобность изученных систем. Установлено, что при увеличении различий в размерах частиц компонентов сольвофобность растет, но значительно медленнее, чем в водных системах.

Ранее [1–3] было показано, что энтальпийная характеристика тройной системы двухкомпонентный растворитель – растворенное вещество может быть выражена через два энтальпийных параметра взаимодействия растворенного вещества с компонентами бинарной смеси. Еще один (третий) параметр необходим для преобразования шкалы мольных долей в новую шкалу составов.

В работах [1–3] в рамках указанного подхода проведен анализ взаимодействий в тройных электролитных [1] и неэлектролитных [2, 3] водосодержащих системах. В настоящей работе нас интересуют тройные неводные системы метанол–1-алканол–алкан и метанол–эфир–алкан. Цель исследования – изучить как изменяются и от каких свойств компонентов зависят параметры взаимодействия и сольвофобные эффекты. Так на примерах растворов декана и гексадекана в смесях метанола с 1-бутанолом [4] рассмотрено влияние размера молекулы алкана. Влияние размера молекулы спирта прослежено далее при переходе к системе метанол–1-октанол–гексадекан, данные для которой получены в настоящей работе. Также обсуждены системы, содержащие в качестве одного из компонентов дигексиловый эфир [5] или бутилацетат [6].

Следует отметить, что простые эфиры привлекают внимание [7, 8] в связи с эффективностью их применения в качестве добавок к бензину. Дибутиловый эфир было предложено использовать [9] как акцептор Н-связи дополнительно к четырем растворителям ("критическому квартету"), включающему, кстати, и 1-октанол [10, 11] при исследовании биологически активных веществ.

Методика эксперимента была такой же, как и в [5], а полученные данные приведены в табл. 1.

Энтальпийные параметры $H_{23}$ и $H_{13}$ взаимодействия растворенного вещества 3 с компонентами 1 и 2 бинарной смеси рассчитываются из соотношения [1–3]

$$\Delta_t H^\circ = (H_{23} - H_{13})y_2 + (H_{23} + H_{13})y_1y_2, \qquad (1)$$

где $\Delta_t H^\circ$ – стандартная теплота переноса вещества из растворителя 1 в его смесь с компонентом 2,

$$y_1 = x_1/(x_1 + kx_2), \qquad (2а)$$

$$y_2 = kx_2/(x_1 + kx_2), \qquad (2б)$$

где параметр $k$ преобразует шкалу мольных долей $x$ в новую шкалу составов $y_i$.

**Таблица 1.** Теплоты растворения гексадекана (кДж/моль) в смешанном растворителе метанол(1)–1-октанол(2) при 298.15 K ($m$ – моляльность)

| $x_2$ | $m \times 10^4$ | $\Delta H^m$ |
|---|---|---|
| 0 | 221 | 13.48 |
| | 332 | 13.52 |
| 0.200 | 97 | 5.54 |
| | 211 | 5.42 |
| 0.300 | 100 | 4.19 |
| 0.400 | 175 | 3.60 |
| 0.475 | 151 | 3.41 |
| | 287 | 3.36 |
| 0.600 | 152 | 2.94 |
| 1.000 | 96 | 3.02 |
| | 134 | 3.03 |

**Таблица 2.** Параметры уравнения (7) для систем метанол(1)–органический растворитель(2)–*н*-алкан(3) и отношения мольных свойств компонентов

| *N* | Компонент | | *k* | $-H_{23}$, кДж/моль | $-H_{23}/V_3$, Дж/см$^3$ | *r* | $S_2/S_1$ | $V_2/V_1$ | $(V_2/V_1)^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 3 | | | | | | | |
| 1 | $C_4H_9OH$ | $C_{10}H_{22}$ | 1.83 (0.18) | 5.47 (0.14) | 27.9 (0.7) | 0.9980 | 1.72 | 2.26 | 5.11 |
| 2 | $C_4H_9OH$ | $C_{16}H_{34}$ | 1.76 (0.09) | 8.24 (0.11) | 28.0 (0.4) | 0.9995 | 1.72 | 2.26 | 5.11 |
| 3 | $C_8H_{17}OH$ | $C_{16}H_{34}$ | 4.24 (0.22) | 10.57 (0.08) | 35.9 (0.3) | 0.9996 | 2.47 | 3.89 | 15.15 |
| 4 | $(C_6H_{13})_2O$ | $C_{16}H_{34}$ | 7.38 (0.60) | 12.21 (0.19) | 41.5 (0.7) | 0.9989 | 3.23 | 5.82 | 33.85 |
| 5 | $CH_3COOC_4H_9$ | $C_{16}H_{34}$ | 2.10 (0.27) | 4.71 (0.11) | 16.0 (0.4) | 0.9974 | 2.20 | 3.26 | 10.60 |

Обозначения: *r* – коэффициент корреляции, $S_2/S_1 = (V_2/V_1)^{2/3}$; в скобках приведены стандартные отклонения параметров; $V_1$ = 40.7 см$^3$/моль. Использованы экспериментальные данные по стандартным теплотам растворения при 298.15 K [4–6] и данные табл. 1. Для системы N 4 исключена одна точка при $x_2 = 0.5$, квалифицированная как выброс.

С учетом соотношения [1]

$$H_{23} - H_{13} = \Delta H^\circ_{23} - \Delta H^\circ_{13}, \qquad (3)$$

где $\Delta H^\circ_{13}$ и $\Delta H^\circ_{23}$ – стандартные теплоты растворения вещества в компонентах 1 и 2 бинарного растворителя, из (1) получаем [1]

$$\Delta_t H^\circ = (\Delta H^\circ_{23} - \Delta H^\circ_{13})y_2 + (\Delta H^\circ_{23} - \Delta H^\circ_{13} + 2H_{13})y_1y_2. \qquad (4)$$

Важно подчеркнуть, что параметры $H_{23}$ и $H_{13}$ являются характеристиками тройной системы компонент 1 – компонент 2 – растворенное вещество 3. Величина $H_{23}$ соответствует взаимодействию растворенного вещества с компонентом 2, происходящее в среде растворителя – компонента 1. Взаимодействие вещества с компонентом 1 в среде растворителя – компонента 2 отражает $H_{13}$. Величины $\Delta H^\circ_{23}$ и $\Delta H^\circ_{13}$ также отражают соответствующие взаимодействия, но здесь каждый из двух растворителей выступает в двоякой роли: а) взаимодействующего субстрата и б) среды. Кроме того при растворении вещества из конденсированного состояния величины $\Delta H^\circ$ включают также взаимодействия между частицами растворяемого соединения. Однако разность $\Delta H^\circ_{23} - \Delta H^\circ_{13}$ уже не содержит указанного вклада. Таким образом, величины $\Delta H^\circ_{23}$ и $\Delta H^\circ_{13}$ в отличие от $H_{23}$ и $H_{13}$ являются характеристиками двойных систем. Соотношение (3) устанавливает фундаментальную взаимосвязь между параметрами двойных и тройных систем.

Уравнение (4) несложно привести к виду [1]

$$\Delta_t H^\circ = (\Delta H^\circ_{23} - \Delta H^\circ_{13})(1 - y_1^2) + 2H_{13}y_1y_2. \qquad (5)$$

Первое слагаемое в (5) определяется через характеристики двойных систем как и в (4), но второе слагаемое – через характеристику только тройной системы.

Зависимости стандартных теплот растворения алканов от состава в смесях метанола с 1-бутанолом [4], гексадекана в смесях метанола с дигексиловым эфиром [5], бутилацетатом [6] или 1-октанолом (табл. 1) характеризуются сильными изменениями функции в области малых добавок компонента 2 и ее малыми изменениями в области большого содержания компонента 2, т.е. функция $\Delta H^\circ = f(x_2)$ – асимптотического вида. Это означает, что $H_{13} = 0$. Тогда (5) упрощается

$$\Delta_t H^\circ = (\Delta H^\circ_{23} - \Delta H^\circ_{13})(1 - y_1^2), \qquad (6)$$

или, с учетом (3)

$$\Delta_t H^\circ = H_{23}(1 - y_1^2), \qquad (7)$$

т.е.

$$H_{23} = \Delta H^\circ_{23} - \Delta H^\circ_{13}. \qquad (8)$$

Уравнение (6) содержит всего один подгоночный параметр *k* (2). Величину $H_{23}$ можно определить как подгоночный параметр по выражению (7) или рассчитать по (8) через теплоты растворения. В первом случае мы будем иметь оценку статистической погрешности $H_{23}$, что делает этот вариант более предпочтительным, однако это увеличивает число параметров до двух.

Параметры (7), найденные как подгоночные, приведены в табл. 2. Целесообразно сначала на их основе получить соотношения для расчета параметров и, следовательно, теплот растворения, переноса алканов в метанолсодержащих растворителях, а затем провести их обсуждение.

Алканы $C_{10}$ и $C_{16}$ довольно сильно отличаются по размеру молекул $V(C_{16})/V(C_{10}) \approx 1.5$. Тем не менее значения параметра *k* для указанных алканов в двухкомпонентном растворителе MeOH–*н*-BuOH совпадают ($\delta < 4\%$).Это позволяет сделать важный вывод: параметр *k* для данного смешанного растворителя не зависит от размера молекулы алкана. Ранее [2] было установлено, что разность

$k - 1$ для систем $H_2O$–ROH (R = Me, Et, 1–Pr) – Xe прямо пропорциональна $n^2$

$$k - 1 = An^2, \quad (9)$$

где коэффициент пропорциональности $A = 0.99 \pm \pm 0.03$ [2], $n$ – число атомов углерода в молекуле спирта. Оказалось, что (9) справедливо и для систем метанол–1-алканол–*н*-алкан. Действительно, величина $A = (k - 1)/n^2$ составляет 0.052, 0.048 и 0.051 соответственно для систем 1–3 в табл. 2, что приводит к уравнению

$$k = 1 + (0.0505 \pm 0.0006)n^2, \quad r = 0.9996. \quad (10)$$

Коэффициент пропорциональности в этом случае в 20(!) раз меньше, чем для систем вода–спирт–Xe.

Параметр $H_{23}$ увеличивается (по абсолютной величине) с ростом размеров молекулы алкана и молекулы спирта – компонента 2 (табл. 2). Однако удельная величина $H_{23}/V_3$ зависит только от природы компонента 2. Установление вида этой зависимости является важным шагом на пути решения той задачи, которая была сформулирована выше. Ранее [5, 6] было сделано наблюдение, что теплота растворения жидкого алкана в растворителях гомологического ряда линейно зависит от обратного молярного объема растворителя (молярной плотности). Более того, можно уверенно говорить о том, что в случае гомологического ряда *н*-спиртов зависимость $\Delta H°(1/V)$ является прямо пропорциональной. Действительно, теплоты растворения при 298.15 K гексадекана в 1-бутаноле ($V = 92.0$ см$^3$/моль) и 1-октаноле ($V = 158.4$ см$^3$/моль) соответственно равны (кДж/моль): 5.24 [4, 6] и 3.03 (табл. 1). Несложно убедиться, что произведение $\Delta H°V$ – величина постоянная ($5.24 \times 92 = 482$ кДж см$^3$/моль$^2$, $3.03 \times 158.4 = 480$ кДж см$^3$/моль$^2$). Таким образом выполняется соотношение

$$\Delta H°_{23} = (481 \pm 1)/V_{ROH}, \quad r = 0.99997. \quad (11)$$

Уравнение (11) пригодно для расчета теплот растворения гексадекана в *н*-спиртах, исключая метанол, для которого (11) приводит к заниженному результату[1].

С учетом (8), (11) и данных табл. 1, 2 получаем уравнение для расчета параметра $H_{23}$ в системах метанол (1)–1-алканол (2)–*н*-алкан (3)

$$H_{23} = [-0.0459 + (1.63 \pm 0.03)/V_2]V_3, \quad r = 0.998. \quad (12)$$

Для жидких *н*-спиртов [13] (уравнение (13)) и *н*-алканов [14] (уравнение (14)) молярные объемы линейно зависят от числа атомов углерода в молекуле ($r > 0.99999$, $T = 298.15$ K)

$$V_2, \text{ см}^3/\text{моль} = (25.50 \pm 0.11) + (16.615 \pm 0.016)n, \quad n = 2\text{–}10, \quad (13)$$

$$V_3, \text{ см}^3/\text{моль} = (33.52 \pm 0.28) + (16.269 \pm 0.024)m, \quad m = 6\text{–}16, \quad (14)$$

что позволяет с учетом (10), (12) записать уравнение (7) для систем $CH_3OH$–*н*-$C_nH_{2n+1}OH$–*н*-$C_mH_{2m+2}$ в следующем виде ($\Delta H°$, кДж/моль)

$$\Delta_t H° = \left(-0.0459 + \frac{1.63}{25.5 + 16.615n}\right) \times (33.52 + 16.269m) \times \left\{1 - \left[\frac{x_1}{x_1 + (0.0505n^2 + 1)x_2}\right]^2\right\}. \quad (15)$$

Далее получено, что теплоты растворения жидких *н*-алканов ($m = 5$–16) в метаноле (данные [15]) подчиняются прямо пропорциональной зависимости от $m$

$$\Delta H°_{13}, \text{ кДж/моль} = (0.842 \pm 0.004)m, \quad r = 0.9995. \quad (16)$$

Соотношения (15), (16) позволяют вычислить энтальпию растворения ($\Delta H° = \Delta H°_{13} + \Delta_t H°$) любого жидкого *н*-алкана в двухкомпонентном растворителе метанол–1-алканол.

Соотношение вида (11) выполняется не только для алканов нормального строения. Для разветвленного жидкого алкана – сквалана ($C_{30}$), используя данные по его теплотам растворения в 1-бутаноле и 1-октаноле [12], получаем ($V$, см$^3$/моль)

$$\Delta H°_{23}, \text{ кДж/моль} = (752 \pm 4)/V_{ROH}, \quad r = 0.9998. \quad (17)$$

Параметр $k$ не зависит от размера молекулы алкана в данном смешанном растворителе. Не будет слишком рискованным предположение, что $k$ не зависит и от изомерии алкана. Тогда с учетом данных [12] получаем уравнение для энтальпии растворения (кДж/моль) сквалана в двухкомпонентном растворителе метанол(1)–*н*-$C_nH_{2n+1}OH$(2) при 298.15 K

$$\Delta H° = 20.5 + \left(-20.5 + \frac{752}{25.5 + 16.615n}\right) \times \left\{1 - \left[\frac{x_1}{x_1 + (0.0505n^2 + 1)x_2}\right]^2\right\}. \quad (18)$$

[1] Соотношение вида (11) выполняется не только для алканов нормального строения. Для разветвленного алкана – сквалана ($C_{30}$), используя данные [12] по теплотам растворения сквалана в 1-бутаноле и 1-октаноле, получаем значения констант (кДж см$^3$/моль$^2$): $8.2 \times 92 = 754$ и $4.7 \times 158.4 = 744$ ($\delta = 1.3\%$).

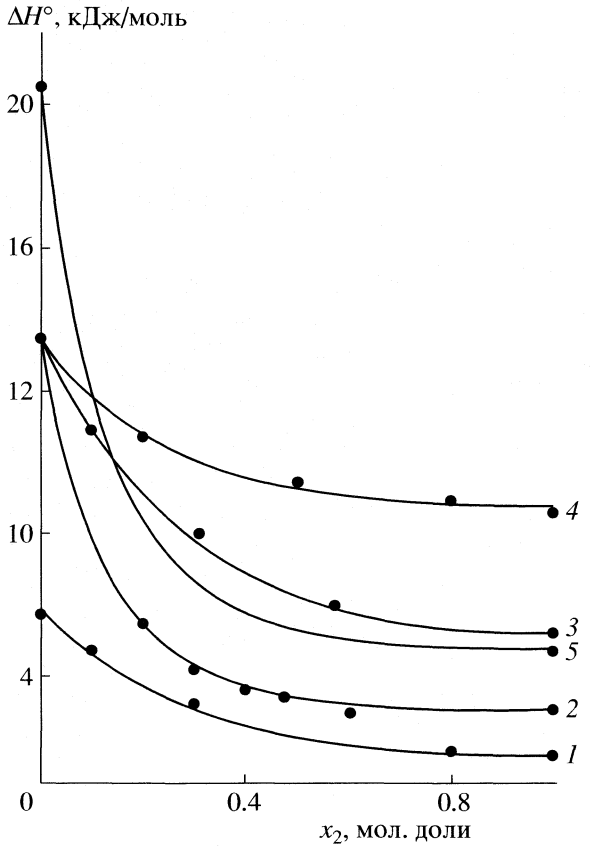



**Рис. 1.** Стандартные теплоты растворения при 298.15 K *н*-гептана (*1*) в смеси метанола с 1-бутанолом, *н*-гексадекана в смесях метанола с 1-октанолом (*2*), 1-бутанолом (*3*) или бутилацетатом (*4*), сквалана (*5*) в смеси метанола с 1-октанолом. Символы – эксперимент [4, 6, 12], табл. 1), линии – расчет по уравнениям в тексте.

Для систем $CH_3OH$–($н$-$C_{l/2}H_{l+1})_2O$–$н$-$C_mH_{2m+2}$ имеем

$$k = 1 + 0.0443l^2. \qquad (19)$$

Учитывая, что теплота растворения гексадекана в дибутиловом эфире равна 1.8 кДж/моль [15] и данные табл. 2 для системы N4, получаем

$$H_{23} = [-0.0459 + (1.041 \pm 0.001)/V_2]V_3, \quad r = 0.99998. \qquad (20)$$

Молярные объемы простых эфиров (данные [7] для $Et_2O$ и $Bu_2O$) при 298.15 K связаны с числом атомов углерода в молекуле эфира соотношением

$$V_2, \text{ см}^3/\text{моль} = 38.9 + 16.45l, \qquad (21)$$

что с учетом (16), (19), (20) приводит к уравнению для расчета стандартных теплот растворения (кДж/моль) жидких *н*-алканов ($C_mH_{2m+2}$) в смесях $CH_3OH$–($н$-$C_{l/2}H_{l+1})_2O$ при 298.15 K

$$\Delta H^\circ = 0.842m + \left(-0.0459 + \frac{1.041}{38.9 + 16.45l}\right) \times (33.5 + 16.269m) \times \left\{1 - \left[\frac{x_1}{x_1 + (0.0443l^2 + 1)x_2}\right]^2\right\}. \qquad (22)$$

Для смесей $CH_3OH$–$CH_3COOC_qH_{2q+1}$ из данных для системы, содержащей бутилацетат (табл. 2), получаем

$$k = 1 + 0.044p, \qquad (23)$$

где $p = q + 1$, т.е. значение $p$ равно сумме числа атомов углерода в углеводородных радикалах молекулы алкилацетата[2].

Сопоставление (10), (19) и (23) позволяет сделать важное обобщение. Параметр $A$ уравнения (9) для трех классов обсуждаемых в настоящей работе неводных систем изменяется в весьма узких пределах ($A$ = 0.044–0.051). Это создает хорошие предпосылки для предсказания энтальпий растворения *н*-алканов в смесях метанола с другими органическими растворителями в случае, когда имеются характеристики двойных систем $\Delta H^\circ_{13}$ и $\Delta H^\circ_{23}$ при условии, что выполняются соотношения (6), (7). Правда, чтобы в этом быть уверенным, нужно измерить теплоты растворения алкана в области малых добавок метанола к растворителю – компоненту 2.

Рис. 1, 2 иллюстрируют изложенное выше. Следует подчеркнуть, что имеется очень хорошее согласие расчетных и экспериментальных величин (рис. 1). Особенно показательна в этом плане система метанол–1-бутанол–*н*-гептан, которая не входила в анализируемую выборку. Значит в полученных в настоящей работе соотношениях заложены хорошие предсказательные возможности. Это важно, учитывая дефицит в тепловых характеристиках тройных систем.

На рис. 2 показаны зависимости теплот переноса эйкозана ($t_{пл}$ = 36.7°C) от состава смесей метанола с некоторыми растворителями. Здесь же даны зависимости от состава теплот растворения газообразного пропана (теплот сольватации) в смесях метанола с 1-пропанолом, 1-октанолом или дибутиловым эфиром. Стандартная теплота растворения газообразного пропана в метаноле ($\Delta H^\circ_{13}$ = –14.1 кДж/моль) определена нами линей-

[2] Предварительный анализ ограниченного экспериментального материала показал, что теплота растворения алкана в алкилацетате не подчиняется соотношению вида (11). Почему, пока не ясно. Поэтому ограничимся соотношением для расчета теплоты растворения жидких $н$-$C_mH_{2m+2}$ в смеси метанол–бутилацетат: $\Delta H^\circ$(кДж/моль) = $0.842m$ – $- 0.016(33.5 + 16.269m)[1 - x_1^2/(x_1 + 2.1x_2)^2]$.

ной экстраполяцией теплот сольватации в метаноле *н*-алканов ($C_5$–$C_{16}$) [15] от числа атомов углерода. Данные для газообразных алканов представляют особую ценность, так как в связи с экспериментальными трудностями их определения теплоты растворения газов в двухкомпонентных растворителях практически отсутствуют.

Перейдем к обсуждению величин параметров в табл. 2. Нас будет в большей степени интересовать параметр $k$, так как закономерности изменения энтальпийного параметра взаимодействия $H_{23}$ в принципе понятны в том плане, что $H_{23} = f(V_2, V_3)$. Как уже отмечалось, параметр $k$ преобразует шкалу мольных долей в новую шкалу составов. Так, если $k = V_2/V_1$, то новая шкала будет шкалой объемных долей. Например, для системы метанол–1-октанол–гексадекан параметр $k$ весьма близок к отношению $V_2/V_1$ (табл. 2). Это объясняет, почему во многих случаях [5, 6] использование шкалы объемных долей приводит к успеху при описании тепловых характеристик тройных систем. Однако возникают три вопроса: а) что в физическом плане означает $k = V_2/V_1$? б) как объяснить случаи, когда $k < V_2/V_1$, в) как объяснить случаи, когда $k > V_2/V_1$? Дополнительно к табл. 2 параметр $k$ для ряда систем приведен в табл. 3. Для пяти из девяти систем (табл. 2, 3) $k$ определенно меньше $V_2/V_1$, в двух случаях $k$ не намного, но все же больше $V_2/V_1$. Следовало также иметь ввиду, что, например, для системы вода–1-пропанол–Xe, изученной нами ранее [2], было получено $k = 10$, при том, что $V_2/V_1 = 4$ для компонентов этой смеси.

Для ответа на поставленные выше вопросы было предложено рассматривать параметр $k$ как комплексную характеристику [2, 3]

$$k = a(V_2/V_1)^2 + b(S_2/S_1) = k_v + k_s, \qquad (24)$$

где $a$ и $b$ – весовые факторы, $S_2/S_1$ – отношение мольных площадей поверхности компонентов.

В работе [3], где рассматривались водосодержащие неэлектролитные системы, весовой фактор $a$ был охарактеризован как фактор гидрофобности ($k_v$ – вклад от гидрофобных взаимодействий). Весовой фактор $b$ был охарактеризован как фактор гидрофильности ($k_s$ – вклад от гидрофильных взаимодействий). Объединяя водные и неводные системы в рамках единого подхода, мы можем рассуждать в терминах сольвофобности и сольвофильности, допуская ,однако, что могут быть и иные толкования соотношения (24).

Из (24) следует, что $k$ может изменяться в пределах $S_2/S_1 \le k \le (V_2/V_1)^2$. Это условие выполняется для обсуждаемых систем, причем в ряде случаев достигается нижний предел, тогда как верхний предел оказывается недостижимым. Действительно, для пяти систем, содержащих 1-бутанол, бутилацетат, 1-пропанол, диэтиловый эфир (табл. 2, 3) $k \approx S_2/S_1$ при том ,что $S_2/S_1$ изменяется в пределах

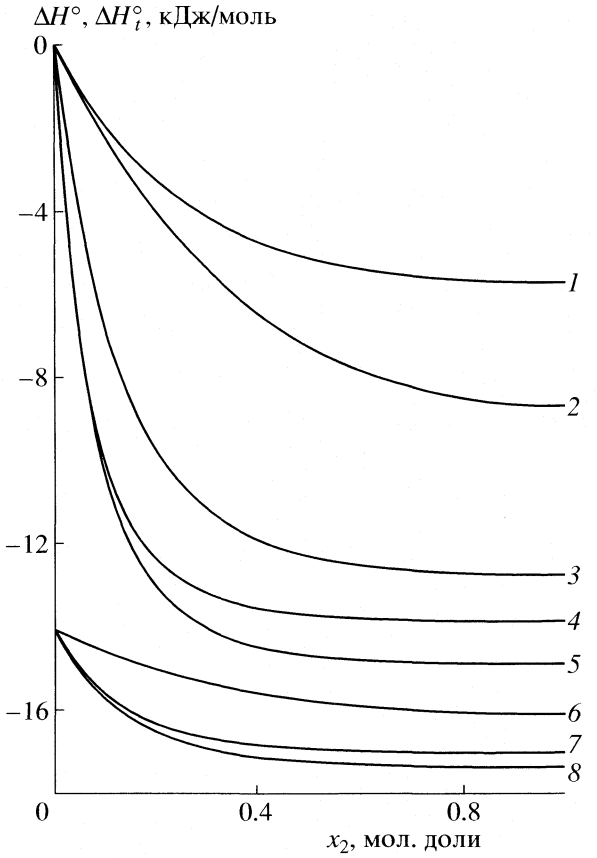



**Рис. 2.** Стандартные теплоты переноса при 298.15 K эйкозана из метанола в его смеси с бутилацетатом (*1*), 1-пропанолом (*2*), 1-октанолом (*3*), 1-додеканолом (*4*) или дигексиловым эфиром (*5*), а также стандартные теплоты растворения газообразного пропана (теплоты сольватации) в смесях метанола с 1-пропанолом (*6*), 1-октанолом (*7*) или дибутиловым эфиром (*8*). Расчет по уравнениям в тексте.

1.5–2.2. Размеры компонентов метанола (1) и органического растворителя (2) в этих случаях различаются не очень сильно. Такие системы можно охарактеризовать как сольвофильные.

Параметры уравнения (24) для систем, характеризуемых комплексным содержанием параметра $k$, приведены в табл. 4. Здесь же для сравнения приведены данные, полученные ранее [3] для сис-

**Таблица 3.** Параметры систем метанол(1)–1-алканол(2)–алкан и метанол(1)–простой эфир(2)–алкан

| Компонент 2 | $k$ | $S_2/S_1$ | $V_2/V_1$ | $(V_2/V_1)^2$ |
|---|---|---|---|---|
| $C_3H_7OH$ | 1.45 | 1.50 | 1.85 | 3.42 |
| $C_{12}H_{25}OH$ | 8.27 | 3.13 | 5.53 | 30.56 |
| $(C_2H_5)_2O$ | 1.71 | 1.88 | 2.57 | 6.62 |
| $(C_4H_9)_2O$ | 3.84 | 2.60 | 4.19 | 17.55 |

Примечание. Параметр $k$ рассчитан по уравнениям (10), (19) в тексте.

**Таблица 4.** Параметры уравнения (24) для систем метанол–1-алканол–*н*-алкан, метанол–простой эфир–*н*-алкан и вода–1-алканол–Xe

| Смесь | $a$ | $b$ | $k_S$ | $k_S$, % | $k_V$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3OH$–$(C_4H_9)_2O$ | 0.08 | 0.92 | 2.39 | 63 | 1.41 | 3.8 |
| $CH_3OH$–$C_8H_{17}OH$ | 0.14 | 0.86 | 2.12 | 50 | 2.11 | 4.2 |
| $CH_3OH$–$(C_6H_{13})_2O$ | 0.14 | 0.86 | 2.77 | 37 | 4.66 | 7.4 |
| $CH_3OH$–$C_{12}H_{25}OH$ | 0.19 | 0.81 | 2.54 | 31 | 5.81 | 8.3 |
| $H_2O$–$CH_3OH$ | 0.05 | 0.95 | 1.63 | 86 | 0.27 | 1.9 |
| $H_2O$–$C_2H_5OH$ | 0.28 | 0.72 | 1.58 | 35 | 2.92 | 4.5 |
| $H_2O$–$C_3H_7OH$ | 0.51 | 0.49 | 1.27 | 13 | 8.82 | 10.1 |

**Таблица 5.** Зависимость величины параметра $k$ от соотношения размера молекул компонентов для неводных и водных систем

| Система | $S_2/S_1$ | $k$ |
|---|---|---|
| $CH_3OH$(1)–*н*-BuOH(2)–алкан | 1.7 | 1.8 |
| $H_2O$(1)–$CH_3OH$(2)–Xe | 1.7 | 1.9 |
| $CH_3OH$(1)–$CH_3COOC_4H_9$(2)–алкан | 2.2 | 2.1 |
| $H_2O$(1)–$C_2H_5OH$(2)–Xe | 2.2 | 4.6 |
| $CH_3OH$(1)–$(C_4H_9)_2O$(2)–алкан | 2.6 | 3.8 |
| $H_2O$(1)–*н*-$C_3H_7OH$(2)–Xe | 2.6 | 10.1 |

тем вода–1-алканол–Xe. С увеличением размера молекулы второго компонента растет фактор сольвофобности и уменьшается фактор сольвофильности. Соответственно растет сольвофобный вклад, так как увеличение фактора $a$ сопровождается увеличением отношения $V_2/V_1$.

Из приводимых выше данных (табл. 5) видно, как изменяется параметр $k$ при изменении соотношения в размерах молекул компонентов для неводных и водных систем.

Чем отличается гидрофобность от сольвофобности? Мы видим, что с увеличением $S_2/S_1$ имеет место резкое возрастание параметра $k$ в водных системах по сравнению с метанольными. Выше отмечалось, что параметр $A$ в уравнении (9) для водных систем в 20 (!) раз больше, чем для метанольных. Это может служить хорошим критерием гидрофобности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Королев В.П.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 11. С. 1925.
2. *Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1359.
3. *Королев В.П.* // Там же. 2005. Т. 79. № 3. С. 475.
4. *Поткина Н.Л., Литова Н.А., Королев В.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 2. С. 271.
5. *Смирнова Н.Л., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 417.
6. *Поткина Н.Л., Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 11. С. 1775.
7. *Lepori L., Matteoli E., Bernazzani L. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 4837.
8. *Bernazzani L., Carosi M., Lichtenthaler R.N.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 124.
9. *Pagliano A., Caron G., Liza G. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1997. V. 2. P. 2639.
10. *Pugh W.J., Roberts M.S., Hadgraft I.* // Int. J. Pharm. 1996. V. 138. P. 149.
11. *Leahy D.E., Morris J.J., Taylor P.J., Wait A.R.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1992. P. 273.
12. *Литова Н.А., Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 749.
13. *Mehta S.K., Chauhan R.K.* // J. Solut. Chem. 1997. V. 26. № 3. P. 295.
14. *Moura-Ramos J.J., Dionisio M.S., Gonsalves R.C., Diogo H.P.* // Can. J. Chem. 1988. V. 66. P. 2894.
15. *Fuchs R., Stephenson W.K.* // Ibid. 1985. V. 63. P. 349.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 215–217*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 544.33:544.355-145.4*

# ТЕРМОХИМИЯ СОЛЬВАТАЦИИ АМИНОВ И ИОНОВ СЕРЕБРА В МЕТАНОЛ-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ СМЕСЯХ

**© 2006 г. Г. В. Мошорин, Г. И. Репкин, В. А. Шарнин**

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*E-mail: oxt705@isuct.ru*

Поступила в редакцию 20.01.2005 г.

Калориметрическим методом определены тепловые эффекты растворения этилендиамина, перхлората натрия и перхлората серебра в бинарном неводном растворителе метанол-диметилформамид при температуре 298.15 K. Исходя из предположения о равенстве изменений энтальпий сольватации $Ph_4P^+$ и $PhB^-$, рассчитаны изменения энтальпий переноса ионов $ClO_4^-$ и $Ag^+$ из метанола в диметилформамид. Рассмотрено влияние состава метанол-диметилформамидных растворителей на энергетику сольватации этилендиамина, $Ag^+$ и $ClO_4^-$.

Изучение влияния растворителя на сольватацию ионов металлов и аминов необходимо для выявления закономерностей смещения химических равновесий, изменения тепловых эффектов и энтропий реакций комплексообразования с участием этих частиц. В данной работе исследовано влияние смешанных растворителей метанол-диметилформамид на изменение энтальпий сольватации этилендиамина и ионов $Ag^+$ и $ClO_4^-$.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интегральные теплоты растворения определяли, используя калориметр с изотермической оболочкой [1]. Навеску исследуемого вещества в калориметрический стакан емкостью ~80 мл вносили разбиванием запаянной стеклянной ампулы с исследуемым веществом. В работе использованы следующие реактивы: этилендиамин, перхлорат натрия, перхлорат серебра, метанол, диметилформамид. Безводный этилендиамин получали кипячением его с NaOH, затем с металлическим натрием и двукратной перегонкой. Перхлорат натрия очищали тройной перекристаллизацией из воды и высушивали под вакуумом при температуре 100°C. Перхлорат серебра получали растворением в хлорной кислоте $Ag_2CO_3$ с последующей осушкой под вакуумом при 100°C. Метанол обезвоживали кипячением с оксидом кальция, перегоняли, обезвоживали метилатом магния и повторно перегоняли. Диметилформамид дважды выдерживали с молекулярными ситами, затем перегоняли при пониженном давлении ($t_{дефл} \approx 20$°C). Остаточное содержание воды в растворителях контролировали по методу Фишера, для метанола оно составило 0.009%, для ДМФА – 0.01%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловые эффекты растворения этилендиамина определены во всем интервале составов метанол-диметилформамидного растворителя при 298.15 K. Предварительно было установлено, что изменение концентрации этилендиамина от 0.01 до 0.04 моль/л не приводит к изменению $\Delta_{sol}H$ в пределах экспериментальной ошибки. Поэтому полученные величины $\Delta_{sol}H$ принимались за стандартные. При выбранных концентрационных условиях экспериментально и расчетным путем определено, что этилендиамин в метанол-диметилформамидных смесях не участвует в кислотно-основных равновесиях. Изменение энтальпий

**Таблица 1.** Тепловые эффекты растворения и сольватации этилендиамина в смесях метанола с диметилформамидом при 298.15 K (кДж/моль)

| $x_{ДМФА}$, мол. доли | $-\Delta_{sol}H° \pm 0.3$ | $-\Delta_{solv}H° \pm 0.3$ |
|---|---|---|
| 0.0 | 22.9 | 64.9 |
| 0.1 | 22.2 | 64.2 |
| 0.2 | 21.2 | 63.2 |
| 0.3 | 19.5 | 61.5 |
| 0.4 | 18.5 | 60.5 |
| 0.5 | 16.5 | 58.5 |
| 0.6 | 14.6 | 56.6 |
| 0.7 | 11.9 | 53.9 |
| 0.8 | 8.6 | 50.6 |
| 0.9 | 4.3 | 46.3 |
| 1.0 | –1.8 | 40.2 |

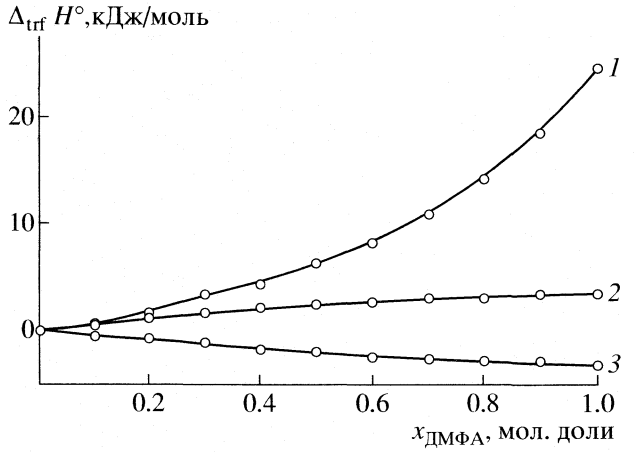



**Рис. 1.** Изменение энтальпий переноса аминов из метанола в метанол-диметилформамидные смеси при 298.15 K: *1* – этилендиамин, *2* – пиридин, *3* – 2,2'-дипиридил.

растворения и сольватации этилендиамина представлены в табл. 1. Изменение энтальпий сольватации рассчитывали с помощью теплоты испарения этилендиамина, которая, согласно [2], равна 41.97 кДж/моль.

Как следует из табл. 1, значения энтальпий растворения и сольватации этилендиамина увеличиваются с повышением мольной доли диметилформамида в растворителе. Уменьшение экзотермичности сольватации этилендиамина с увеличением концентрации диметилформамида может быть объяснено изменением устойчивости сольватокомплекса амина, обусловленное различием вкладов растворителей в сольватацию азота и углеводородного радикала. Исходя из донорно-акцепторных свойств метанола и диметилформамида, следует, что азот будет преимущественно сольватироваться спиртом, а CH-группы – диметилформамидом. О влиянии растворителя на сольватацию CH-группы можно судить по энтальпиям переноса бензола и дифенила из метанола в диметилформамид, которые, соответственно, равны –1.34 и –2.51 кДж/моль [3].

**Таблица 2.** Стандартные тепловые эффекты растворения перхлората натрия и перхлората серебра, изменение энтальпий переноса $NaClO_4$ и $AgClO_4$ и их ионные вклады (кДж/моль)

| $x_{ДМФА}$ | $-\Delta_{sol}H°$ ($AgClO_4$) | $-\Delta_{sol}H°$ ($NaClO_4$) | $-\Delta_{trf}H$ ($NaClO_4$) | $-\Delta_{trf}H$ ($AgClO_4$) | $-\Delta_{trf}H$ ($ClO_4^-$) | $-\Delta_{trf}H$ ($Ag^+$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.0 | 17.2 | 11.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.1 | – | 20.2 | 9.2 | – | 2.7 | – |
| 0.2 | 38.2 | 25.7 | 14.7 | 21.0 | 5.3 | 15.7 |
| 0.3 | 44.9 | 28.2 | 17.2 | 27.7 | 6.6 | 21.1 |
| 0.4 | 47.8 | 31.8 | 20.8 | 30.6 | 9.4 | 21.2 |
| 0.5 | – | 33.7 | 22.7 | – | 10.8 | – |
| 0.6 | 55.6 | 36.6 | 25.6 | 38.4 | 13.2 | 25.2 |
| 0.7 | 59.5 | 38.4 | 27.4 | 42.2 | 14.6 | 27.6 |
| 0.8 | 61.6 | 40.2 | 29.2 | 44.4 | 16.3 | 28.1 |
| 0.9 | – | 41.3 | 30.3 | – | 17.3 | – |
| 1.0 | 63.4 | 42.3 | 31.3 | 46.2 | 18.4 | 27.8 |

Для сравнения влияния состава метанол-диметилформамидного растворителя на сольватацию различных аминов, нами рассчитаны значения изменения энтальпий переноса этилендиамина, пиридина и 2,2'-дипиридила.

Полученные данные представлены на рис. 1. Как следует из рис. 1, с увеличением концентрации ДМФА в метанол-диметилформамидном растворителе экзотермичность сольватации 2,2'-дипиридила возрастает, а пиридина и этилендиамина уменьшается, причем у этилендиамина более резко. Такой характер зависимости $\Delta_{trf}H°$ от состава метанол-диметилформамидного растворителя можно объяснить строением аминов. Этилендиамин имеет линейную структуру с открытыми атомами азота. Пиридин представляет собой бензольное кольцо с встроенным в него атомом азота, являющимся донором электронов. Бензольное кольцо в значительной степени экранирует азот, тем самым уменьшая его донорные свойства. Поэтому пиридин хуже сольватируется метанолом, чем этилендиамин, и при переходе к диметилформамиду экзотермичность сольватации у него уменьшается незначительно. В молекуле 2,2'-дипиридила имеется два бензольных кольца, которые практически полностью экранируют атомы азота, имеющие неподеленные пары электронов. Поэтому 2,2'-дипиридил лучше сольватируется диметилформамидом, чем метанолом.

Стандартные тепловые эффекты растворения $AgClO_4$ и $NaClO_4$ получены экстраполяцией интегральных теплот растворения к бесконечному разбавлению. Представленные в табл. 2 данные показывают, что при растворении солей экзотермичный процесс сольватации преобладает над эндотермичным процессом разрушения кристаллической решетки. С увеличением содержания диметилформамида в растворителе экзотермичность растворения исследуемых солей растет. Рост экзотермичности наиболее выражен для области с высоким содержанием метанола в смесях. У перхлората серебра наблюдается большее изменение в тепловом эффекте растворения, чем у перхлората натрия, при увеличении концентрации ДМФА в растворителе. Это показывает различное влияние состава смешанного растворителя на сольватацию соответствующих ионов.

Исходя из предположения о равенстве изменений энтальпий сольватации $Ph_4P^+$, $PhB^-$ и данных по сольватации иона $Na^+$ в системе метанол-диметилформамид [4], рассчитаны изменения энтальпий переноса ионов $ClO_4^-$ и $Ag^+$ (табл. 2). Как видно из рис. 2, экстремум функции $\Delta_{trf}H$, типичный для систем, содержащих воду в качестве компонента смешанного растворителя, не наблюдается в смесях метанол-диметилформамид. Для иона $Ag^+$ уже при низких концентрациях ДМФА наблюдается резкое уменьшение $\Delta_{trf}H$, что связано, вероятно, с изменением состава сольватной оболочки. Явление селективной сольватации $Ag^+$ апротонным растворителем объясняется сильными ион-дипольными взаимодействиями и более высокой донорной способностью ДМФА по сравнению с метанолом. Резкое возрастание экзотермичности при первых добавлениях диметилформамида к метанолу свидетельствует об энергетической выгодности пересольватации ионов первыми молекулами ДМФА. Такое же поведение характерно в данной системе и для ионов $Na^+$.

Функция $\Delta_{trf}H$ иона $ClO_4^-$ при увеличении содержания ДМФА от 0 до 1 мольной доли почти линейно убывает. Предполагается, что состав его сольватной оболочки изменяется пропорционально составу смешанного растворителя. Уменьшение энтальпии переноса перхлорат иона вряд ли можно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием, так как акцепторная способность ДМФА значительно меньше, чем у метанола. По-видимому, рост экзотермичности сольватации иона $ClO_4^-$ с увеличением концентрации ДМФА объясняется ион-дипольным взаимодействием.

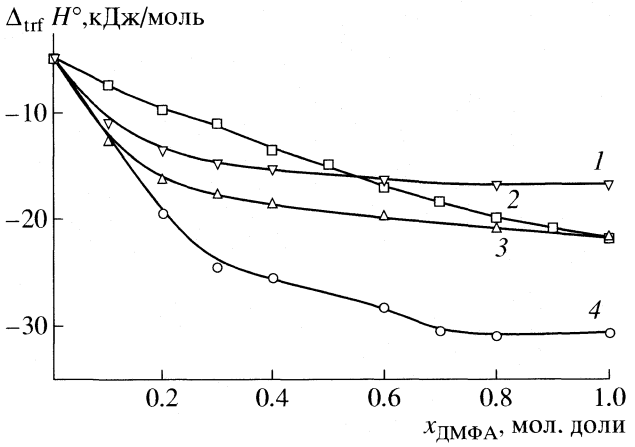



**Рис. 2.** Изменение энтальпий переноса ионов из метанола в метанол-диметилформамидные смеси при 298.15 K: *1* – $Na^+$, *2* – $ClO_4^-$, *3* – $BPh_4^-$, $Ph_4P^+$, *4* – $Ag^+$.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шорманов В.А., Шарнин В.А., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 51. № 2. С. 458.
2. *Wilson A.L.* // Ind. and Eng. Chem. 1935. V. 27. P. 867.
3. *Fuchs R., Rodewald R.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 5897.
4. *Piekarska A., Taniewska-Osinska S.* // Thermochimica Acta, 1990. V. 170. P. 189.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 218–225*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 541.18.053:53.096+536.25*

# ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ TlCl МЕТОДОМ РАЗБАВЛЕНИЯ КОНЕЧНЫМ ПРОДУКТОМ

**© 2006 г. Ф. Х. Уракаев*, **, В. С. Шевченко***

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт минералогии и петрографии, Новосибирск*

***Новосибирский государственный университет*

*E-mail: urakaev@uiggm.nsc.ru*

Поступила в редакцию 08.06.2004 г.

Проведено экспериментальное исследование кинетики твердофазного механохимического синтеза наноразмерного целевого продукта (TlCl) по реакции $2NaCl + Tl_2SO_4 + zNa_2SO_4 = (z + 1)Na_2SO_4 + 2TlCl$, основанного на методе разбавления исходной порошковой смеси реагентов ($2NaCl + Tl_2SO_4$) другим продуктом обменной реакции ($Na_2SO_4$) при оптимальном теоретически оцененном значении $z = z^* = 11.25$. Установлен ряд специфических особенностей протекания этой реакции. На основе сопоставления параметров полученной кинетической кривой механосинтеза целевого продукта с параметрами теоретически определенной кинетической кривой для модельной реакции $KBr + TlCl + zKCl = (z + 1)KCl + TlBr$ при $z = z_1^* = 13.5$ впервые экспериментально оценено значение коэффициента массопереноса в механохимическом реакторе подвижными мелющими телами. Установлена динамика изменения размеров наночастиц целевого продукта в зависимости от времени механической активации в шаровой планетарной мельнице АГО-2.

Как показано в [1], практическая реализация модельной обменной реакции

$$KBr + TlCl + zKCl = (z + 1)KCl + TlBr, \quad (\Delta_r G^\circ = -12.6 \text{ кДж/моль}), \qquad (1а)$$

где $z$ – параметр разбавления, затрудняется тем, что как слева (TlCl, $0.35^{25^\circ C}$ мас. %), так и справа (TlBr, $0.05^{25^\circ C}$ мас. %) имеются малорастворимые в воде вещества. В [1, 2] представлены некоторые результаты механосинтеза нанокристаллических порошков с размерами ~10 нм в матрице водорастворимой соли (разбавитель), заключительным шагом является отмывка полученных наночастиц от разбавителя. Использование разбавителя на стадии получения наночастиц необходимо для: предотвращения зажигания реакций горения в механохимических реакторах [2, 3] посредством уменьшения теплового эффекта обменной реакции; уменьшения молярной (массовой, объемной) доли наноразмерной фазы целевого продукта с целью предотвращения агломерации наночастиц. Поэтому экспериментальная проверка полученных теоретических результатов проведена на примере реализации реакции в планетарной мельнице АГО-2 в описанных для реакции (1а) условиях [1]:

$$2NaCl + Tl_2SO_4 + zNa_2SO_4 = (z + 1)Na_2SO_4 + 2TlCl \quad (\Delta_r G^\circ = -40 \text{ кДж/моль}). \qquad (1б)$$

Эта реакция аналогична (1а) и отвечает установленным в [1] условиям синтеза наночастиц методом разбавления конечным продуктом. Растворимость исходных компонентов смеси для реакции (1б) составляет, мас. %: $Na_2SO_4$ – $21.9^{25^\circ C}$, NaCl – $35.87^{20^\circ C}$, а $Tl_2SO_4$ – $4.87^{20^\circ C}$.

Отметим, что обменные механохимические реакции в стехиометрических смесях ионных кристаллических солей в планетарных мельницах протекают с очень высокой скоростью. Например, в [4] было показано, что реакция $NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$ в планетарной мельнице ЭИ $2 \times 150$ протекает нацело за время механической активации (МА) $\tau \approx 15$ мин. Поэтому представлялось актуальным установить, насколько разбавление исходной стехиометрической смеси солей одним из конечных продуктов реакции влияет на скорость обменной реакции, механизм реакции (как и почему протекают обменные реакции методом разбавления конечным продуктом), каков размер образующихся частиц продуктов конечной реакции и как он меняется в течение времени $\tau$.

Очевидно, что добавление разбавителя в больших количествах, как в рассматриваемой реакции (1б), должно не только тормозить скорость обменного процесса, но и полностью его остановить после исчерпания контактов частиц исходных реагентов в механически активируемой смеси. Однако в экспериментах этого не наблюдается [1, 2]. Следовательно, существует механизм массопереноса (перемешивания и переноса активируемых

частиц) в механохимическом реакторе, который, очевидно, может быть связан только с его подвижными мелющими телами – шаровой загрузкой и вращающимися внутренними стенками планетарной мельницы. В таком случае должна иметь место некая динамика изменения размеров частиц конечных продуктов от субнаноразмерных до микронных, характерных для реакций в стехиометрических смесях солей. Поэтому должно существовать и оптимальное время τ, в течение которого обеспечивается как протекание обменной реакции нацело, так и получение целевых наноразмерных частиц продукта реакции в матрице разбавителя. Дальнейшая же механическая активация приведет к агломерации наночастиц в результате процесса массопереноса. Исследования в таком аспекте поставленных задач актуальны и проводятся впервые.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Более подробные условия проведения обменной реакции (1б) в стальной водоохлаждаемой двух барабанной шаровой мельнице АГО-2 были (см. также табл. 1 и [1]): $R = 0.2$ см, $N = 401$, $\rho = 7.86$ г/см$^3$ и $m_b = 4\pi R^3 N\rho/3 = 97.1$ г – радиус, число, плотность и общая масса стальной шаровой загрузки соответственно. $\tau^*$ – время протекания обменной реакции нацело (99% или $\alpha = 0.99$) в мельнице АГО-2; $f = 0.189$ с$^{-1}$ – частота попадания произвольно выбранной пары контактирующих частиц реагентов в область ударного воздействия мелющих тел. Согласно [1] оптимальные значения параметра разбавления $z = z^*$ для реакции (1б) составляют:

$$z_1^* = \rho_3[2\rho_2 M_1 R_B^3 - \rho_1 M_2(R_M^3 + 2R_S^3)]/\rho_1\rho_2 M_3 \times \times (R_M^3 + 2R_S^3) \approx 11.25, \quad (2)$$

$$z_2^* = \rho_3(2\rho_2 M_1 - \rho_1 M_2) \times \times [2R_B^3 + 3(R_M^3 + 2R_S^3)]/R_B^3\rho_1\rho_2 M_3 \approx 5.44, \quad (3)$$

где $M_i$ и $\rho_i$ – молекулярные веса и плотности компонентов в реакционной смеси; $R_M$ и $R_S$ – радиусы октаэдрических и тетраэдрических пустот в плотнейшей кубической или гексагональной упаковке сфер с радиусом $R_B$ и, как известно, $R_M = 0.414R_B$, $R_S = 0.225R_B$.

Используя выражения (7) из [1], (2) и (3), находим навески исходных компонентов $m_i(z_1^*)$ и $m_i(z_2^*)$. Сумма $\Sigma m_i(z^*)$, где $i = 1, 2, 3$, дает оптимальные веса шихты для проведения реакции (1б) в мельнице АГО-2: $m(z_1^*) = 20.77$ г и $m(z_1^*) = 22.68$ г. Определяем и следующие величины: $m_b/m(z_1^*) = 4.68$ и $m_b/m(z_2^*) = 4.28$; $m_3'(z_1^*) = 1.33$ г и $m_3'(z_2^*) = 2.309$ г, где $m_3'$ – масса дополнительно образующегося по реакции разбавителя $Na_2SO_4$.

**Таблица 1.** Характеристики и навески солей для проведения реакции (1б). Твердость $h$ дана в относительных единицах по Моосу (шкала от 1 – тальк до 10 – алмаз) и по Кнуппу (в скобках, кГ/мм$^2$) [7]

| $h$ | $M$, г | ρ, г/см | $m_i(z_1^*)$, г | $m_i(z_2^*)$, г |
|---|---|---|---|---|
| NaCl ($i = 1$) | | | | |
| 2–2.5 (15.2) | 58.44 | 2.165 | 1.106 | 1.900 |
| $Tl_2SO_4$ ($i = 2$) | | | | |
| – (–) | 504.80 | 6.675 | 4.832 | 8.206 |
| $Na_2SO_4$ ($i = 3$) | | | | |
| 2.5–3 (–) | 142.04 | 2.663 | 14.97 | 12.574 |
| TlCl ($i = 4$) | | | | |
| – (12.8) | 239.85 | 7.000 | 4.491 | 7.798 |
| АГО-2 (сталь) | | | | |
| 4–5 (~300) | – | 7.86 | – | – |

Обозначения: $M_i$, $\rho_i$ и $m_i$ – молекулярная масса, плотность и навеска компонентов реакционной смеси.

По значениям твердости $h$ реагентов (NaCl, галит, $i = 1$; $Tl_2SO_4$, сульфат таллия, $i = 2$) и разбавителя ($Na_2SO_4$, тенардит, $i = 3$) условия оптимального разбавления для реакции (1б) должны были бы описываться параметром $z_1^* = 11.25$ [1], поскольку твердость сульфатов, как правило [5–7], выше, чем галогенидов. Тем не менее, поскольку найти в литературе значение твердости кристаллов $Tl_2SO_4$ не удалось, для опытов были выбраны оба состава, см. табл. 1 и (2), (3). Смеси реактивов квалификации "х.ч." и "ч" ($Tl_2SO_4$), соответствующие стехиометрическим составам с $z = z_1^*$ и $z = z_2^*$, предварительно измельчались и гомогенизировались 1 ч в мельнице Fritsch Pulverisette, оснащенной стальной фурнитурой (ступка диаметром 9.45 см + 1 шар диаметром 5.16 см). Размер частиц в исходных смесях по данным оптической микроскопии проб находился в интервале 0.005–0.015 см. Это значительно больше "квазиравновесного" размера в процессе МА, равного $1.25 \times 10^{-4}$ см [1]. Продукты МА исследовали стандартным методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) [4, 8, 9] на дифрактометре ДРОН-4, используя отфильтрованное Cu$K_\alpha$-излучение, при скорости сканирования по углам 2θ равным 1 град/мин.

Кинетику реакции (1б) исследовали по измерению проводимости водных растворов проб (1 г на 10 мл деионизованной воды) полученных продуктов (единственным малорастворимым продуктом в исследуемой системе является TlCl, что обеспе-

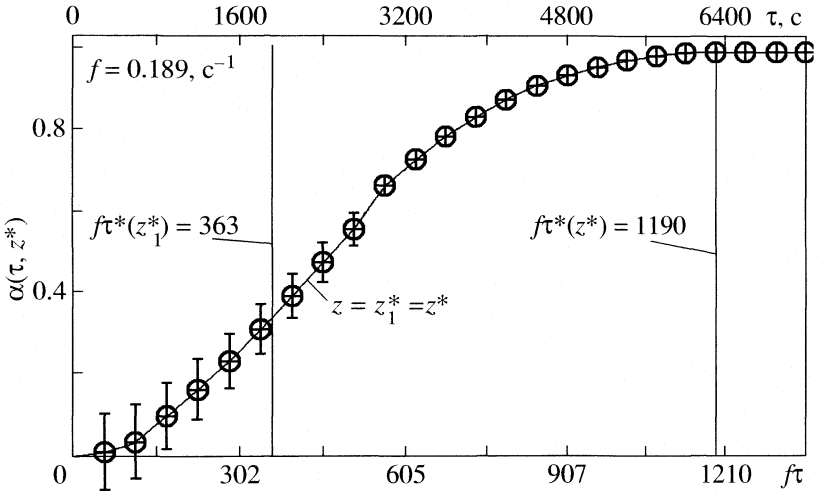



**Рис. 1.** Степень $\alpha(\tau, z^*)$ протекания реакции (1б) в мельнице АГО-2, определенная по измерению проводимости растворов проб продуктов активации: $\tau$ – время активации; $f\tau$ – частота попадания частиц реагентов в область ударного воздействия мелющих тел.

чивало достаточно высокую точность измерений по падению проводимости проб продуктов МА относительно проб исходных гомогенизированных образцов). Этот метод хорошо апробирован нами для раздельного определения изомеров – тиоцианата аммония, $NH_4CNS$, псевдогалогенид, и тиокарбамид, молекулярный непроводящий кристалл, $(NH_2)_2CS$ – при их совместном присутствии в растворах [10, 11]. Установка для измерения проводимости создана на основе измерителя полных сопротивлений (Impedance Meter BM507, Tesla, Brno) и Pt-электрода (Conductometric Bell electrode, type OK-9023, Radelkis Electrochemical instrument, Budapest). Ошибка измерений определена из следующих характеристик системы. Максимально возможное содержание TlCl в пробе (с массой $m$ = 1 г) равно 4.491/20.77 ≈ 0.216 г, а $Tl_2SO_4$ – 8.206/20.77 ≈ 0.395 г. В 1 мл воды растворяется ~3.5 мг TlCl и 48.7 мг $Tl_2SO_4$. Примем, что растворимость МА частиц TlCl приблизительно в 10 раз меньше чем для $Tl_2SO_4$, т.е. в 1 мл воды растворяется ~5 мг TlCl (известно [12], что растворимость МА солей может превышать их табулированную равновесную растворимость). Следовательно, при массе пробы 1 г в 10 мл воды растворятся ~50 мг TlCl и заведомо все остальные компоненты системы, поэтому:

– ошибка измерения проводимости только по электропроводности растворов проб МА образцов составила бы величину 0.05/0.216 ≈ 23%;

– калибровка (получение кривой проводимости на разных составах смесей исходных реактивов) позволяет уменьшить ошибку измерений до (0.05 – 0.035)/0.216 ≈ 7%;

– введение поправочного коэффициента 2 (усреднение по составу или на половине степени протекания изучаемой реакции) позволяет увеличить точность измерений до ~4%;

– диаметр экспериментальных точек на кинетической кривой (рис. 1) протекания реакции (1б) соответствует именно этой ошибке измерений.

Для грубого контроля полученных результатов также использовались данные РФА (динамику [9] процесса или степень протекания реакции [4] характеризовали по относительному изменению интенсивности основных рефлексов кристаллических фаз).

В процессе экспериментального изучения кинетики реакции (1б) мы столкнулись с рядом трудностей. Для полного протекания реакции (1б) ожидались времена МА, близкие к рассчитанным значениям $\tau^*(z^*)$ [1]: $\tau^*(z_1^*) \approx 1900$ с и $\tau^*(z_2^*) \approx 4800$ с. В предварительных опытах мы выбрали заведомо большее время МА, равное $\tau$ = = 7200 с. Однако выяснилось, что только в образце с $z = z_1^*$ реакция прошла нацело ($\alpha \approx 1$), в то время как для образца с $z = z_2^*$ степень протекания $\alpha$ не превышала величину ~0.4. На рис. 2а представлен результат РФА образца при $z = z_1^*$, представляющий собой суперпозицию рефлексов исходных реагентов (NaCl, см., например, PDF 77-2064 и $Tl_2SO_4$, PDF 7-188) и разбавителя ($Na_2SO_4$, PDF 74-2036). Однако отметим, что уже в условиях гомогенизации, на рис. 2а при $2\theta \approx 33$ град можно обнаружить рефлекс продукта реакции – TlCl, PDF 6-486. На рис. 2б показан результат МА образца при $z = z_1^*$. Видно, что реакция (1б) по дан-

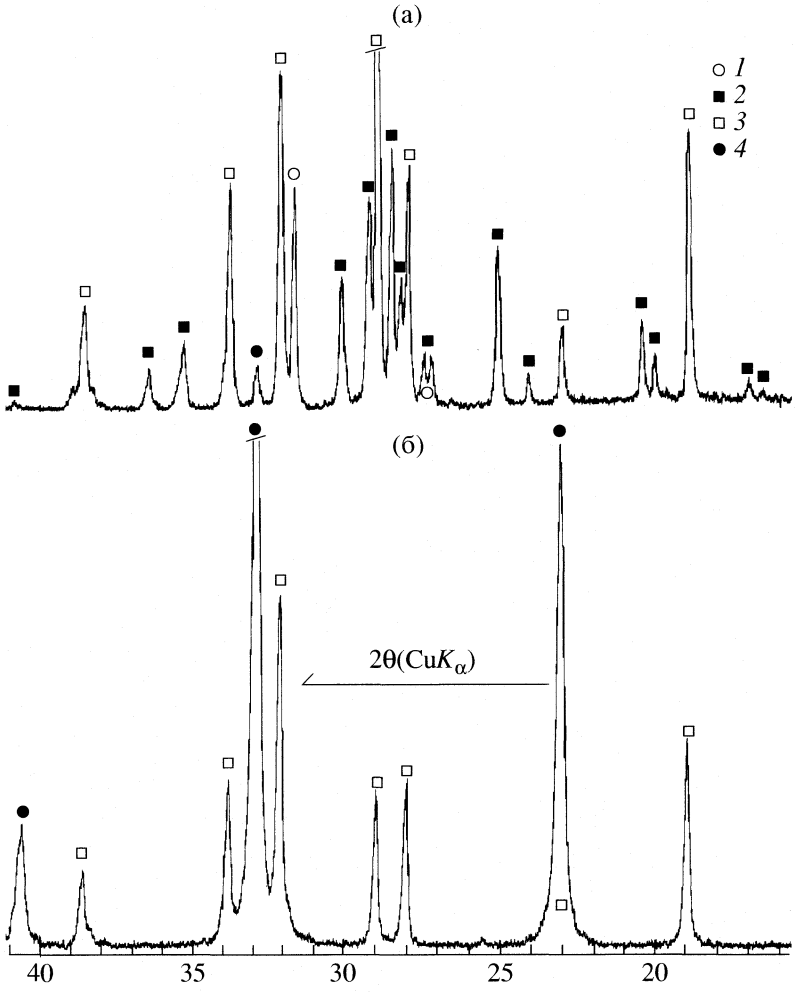



**Рис. 2.** Данные РФА образцов: а – гомогенизированная 1 ч в мельнице Fritsch Pulverisette исходная смесь реактивов для реакции (1б) при $z = 11.25$; б – гомогенизированная смесь, активированная в мельнице АГО-2 в течение 7200 с; *1* – NaCl, *2* – $Tl_2SO_4$, *3* – $Na_2SO_4$, *4* – TlCl.

ным РФА полностью завершилась. Поэтому дальнейшие исследования проводили с образцами при $z = z_1^* = z^*$.

В соответствии с числом водоохлаждаемых (охлаждение имеет принципиальное значение для достижения ряда специфических результатов [13]) барабанов мельницы АГО-2 предполагалось, что для получения опытных кинетических кривых протекания МА реакции (1б) будут использованы только две навески $m(z_1^*)$. Отбор проб осуществлялся поочередно из каждого барабана прерыванием МА через каждые 300 с. Время прерывания работы мельницы или отбора пробы не превышало 1500 с. Пробы отбирались в количестве ~0.3 г, что очень мало по сравнению с величиной активируемой навески $m(z_1^*) = 20.77$ г и, казалось, не должно было повлиять на протекание реакции (1б). Однако результаты сопоставления степени $\alpha$ протекания реакции, например, для образца МА суммарно 1800 с = 6 × 300 с ($\alpha \approx 0.15$), с аналогичным образцом, МА непрерывно ($\alpha \approx 0.3$), показали влияние эффекта прерывания МА [14] на кинетику протекания реакции (1б). Поэтому в дальнейшем изучение кинетики реакции (1б) проводили при непрерывном режиме МА с использованием 24 навесок $m(z_1^*)$, что соответствует числу экспериментальных точек на рис. 1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [1] получены следующие выражения, описывающие кинетические параметры и кинетическую кривую протекания модельной реакции (1а) в мельнице АГО-2:

$$\Psi(z_1^*) = N_{2B}(z_1^*)/N_{3B}(z_1^*) = 1/14.8 = 0.0675, \quad (4)$$

$$\xi(z_1^*) = 3g(z_1^*)d^*(z_1^*)s_{12}(z_1^*)/4\pi(R_{MS}^3 + R_B^3) = 0.000697, \quad (5)$$

**Таблица 2.** Расчет изменения коэффициента массопереноса $\Psi(\tau)$ от времени МА($\tau$)

| $\tau$, с | $f\tau$ | $\alpha(\tau)$ | $\Psi(\tau) \times 10^3$ |
|---|---|---|---|
| 900 | 170 | 0.10 | 7.6 |
| 1200 | 227 | 0.16 | 6.9 |
| 1500 | 283 | 0.23 | 6.5 |
| 2100 | 397 | 0.39 | 6.0 |
| 2400 | 454 | 0.47 | 5.8 |
| 2700 | 510 | 0.55 | 5.6 |
| 3000 | 567 | 0.66 | 6.0 |
| 3300 | 624 | 0.72 | 0.45 |
| 3900 | 737 | 0.83 | 0.55 |
| 4200 | 794 | 0.87 | 5.4 |
| 4800 | 907 | 0.93 | 5.1 |

$$-\ln[1-\alpha(\tau, z_1^*)] = \Psi(z_1^*)\Phi^* f\tau[1-(1-\xi)^{f\tau}]/(1-\xi)^{f\tau}, \quad (6)$$

$$f\tau^*(z_1^*)[1-(1-\xi)^{f\tau^*(z_1^*)}]/(1-\xi)^{f\tau^*(z_1^*)} = 4.60/\Psi(z_1^*)\Phi^* \approx 105, \quad (7)$$

где $\Psi$ – коэффициент массопереноса, $\Phi^* \approx 0.65$, а из $\alpha(\tau = \tau^*, z_1^*) = 0.99$ следует $-\ln[1-\alpha(\tau^*, z_1^*)] = 4.60$. Это позволило из (7) найти $f\tau^*(z_1^*) = 363$, а при известной частоте $f = 0.189$ с$^{-1}$ [1] попадания произвольно выбранной пары контактирующих частиц реагентов в область ударного воздействия мелющих тел и $\tau^*(z_1^*) = 1920$ с – время МА для протекания реакции (1а) на 99%.

В этих выражениях единственным, недостаточно обоснованным теоретически [1] или каклибо экспериментально, является $\Psi(z)$ – безразмерная функция параметра разбавления $z$, учитывающая массоперенос подвижной шаровой загрузкой в активируемой шихте, футерующей поверхность мелющих тел (шаров и стенок мельницы), для создания новых контактов между частицами реагентов. До настоящего времени авторам неизвестны работы, посвященные изучению массопереноса в механохимических реакторах. Очевидно, что при экспериментально известной кинетической кривой, численное значение функции $\Psi(z^*)$ может быть определено из (6) при любом конкретном $\alpha = \alpha'$. Более того, в отличие от [1], можно установить и временную зависимость $\Psi(z^*, \tau)$, т.е., и от времени МА($\tau$).

Допустим, см. (2) и (5), что $\xi(z_1^*) \approx \xi(z^*)$, где параметр $\xi(z^*)$ описывает долю изъятого объема $V^*/V$ на ударно-фрикционном контакте выделенной пары частиц реагентов с общим объемом $V$ [1] для исследуемой реакции (1б). Отличие в значениях $\xi(z_1^*)$ и $\xi(z^*)$ обусловлено только незначительной разницей в плотностях $\rho$ и податливостях $\theta = 4(1-\nu^2)/E$ реагентов в реакциях (1а) и (1б), где $E$ – модуль Юнга, а $\nu$ – коэффициент Пуассона. Только $\rho$ и $\theta$ различаются при расчете $V^* = d^*(z^*)s_{12}(z^*)$ [1], где $d^*(z_1^*)$ – толщина реакционного объема $V^*$, а $s_{12}(z_1^*)$ – площадь ударно-фрикционного контакта выбранной пары частиц.

Это позволяет нам (см. рис. 1) впервые экспериментально оценить значение коэффициента массопереноса $\Psi(z^*)$ в процессе МА реакции. Действительно, кондуктометрические измерения показывают, что приблизительно через $\tau = \tau^* = 6300$ с МА реакция завершается и дальнейшая МА не влияет на результаты измерений. Примем значение времени МА $\tau^*$ в качестве маркера протекания реакции (1б) на 99 %. Тогда из (6) и (7) вытекают следующие выражения и оценка для функции $\Psi(z^*, \tau)$:

$$\Psi(z^*, \tau^*) \approx 7.1(1-\xi)^{f\tau^*(z^*)}/f\tau^*(z^*) \times [1-(1-\xi)^{f\tau^*(z^*)}] = 0.0046, \quad (8)$$

$$\Psi(\tau) = -\ln[1-\alpha(\tau)](1-\xi)^{f\tau}/\Phi^* f\tau[1-(1-\xi)^{f\tau}]. \quad (9)$$

Из (8) следует, что на конечной стадии протекания реакции (1б) $\Psi(z^*, \tau^*) \approx 0.0046$.

Выражение (9) явно нелинейное. Поэтому имеет смысл дальнейшее исследование свойств функции $\Psi(\tau)$. В табл. 2 представлены рассчитанные значения $\Psi(\tau)$ в интервале изменения $1 - \alpha(\tau)$ от 0.90 до 0.07. Полученные результаты свидетельствуют, что функция $\Psi(\tau)$ описывается, скорее всего, затухающей и сжимающейся во времени синусоидой.

Объяснение такой закономерности изменения $\Psi(\tau)$ представляется несложным. В начале (первые 600 с активации шихты) преимущественно имеет место измельчение и процесс самофутеровки мелющих тел (образование компактированного слоя МА частиц на поверхности мелющих тел), поэтому среднее значение коэффициента массопереноса на этом участке $\langle\Psi(\tau = 300\text{ с}) = 0.0065 \approx \Psi(\tau = 600\text{ с}) = 0.0058\rangle \approx 0.0061$ меньше чем $\Psi(\tau = 900\text{ с}) \approx 0.0076$ (табл. 2). В дальнейшем также должно происходить чередование интенсивностей процессов самофутеровки и массопереноса мелющими телами, однако такая тенденция с ростом времени МА должна сглаживаться и стремиться к своему некоторому равновесному значению, которое, к сожалению, трудно установить теорети-

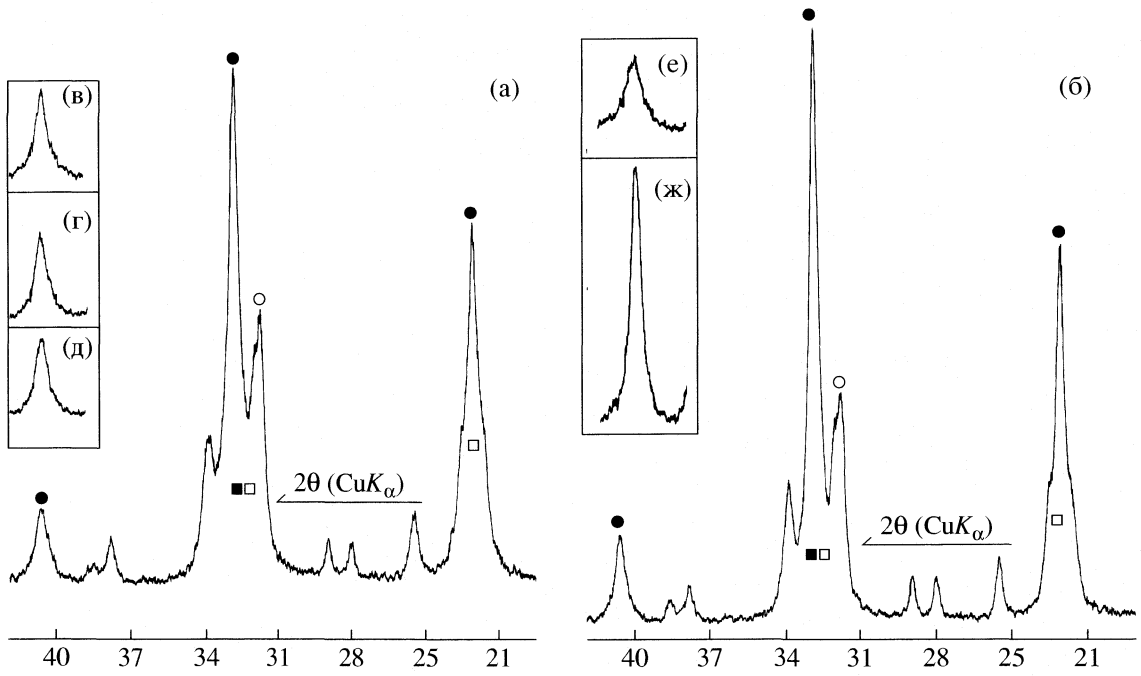



**Рис. 3.** Зависимости динамики протекания реакции (1б) и изменения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) от времени механической активации τ = 1800 (а) и 2100 с (б) по данным РФА. На вставках показаны рефлексы от плоскости (111) TlCl (2θ = 40.65 град) при τ = 600 с (в), 900 (г), 3600 (д), 5400 (е), 300 с (ж).

чески. Мы рекомендуем использовать в качестве равновесного значения $\Psi_{eq}(\tau) = \Psi[\alpha(\tau_{eq}) = 0.5] \approx \approx 0.0057$.

## РАСЧЕТЫ ПО ДАННЫМ РФА

На рис. 3 показаны результаты РФА образцов, которые были использованы нами как для оценки кинетики протекания МА реакции (1б), так и для оценки размеров $D$ областей когерентного рассеяния (ОКР) и деформации $Y$ кристаллической решетки целевого наноразмерного продукта – хлорида таллия (TlCl).

По рис. 1 можно установить, что отношение $\alpha(\tau = 2100\text{ с})/\alpha(\tau = 1800\text{ с}) \approx 0.31/0.23 \approx 1.3$. Если воспользоваться относительными значениями интенсивностей $I$ от плоскостей (110) для TlCl (2θ = = 32.9 град, $d_{110} = 0.272$ нм ) и (200) для NaCl (2θ = = 31.7 град, $d_{200} = 0.282$ нм) получим (рис. 3): $I(\text{TlCl})/I(\text{NaCl}) \approx 1.9 = I(\tau = 1800\text{ с})$ – в случае а; $I(\tau = = 2100\text{ с}) \approx 2.4$ – б. Следовательно, $I(\tau = 2100\text{ с})/I(\tau = = 1800\text{ с}) \approx 2.4/1.9 \approx \alpha(\tau = 2100\text{ с})/\alpha(\tau = 1800\text{ с})$, см., например, [4, 9]. Однако контроль кинетической кривой $\alpha(\tau, z^*)$ на рис. 1 по данным РФА не выглядит таким безупречным, поскольку перекрывание рефлексов исходных и конечных продуктов в области исследуемых углов 2θ значительно увеличивает расхождение определения относительных изменений $\alpha(\tau, z^*)$ методами проводимости и РФА при временах МА равных $1800\text{ с} > \tau > 2100\text{ с}$. Более того, на начальном участке МА перекрывание рефлексов исходных и конечных продуктов реакции выражено настолько, что максимум $I$(NaCl) смещается к значению угла дифракции 2θ ≈ 32 град. Рефлексом, который не перекрывается другими рефлексами компонентов реакции, является рефлекс от плоскости (111) TlCl (рис. 3). В дальнейшем это обстоятельство было преимущественно использовано в работе.

Для расчета (по данным РФА) размеров ($D$) частиц (ОКР) и микродеформаций решетки ($Y$) использовались широко известные способы [15–17], см. также табл. 3:

1) формула Шерера (значение ширины $B_s$ рефлекса РФА от плоскости (111) TlCl для МА образцов на половине их интенсивности) и формула Уоррена (стандартное уширение $B_{st}$ рефлексов РФА, обусловленное прибором, так называемое инструментальное уширение); учитывалась полуширина линии (222) исходного порошка $Na_2SO_4$ (2θ = 38.6 град, $d_{222} = 0.233$ нм, см. также рис. 2), близкая по 2θ и $d_{hkl}$ к рефлексу (111) TlCl;

2) аппроксимация по одной линии Фойгта [16], предполагающая, что вклад в профиль линии за счет $D$ описывается формулой Коши, за счет $Y$ – формулой Гаусса, а также использование интегральной интенсивности рефлекса $B_i$.

Применение формулы $B\cos\theta = (0.9\Lambda/D) + Y\sin\theta$ [15], где Λ = 0.5418 нм – длина волны используемого $CuK_\alpha$-излучения, было затруднено перекры-

**Таблица 3.** Изменеие размеров ОКР и деформации решетки TlCl от времени активации τ

| τ, с | 300 | 600 | 900 | 1200 | 1800 | 2100 | 3600 | 5400 | 7200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Для рефлекса (111) по формулам Шерера $D = 0.9\Lambda/B\cos\Theta$ и Уорена $B^2 = B_s^2 - B_{st}^2$ | | | | | | | | | |
| $B$, рад | 0.0056 | 0.0071 | 0.0078 | 0.0048 | 0.0089 | 0.0073 | 0.0090 | 0.0110 | 0.0029 |
| $D$, нм | 26 | 21 | 19 | 31 | 17 | 20 | 16 | 13 | 50 |
| По Фойгту или интегральной интенсивности рефлекса от плоскости (111) | | | | | | | | | |
| $B_i$, рад | 0.009 | 0.011 | 0.012 | 0.011 | 0.013 | 0.010 | 0.012 | 0.014 | 0.006 |
| $D$, нм | 47 | 28 | 24 | 30 | 34 | 48 | 80 | 80 | 85 |
| $Y$, % | 0.0025 | 0.0026 | 0.0028 | 0.0031 | 0.0046 | 0.0038 | 0.0056 | 0.0075 | 0.0077 |

ванием рефлексов (110) с соответствующими рефлексами $Na_2SO_4$ (ср. рис. 2 и 3). Разделение же эффектов $D$ и $Y$ с использованием вторых порядков отражений (222) и (444) неоднозначно вследствие очень слабой их интенсивности (высокая дисперсность, искаженность и/или неоднофазность материала, перераспределение интенсивности из-за наличия текстуры [18]). Как правило [16], при использовании всех описанных методов приводят в качестве иллюстрации необработанные спектры РФА (оригинал, полученный непосредственно с ленты самописца), как это и сделано в нашей работе (см. рис. 2 и 3).

В качестве комментария табл. 3 следует добавить следующее, см. также [19]. Заниженное и немонотонное изменение размера кристаллитов, рассчитанное по формуле Шеррера без учета влияния микродеформаций $Y$ на уширение рефлекса (111), нельзя признать корректным. Учет $Y$ кардинально меняет характер изменения $D$, который становится ожидаемым. На начальном этапе МА (первые 600 с) "работают" имеющиеся ударно-фрикционные контакты частиц реагентов в исходной смеси [1], поэтому размеры ОКР высокие и близки к значениям для традиционных механохимических реакций [14, 15, 20, 21]. С увеличением τ в результате образования новых контактов реагентов и действия частиц разбавителя ($Na_2SO_4$) происходит уменьшение размеров ОКР. Дальнейшее увеличение τ должно приводить к росту размеров ОКР в результате массопереноса (создания контактов между наноразмерными частицами целевого продукта реакции TlCl), поэтому функция $D(\tau)$ при $\tau \approx 900$ с имеет минимум и непрерывную тенденцию к росту при $\tau > 900$ с. Это происходит и после формального завершения реакции (1б) при $\tau > 6300$ с.

Таким образом, на примере экспериментального исследования протекания реакции (1б), численно установлены следующие закономерности МА и получения наноразмерных систем методом разбавления конечным продуктом: подтверждена величина теоретической оценки параметра молярного разбавления $z = z_1^* = z^* = 11.25$, получена кинетическая кривая протекания реакции, определен коэффициент массопереноса подвижными мелющими телами (шаровой загрузкой) в мельнице АГО-2, рассчитаны размеры блоков ОКР и микродеформаций в кристаллической решетке целевого наноразмерного продукта TlCl.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов №№ 05-05-64572, 03-03-32271) и Интеграционного гранта СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 651.
2. *Miani F., Maurigh F.* Encyclopedia of Nanosci. and Nanotechn. Marcel Dekker, Inc., 2004.
3. *Уракаев Ф.Х., Такач Л., Шевченко В.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С. 1052.
4. *Уракаев Ф.Х., Аввакумов Е.Г.* // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 7. Вып. 3. С. 10.
5. Горная энциклопедия / Под ред. Е.А. Козловского. М.: Советская энциклопедия, 1984–1991. Т. 1–5.
6. *Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р.* Минералогия. М.: Мир, 1987. 592 с.
7. *Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И. и др.* Оптические материалы для инфракрасной техники / Справочное издание. М.: Наука, 1965. 237 с.
8. *Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Кетегенов Т.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 551.
9. *Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижаев А.М.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 1–2. С. 135.
10. *Уракаев Ф.Х., Базаров Л.Ш.* // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 1. С. 54.
11. *Уракаев Ф.Х., Базаров Л.Ш., Шевченко В.С. и др.* // Кокс и химия. 2001. № 8. С. 26.

12. *Уракаев Ф.Х., Гольдберг Е.Л., Еремин А.Ф.* // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. № 17. Вып. 6. С. 22.
13. *Луханин М.В., Авакумов Е.Г., Павленко С.И.* // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 1. С. 32.
14. *Уракаев Ф.Х., Такач Л., Сойка В. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 1–2. С. 255.
15. *Suryanarayana C.* Progr. Mater. Sci. 2001. V. 46. № 1–2. P. 1.
16. *Белова Н.С., Ремпель А.А.* // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 1. С. 7.
17. *de Keijser Th.H., Langford J.I., Mittemeijer E.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 1982. V. 15. P. 308.
18. *Иванов А.Н., Свиридова Т.А., Шелехов Е.В. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2001. № 2. С. 47.
19. *Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижаев А.М. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 2. С 193.
20. *Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В.* // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 4. С. 495.
21. *Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V.* // Powder Technology. 2000. V. 107. № 1–2. P. 93.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 226–230*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 542.971.3:547.546'556.31*

# ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2-НИТРОАЗОБЕНЗОЛОВ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ЩЕЛОЧНЫХ И КИСЛЫХ СРЕДАХ

**© 2006 г. М. А. Зуенко, М. П. Немцева, О. В. Лефедова, Е. В. Гладкова**

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*E-mail: physchem@isuct.ru*

Поступила в редакцию 16.12.2004 г.

Установлена общность схемы химических превращений производных 2-нитроазобензола как с электронодонорными, так и электроноакцепторными заместителями, имеющая место при каталитической гидрогенизации на скелетном никеле. Установлена качественная взаимосвязь параметров сольватационных взаимодействий с растворимостью замещенных 2-нитроазобензолов. Показано, что селективность реакции по отношению к промежуточным продуктам определяется составом растворителя и слабо зависит от природы заместителя. Установлено, что введение гидроксида натрия в растворитель обеспечивает высокую селективность гидрогенизации замещенных 2-нитроазобензолов по соответствующим N-оксидам, а введение уксусной кислоты – по нитрогидразопроизводным.

Превращение замещенных 2-нитроазобензолов, в частности, 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НАБ), в условиях жидкофазной каталитической гидрогенизации протекает по параллельно-последовательной схеме, включающей образование целого ряда промежуточных и побочных продуктов [1, 2]. В ранее опубликованных работах [1–4] отмечалось, что основными промежуточными продуктами гидрогенизации НАБ являются N-оксид 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензтриазола (НО) и 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензол (НГБ), которые образуются одновременно по двум параллельным стадиям химических превращений, причем в присутствии основания НГБ за счет гомогенной внутримолекулярной перегруппировки может превращаться в НО [4]. Дальнейшая гидрогенизация НО определяет селективность гидрогенизации НАБ по целевому продукту – 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензтриазолу (БТ). Информация о механизме процесса и скоростях стадий необходима при выборе оптимальных условий проведения жидкофазной гидрогенизации и разработке промышленных технологий. Варьированием состава растворителя можно достигать высокой селективности реакций гидрогенизации по целевому продукту, также как и при использовании модифицированных катализаторов [5, 6]. Ранее в [1–4] обсуждение схемы превращений и кинетических закономерностей гидрогенизации на скелетном никеле в водно-спиртовых средах касалось исключительно НАБ, анализ влияния заместителя в молекуле исходного соединения на скорость и селективность реакции не проводился и общность схемы превращений различных 2-нитроазобензолов не обсуждалась.

Цель работы – выяснение влияния заместителя на скорость и селективность гидрогенизации производных 2-нитроазобензола на скелетном никеле как в нейтральном водно-спиртовом растворителе, так и в растворителе с добавками кислоты или основания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрогенизацию замещенных НАБ (1 г) проводили на 0.3 г скелетного никелевого катализатора статическим методом при атмосферном давлении и в реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы (100 $см^3$). Скелетный никель получали обработкой никель-алюминиевого сплава 6 М раствором гидроксида натрия. В качестве гидрируемых соединений использовали НАБ, 2-нитро-2'-гидрокси-5'-карбоксиазобензол (НАБК) и 2-нитро-2'-гидрокси-5'-(1,1',3,3'-тетраметил)-азобензол (НАБТМ). Гидрогенизацию проводили в растворителе вода–2-пропанол ($x_2 = 0.66$) – I, с добавкой основания (II) или кислоты (III), соответственно 0.0125 М гидроксида натрия при 0.17 М уксусной кислоты. В ходе реакции отбирали пробы гидрогенизата и фиксировали объем поглощенного водорода, по которому рассчитывали удельную скорость гидрогенизации ($r$, $см^3$ $H_2$/мин г). Содержание исходных и промежуточных продуктов реакции определяли с помощью комплексного метода, сочетающего тонкослойную хроматографию и спектрофотометрию [4, 7]. УФ-спект-

**Таблица 1.** Величина сдвигов K-полос в УФ-спектрах ($\Delta\lambda$), растворимость ($B$) и скорость гидрогенизации замещенных 2-нитроазобензолов в различных растворителях (I–III)

| Соединение (заместитель) | $\Delta\lambda$, нм | $B \times 10^3$, М | $\sigma$ [12] | $r$, см$^3$/(мин г)(333 K) |
|---|---|---|---|---|
| | | I | | |
| НАБ ($-CH_3$) | – | 7.0 ± 0.2 | –0.10 | 460 ± 40 |
| НАБТМ ($-C_8H_{17}$) | – | 9.0 ± 0.5 | –0.14 | 620 ± 50 |
| НАБК (–COOH) | – | <34 | 0.46 | 240 ± 30 |
| | | II | | |
| НАБ ($-CH_3$) | 90 | 10.5 ± 0.50 | –0.10 | 410 ± 40 |
| НАБТМ ($-C_8H_{17}$) | 90 | 13 ± 0.5 | –0.14 | 540 ± 40 |
| НАБК (–COOH) | 100 | <34 | 0.46 | 645 ± 50 |
| | | III | | |
| НАБ ($-CH_3$) | –3 | 6.5 ± 0.5 | –0.10 | 400 ± 40 |
| НАБТМ ($-C_8H_{17}$) | –3 | 10 ± 1 | –0.14 | 360 ± 30 |
| НАБК (–COOH) | –5 | <34 | 0.46 | 160 ± 10 |

Обозначения: растворители I, II и III – вода–2-пропанол ($x_2$ = 0.66), вода–2-пропанол ($x_2$ = 0.66) с добавкой NaOH (0.125 М) и вода–2-пропанол ($x_2$ = 0.66) с добавкой $CH_3COOH$ (0.1 М) соответственно.

ры замещенных 2-нитроазобензолов получали на спектрофотометре СФ-4А по стандартной методике.

Известно, что скорость реакции в гетерогенно-каталитических процессах пропорциональна величинам адсорбции и реакционной способности реагентов [8]. При гидрогенизации замещенных 2-нитроазобензолов скорость реакции будет зависеть от концентрации гидрируемого соединения и водорода, адсорбированного на поверхности скелетного никеля. Определяющую роль в изменении величин адсорбции и реакционной способности участников реакции играет растворитель. Авторами работ [9–11] была установлена связь между величиной батохромного сдвига K-полосы в УФ-спектрах поглощения замещенных нитробензолов, скоростью реакции, константами Гаммета и составом растворителя. Установлено, что рост сольватации вызывает повышение растворимости и уменьшение адсорбции гидрируемого соединения, что способствует росту наблюдаемой скорости реакции. В настоящей работе степень сольватационных взаимодействий также характеризовали величиной батохромного смещения максимумов поглощения в УФ-спектрах замещенных 2-нитроазобензолов относительно их положения в нейтральном водно-спиртовом растворителе, в котором значения длин волн максимумов поглощения составили 360 нм для НАБК и 420 нм для НАБ и НАБТМ.

В табл. 1 приведены величины бато- (+) и гипсохромных (–) смещений максимума поглощения в УФ-спектрах замещенных 2-нитроазобензолов в щелочной и кислой средах ($\Delta\lambda$), а также экспериментально определенные значения растворимости НАБ, НАБТМ и НАБК ($B$) и скоростей их гидрогенизации на скелетном никеле в изучаемых растворителях.

Независимо от природы заместителя в УФ-спектрах 2-нитроазобензолов наблюдается значительное батохромное смещение полосы поглощения замещенных 2-нитроазобензолов в щелочной среде, и, напротив, незначительное гипсохромное смещение – в кислой среде.

Существенный батохромный сдвиг (95 ± 5 нм) в присутствии гидроксида натрия обусловлен ионизацией молекул НАБ, НАБТМ и НАБК [13]. Экспериментально установлено, что в этом случае замещенные 2-нитроазобензолы обладают наибольшей растворимостью. Минимальная растворимость гидрируемых соединений наблюдается в кислой среде. Характер смещения максимума поглощения в УФ-спектрах НАБ, НАБТМ и НАБК и характер изменения их растворимости в различных средах согласуются с представлениями авторов работ [9–11] о взаимосвязи между растворимостью гидрируемых соединений, сольватирующей способностью растворителя и его составом.

Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что четкой взаимосвязи между скоростью гидрогенизации НАБ, НАБТМ и НАБК и их растворимостью в различных средах не наблюдается. По-видимому, зависимость скорости поглощения водорода от состава жидкой фазы главным образом определяется наличием двух групп (нитро- и азогруппы) и изменением их реакционной способности по отношению к водороду под влиянием растворителя. Полученные данные поз-

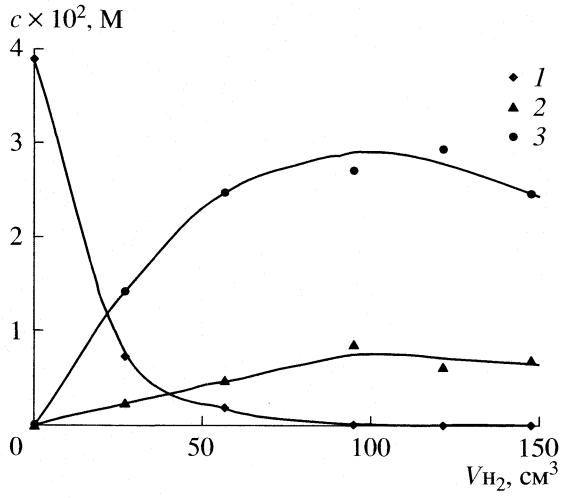



**Рис. 1.** Изменение концентрации НАБ (*1*), НО (*2*) и НГБ (*3*) в ходе гидрогенизации в растворителе 2-пропанол–вода с добавкой уксусной кислоты; $T$ = 275 K, pH 4.93.

воляют говорить только о качественной взаимосвязи констант Гаммета с наблюдаемой скоростью реакции. В нейтральном и кислом растворах гидрогенизация НАБ и НАБТМ, имеющих электронодонорные заместители, протекает с более высокой скоростью, чем гидрогенизация НАБК, в котором присутствует электроноакцепторная группа. В щелочной среде влияние заместителя нивелируется благодаря ионизации молекул гидрируемых соединений, вследствие чего скорость реакции определяется исключительно составом растворителя. Об этом также свидетельствуют данные по селективности гидрогенизации НАБ, НАБТМ и НАБК в различных средах. На рис. 1–3 приведены зависимости концентраций замещенных 2-нитроазобензолов, N-оксидов бензтриазолов и нитрогидразопроизводных от количества поглощенного водорода при проведении гидрогенизации НАБ в кислой, НАБТМ в нейтральной и НАБК в щелочной средах. Эти кинетические кривые и данные табл. 2 свидетельствуют о том, что селективность реакции резко изменяется при переходе от нейтральной водно-спиртовой среды к щелочным и кислым растворам.

В ранее опубликованных работах [2–4] отмечалось, что промежуточные продукты гидрогенизации НАБ–НГБ и НО образуются одновременно в двух параллельных направлениях, в связи с чем особенности гидрогенизации замещенных 2-нитроазобензолов определяются, в первую очередь, одновременным превращением нитро- и азогрупп, которые находятся во взаимном о-сопряжении [2–5].

В табл. 2 приведены значения максимальных селективностей, наблюдаемых в ходе гидрогенизации, по отношению к N-оксиду замещенного бензотриазола ($S_1$) и по отношению к нитрогидразопроизводному ($S_2$), а также их соотношение ($S_1 : S_2$). Это соотношение отражает вклад параллельных направлений в общей схеме превращений замещенных 2-нитроазобензолов, обусловленных одновременной гидрогенизацией нитро- и азогруппы.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в водно–спиртовом растворителе в присутствии гидроксида натрия наблюдается высокий выход соответствующих

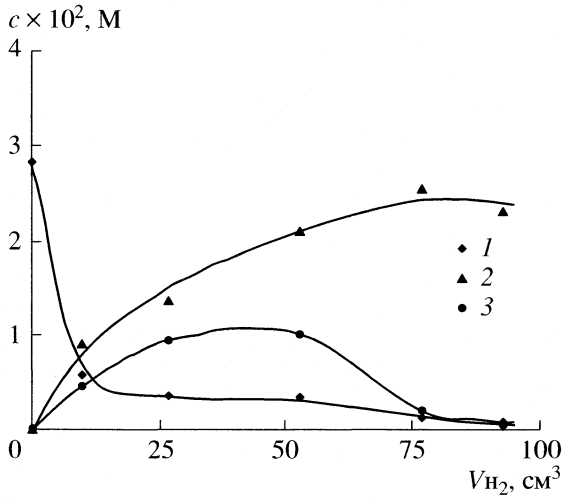



**Рис. 2.** Изменение концентрации НАБТМ (*1*), N-оксида 2-2'-гидрокси-5'–(1,1',3,3'-тетраметил)–бензтриазола (*2*) и 2-нитро-2'-гидрокси-5'–(1,1',3,3'-тетраметил)–гидразобензола (*3*) в ходе гидрогенизации в растворителе 2-пропанол–вода с добавкой гидроксида натрия; $T$ = 275 K, pH 14.08.

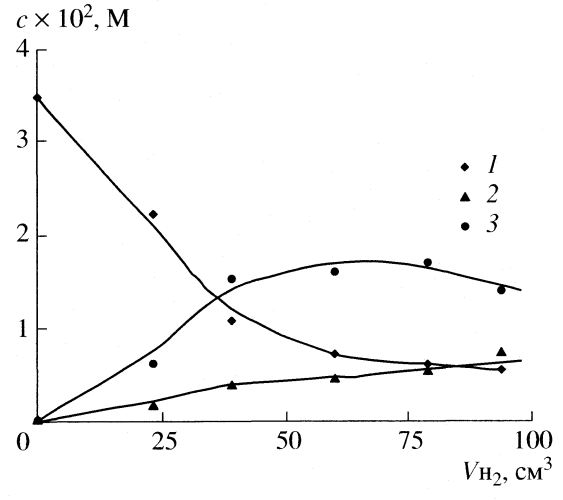



**Рис. 3.** Изменение концентрации НАБК (*1*), N-оксида 2-2'-гидрокси-5-карбоксибензтриазола (*2*) и 2-нитро-2'-гидрокси-5'-карбоксигидразобензола (*3*) в ходе гидрогенизации в растворителе 2-пропанол–вода; $T$ = = 275 K, pH 8.56.

N-оксидов замещенных бензтриазолов ($S_1$). Гидрогенизация замещенных 2-нитроазобензолов в данном растворителе протекает с высокими скоростями, что, вероятно, связано с ростом компланарности молекул, так как ионизация замещенных 2-нитроазобензолов способствует вхождению всех заместителей в единую цепочку сопряжения и одновременной активации и гидрогенизации нитро- и азогруппы [13]. Рост компланарности молекулы подтвержден результатами квантово-химических расчетов для модели неионизированного и ионизированного состояния молекул НАБ [14]. Согласно данным, приведенным в табл. 1, в щелочной среде отмечается и наиболее высокая растворимость всех использованных нитроазосоединений, что обеспечивает протекание гидрогенизации при повышенной концентрации водорода в адсорбционном слое поверхности скелетного никеля. В [3, 4, 7] отмечалось, что повышение концентрации адсорбированного водорода приводит к увеличению вклада ассоциативного механизма адсорбции и росту селективности гидрогенизации по НО и БТ, что согласуется с результатами, приведенными в табл. 2.

**Таблица 2.** Селективность гидрогенизации замещенных 2-нитроазобензолов на скелетном никеле в различных растворителях (I–III) при 275 K

| Соединение (заместитель) | $S_1$, % | $S_2$, % | $S_1 : S_2$ |
|---|---|---|---|
| | I | | |
| НАБ (–$CH_3$) | 35 | 48 | 1 : 1.4 |
| НАБТМ (–$C_8H_{17}$) | 40 | 52 | 1 : 1.3 |
| НАБК (–COOH) | 23 | 57 | 1 : 2.6 |
| | II | | |
| НАБ (–$CH_3$) | 70 | 32 | 2.2 : 1 |
| НАБТМ (–$C_8H_{17}$) | 82 | 37 | 2.3 : 1 |
| НАБК (–COOH) | 67 | 42 | 1.6 : 1 |
| | III | | |
| НАБ (–$CH_3$) | 22 | 76 | 1 : 3.5 |
| НАБТМ (–$C_8H_{17}$) | 24 | 88 | 1 : 3.7 |
| НАБК (–COOH) | 21 | 54 | 1 : 2.6 |

Обозначения см. табл. 1 и текст.

В кислой среде наблюдается высокая селективность гидрогенизации НАБ, НАБТМ и НАБК по соответствующим нитрогидразопроизводным ($S_2$). Так, селективность гидрогенизации НАБ и НАБТМ по нитрогидразопроизводному возрастает в 1.7 раза и практически не изменяется для НАБК при переходе от нейтрального водно-спиртового растворителя к кислому. Вероятно, это связано со снижением адсорбционной способности молекулы НАБК по азогруппе вследствие уменьшения на ней электронной плотности под влиянием электроноакцепторной карбоксильной группы.

Известно, что соединения с ненасыщенными двойными связями обладают бифильными свойствами при адсорбции на металлах [15]. Тем не менее, предварительные результаты свидетельствуют о том, что наиболее высокие скорости характерны для гидрогенизации производных азобензола в кислых средах, а также для азобензолов с электронодорными заместителями [16]. Одной из причин роста скорости гидрогенизации азогруппы в кислых средах может быть увеличение доли слабосвязанной молекулярной формы адсорбированного водорода, наиболее активной в гидрогенизации ненасыщенных двойных связей [17, 18]. Авторами [19, 20] показано, что доля адсорбированного водорода с энергией связи с поверхностью, не превышающей 30–40 кДж/моль, активной в гидрогенизации двойной связи, существенно возрастает при переходе от щелочных и нейтральных сред к кислым растворам. Согласно данным [19, 20], при изменении pH водного раствора от 14.2 до 5.42 предельные величины адсорбции у слабосвязанной с поверхностью молекулярной формы водорода возрастают в 7 раз, в то время как у прочносвязанной атомарной формы – снижаются в 3.5 раза.

В нейтральном водно-спиртовом растворителе образование N-оксидов замещенных бензотриазолов и нитрогидразопроизводных происходит примерно в равной степени и соотношение $S_1 : S_2$ близко к 1. Увеличение выхода N-оксидов при переходе от нейтральных к щелочным растворам обусловлено высокой скоростью образования триазольного цикла [4]. В кислых средах скорость циклизации промежуточных продуктов низкая, что способствует увеличению выхода нитрогидразопроизводных [4, 7].

Таким образом, характер изменения соотношения $S_1 : S_2$ в различных средах позволяет говорить о существенном влиянии природы добавок к растворителю на реакционную способность нитро- и азогрупп в молекулах замещенных 2-нитроазобензолов. Так, введение уксусной кислоты в водно-спиртовый растворитель позволяет увеличить селективность гидрогенизации НАБ, НАБТМ и НАБК по нитрогидразопроизводным, а введение гидроксида натрия, напротив, – высокую селективность по соответствующим N-оксидам бензтриазолов. Полученные результаты свидетельствуют об общности схемы превращений в условиях каталитической гидрогенизации 2-нитроазобензолов как с электронодонорными, так и электроноакцепторными заместителями и об определяющей роли состава растворителя на селективность.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1573.
2. *Лефедова О.В., Ефимов А.А., Звегинцева Г.Б. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. №2. С. 3.
3. *Лефедова О.В, Прохорова С.Н.* // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1985. С. 61.
4. *Лефедова О.В., Немцева М.П., Николаев В.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1175.
5. *Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. Вып. 3. С. 556.
6. *Сульман Э.М.* Каталитическое гидрирование кислород- и азотсодержащих органических соединений в промышленном синтезе витаминов и химико-фармацевтических препаратов: Автореф. дис. … докт. хим. наук. М.: Ин-т орган. химии, 1989. 45 с.
7. *Зуенко М.А., Немцева М.П., Лефедова О.В., Николаев В.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1015.
8. *Киперман С.Л.* // Тр. ИОКЭ АН КазССР. 1976. № 13. С. 3.
9. *Комаров С.А., Гостикин В.П.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 1937.
10. *Комаров С.А., Орехова Т.И.* // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1978. С. 87.
11. *Комаров С.А., Гостикин В.П., Белоногов К.Н.* Влияние добавок щелочи на кинетические закономерности восстановления *n*-нитрофенола в водно-спиртовых средах. М., 1976. 9 с. – Деп. ВИНИТИ № 3295.
12. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1967. 356 с.
13. *Саввин С.Б., Кузин Э.Л.* Электронные спектры и структура органических молекул. М.: Наука, 1974. 277 с.
14. *Николаев В.Н., Лефедова О.В.* // Мат.VIII Межд. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Иваново, 2001. С. 223.
15. *Сокольский Д.В., Дорфман Я.А.* Координация и гидрирование на металлах. Алма-Ата: АН КазССР, 1975. 216 с.
16. *Кротов А.Г., Лефедова О.В., Антина Л.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 41.
17. *Билялова К.Ж.* Определение теплот адсорбции этилена и ацетиленовых углеводородов из жидкой фазы на платине и палладии калориметрическим методом: Дис. … канд. хим. наук. Алма-Ата: Ин-т орган. катализа и электрохимии КазССР, 1987. 316 с.
18. *Абдрахманова Р.М., Шмонина В.П., Сокольский Д.В.* // Каталитическое восстановление и гидрирование. Иваново, 1970. С. 46.
19. *Улитин М.В.* // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1985. С. 106.
20. *Логинов С.А.* Термодинамика адсорбции водорода на пористом никеле из водных растворов. Дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 1997. 110 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 231–235

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.22:66.094.17

# ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК 1,4-ФЕНИЛЕНДИАМИНА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРОАНИЛИНА

**© 2006 г. К. Г. Ажигалиев, О. В. Лефедова, М. В. Улитин**

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*E-mail: physchem@isuct.ru*

Поступила в редакцию 16.12.2004 г.

Изучено влияние состава водных растворителей, содержащих добавки 1,4-фенилендиамина, на скорость и селективность жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина. Показано, что с ростом концентрации 1,4-фенилендиамина в растворе наблюдаемые скорости реакции снижаются в 2–8 раз, а энергии активации на равнодоступной поверхности остаются практически неизменными. Выявлена корреляционная взаимосвязь констант скорости гидрогенизации 4-нитроанилина, величин адсорбции гидрируемого соединения и теплот сольватации 4-нитроанилина в водных растворах 1,4-фенилендиамина. Полученные данные обсуждены с позиций влияния специфических сольватационных взаимодействий на величины адсорбции и константы скорости реакции на поверхности катализатора.

Ароматические амины как конечные продукты превращения нитрогруппы входят в состав реакционных сред, использующихся в процессах жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Доказано, что введение ароматических аминов в состав реакционных сред приводит к изменению селективности реакций, активности и устойчивости работы катализаторов [1, 2]. Обладая высокой донорно-акцепторной способностью [3], амины способны изменять скорости гидрогенизации главным образом за счет изменения величин адсорбции замещенных нитробензолов в результате конкурентной адсорбции растворителя и реагирующих веществ [2, 4]. Однако, имеющаяся в литературе информация о причинах влияния добавок ароматических аминов на кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации крайне ограничена.

Цель настоящей работы – исследование влияния добавок 1,4-фенилендиамина на кинетические закономерности реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на скелетных никелевых катализаторах в воде и в водных растворах 2-пропанола.

Выбор объекта исследования обусловлен практическими задачами: 1,4-фенилендиамин является конечным продуктом гидрогенизации 4-нитроанилина и находит широкое применение в качестве мономеров и полупродуктов тонкого органического синтеза.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ[1]

Скелетный никель готовили обработкой диспергированного сплава состава 50 мас. % Ni : 50 мас. % Al водным раствором гидроксида натрия по известной методике [5]. В работе использовали катализаторы, полученные из сплавов со средними радиусами частиц 2.0, 3.2, 4.8, 8.0, 12.0 мкм. Удельная поверхность и пористость скелетного никеля, определенные из изотерм низкотемпературной адсорбции аргона, равнялись $90 \pm 5$ м$^2$/г Ni и 0.45–0.5 [5] и практически не зависели от дисперсности. Промотированные катализаторы получали из сплавов, содержащих 4 мас. % титана или молибдена, со средним радиусом частиц 4–5 мкм по той же методике.

Исследования кинетических закономерностей реакции гидрогенизации 4-нитроанилина проводили статическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода по известным методикам [5]. Условия проведения опытов позволяли полностью исключить влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента. Гидрогенизацию 4-нитроанилина проводили в воде и водном растворе 2-пропанола с мольной долей органического компонента $x_2 = 0.545$, с добавками 1,4-фенилендиамина, концентрацию которого $x_{ФДА}$ варьировали от 0 до 35 мас. %. В ходе реакции волюмометрическим методом измеряли наблюдаемые скорости поглощения водорода, а также кон-

[1] В выполнении экспериментальной части работы принимала участие студентка А.В. Ерина.

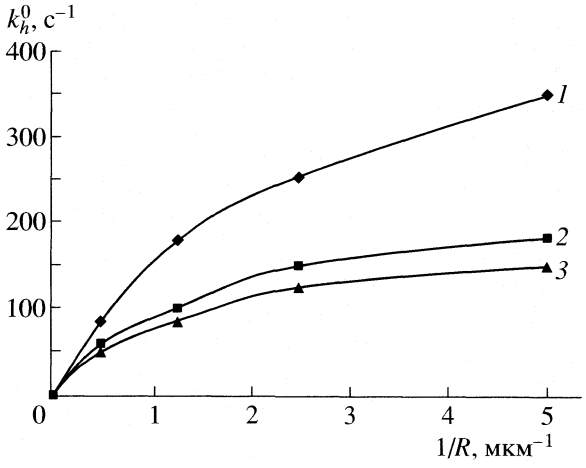



**Рис. 1.** Зависимости наблюдаемых констант скоростей реакции гидрогенизации 4-нитроанилина $k_н^0$ в амино-водных растворах с различным содержанием 1,4-фенилендиамина от размеров частиц скелетного никеля при 303 K. Содержание 1,4-фенилендиамина, мас. %.: *1* – 0, *2* – 2, *3* – 5.

тролировали полноту превращения гидрируемого соединения анализом проб реакционной среды методом тонкослойной хроматографии. Все опыты проводили при температурах от 298 до 343 K.

Из результатов кинетического эксперимента находили наблюдаемые скорости гидрогенизации 4-нитроанилина ($r_{H_2}$). Для этого использовали процедуру численного дифференцирования сплайн–интерполированных зависимостей количеств поглощенного водорода от времени с учетом коридора погрешности измерений. Предварительные опыты показали, что гидрогенизация 4-нитроанилина протекала по гидрогенизационному направлению [6]. Об этом свидетельствовал вид кинетических кривых, на которых имелись области постоянных скоростей поглощения водорода, переходящие при снижении концентрации 4-нитроанилина в области первого порядка по гидрируемому соединению. Кроме того, было установлено, что введение в состав растворителя добавок 1,4-фенилендиамина не изменяло качественного вида кинетических кривых [2]. Поэтому в качестве основной кинетической характеристики реакционной способности 4-нитроанилина была выбрана наблюдаемая скорость реакции в области нулевого порядка по гидрируемому соединению ($r_{H_2}^0$).

Из значений наблюдаемых скоростей поглощения водорода рассчитывали наблюдаемые константы скорости реакции $k_н^0$. Расчеты $k_н^0$ проводили с учетом растворимости водорода и давления насыщенных паров растворителя. Далее по значениям $k_н^0$ на образцах скелетного никеля с разными размерами частиц находили степени использования поверхности катализатора и константы скорости реакции на равнодоступной поверхности $k_s^0$. Методики учета диффузионного торможения при обработке результатов кинетического эксперимента и исходные данные для проведения расчетов представлены в [2, 4, 7]. Проведенный статистический анализ показал, что погрешности определения значений $r_{H_2}^0$ и $k_s^0$ составляли соответственно 3–5% и 8–15%.

Интенсивность сольватационных взаимодействий 4-нитроанилина и скелетного никеля с растворами 1,4-фенилендиамина характеризовали теплотами переноса и сольватации. Теплоты растворения 4-нитроанилина и смачивания скелетного никеля, необходимые для расчета тепловых эффектов переноса и сольватации, определяли экспериментально на калориметре с изотермической оболочкой по методикам, описанным в [8].

Для моделирования закономерностей адсорбции гидрируемого соединения в условиях реакции гидрогенизации были получены изотермы избыточной адсорбции 4-нитроанилина на графите с удельной поверхностью $100 \pm 5$ м$^2$/г. Известно [5, 9], что графит, так же как и скелетный никель, относится к пористым адсорбентам с разветвленной структурой микропор и может моделировать адсорбционные свойства реального катализатора. Величины адсорбции измеряли объемным методом исследования адсорбционных равновесий [8, 10]. Равновесные концентрации 4-нитроанилина определяли спектрофотометрическим методом.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены зависимости наблюдаемых констант скоростей поглощения водорода в ходе гидрогенизации 4-нитроанилина в водных растворах 1,4-фенилендиамина от радиуса частиц скелетного никеля.

Из полученных данных следует, что гидрогенизация 4-нитроанилина протекает в области заметного внутридиффузионного торможения по водороду, вклад которого в общую скорость реакции повышается с ростом концентрации 1,4-фенилендиамина. Поэтому для обсуждения причин влияния растворителя на кинетические параметры гидрогенизации 4-нитроанилина следует использовать константы скорости реакции на поверхности катализатора и энергии активации $E_s$.

В табл. 1 представлены значения наблюдаемых скоростей поглощения водорода $r_{H_2}^0$ в ходе гидрогенизации 4-нитроанилина, наблюдаемых констант $k_н^0$ и констант скоростей реакции на по-

верхности катализатора $k_s^0$ в воде и водном растворе 2-пропанола с $x_2$ = 0.545, содержащих добавки 1,4-фенилендиамина.

Полученные данные, часть из которых приведена в табл. 1, свидетельствуют о том, что наблюдаемые скорости гидрогенизации 4-нитроанилина в воде превышают соответствующие значения в водном растворе 2-пропанола. Введение 1,4-фенилендиамина в состав всех растворителей вызывает существенное (в 2–8 раз) уменьшение скоростей реакции. Однако в водно-спиртовых растворах наблюдаемая скорость реакции постоянно снижается с ростом $x_{ФДА}$, в то время как в воде при концентрациях 1,4-фенилендиамина выше 5 мас. % скорость гидрогенизации остается практически постоянной.

По мнению авторов [4, 6, 7], основная причина влияния растворителя на скорость реакций гидрогенизации заключается в сольватации поверхности катализатора и молекул гидрируемых соединений в растворе. Сольватационные взаимодействия оказывают влияние на свойства поверхности и состояние реагирующих веществ в растворах [7–10] и определяют закономерности адсорбции водорода и реагирующих веществ. В частности, сольватация приводит к изменению растворимости гидрируемых соединений, которая обусловливает изменение их величин адсорбции на поверхности катализатора. Снижение величин адсорбции гидрируемых соединений с ростом растворимости вызывает падение скоростей реакций гидрогенизации, протекающих по гидрогенизационному направлению [11, 12].

Согласно [13], растворитель взаимодействует с активными центрами поверхности катализатора по донорно-акцепторному механизму. Авторами [5, 8] экспериментально доказана взаимосвязь теплот сольватации поверхности скелетного никеля с донорными числами индивидуальных растворителей. Ароматические амины, обладая высокой донорно-акцепторной способностью [3], сольватируют поверхность катализатора более интенсивно, чем вода или алифатические спирты [8, 14], и способны понижать адсорбцию 4-нитроанилина в ходе реакции в результате конкурентного характера адсорбционных взаимодействий.

Для проверки изменения адсорбционной способности 4-нитроанилина в присутствии амина были проведены исследования процесса адсорбции 4-нитроанилина на графите, моделирующем поверхность скелетного никеля. Результаты эксперимента показали, что величины адсорбции 4-нитроанилина снижаются при переходе от воды к водным растворам 2-пропанола. Еще более резкие снижения величин адсорбции гидрируемого соединения наблюдаются в растворах, содержащих 1,4-фенилендиамин. Влияние состава растворителя на адсорбционную способность 4-нитроанилина иллюстрируют данные, представленные в табл. 2. Кроме того, в табл. 2 приведены значения наблюдаемых констант скоростей гидрогенизации 4-нитроанилина ($k_н^0$), а также экспериментально измеренные теплоты переноса гидрируемого соединения ($\Delta_{tr}H$) из воды в водные растворы 1,4-фенилендиамина. Теплоты переноса рассчитаны из данных по теплотам растворения твердого 4-нитроанилина в используемых растворителях, полученных калориметрическим методом. Значения теплоты растворения 4-нитроанилина в воде равно –6.5 ± 0.1 кДж/моль.

**Таблица 1.** Кинетические параметры реакции гидрогенизации 4-нитроанилина в растворах 1,4-фенилендиамина при 323 K ($R_{кат}$ = 4.5 мкм)

| Состав растворителя | | $r^0_{H_2} \times 10^2$, моль/(с кг) | $k_h^0$, $с^{-1}$ | $k_s^0$, $с^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| $x_2$ | $x_{ФДА}$ | | | |
| 0.000 | 0 | 15 | 445 | 1270 |
| 0.000 | 2 | 4 | 255 | 400 |
| 0.000 | 5 | 4 | 240 | 320 |
| 0.545 | 0 | 10 | 180 | 200 |
| 0.545 | 2 | 5 | 68 | 70 |
| 0.545 | 5 | 2 | 20 | 22 |

**Таблица 2.** Величины адсорбции 4-нитроанилина на графите ($a_{RNO_2}$), теплоты переноса ($\Delta_{tr}H$) и наблюдаемые константы скорости гидрогенизации 4-нитроанилина в растворах с добавками 1,4-фенилендиамина при 298 K

| Состав растворителя | | $a_{RNO_2} \times 10$, моль/кг | $-\Delta_{tr}H$, кДж/моль | $k_h^0$, $с^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| $x_2$ | $x_{ФДА}$ | | | |
| 0.000 | 0 | 1.5 | 0 | 320 |
| 0.000 | 2 | 1.0 | 1.7 | 149 |
| 0.000 | 5 | 0.7 | 6.4 | 129 |
| 0.000 | 8 | 0.5 | 6.9 | – |
| 0.032 | 0 | 1.3 | – | 285 |
| 0.019 | 0 | 0.8 | – | 160 |
| 0.545 | 0 | 0.5 | – | 70 |

Из полученных данных следует, что рост концентраций 1,4-фенилендиамина и 2-пропанола в воде вызывает симбатное изменение величин адсорбции 4-нитроанилина на графите, экзотермичности процесса сольватации гидрируемого соединения и наблюдаемых констант скорости реакции. Следует отметить, что при $x_{ФДА}$ > 5 мас. % как теплоты переноса, так и константы скорости

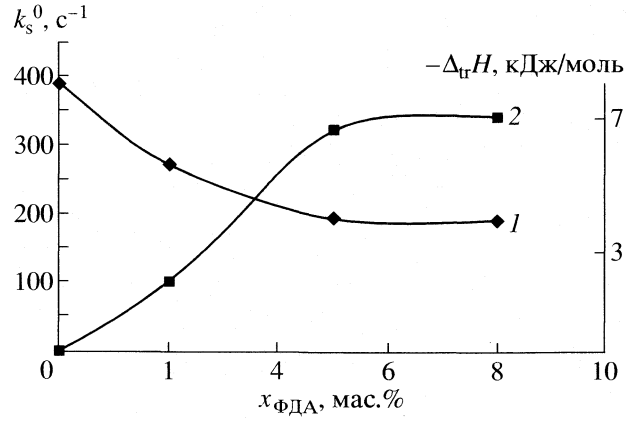



**Рис. 2.** Корреляционные зависимости константы скорости реакции на поверхности скелетного никеля ($k_s^0$) и теплоты переноса 4-нитроанилина ($\Delta_{tr}H$) от концентрации 1,4-фенилендиамина в воде.

гидрогенизации практически не зависели от концентрации 1,4-фенилендиамина в растворе.

На рис. 2 приведены корреляционные зависимости констант скорости гидрогенизации на поверхности катализатора ($k_s^0$), величин адсорбции 4-нитроанилина ($a_{RNO_2}$) и изменений теплот сольватации гидрируемого соединения, которое характеризуют значения $\Delta_{tr}H$. Подобная взаимосвязь была получена авторами [15] при исследовании реакции гидрогенизации нитробензола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что одной из основных характеристик, определяющих скорость гидрогенизации 4-нитроанилина, являются величины адсорбции гидрируемого соединения на поверхности катализатора, которые зависят от интенсивности сольватационных взаимодействий в объеме раствора. При повышении концентрации 1,4-фенилендиамина в воде более 5 мас. % величины адсорбции и теплоты переноса слабо зависят от состава среды, что выражается в практически постоянных значениях констант скорости гидрогенизации в растворах с высокой концентрацией амина. Постоянные значения теплот сольватации 4-нитроанилина в растворах при высоких концентрациях 1,4-фенилендиамина могут быть обусловлены образованием сольватов типа $RNO_2$–$RNH_2$ [16]. Образование подобных ассоциатов, вероятно, возможно за счет водородных связей между атомами кислорода нитрогруппы и протонами аминогруппы. В условиях эксперимента данное мольное соотношение 4-нитроанилин–1,4-фенилендиамина достигалось при концентрации амина выше 5 мас. %. В то же время значения наблюдаемых энергий активации процесса гидрогенизации 4-нитроанилина в водных растворах 1,4-фенилендиамина возрастали с 32 до 37 кДж/моль при увеличении $x_{ФДА}$ в воде от 0 до 8 мас. % и далее оставались практически постоянными. Энергии активации на поверхности катализатора $E_s$ = = 46 ± 5 кДж/моль и не зависят от состава растворителя. Полученные данные хорошо согласуются с представлениями о влиянии сольватационных взаимодействий в растворе на скорость реакций жидкофазной гидрогенизации, приведенными в работах [4, 8, 16].

Результаты кинетических исследований показали, что добавки 1,4-фенилендиамина оказывают аналогичное влияние на кинетические закономерности реакции гидрогенизации 4-нитроанилина на катализаторах, промотированных титаном и молибденом. Кроме того, введение в состав растворителя 1,4-фенилендиамина, несмотря на снижение наблюдаемых скоростей реакции, повышает устойчивость работы катализаторов. Так, в оптимальном растворителе на 1 г скелетного никеля возможно переработать до 100 г 4-нитроанилина, что более чем в два раза выше, чем в водных растворах 2-пропанола. Отличительной особенностью промотированных катализаторов является еще большая устойчивость их работы при мало отличающихся параметрах активности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каталитическое жидкофазное восстановление ароматических нитросоединений / Под ред. Овчинникова П.Н. Л.: Химия, 1969. 210 с.
2. *Нищенкова Л.Г., Филиппенко Л.К., Ерина А.В.* // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1979. С. 106.
3. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1967. 356 с.
4. *Нищенкова Л.Г., Гостикин В.П., Белоногов К.Н.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 9. С. 1310.
5. *Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 59. № 5. С. 915.
6. *Нищенкова Л.Г., Филиппенко Л.К., Волкова Н.И.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 9. С. 51.
7. *Комаров С.А., Гостикин В.П., Белоногов К.Н.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 1937.
8. *Улитин М.В., Барбов А.В., Гостикин В.П.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.
9. *Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С.* Кинетика и динамика при физической адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 26.

10. *Улитин М.В., Гостикин В.П., Гуськов И.П.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2700.
11. *Шмонина В.П.* // Тр. ИОКЭ АН КазССР. Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1971. Т. 1. С. 38.
12. *Шмонина В.П., Середенко В., Кулажанов К.С.* // Прикл. и теор. химия. Алма-Ата, 1973. Вып. 4. С. 339.
13. *Сокольский Д.В., Дорфман Я.А.* Координация и гидрирование на металлах. Алма-Ата: АН КазССР. 1975. 216 с.
14. *Улитин М.В.* // Плен. лекций IV Всес. симпоз.: Калориметрия в адсорбции и катализе. Новосибирск, 1989. С. 102.
15. *Комаров С.А., Лефедова О.В., Гостикин В.П.* Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1980. С. 71.
16. Азотсодержащие соединения / Под ред. И.О. Сазерленда. Пер. с англ. // Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса О.У. М.: Химия, 1976. Т. 3. 736 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 236–238

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

# СВЕРХКИСЛОТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

© 2006 г. М. В. Вишнецкая, И. Ю. Якимова, И. А. Сидоренкова

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва*

*E-mail: Merkyrij@mail.ru*

Поступила в редакцию 04.02.2005 г.

Обнаружено окисление диоксида серы, диоксида азота, монооксида углерода и др. в безводной трифторуксусной кислоте (TFA) при комнатной температуре. Показано, что окислительная способность безводной TFA в реакциях с неорганическими веществами связана с растворенным в ней молекулярным кислородом, который придает ей свойства сверхкислоты с $pK_a \simeq -12$. Предложены механизмы реакций активного кислорода с неорганическими субстратами.

Каталитическую активность фторсодержащих сверхкислот, таких как $HF–SbF_5$, $FSO_3H$, $FSO_3H–SbF_5$ в превращениях углеводородов обычно связывают с высокой подвижностью протонов, способных образовывать карбониевые ионы [1]. Ранее в работе [2] было обнаружено, что безводная трифторуксусная кислота (TFA) также проявляет свойства сверхкислот, и было предположено, что это связано с растворенным в ней молекулярным кислородом, который находится в активном состоянии, отличном от основного триплетного. Поэтому представлялось интересным, с одной стороны, исследовать более детально химическую природу растворенного в TFA активного кислорода, а с другой стороны, выяснить, не является ли высокая окислительная активность общим свойством классических сверхкислот. В связи с этим в настоящей работе было изучено окисление широкого набора неорганических веществ в безводной TFA в сопоставлении с аналогичными их превращениями во фторсульфоновой кислоте (FSA), одной из самых сильных сверхкислот.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление оксида серы(IV) исследовали при комнатной температуре, пропуская ток $SO_2$ со скоростью 20 мл/мин через безводную TFA или FSA (100 мл), находящуюся в барботере. Эксперимент продолжали до появления проскока $SO_2$ на выходе из реактора (по изменению окраски водного раствора бихромата калия). Образовавшийся оксид серы(VI) определяли гравиметрическим методом. Для этого из барботера отбирали 20 мл раствора, к которому добавляли избыток 20%-ного раствора $Ba(NO_3)_2$ и далее нагревали при 50°C в течение 20 мин. Нагревание было необходимо для разрушения ангидрида кислоты Каро и его димеров, которые, как нами было обнаружено, являлись первичными продуктами окисления $SO_2$ в TFA и не давали осадка с нитратом бария. Осадок $BaSO_4$ отделяли от раствора, промывали дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы и взвешивали [3]. В случае фторсульфоновой кислоты учитывали также серу, содержащуюся в самой FSA.

Превращение оксида азота(IV) исследовали аналогичным методом. Окончание реакции определяли по появлению $NO_2$ на выходе из системы. Присутствие нитрат(V)-ионов в реакционной смеси было установлено реакцией "бурого кольца" [4]. Количество образовавшегося оксида азота(V) оценивали по количеству поглощенного до проскока оксида азота(IV). Порядок проведения экспериментов по окислению $SO_2$ и $NO_2$ был таков, что происходило 100%-ное превращение исходного субстрата в соединения с более высокой степенью окисления.

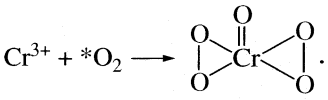
Окисление CO также проводили при комнатной температуре. Монооксид углерода, полученный под действием $H_2SO_4$ (конц.) на муравьиную кислоту, барботировали через безводную TFA. При перегонке безводной TFA с поглощенным CO выделялся диоксид углерода, что приводило к выпадению белого осадка $BaCO_3$ из раствора нитрата бария. Поскольку в процессе перегонки выделяющийся $CO_2$ неполностью поглощался раствором нитрата бария, то определить степень превращения субстрата в этом случае не представлялось возможным.

Для всех экспериментов проводили параллельные опыты с TFA, из которой растворенный кислород удаляли путем добавления щавелевой кислоты до отрицательной реакции "бензольного кольца" с иодидом калия. Часть экспериментов по окислению проводили также с ледяной уксусной кислотой.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку в [5] предполагалось, что в TFA могут образоваться пероксидные группы, то прежде всего была экспериментально проверена эта гипотеза. Однако все качественные реакции на пероксидные группы в TFA дали отрицательный результат. Отсюда следует, что окислительная способность TFA связана исключительно с растворенным в ней активным кислородом. Реакционная способность этого активного кислорода была показана при взаимодействии TFA с целым рядом веществ, способных к окислительно-восстановительным превращениям: хлоридом хрома(III), оксидами углерода(II), серы(IV) и азота(II) и (IV).

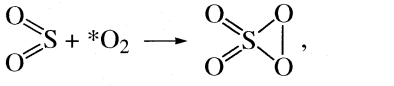
Соединения Cr(III) могут окисляться до степени окисления хрома +6 как при действии окисляющих расплавов, так и в водных растворах, при этом всегда образуются оксосоединения. В кислой среде окисление до хрома(VI) идет только под действием сильных окислителей. При смешении равных объемов TFA и водного раствора $CrCl_3$ происходило изменение зеленого цвета на синий, что свидетельствовало об образовании пероксокомплекса $CrO_5$. Поскольку TFA, как отмечалось выше, не содержит пероксидных групп, то образование пероксокомплекса $CrO_5$ обусловлено взаимодействием $Cr^{3+}$ именно с растворенным активным кислородом ($*O_2$):

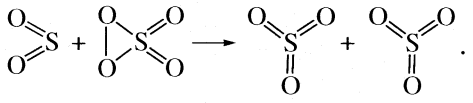


Важно подчеркнуть, что с молекулярным кислородом в триплетном состоянии образования такого пероксокомплекса не было отмечено. Таким образом, активный кислород в TFA оказался более сильным окислителем, чем бихромат калия.

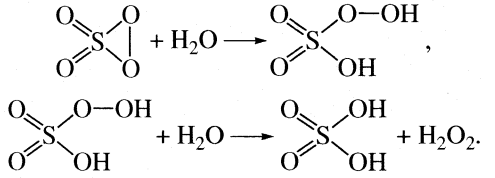
Окисление диоксида серы в отсутствие катализатора идет очень медленно, и для осуществления этого процесса необходим перевод кислорода в активное состояние.

Трифторуксусная кислота поглощает $SO_2$ в соотношении 8.8 : 1 (моль). По окончании реакции в смеси обнаружены пероксогруппы, сера(VI) и полное отсутствие серы(IV):





Сочетание пероксогрупп и серы (VI) отвечает формульной единице ангидрида кислоты Каро ($SO_4$). Действительно, после гидролиза при легком нагревании были получены $H_2SO_4$ и $H_2O_2$:



Эти результаты служат прямым доказательством присутствия в безводной TFA растворенного активного кислорода, который расходуется на окисление $SO_2$. Возникает вопрос о возможности компенсировать этот расход путем поглощения молекулярного кислорода. После завершения реакции окисления серы(IV) в серу(VI), когда весь растворенный кислород был израсходован, через TFA пропустили поток воздуха, после чего окисление серы(IV) возобновилось. Следовательно, чередуя процедуры насыщения TFA кислородом воздуха и окисления $SO_2$, можно окислить фактически неограниченное его количество. Таким образом, TFA может рассматриваться как катализатор окисления $SO_2$ в присутствии растворенного молекулярного кислорода.

Роль трифторуксусной кислоты как катализатора окисления заключается в активации растворенного в ней кислорода. В работе [6] показано, что фторсодержащие соединения образуют весьма прочные комплексы с молекулярным кислородом. Такое комплексообразование приводит к изменению электронной конфигурации молекулы дикислорода, которая, по-видимому, отвечает реакционноспособному синглетному состоянию. Полученная электронная конфигурация молекулы кислорода отвечает уже ее синглетному состоянию, чем, возможно, и объясняются аномально сильные окислительные свойства кислорода в TFA, а также прочность связи растворенного кислорода с молекулами TFA.

Все сверхкислоты в своем составе содержат атом фтора, поэтому логично предположить, что они также будут растворять молекулярный кислород и переводить его в активное состояние. Фторсульфоновая кислота $HF \cdot SO_3$ – самая сильная из известных кислот: ее значение $pK_a = -13.5$; она наиболее распространена как сверхкислотный катализатор. Единственным прямым доказательством наличия в ней растворенного активного кислорода могло бы быть окисление $SO_2$ в $SO_3$, поскольку восстановление молекулярного кислорода, содержащегося в фторсульфоновой кислоте, меняет степень окисления центрального атома, разрушая тем самым молекулу сверхкислоты.

Различия в поведении FSA и TFA, как было обнаружено, заключались в отсутствии пероксогрупп и намного большим (в 4 раза) количеством поглощенного и превращенного $SO_2$. Бóльшая растворимость $SO_2$ в FSA по сравнению с TFA свя-

зана с донорно-акцепторным и дативным взаимодействием атома серы с кислородом соседней молекулы, приводящим к образованию тримеров и полимеров $(SO_3)_n$, весьма характерных для оксида серы(VI). Возможно, именно большей концентрацией $SO_2$ в $HF \cdot SO_3$ объясняется и отсутствие пероксосоединений как промежуточных продуктов окисления:

$$SO_2 + SO_4 \longrightarrow 2SO_3.$$

Гипотеза о стабилизации активного синглетного кислорода в фторсодержащих сверхкислотах позволяет рассмотреть два варианта их взаимодействия с субстратом после его одноэлектронного окисления и образования ион-радикальных пар или КПЗ, комплекса с переносом заряда:

$$A + {}^*O_2 \cdot F\text{–}R \longrightarrow \left[A^{+\cdot}\,\underline{O_2^{-\cdot}} \cdot F\text{–}R\right],$$

$$\left[A^{+\cdot}\,\underline{O_2^{-\cdot}} \cdot F\text{–}R\right] \xrightarrow{1} A^{+\cdot} + O_2^{-\cdot} \cdot F\text{–}R$$
$$\xrightarrow{2} AO_2 + \underline{F\text{–}R}.$$

Если энергия взаимодействия анион-радикала $O_2^{-\cdot}$ со фторсодержащими фрагментами больше его энергии взаимодействия с катион-радикалом $A^{+\cdot}$, то происходит разделение зарядов, и катион-радикал выходит из комплекса (маршрут 1). Дальнейшая его судьба зависит от собственной природы, а также от кислотности среды [7]. Если же энергия взаимодействия $O_2^{-\cdot}$ со фторсодержащими фрагментами меньше его энергии взаимодействия с $A^{+\cdot}$, то происходит объединение зарядов и образуются кислородсодержащие субстраты A (маршрут 2). Действительно, в работе [2] было показано, что продуктами превращения метилфенилциклопропана в оксигенированной TFA являются димеры 1-(бутенил)-4-(3-фенилбутил)-бензола со степенью превращения 97%. После частичного удаления кислорода образуются те же продукты, однако, конверсия снижается до 70%. Таким образом, в случае метилфенилциклопропана реализуется первый маршрут превращения субстрата в TFA.

Как и в случае диоксида серы, окисление $NO_2$ в безводной TFA протекает через стадию образования пероксосоединений азота(V), которые разрушаются при воздействии воды и при нагревании с образованием азотной кислоты. Как показывает расчет, в реакцию окисления $NO_2$ вступает значительно больше молекул активного кислорода ($O_2$ : TFA = 1 : 12) по сравнению с окислением $SO_2$ (1 : 17). Это связано, по-видимому, с меньшим значением потенциала ионизации для $NO_2$ (9.78 эВ) по сравнению с $SO_2$ (12.34 эВ). Кроме того, в безводной TFA происходит окисление веществ и с более высоким потенциалом ионизации, например, монооксида углерода (14 эВ). В последнем случае пероксидные соединения в реакционной смеси зафиксированы не были.

Таким образом, сверхкислоты могут проводить каталитическое окисление диоксидов серы и азота, монооксида углерода уже при комнатной температуре. Их окислительное действие обусловлено растворенным в них молекулярным кислородом, который представляет собой активную синглетную форму $O_2$. При этом формально не относящаяся к сверхкислотам трифторуксусная кислота способна не только растворять и прочно удерживать значительное количество молекулярного кислорода, но и активировать его.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Танабе К.* Катализаторы и каталитические процессы. М.: Химия, 1993. С. 82.
2. *Вишнецкая М.В., Романовский Б.В., Болесов И.Г., Мельников М.Я.* // Докл. АН СССР. 1993. Т. 330. № 1. С. 204.
3. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. М.: Высш. школа, 1989. С. 152.
4. *Алексеев В.А.* Курс качественного химического полумикроанализа. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1958. С. 505.
5. *Гехман А.Е., Моисеева Н.И., Моисеев И.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 4. С. 605.
6. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 2. С. 195.
7. *Вишнецкая М.В., Романовский Б.В.* // Рос. хим. журн. 1994. Т. 38. № 6. С. 12.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 239–243*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 541.128*

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКИСЛОТНЫХ СРЕДАХ

**© 2006 г. М. В. Вишнецкая, И. Ю. Якимова, И. А. Сидоренкова**

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва*

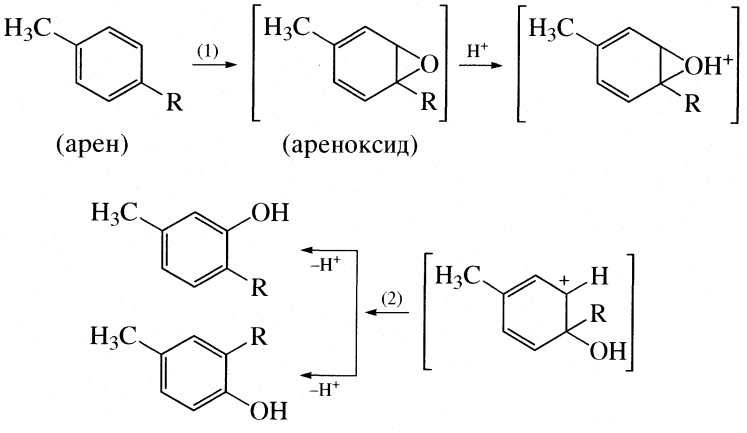
*E-mail: sidorenkova@list.ru*

Поступила в редакцию 20.01.2005 г.

Изучено превращение органических веществ ароматического и алифатического рядов в безводной трифторуксусной кислоте (TFA) при комнатной температуре. Показано, что TFA способна активировать растворенный в ней молекулярный кислород, который придает этой кислоте свойства сильного окислителя. Установлено, что превращение органических веществ в трифторуксусной кислоте протекает через стадию образования пероксидных соединений, причем окисление алкилароматических молекул проходит только по бензольному кольцу и не затрагивает боковую цепь. Обнаружена определенная аналогия между превращениями толуола и *п*-ксилола в трифторуксусной кислоте и биохимическим окислением этих субстратов моно- и дезоксигеназами. Предложены механизмы окисления толуола, *п*-ксилола и пропилена активным кислородом в сверхкислотах.

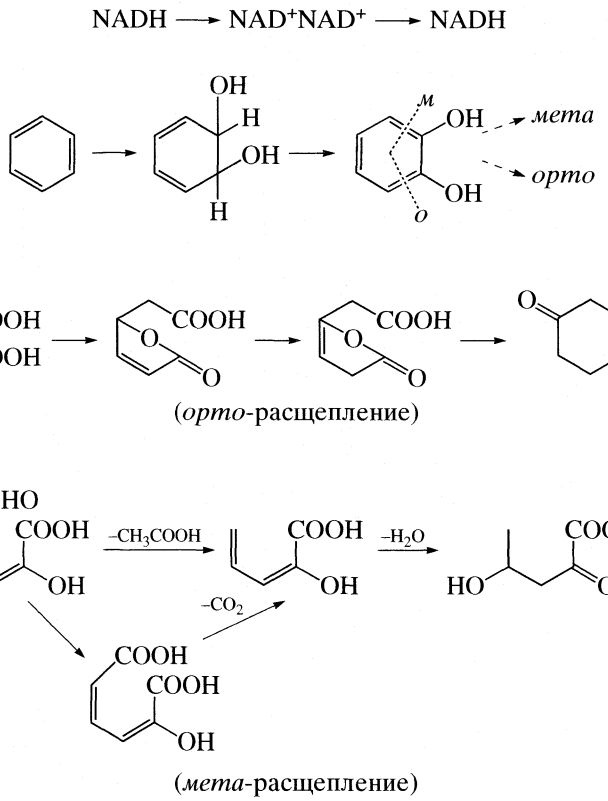
Окисление органических субстратов в присутствии солей переходных металлов в среде трифторуксусной кислоты (TFA) было описано неоднократно [1–3]. В частности, было установлено, что окисление алкилароматических соединений в этой каталитической системе протекает только по боковой цепи, не затрагивая бензольное кольцо. Замещенные бензолы, а также конденсированные ароматические соединения, не содержащие способных к окислению заместителей, как правило, в этих реакциях образуют продукты с функциональными группами, которые непосредственно связаны с ароматическим ядром. Алкилароматические соединения при окислении дают, кроме упомянутых выше соединений, продукты монозамещения в α-положении боковой цепи, а также соответствующие оксо- и карбоксипроизводные.

В отличие от гомогенного катализа в ферментативном катализе окисление алкилароматических соединений происходит только по кольцу и не затрагивает боковую цепь [4, 5]. Биохимические реакции протекают с участием полифункциональных оксигеназ, которые, используя молекулярный кислород, способны проводить окисление органических субстратов, внедряя атом O по связи C–H. Так, при гидроксилировании производных бензола полифункциональными оксигеназами вначале образуются нестабильные эпоксиды (ареноксиды), а затем может произойти либо сдвиг заместителя, либо гидролиз с образованием неароматического дигидродиола:



Здесь (1) – ферментативное окисление, (2) – перегруппировка.

Особенно важным в процессе метаболизма является окислительное расщепление С–С-связей, которое происходит в растениях, животных и микроорганизмах. Ниже представлены схемы бактериального окислительного расщепления ароматических структур:




Образование карбоксильных групп с последующим декарбоксилированием может приводить к последовательному отщеплению атомов С и тем самым к полной деградации исходной молекулы. В связи с этими результатами можно предполагать, что образование промежуточных пероксидов является ключевой стадией, определяющей региоселективность в окислительном катализе органических субстратов.

С другой стороны, как было установлено в работе [6], в безводной трифторуксусной кислоте (которая не может быть стехиометрическим окислительным агентом, но тем не менее способна проводить мягкое окисление) ее функция связана с растворенным молекулярным кислородом. Кроме того, в безводной трифторуксусной и фторсульфоновой кислотах окисление неорганических субстратов (сероводород, хлориды металлов, оксиды серы и азота) происходит с образованием промежуточных пероксидов. Поэтому несомненно интересным представлялось распространить "механистические" представления ферментативного катализа на окисление органических соединений во фторсодержащих кислотах и, в частности, в TFA. Этой проблеме и посвящена настоящая работа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Превращение толуола, метилацетата, ацетона, этанола, бензола и циклопентена проводили в статической системе при комнатной температуре и атмосферном давлении. Исходное соотношение субстрат : безводная TFA составляло 1 : 1. Превращение пропилена исследовали аналогичным образом, насыщая безводную TFA пропиленом до соотношения субстрат:трифторуксусная кислота, равного 1 : 1 и 2 : 1. Отделение трифторуксусной кислоты от продуктов реакции осуществляли с помощью перегонки и экстракции водой. Селективность ($S$) рассчитывали как количество молей образовавшегося продукта на 100 молей превращенного субстрата. Конверсия толуола составила 3 мас. %, а *n*-ксилола – 4.2 мас. %.

Наличие пероксидных соединений в реакционных смесях устанавливали с помощью качественных реакций с бихроматом калия и сульфатом титанила. В первом случае при смешении бихромата калия или его раствора с веществом, содержащим пероксид, сразу же появляется темно-синяя окраска, обусловленная образованием пероксида хрома(V) [7]. Во втором случае при смешении раствора сульфата титанила с пероксид-содержащим веществом появляется желтое окрашивание раствора [7].

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографе Chrom-5 (кварцевая капиллярная колонка с нанесенной жидкой фазой Карбовакс 20М, пламенно-ионизационный детектор, газ-носитель – азот, температурный режим: нагрев от 62 до 200°С со скоростью 20 К/мин).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

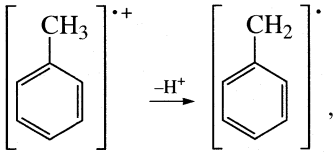
Состав продуктов превращения (моль/100 молей) толуола и *п*-ксилола в TFA, определенный по данным хроматографического анализа, приведен ниже:

| Продукт | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Толуол | 39.4 | 42.8 | 16.7 | 1.1 |
| *п*-ксилол | 40.2 | 41.2 | 17.5 | 1.1 |

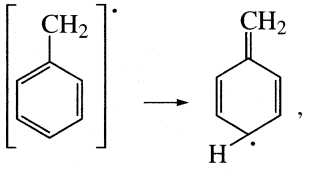
Здесь I – крезолы, II – фенолы, III – ксиленолы и IV – триметилфенолы.

Эти результаты свидетельствуют, что в отличие от окисления в присутствии солей переходных металлов [1–3], здесь боковая цепь не затрагивается, а окисление проходит только по кольцу: продуктами реакции в данном случае были фенол, крезолы, все изомеры ксиленолов и триметилфенолы. Соотношение фенола и полиметилфенолов (~1 : 1) позволяет предположить, что эти продукты образовались в результате переалкилирования крезолов.

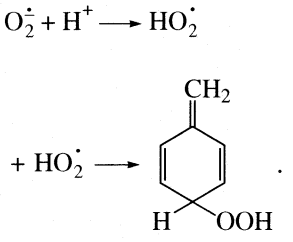
Известно, что для активного кислорода характерны одноэлектронные переходы, а в результате одноэлектронного окисления органических субстратов образуется катион-радикал [2]. В свою очередь катион-радикал толуола – очень сильная СН-кислота (p$K$ = –56 [8]), поэтому для него характерны депротонирование и образование радикальных частиц:



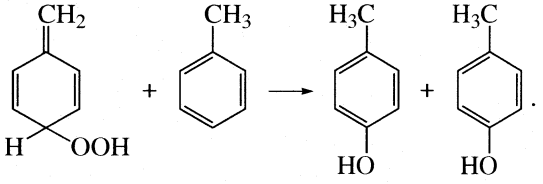
далее происходит гиперконъюгация



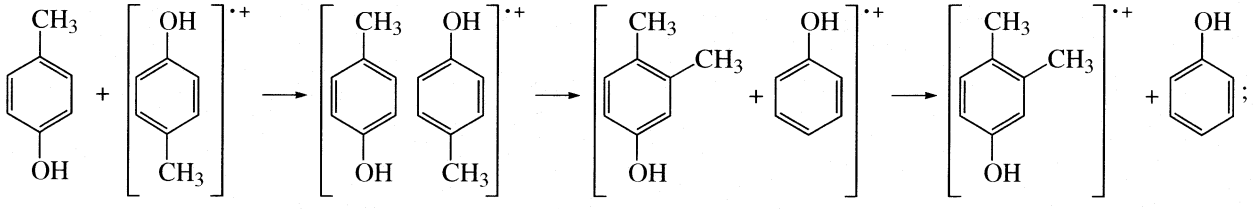
т.е. электрон будет локализован на ядре в пара-положении. Дальнейшая атака в это положение может происходить гидропероксидным радикалом:



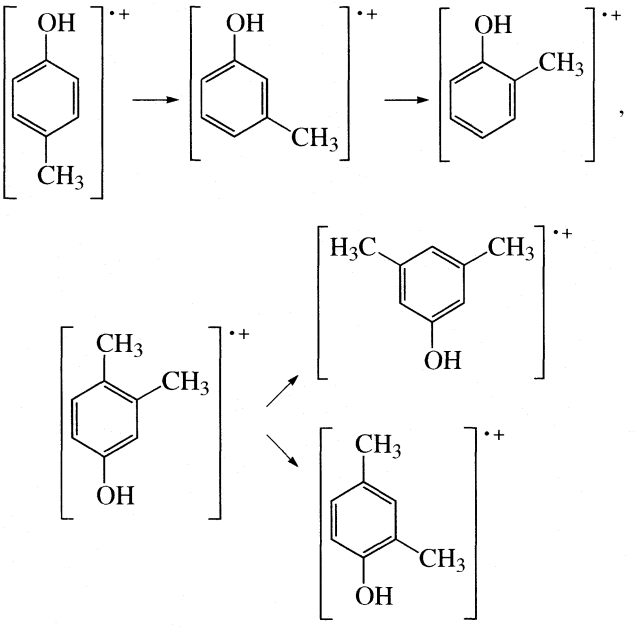
В результате переноса атомарного кислорода на материнскую молекулу толуола образуется конечный продукт – крезол:



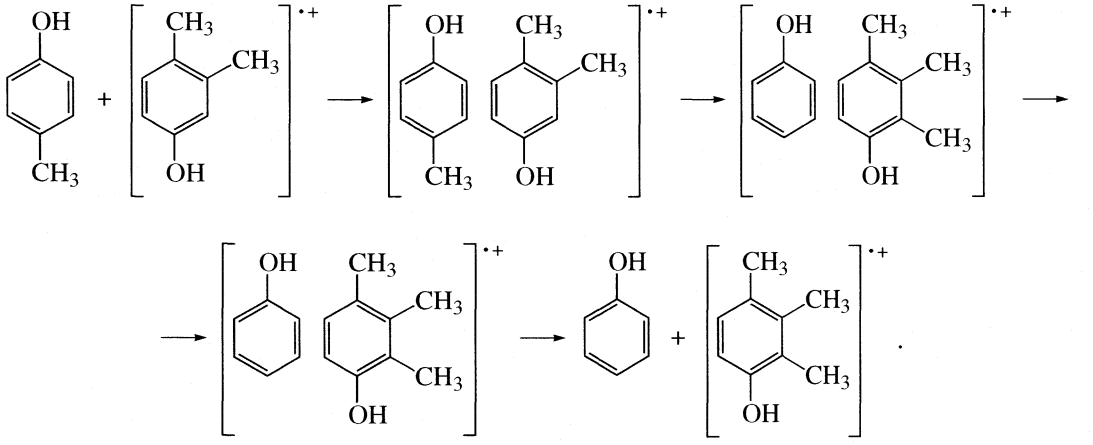
Для большинства катион-радикалов свойственно образование димерных структур [9], внутри которых может происходить метильный сдвиг, в результате чего получается фенол и ксиленол:



метильный сдвиг может осуществляться и внутри одной молекулы:

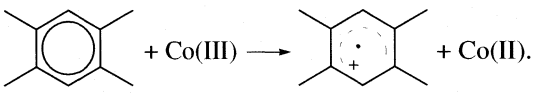


Триметилфенолы образуются тем же путем:



Исследование реакций ацетона, этилового спирта, пропилена, метилацетата, бензола, циклопентена в среде безводной TFA показало, что все эти соединения образовывали кислородсодержащие продукты реакции. При этом во всех случаях сразу после начала реакции было зафиксировано образование пероксогрупп. Следует, однако, отметить, что в реакции с бензолом кислородсодержащих продуктов обнаружено не было, а в реакционной смеси было установлено наличие бифенила.

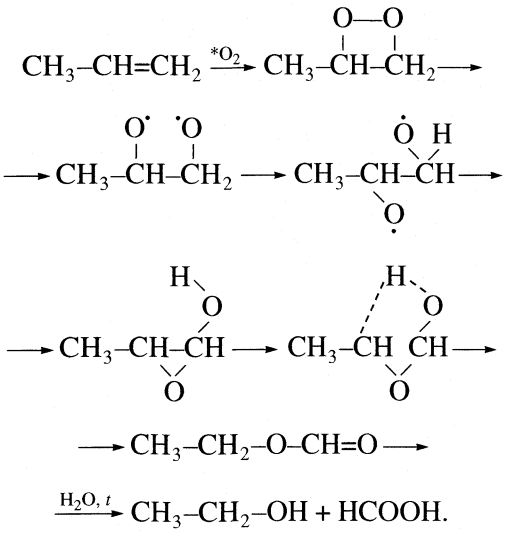
Для гомогенных систем методом ЭПР было показано [2], что при комнатной температуре бензол, толуол, тетраметилбензол и другие алкилбензолы с трифторацетатом Co(III) вступают в окислительно-восстановительное взаимодействие и образуют соответствующие катион-радикалы, которые настолько быстро подвергаются дальнейшим взаимодействиям, что зафиксировать исходные катион-радикалы удавалось только при низких температурах и для субстратов, геометрия которых затрудняет образование димеров:



В то же время известно, что одной из характерных особенностей самих катион-радикалов является их способность образовывать димерные структуры в результате реакции с исходной электронейтральной молекулой [10–12].

Данные анализа реакционной смеси после превращения пропилена показали присутствие только этанола и небольших количеств ацетона. По-

скольку здесь в качестве промежуточного продукта было также зафиксировано образование пероксидного соединения, можно предположить следующий механизм окисления:



Однако в продуктах гидролиза муравьиной кислоты обнаружено не было. Не исключено, что CHOOH, обладая сильными восстановительными свойствами, быстро расходуется в реакции окисления. Действительно, проведя контрольную реакцию взаимодействия CHOOH с трифторуксусной кислотой, мы обнаружили полное окисление муравьиной кислоты, что и объясняет ее отсутствие в продуктах окисления пропилена. С другой стороны, этанол также хорошо окисляется кислородом TFA, но в данном случае, по-видимому, весь кислород был израсходован в первую очередь на окисление пропилена и муравьиной кислоты.

Таким образом, в трифторуксусной кислоте при комнатной температуре превращение исследованных органических веществ действительно протекает по схеме биохимического окисления моно- и дезоксигеназами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Белецкая И.П.* // Успехи химии. 1981. Т. 52. С. 1007.
2. *Koshi J.K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 21. P. 7114.
3. *Koshi J.K.* // Ibid. 1968. V. 90. № 19. P. 5196.
4. *Уоллен Л.И., Стодола Ф., Джексон Р.* Типовые реакции ферментативной химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 408.
5. *Coulston F., Korter F.* Pathways of enzymatic degradation. V. 1. N. Y.; L.: Acad. Press, 1972. P. 106.
6. *Вишнецкая М.В., Якимова И.Ю., Сидоренкова И.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 236.
7. *Губен-Вейль.* Методы органической химии. М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1963. С. 575.
8. *Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. С. 352
9. *Тодорес З.А.* Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986. С. 238.
10. *Fabre P.L., Devynck J., Tremillon B.* // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 113. № 2. P. 251.
11. *Nyberg K.* // Acta Chim. Scand. 1971. V. 25. № 10. P. 3770.
12. *Миркинд Л.А.* // Успехи химии. 1975. Т. 46. № 11. С. 2088.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 244–249

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.78

# ЭФФЕКТИВНЫЕ ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ЖИДКОСТИ И В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ В МЕТАНОЛЕ

**© 2006 г. А. Ю. Осадчев, Т. П. Степанова**

*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

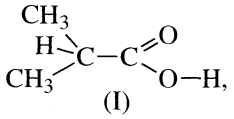
*E-mail: tams@imc.macro.ru*

Поступила в редакцию 29.11.2004 г.

Изучены дипольные моменты изомасляной кислоты (I) в жидкости ($\mu_1$) и в разбавленных растворах в метаноле ($\mu_2$) в области температур 20–50°C. Показано, что диэлектрическая проницаемость I в жидкости растет с температурой; диэлектрическая проницаемость растворов I меньше, чем чистого растворителя (метанола), и ее значения тем меньше, чем больше концентрация I в растворе и чем выше температура раствора. Расчет эффективных дипольных моментов I проведен по теории поляризации Онсагера для случая чистой жидкости и по статистической теории поляризации Бакингейма для растворов различных концентраций кислоты в метаноле. Малые величины $\mu_1$ (~0.8 D) и повышенные значения $\mu_2$ (~3.0 D) по сравнению с дипольным моментом кислоты в газообразном состоянии $\mu_0$ (1.9 D) проанализированы в связи с характером межмолекулярных взаимодействий кислота–кислота, кислота–растворитель и растворитель–растворитель, в которых определяющую роль играет водородная связь. На основании анализа дипольных моментов I в растворе в метаноле сделан вывод, что значения $\mu_1$ и $\mu_2$ являются дипольными моментами ассоциатов и сольватов, образованных однородными и разнородными молекулами за счет межмолекулярных водородных связей, с повышением температуры их стехиометрия изменяется.

Изучение дипольных моментов низкомолекулярных аналогов полимерных молекул, мономеров, гидрированных мономеров, а также жидкостей, используемых в качестве растворителей полимеров, – необходимый этап при установлении влияния молекулярных взаимодействий на дипольные моменты и конформационные свойства макромолекул. В соответствии со статистической поворотно-изомерной теорией полимерных цепей [1], сопоставление дипольного момента макромолекулы, приходящегося на мономерное звено, с дипольным моментом свободного мономерного звена или низкомолекулярного аналога, определенным в разбавленных растворах, позволяет получать информацию о характере близкодействия в цепи, поскольку в этом случае учитывается взаимодействие мономерного звена макромолекулы с растворителем. В связи с тем, что макромолекулярный клубок представляет собой ансамбль стерически сближенных за счет ковалентных связей мономерных звеньев, исследование диэлектрической поляризации мономерной жидкости дает полезную информацию о возможных специфических молекулярных взаимодействиях мономерных звеньев в клубке без растворителя.

В данной работе проведено методом дипольных моментов исследование молекулярных взаимодействий в изомасляной кислоте (I), по своему химическому строению аналогичной мономерному звену ионогенной макромолекулы полиметакриловой кислоты, в жидкости и в полярном растворителе (метаноле). Как следует из формул метанола и I



(I)

обе молекулы полярны и содержат гидроксильные группы, которые могут быть источником межмолекулярных взаимодействий с образованием водородных связей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изомасляная кислота высокой степени очистки была предоставлена Химическим факультетом Санкт-Петербургского государственного университета. В качестве растворителя использовали свежеперегнанный метанол, высушенный и очищенный согласно стандартной методике.

Для исследования диэлектрической поляризации жидкостей использовали ячейку, представляющую собой систему трех жестко скрепленных платиновых пластин с межэлектродным зазором $\delta = 0.8$мм. В межэлектродном пространстве ячейки отсутствует конструкционный изоляционный материал, что повышает точность измерений диэлектрических параметров. Собственную элект-

рическую емкость диэлектрической ячейки $C_0$ (электрическую емкость межэлектродного пространства конденсатора) определяли стандартным способом, используя соотношение $C = \varepsilon C_0 + C_{пар}$ ($C_{пар}$ – постоянная паразитная электрическая емкость подводящих проводов) и неполярные растворители (бензол, гептан толуол и четыреххлористый углерод) в температурном интервале 15–60°C. Получено значение $C_0 = 4.53$ пФ. Емкость заполнения ячейки составляет ~1 см$^3$. Точность определения диэлектрической проницаемости не хуже ±0.1%. Измерение диэлектрической проницаемости проводили на частоте 1 Мгц с помощью моста Е7-12.

Удельный объем $v_{уд}$ растворов и растворителей измеряли в бикапиллярном пикнометре-дилатометре с тороидальным резервуаром (объем заполнения ~2 см$^3$) в интервале температур 20–50°C. Концентрации растворов не превышали ~2.13 мол. %. Погрешность определения удельных объемов не хуже ±0.0005 см$^3$/г.

Определение дипольных моментов молекул I в полярном растворителе метаноле проводили по статистической теории поляризации Бакингейма [2] для двухкомпонентной системы:

$$\begin{aligned}&[(\varepsilon_{12}-1)(2\varepsilon_{12}+1)/3\varepsilon_{12}]V_{12}-\\&-[(n_1^2-1)(2\varepsilon_{12}+1)/(2\varepsilon_{12}+n_1^2)]V_1x_1-\\&-[(n_2^2-1)(2\varepsilon_{12}+1)/(2\varepsilon_{12}+n_2^2)]V_2x_2=\\&=(4\pi N_A/3kT)[\mu_{1эф}^2x_1+\mu_{2эф}^2x_2],\end{aligned}\qquad(1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость; $n$ – показатель преломления; $V$ – молярный объем, $V = Mv_{уд}$; $v_{уд}$ – удельный объем; $M$ – молекулярная масса; $x$ – молярная доля; $T$ – абсолютная температура; $N_A$ – число Авогадро; $k$ – постоянная Больцмана; $\mu_{эф}$ – эффективный дипольный момент; индексы 1 и 2 относятся к растворителю и растворенному веществу соответственно.

Согласно статистической теории диэлектрической поляризации,

$$\mu_{эф}^2 = (\mu')^2 g, \qquad (2)$$

где $g$ – параметр корреляции в ориентациях дипольных моментов, характеризующий взаимодействие ближнего порядка; $\mu'$ – дипольный момент полярной молекулы, связанный с ее дипольным моментом в вакууме $\mu_0$ соотношением

$$(\mu')_{1,2} = [(n_{1,2}^2+2)(2\varepsilon_{12}+1)/3(2\varepsilon_{12}+n_{1,2}^2)](\mu_0)_{1,2},$$

$$\begin{aligned}(\mu_{эф})_{1,2}^2 &= (\mu')_{1,2}^2 g_{1,2} =\\ &= \{[(n_{1,2}^2+2)(2\varepsilon_{12}+1)/3(2\varepsilon_{12}+n_{1,2}^2)](\mu_0')_{1,2}^2 g_{1,2}\},\end{aligned}\qquad(3)$$

**Таблица 1.** Дипольный момент метанола в жидкости

| $T$, °C | ε | $n$ [5] | $v$, см$^3$/г | μ, D |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 33.48 | 1.32863 | $1.2627_5$ | 2.98 |
| 25 | $32.62_5$ | 1.32662 | $1.2700_5$ | 2.98 |
| 30 | 31.69 | 1.32366 | 1.2784 | 2.98 |
| 35 | 30.80 | 1.32143 | 1.2864 | $2.97_5$ |
| 40 | 29.91 | 1.31926 | $1.2944_6$ | 2.97 |
| 45 | 29.02 | 1.31875 | $1.3024_8$ | 2.96 |
| 50 | 28.125 | 1.72889 | 1.31093 | 2.95 |

$$\mu_{1,2} = (\mu_{0\,1,2}^2 g_{1,2})^{1/2} =$$

$$= (\mu_{эф})_{1,2}/[(n_{1,2}^2+2)(2\varepsilon_{12}+1)/3(2\varepsilon_{12}+n_{1,2}^2)],$$

где μ – дипольный момент в среде и $\mu_0$ – дипольный момент в газообразном (в вакууме) состоянии.

Дипольные моменты метанола и I в исходном жидком состоянии рассчитывали по формуле Онсагера [3]:

$$\begin{aligned}&[(\varepsilon-n^2)(2\varepsilon+n^2)]/[\varepsilon(n^2+2)^2]=\\&=(4\pi N_A/3)(\rho/M)(\mu^3/3kT),\end{aligned}\qquad(4)$$

где ε, $n$, ρ, μ и $M$ – диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, плотность и молекулярная масса вещества.

Значения показателя преломления $n$ определяли при фиксированных температурах из молярной рефракции $R_D$ по формуле –

$$R_D = \frac{n^2-1}{n^2+2}/\frac{M}{\rho},$$

Молярную рефракцию $R_D$ метанола и I рассчитывали как аддитивную сумму молярных рефракций связей [4]. Суммарная погрешность определения дипольного момента составляла ±0.02 D.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

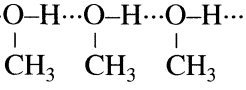
### *Дипольный момент метанола*

В табл. 1 приведены значения диэлектрической проницаемости ε метанола, а также значения его удельного объема $v = 1/\rho$, показателя преломления $n$ [5] и дипольных моментов μ, рассчитанных по формуле (4), в интервале температур 20–50°C. Видно, что значения диэлектрической проницаемости и дипольных моментов высоки и согласуются с литературными данными. Например, в [5] диэлектрическая проницаемость метанола ε = 32.63 при 25°C, и в [6] значение дипольного момента метилового спирта составляет μ ≈ 3.01 D в интервале температур 30–40°C. Молекулы метилового

**Таблица 2.** Дипольный момент I в жидкости

| $T$, °C | ε | ρ, г/см$^3$ | $n^2$ | μ, D |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 2.70 | 0.9504 | $1.94044_9$ | 0.77 |
| 25 | 2.71 | $0.9452_9$ | $1.93387_3$ | $0.78_7$ |
| 30 | 2.72 | $0.9401_9$ | $1.92730_7$ | $0.80_5$ |
| 35 | 2.73 | $0.9350_8$ | $1.92075_{35}$ | $0.82_3$ |
| 40 | $2.73_5$ | $0.9299_7$ | $1.91421_{06}$ | $0.83_8$ |
| 45 | $2.74_2$ | $0.9248_7$ | $1.90767_{89}$ | $0.85_5$ |
| 50 | 2.75 | $0.9197_6$ | $1.90115_8$ | $0.87_2$ |
| 55 | $2.75_5$ | $0.9146_5$ | $1.89464_9$ | $0.88_8$ |
| 60 | 2.76 | $0.9095_5$ | $1.88060_5$ | $0.90_4$ |

спирта, имеющие в своей структуре гидроксильные группы OH, образуют за счет межмолекулярных водородных связей линейные ассоциаты



что подтверждается рентгенографическими исследованиями жидких нормальных спиртов [7].

В этих цепях имеет место сложение парциальных дипольных моментов OH-групп. Исходя из величин парциальных дипольных моментов связей в молекуле (μ = 1.14 D для связи C–O и μ = 1.51 D для O–H связи), дипольный момент молекулы метанола должен быть ~1.62 D при условии свободного вращения в молекуле. Эта величина близка к экспериментальному значению молекулярного дипольного момента метилового спирта ~1.7 D, определенного в газовой фазе или в неполярных растворителях [6]. Можно оценить фактор корреляции Кирквуда $g$ в ориентациях полярных молекул спирта в жидкости согласно соотношению $g = \mu_ж^2/\mu_г^2$. Его значение $g = 2.98^2/1.7^2 = 3.03$ является характерным для спиртов [8]. Как видно из табл. 1, величины дипольного момента метанола слабо уменьшаются с температурой, что может быть связано с уменьшением цепочечных ассоциатов вследствие разрыва некоторых водородных связей при увеличении интенсивности теплового движения в жидкости.

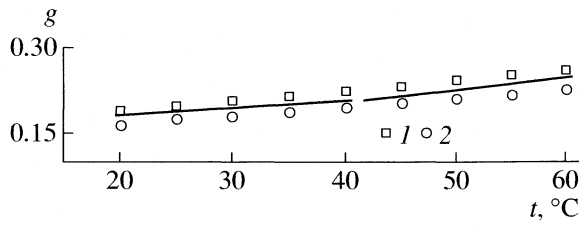


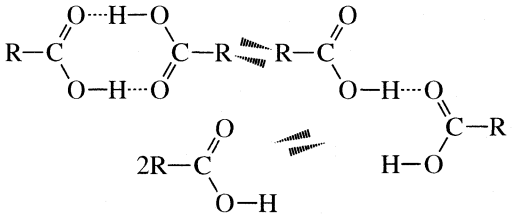

**Рис. 1.** Фактор корреляции изо-МАК в жидкости от температуры; *1* – $g = \mu^2/\mu_{н.р}^2$, *2* – $g = \mu^2/\mu_г^2$; $\mu_{н.р}$ и $\mu_г$ относятся к неполярному растворителю и газу соответственно.

Таким образом, приведенные в табл. 1 значения дипольных моментов μ и фактора корреляции $g$ показывают, что метанол является ассоциированной жидкостью, и отражают взаимозависимую, преимущественно параллельную, ориентацию диполей молекул спирта.

### *Дипольный момент изо-МАК в жидкости*

В табл. 2 представлены значения диэлектрической проницаемости, плотности и показателя преломления I, а также рассчитанные по формуле (4) значения молекулярных дипольных моментов I. Видно, что величины диэлектрической проницаемости I "аномально" возрастают с увеличением температуры, как и для других монокарбоновых кислот [8].

В структуру молекулы I входят две полярные группы –C=O и –OH, которые могут быть источником образования водородных связей. Поэтому в состоянии жидкости молекулы I должны иметь высокую тенденцию к образованию ассоциатов за счет образования водородных связей, что фиксируется и рентгенографически [7]. Согласно [9], молекулы карбоновых кислот могут образовывать переходящие друг в друга циклические и линейные ("открытые") ассоциаты и индивидуальные молекулы:



Это обстоятельство и отражается на значениях диэлектрической проницаемости и дипольного момента. В циклических ассоциатах дипольные моменты молекул компенсируют друг друга, а в цепочечных – частично складываются. При повышении температуры возрастает доля более полярных ассоциатов цепочечного типа и свободных полярных молекул кислоты. Однако число свободных молекул кислоты весьма незначительно, поскольку величина молекулярного дипольного момента остается меньше единицы (μ ~ 0.8 D) и значительно меньше дипольных моментов молекул I, определенных в газообразном состоянии или в растворе в неполярном растворителе (1.9 D [8, стр. 304; 309] и 1.77 D [10] соответственно).

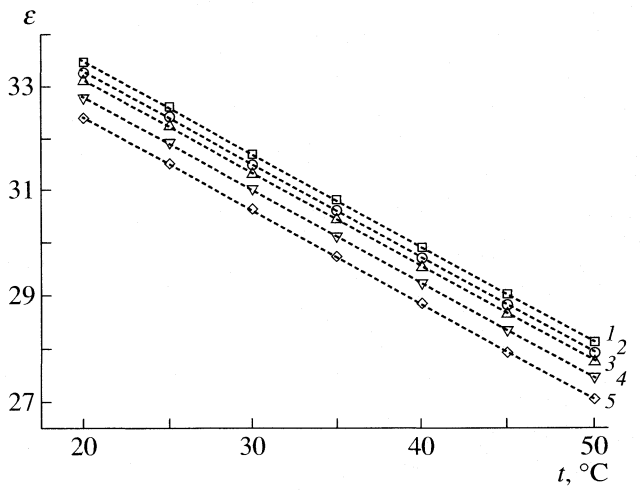



**Рис. 2.** Зависимости диэлектрической проницаемости ε растворов I в метаноле от температуры при различных концентрациях $x_2$: *1* – 0, *2* – 0.00387, *3* – 0.0072, *4* – 0.0134, *5* – 0.0213 мол. доли.

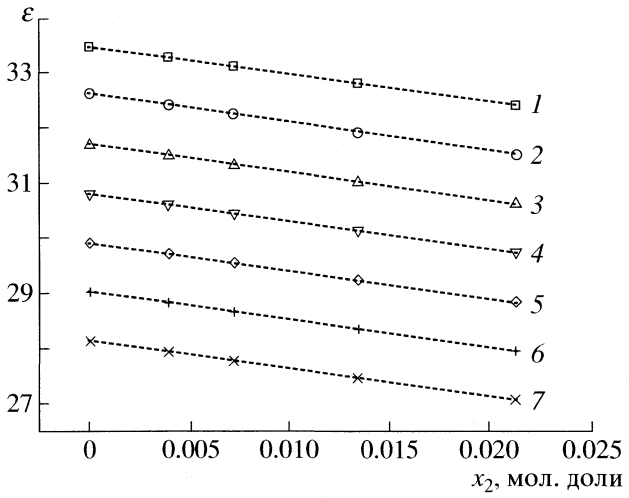



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости растворов I в метаноле при различных температурах: *1* – 20, *2* – 25, *3* – 30, *4* – 35, *5* – 40, *6* – 45, *7* – 50°C.

На рис. 1 приведена температурная зависимость фактора корреляции Кирквуда $g = \mu_ж^2/\mu_г^2$. Видно, что $g \sim 0.19$ при 20°C и возрастает до $g = 0.22$ при 60°C. Фактор корреляции $g$ значительно меньше единицы, что свидетельствует о преобладании в жидкости I устойчивых ассоциатов с компенсацией молекулярных дипольных моментов.

Таким образом, малые значения вычисленных дипольных моментов Ш (0.8 D) в жидкости обусловлены наличием циклических ассоциатов. В связи с этим можно предполагать, что молекулы Ш, будучи включенными в полимерную цепь в качестве мономерных единиц (например, поликарбоновые кислоты), могут быть источником образования внутримакромолекулярных ассоциатов циклического типа.

*Дипольный момент изо-МАК в метаноле*

С целью дальнейшего изучения взаимосвязи диэлектрической поляризации и молекулярных взаимодействий с явлением ассоциации в полярных системах с водородной связью исследованы дипольные моменты I в разбавленных растворах в метаноле.

На рис. 2–4 представлены диэлектрическая проницаемость ε и удельный объем $v_{уд}$ растворов I в метаноле в зависимости от температуры и концентрации. Видно, что диэлектрическая проницаемость растворов I ниже диэлектрической проницаемости растворителя. Уменьшение диэлектрической проницаемости растворов по отношению к диэлектрической проницаемости чистого растворителя наблюдались для I в растворах в этаноле [11]. В выбранной области концентраций изменения диэлектрической проницаемости метанольных растворов I носят линейный характер в зависимости от температуры и концентрации. Как видно из рис. 3 и 4, значения ε и $v_{уд}$ растворов при нулевой концентрации I совпадают с полученными для растворителя, что свидетельствует о постоянстве молекулярных взаимодействий в системе кислота – растворитель при каждой фиксированной температуре.

Как было показано выше, и метанол, и I являются ассоциированными жидкостями. Несмотря на близость величин дипольных моментов молекул I и метанола в газообразном состоянии (1.9 и 1.7 D), диэлектрические проницаемости этих жидкостей сильно различаются (ε = 2.7 и 33.48

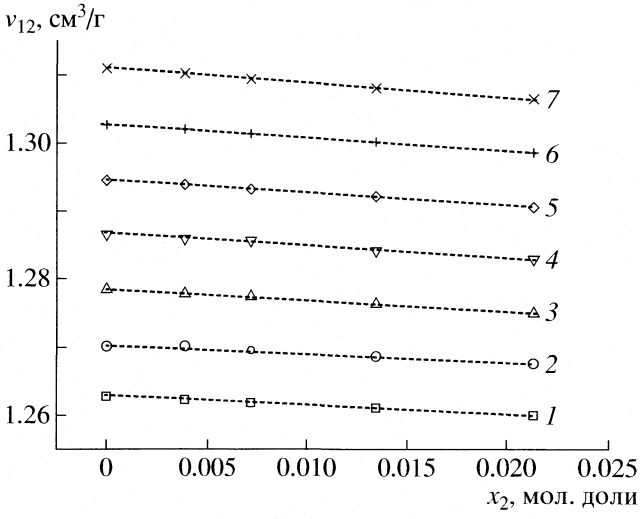



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости удельного объема $v_{12}$ растворов I в метаноле при различных температурах: *1–7* – см. рис. 3.

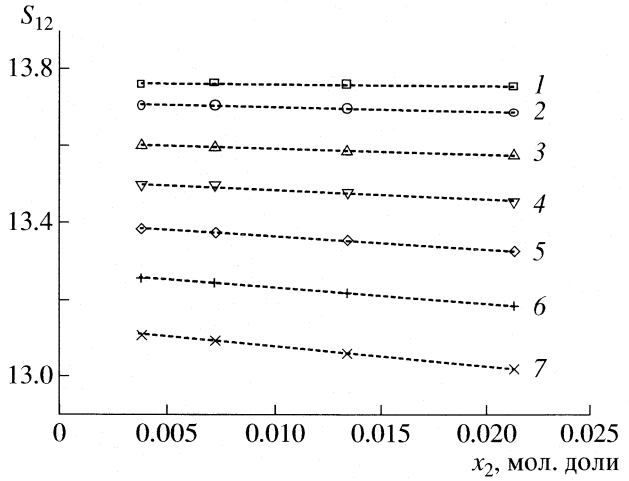



**Рис. 5.** Концентрационные зависимости ориентационной поляризации $S_{12} = \sum_i \mu_i^2 x_i$ растворов I в метаноле при различных температурах: *1–7* – см. рис. 3.

при 20°C) вследствие различного характера ассоциации молекул за счет водородной связи (цепочечного в случае спиртов и циклического в случае монокарбоновых кислот). При помещении молекул I в метанол разрушается локальный порядок в кислоте и происходит возмущение ближнего порядка молекул метанола вблизи молекул I. Молекулы метанола ориентируются около более полярных молекул I. Некоторые из них образуют с молекулой кислоты сольваты за счет водородной связи и становятся более заторможенными по отношению к внешнему полю. Диэлектрическая проницаемость раствора понижается в результате 1) разрушения более полярных по сравнению с индивидуальной молекулой цепных структур молекул метанола, фактор корреляции Кирквуда становится меньше $g < 3$; 2) уменьшения вклада в поляризацию раствора заторможенных молекул растворителя, сольватирующих молекулы кислоты. При увеличении концентрации кислоты в растворе могут возникать также сольваты циклических ассоциатов кислоты, характеризующиеся малым дипольным моментом по сравнению с индивидуальными молекулами кислоты или с их открытыми ассоциатами, что обусловливает дальнейшее уменьшение диэлектрической поляризации раствора.

В условиях бесконечного разбавления I в метаноле можно считать в хорошем приближении, что ассоциаты кислота–кислота отсутствуют, и локальный порядок в метаноле практически не нарушен. В этом случае экспериментально определяемый дипольный момент растворенного вещества должен характеризовать дипольный момент изолированной молекулы кислоты $\mu_2^2 = \mu_{2,0}^2 g_2$ в континууме метанола. С целью определения значений дипольного момента[1] при бесконечном разбавлении $\mu_{2,\text{эф}}^2\big|_{x_2=0}$ мы вычислили согласно формулам (1), (3) величины ориентационной поляризации $S_{12}$ компонентов раствора в виде

$$\begin{aligned} S_{12} &= [\mu_{1\text{эф}}^2(1-x_2) + \mu_{2\text{эф}}^2 x_2] = \\ &= \{\mu_{1\text{эф}}^2 + [\mu_{2\text{эф}}^2 - \mu_{1\text{эф}}^2]x_2\} = \\ &= (3kT/4\pi N_A)[(\varepsilon_{12}-1)(2\varepsilon_{12}+1)/3\varepsilon_{12}]V_{12} - \\ &- [(n_1^2-1)(2\varepsilon_{12}+1)/(2\varepsilon_{12}+n_1^2)]V_1x_1 - \\ &- [(n_2^2-1)(2\varepsilon_{12}+1)/(2\varepsilon_{12}+n_2^2)]V_2x_2 \end{aligned} \quad (5)$$

и построили функцию $S_{12}$ от концентрации $x_2$.

Как видно из рис. 5, при всех температурах эти зависимости представляют собой линейные функции $S = a - bx_2$. Используя параметры $a$ и $b$, можно рассчитать дипольные моменты $\mu_{1\text{эф}}^2\big|_{x_2=0}$ и $\mu_{2\text{эф}}^2\big|_{x_2=0}$ из приведенных ниже выражений:

$$a = S_{12}\big|_{x_2=0} = \mu_{1\text{эф}}^2\big|_{x_2=0}, \quad (6)$$

$$-b = [\partial S_{12}/\partial x_2]\big|_{x_2=0} = [\mu_{2\text{эф}}^2\big|_{x_2=0} - \mu_{1\text{эф}}^2\big|_{x_2=0}], \quad (7)$$

$$\mu_{2\text{эф}}^2\big|_{x_2=0} = \mu_{1\text{эф}}^2\big|_{x_2=0} - b. \quad (8)$$

И, наконец, принимая во внимание, что в условиях бесконечного разбавления $\varepsilon_{12} = \varepsilon_1$, согласно соотношениям (3), (6)–(8), были рассчитаны дипольные моменты компонентов 1 и 2:

$$\mu_1 = [\mu_{1,0}^2 g_1]^{1/2} = [\mu_{1\text{эф}}\big|_{x_2=0}]/\frac{(n_1^2+2)(2\varepsilon_1+1)}{3(2\varepsilon_1+n_1^2)}, \quad (9)$$

$$\mu_2 = [\mu_{2,0}^2 g_2]^{1/2} = [\mu_{2\text{эф}}\big|_{x_2=0}]/\frac{(n_2^2+2)(2\varepsilon_1+1)}{3(2\varepsilon_1+n_2^2)}. \quad (10)$$

На рис. 6 представлены вычисленные дипольные моменты метанола $\mu_1$ и кислоты I $\mu_2$ в зависимости от температуры, приведены также значения дипольного момента метанола в жидкости из табл. 1. Видно хорошее совпадение значений дипольных моментов метанола $\mu_1$ в жидкости с вычисленными из данных по диэлектрической проницаемости растворов кислота–метанол. Величи-

[1] Расчет дипольных моментов I при конечных концентрациях по формулам (1)–(3) в полярном ассоциированном растворителе не дает возможности определить дипольный момент изолированной молекулы, так как не исключена вероятность межмолекулярных взаимодействий кислота–кислота и в расчет дипольного момента включены случайные погрешности определения диэлектрической проницаемости раствора конкретной концентрации и значения самой концентрации, что особенно существенно для области малых концентраций.

на дипольного момента $\mu_2$ падает с температурой от значения 2.84 D при 20°C до 2.2 D при 50°C, при этом более интенсивное уменьшение наблюдается при $t > 30$°C. Дипольные моменты $\mu_2$ превышают дипольный момент I ($\mu_{2,0}$), определенный в неполярном растворителе или в газе. Это означает, что в условиях бесконечного разбавления образуются сольваты из молекулы кислоты и ориентированных около них молекул метанола. Используя аддитивность молекулярных дипольных моментов в сольвате, можно оценить число молекул метанола, присоединенных к молекуле I межмолекулярными водородными связями, по формуле

$$\mu^2 = \mu_г^2(\text{I}) + n\mu_г^2(\text{метанол}) = 1.9^2 + n \times 1.7^2.$$

Расчет показывает, что при 20°C число сольватирующих молекул метанола $n \sim 2$.

Значение дипольного момента I при 50°C составляет ~2 D и близко к значению молекулярного дипольного момента I в газе. Уменьшение дипольного момента I связано с ослаблением и разрушением водородных связей в метаноле, что должно приводить к десольватации молекул кислоты. Следует заметить, что значения дипольного момента I в неполярных растворителях [10] меньше, чем в газообразном состоянии вследствие образования слабополярных циклических ассоциатов, характерных для молекул кислоты в чистой жидкости.

Таким образом, методом диэлектрической поляризации показано, что I и метанол в исходном состоянии представляют собой ассоциированные жидкости с различным характером ассоциации (преимущественно слабополярные циклические ассоциаты в I и полярные цепочечные ассоциаты в метаноле). Показано, что диэлектрическая проницаемость растворов I в метаноле меньше диэлектрической проницаемости чистого растворителя. Значения диэлектрической проницаемости растворов линейно убывают с увеличением концентрации кислоты в растворе в выбранном интервале концентраций, в котором макроскопические характеристики растворов, диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении приобретают значения чистого растворителя. Декремент диэлектрической проницаемости растворов связывается с сольватацией молекул кислоты за счет межмолекулярных водородных связей. Заторможенное во внешнем электрическом поле реориентационное движение молекул метанола, связанных с молекулой кислоты, уменьшает их вклад в диэлектрическую поляризацию раствора.

Для оценки дипольных моментов I в растворе в метаноле в условиях бесконечного разбавления применена статистическая теория поляризация Бакингейма для системы из двух полярных компонентов, обеспечивающей определение значений дипольного момента изолированных молекул

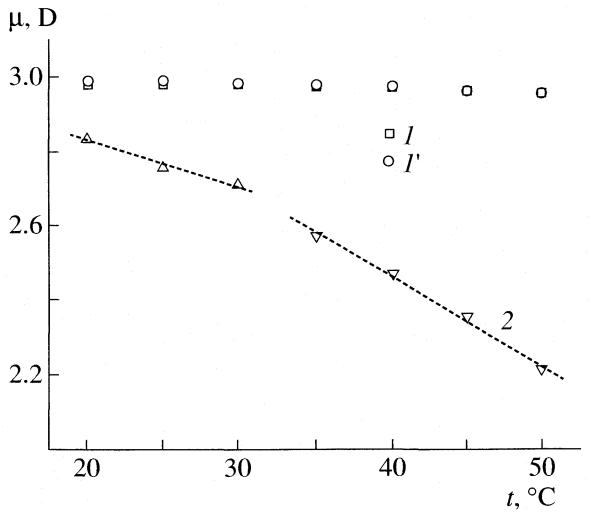



**Рис. 6.** Температурные зависимости дипольного момента μ метанола (*1* – из $S_{12} = f(x_2)$, *1'* – из табл. 1) и I в метаноле при бесконечном разбавлении (*2*).

кислоты и дипольного момента метанола в условиях бесконечного разбавления. Расчетные значения дипольного момента метанола совпадают с измеренным в чистой жидкости, что свидетельствует об адекватности использованного расчета. Величина дипольного момента кислоты характеризует наличие сольватов, стехиометрия которых изменяется с температурой. При 50°C значение дипольного момента I приближается к его значению в газообразном состоянии в результате ослабления межмолекулярных водородных связей с молекулами метанола.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Птицын О.Б., Бирштейн Т.М.* Конформации макромолекул. М.: Наука, 1960.
2. *Buckingham A.D.* // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 38. P. 235.
3. *Onsager L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 8. P. 1468.
4. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
5. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.
6. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971.
7. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. школа, 1980.
8. *Smyth Ch.Ph.* Dielectric Behavior and Structure. N. Y.; Toronto; L.: McGraw-Hill Book Company Inc., 1955.
9. *Harris F.E., Alder B.J.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1306.
10. *Kotera A., Nishimura S.W., Oto.* Y. // J. Chem. Soc. Japan. 1944. V. 65. P. 527.
11. *Hoigné J., Gäumann* // Helvetica Chimica Acta. 1958. V. 41. № 207. S. 1933.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 250–255*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

*УДК 535.3:541.64:678.01:53*

# ОПТИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОЙ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ДИБУТИЛФТАЛАТ–ДЕКАЛИН

**© 2006 г. Е. В. Беляева, Д. М. Волохова, П. Н. Лавренко**

*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

*E-mail: lavrenko@mail.macro.ru*

Поступила в редакцию 06.12.2004 г.

Методами двойного лучепреломления в потоке, взаимной диффузии и вискозиметрии исследованы оптические и реологические свойства жидкой двухкомпонентной системы дибутилфталат–декалин различного состава. Показана аддитивность молекулярной рефракции и слабое отступление (от аддитивности) постоянной Максвелла. Обнаружено и охарактеризовано немонотонное изменение молекулярной подвижности среды при последовательном изменении ее состава. Дана трактовка наблюдаемых явлений. По диффузионно-вискозиметрическим данным установлено, что средние размеры подвижных единиц системы максимальны при молярной доле дибутилфталата 0.2.

Изучение молекулярных свойств полимеров классическими методами молекулярной гидродинамики и динамооптики, проводимое, как правило, в разбавленных растворах, предполагает аддитивность соответствующих эффектов растворителя и высокомолекулярного соединения [1]. Растворитель рассматривается при этом как сплошная однородная диспергирующая среда, что при исследовании олигомеров, когда размеры изучаемых частиц близки к размерам молекул растворителя, представляется достаточно грубым приближением. Сказанное относится, в частности, к жидким низкомолекулярным полимерам, свойства которых могут изучаться в широкой области концентраций и для которых модельными могут служить двухкомпонентные органические системы.

Исследованию текучести и молекулярной подвижности в смеси жидкостей посвящено большое количество работ, опирающихся на данные по вязкости жидкости, по подвижности радиоактивных меток и по спиновому эхо в магнитном поле с импульсным градиентом [2–4], причем в последнем случае результат может зависеть от продолжительности регистрации диффузионного перемещения молекул [5].

В настоящей работе аддитивность молекулярно-кинетических свойств двух жидкостей, дибутилфталата (ДБФ) $C_6H_4$ $(COOC_4H_9)_2$ и декалина $C_{10}H_{18}$, исследована методом двойного лучепреломления в потоке (ДЛП), свободной диффузии и вискозиметрии, а результаты сопоставлены с имеющимися литературными данными. Данные жидкости заметно различаются по собственной вязкости и оптической анизотропии молекул, а наличие двух бутильных радикалов в структуре ДБФ позволяет рассматривать это соединение как промежуточное между молекулами низкомолекулярных индивидуальных соединений и полимерными молекулами. Поставленная задача может возникать и при исследовании полимеров в растворах в смешанных двухкомпонентных растворителях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Образцы.* Использовали декалин "х.ч." (APOLDA, Germany) и ДБФ (техн.) со следующими физическими характеристиками. При 24°С плотность, вязкость и показатель преломления декалина равны $\rho_0^{24} = 0.883$ г/мл, $\eta_0^{24} = 2.386$ сП и $n_D = 1.4768$ соответственно (соотношение *цис*- и *транс*-форм 0.7: 0.3). Для ДБФ величина $\rho_0^{24} = 1.040$ г/мл, $\eta_0^{24} = 16.398$ сП и $n_D = 1.4903$.

*Приборы и методы.* Гидродинамические исследования системы ДБФ–декалин проводили при 24°С, варьируя массовую долю ДБФ в смеси от 0 до 1. Показатель преломления измеряли с помощью рефрактометра ИРФ 454Б. Плотность жидкости определяли пикнометрически.

Двойное лучепреломление исследовали на визуальной установке [1] с полутеневой схемой компенсации в условиях ламинарного потока. Динамооптиметром служил цилиндрический титановый прибор с внутренним ротором радиуса $r$ (1.5 см), высотой $h$ (4.0 см) и шириной зазора между ротором и статором $\Delta r$ (0.035 см), один и тот же для изучения свойств смеси и индивидуальных соединений. Источником света служила ртутная лампа ($\lambda = 546.1$ нм). Двулучепреломление $\Delta n$, возникающее в потоке жидкости с градиентом скорости потока $g$, и величину градиента рассчитывали с помощью выражений $\Delta n = \lambda\delta/2\pi h$, $\delta = \pm 2\theta$ и $g = 2\pi v r/\Delta r$, где $\delta$ – разность фаз, $\theta$ – угол поворота компенсатора (рад) при данном градиенте $g$, $v$ –

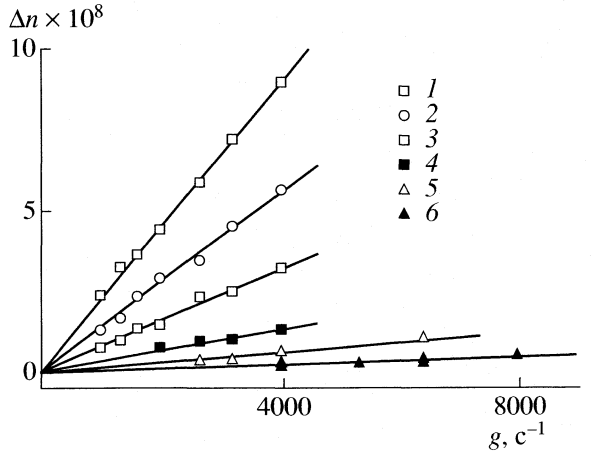



**Рис. 1.** Двойное лучепреломление ($\Delta n$) жидкой смеси ДБФ–декалин как функция градиента скорости потока $g$ при 24°C и массовой доле ДБФ $w$ = 1 (*1*), 0.75 (*2*), 0.50 (*3*), 0.25 (*4*), 0.10 (*5*) и 0 (*6*).

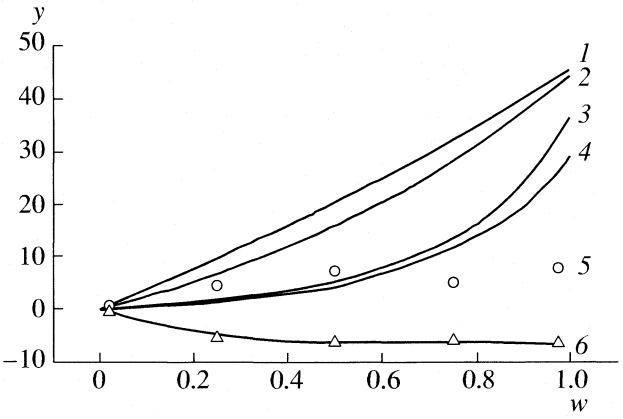



**Рис. 2.** Удельные значения ($y$) плотности $\rho \times 250$ (*1*), показателя преломления $n \times 4000$ (*2*), постоянной Максвелла $\Delta n/g$ (*3*), вязкости $\eta \times 5$ (*4*), инкремента показателя преломления $(dn/dc_{581}) \times 5$ (*5*) и коэффициента взаимной диффузии $D \times 10$ (*6*), в системе ДБФ–декалин при 24°C в зависимости от массовой доли ДБФ ($x$).

частота вращения ротора ($c^{-1}$). Поворотным компенсатором служила слюдяная пластинка с относительной разностью хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.038$. Измеряемое $\Delta n$ относили к эффективному напряжению сдвига $\Delta\tau = g\eta$, где $\eta$ – вязкость жидкости.

Вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда со средним градиентом скорости потока 14 $c^{-1}$ (ДБФ, 24°C) и 82 $c^{-1}$ (декалин, 24°C). В области предельных разбавлений данные обрабатывали с применением уравнения Хаггинса $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$, где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, $k'$ – константа Хаггинса.

Взаимную диффузию молекул ДБФ и декалина в жидкой бинарной смеси исследовали конвекционным методом, искусственно образуя, путем наслаивания одной жидкости на другую, первоначально узкую концентрационную границу между двумя смесями ДБФ–декалин с различным содержанием ДБФ. При этом в разных опытах сохраняли одну и ту же разницу концентраций двух соприкасающихся жидкостей ($\Delta c$ = 5 мас. %). Использовали кювету толщиной $h$ (1.2 см) и аппаратуру, применявшуюся ранее [6]. По скорости расширения границы во времени определяли коэффициент взаимной диффузии. Форму границы регистрировали с помощью поляризационно-интерферометрической оптической приставки Цветкова [1.7], используя шпаты с двоением $a$ (0.0209 см при $\lambda$ = 580 нм) и оптический клин (компенсатор Бабине) с расстоянием между полосами $b$. Инкремент показателя преломления $dn/dc$ рассчитывали по формуле

$$dn/dc = (\lambda/abh)Q/\Delta c,$$

где $Q$ – площадь интерференционной кривой.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Экспериментальные данные*

Динамооптические свойства каждой жидкости описывали зависимостью двойного лучепреломления $\Delta n$ от градиента скорости потока $g$ (рис. 1). С увеличением градиента величина $\Delta n$ линейно возрастала с начальной точкой в нуле, что характерно для молекулярно-однородных систем. Это позволило рассчитать константу Максвелла $\Delta n/g$, которая возрастала с увеличением доли ДБФ. При малых эффектах, соизмеримых с экспериментальной погрешностью, измерения повторяли. Для однокомпонентных жидкостей, декалина и ДБФ (точки 6 и 1), получили $\Delta n/g = (0.6 \pm 0.1) \times 10^{-12}$ и $(22.5 \pm 0.5) \times 10^{-12}$ $c^{-1}$ соответственно, что согласуется с литературными данными [1].

Физические свойства системы ДБФ–декалин в зависимости от массовой доли $w$ ДБФ представлены на рис. 2 в форме удельных величин плотности (*1*), показателя преломления (*2*) и его инкремента (*5*), постоянной Максвелла (*3*), вязкости (*4*) и коэффициента взаимной диффузии (*6*). Так, удельную плотность смеси рассчитывали с помощью выражения $(\rho/\rho_{w=0}) - 1$, где $\rho$ и $\rho_{w=0}$ – плотность смеси и чистого декалина соответственно. Подобные выражения использовали и для других характеристик, представленных на рис. 2 в индивидуальном масштабе (коэффициенты увеличения указаны в подписи к рис. 2).

Типичные интерференционные кривые, полученные в процессе диффузии, представлены на рис. 3 для двух смесей ДБФ–декалин со средней долей ДБФ $\bar{w}$ = 0.025 (а) и 0.975 (б) при одной и той же разнице концентраций соприкасающихся жидкостей ($\Delta w$ = 0.05). Видно, что кривые рис. 3а ограничивают меньшую площадь (что обсужда-

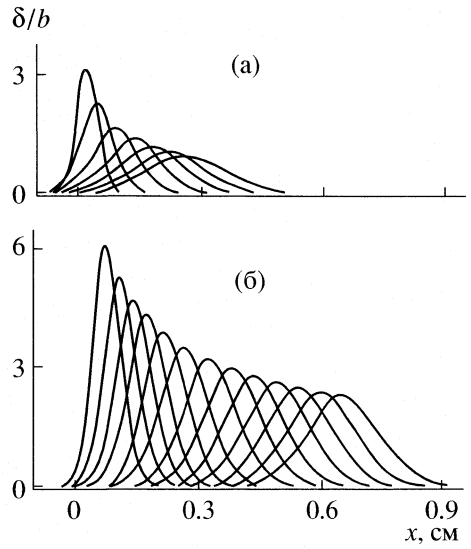



**Рис. 3.** Профиль концентрационной границы раствор (*слева*)-растворитель(*справа*) и его изменение во времени (*слева–направо*) в процессе взаимной диффузии молекул ДБФ и декалина при 24°С. Здесь δ – смещение интерференционной полосы, $b$ – интервал между полосами. Средняя концентрация ДБФ в смеси $c$ = = 2.50 (для семейства кривых а) и 97.5 мас. % (б). Перепад концентрации в обоих случаях $\Delta c$ = 5 мас. %. Продолжительность опыта 24 (а) и 60 мин (б). Для наглядности каждая следующая кривая смещена вправо пропорционально времени регистрации.

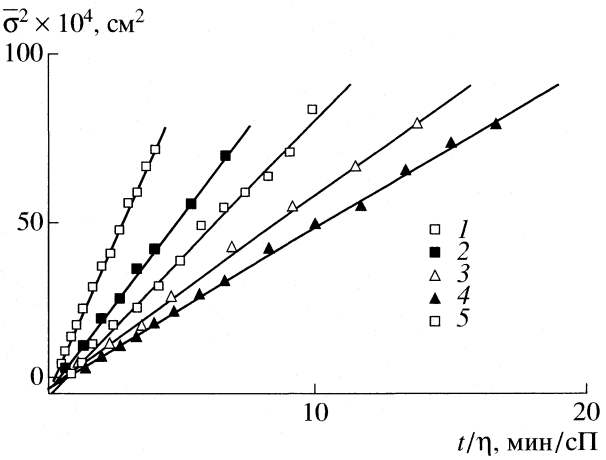



**Рис. 4.** Дисперсия концентрационной границы $\overline{\sigma^2}$ в зависимости от приведенного времени $t/\eta$ ($\eta$ – вязкость жидкости) для ДБФ в декалине при 24°С и средней концентрации ДБФ в смеси 2.50 (*1*), 25 (*2*), 50 (*3*), 75 (*4*) и 97.5 мас. % (*5*).

ется ниже) и расплываются во времени быстрее кривых рис. 3б, что отражает различие в диффузионных подвижностях в этих смесях.

Все кривые были достаточно симметричными по форме, и их обрабатывали в гауссовом приближении. Дисперсию $\overline{\sigma^2}$ распределения $\partial c/\partial x(x)$ рассчитывали по формуле [1, 7]

$$\overline{\sigma^2} = (a^2/8)[\text{argerf}(aH/Q)]^{-2},$$

где $H$ – максимальная ордината кривой, $x$ – смещение и argerf – аргумент интеграла вероятности. Результаты представлены на рис. 4 в виде зависимости $\overline{\sigma^2}$ от приведенного времени $t/\eta$ ($\eta$ – средняя вязкость соприкасающихся жидкостей). Положение экспериментальных точек достаточно надежно можно было аппроксимировать линейными зависимостями, что свидетельствует об однородности частиц, обуславливающих массоперенос в процессе диффузии. Из наклона этих зависимостей определяли коэффициент взаимной диффузии:

$$D = (1/2)\partial\overline{\sigma^2}/\partial t.$$

В частности, для ДБФ в декалине ($w \longrightarrow 0$) получили $D = (30 \pm 1) \times 10^{-7}$ см$^2$/с, что сопоставимо с литературными данными. Для α-бром-нафталина, бромбензола и тетрахлорметана в декалине при той же температуре значения $D \times 10^7$ равны 44, 61 и 74 см$^2$/с соответственно [8.9]. В свою очередь для декалина в ДБФ ($w \longrightarrow 1$) получили $D$ = $= (10.0 \pm 0.5) \times 10^{-7}$ см$^2$/с.

Теоретически коэффициенты взаимной диффузии $D$ при предельных разбавлениях совпадают с коэффициентами самодиффузии $D^*$ компонентов в смеси ДБФ–декалин:

$$D^*_{\text{ДБФ}}(w_{\text{ДБФ}} \longrightarrow 0) = \lim_{w \to 0} D$$

$$D^*_{\text{дек}}(w_{\text{дек}} \longrightarrow 0) = \lim_{w \to 1} D,$$

где $w_i$ – доля соответствующего компонента. Именно в этих областях состава зависимости $D^*(w)$ наиболее резкие [10]. Поэтому определить коэффициенты самодиффузии чистых жидкостей $D^*_{\text{ДБФ}}(w_{\text{ДБФ}} \longrightarrow 1)$ и $D^*_{\text{дек}}(w_{\text{дек}} \longrightarrow 1)$ по имеющимся данным не представляется возможным. По литературным данным, табулированным в работе [11], коэффициент самодиффузии молекул в чистом ДБФ равен $4.5 \times 10^{-7}$ см$^2$/с, и в смеси ДБФ–декалин, следовательно, коэффициент самодиффузии ДБФ изменяется от $4.5 \times 10^{-7}$ до $30 \times 10^{-7}$ см$^2$/с по мере увеличения доли декалина от 0 до 1.

Выше уже было отмечено, что площадь кривых на рис. 3а заметно меньше площади кривых на рис. 3б (при равных $\Delta w$). Соответственно инкремент показателя преломления оказывается функцией $w$, иллюстрируемой точками *5* на рис. 2.

Одновременное изменение вязкости системы представлено кривой *4*. В областях предельных разбавлений одного из компонент ($w \longrightarrow 0$ и $w \longrightarrow 1$) вискозиметрические данные, в рамках формального подхода, использовали для опреде-

ления характеристической вязкости [η] (предельное число вязкости, по терминологии Штаудингера) по зависимости $\eta_{уд}/c$ от $c$ (рис. 5). Результаты даны в таблице. По полученным данным рассчитывали гидродинамический инвариант $A_0$, равный

$$A_0 = (D\eta/T)(M[\eta]/100)^{1/3},$$

где $T$ – абсолютная температура, η – вязкость среды. Рассчитывали формально, так как инвариантность произведения $D(M[\eta])^{1/3}$ была установлена и обоснована в предположении, что размеры растворенных частиц много больше размеров молекул растворителя [1, 12]. Для ДБФ в декалине ($w \longrightarrow 0$) и для декалина в ДБФ ($w \longrightarrow 1$) получили $A_0^{ДБФ} = (2.3 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ и $A_0^{дек} = (-0.9 \pm 0.3) \times 10^{-10}$ эрг/(К моль$^{1/3}$) соответственно, что меньше величин, обычно получаемых для макрочастиц (макромолекул). Аналогичные результаты наблюдались ранее для олигомеров [13, 14].

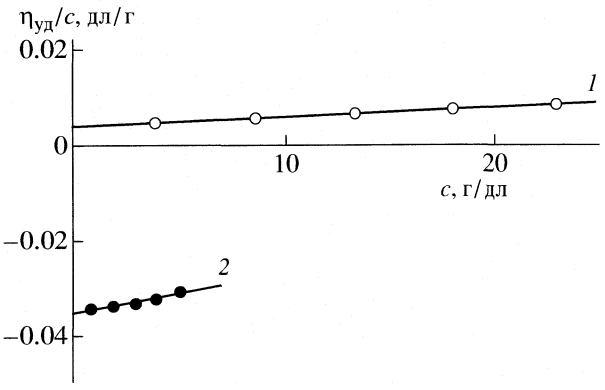



**Рис. 5.** Концентрационная зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ раствора ДБФ в декалине (*1*) и декалина в ДБФ (*2*) при 24°С.

### *Поляризуемость и анизотропия поляризуемости*

Показатель преломления системы $n$ монотонно возрастает с $w$ (кривая *2* на рис. 2), но зависимость эта нелинейна. Проанализируем связанную с показателем преломления молекулярную рефракцию $R$, которая, как известно, является мерой средней электронной поляризуемости α молекул и почти не зависит от температуры, давления и агрегатного состояния вещества.

Для системы ДБФ–декалин использовали формулу Лоренц–Лорентца, связывающую действующее в изотропной жидкости поле $E'$ с внешним полем $E$ и поляризацией среды $P$ выражением $E' = E + (4\pi/3)P$. Молекулярная рефракция такого вещества связана с $n$ уравнением

$$R = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)(M/\rho) = (4/3)\pi N_A \alpha, \qquad (1)$$

где $M$ – молекулярная масса, ρ – плотность вещества, $N_A$ – число Авогадро. В случае двухкомпонентной системы $M$ и ρ в (1) заменяются на средние значения $\bar{M}$ и $\bar{\rho}$, равные

$$\bar{M} = M_{ДБФ}x + M_{дке}(1 - x)$$

$$\bar{\rho} = \rho_{ДБФ}x + \rho_{дек}(1 - x),$$

где $x$ – молярная доля ДБФ.

Рассчитанная по экспериментальной зависимости $n(w)$ величина $R$ представлена на рис. 6 как функция $x$ (кривая *1*). Линейность этой функции свидетельствует об аддитивности молекулярных рефракций ДБФ и декалина, что обычно наблюдается, если при растворении не изменяется поляризуемость компонентов. В свою очередь аддитив-

Гидродинамические и оптические свойства двухкомпонентной системы ДБФ–декалин при 24°С

| $x_{ДБФ}$ | [η], мл/г | $k'$ | $D \times 10^7$ см$^2$/с | $dn/dc_{581}$, мл/г | $A_0 \times 10^{10}$, эрг/(К моль$^{1/3}$) | $R_h$, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.40 ± 0.01 | 13 | $30_{x \to 1}$ | – | 2.3 | 3.1–4.6 |
| 0.0126 | – | – | 28 ± 1 | 0.010 ± 0.001 | – | 3.2–4.8 |
| 0.1420 | – | – | 13.2 ± 0.2 | 0.017 ± 0.001 | – | 5.5–8.2 |
| 0.3318 | – | – | 10.7 ± 0.2 | 0.022 ± 0.001 | – | 4.7–7.0 |
| 0.5983 | – | – | 11.8 ± 0.2 | 0.018 ± 0.001 | – | 2.5–3.7 |
| 0.9509 | – | – | 9.9 ± 0.1 | 0.023 ± 0.001 | – | 1.5–2.2 |
| 1 | –3.50 ± 0.03 | 0.7 | $10_{x \to 0}$ | – | –0.9 | 1.3–2.0 |

Обозначения: $x_{ДБФ}$ – молярная доля ДБФ, [η] – характеристическая вязкость, $k'$ – константа Хаггинса, $D$ – коэффициент взаимной диффузии, $dn/dc_{581}$ – инкремент показателя преломления, $A_0$ – гидродинамический инвариант, $R_h$ – радиус гидродинамически эквивалентной сферы. Величина $R_h$ – вычислена по (2) и (2а).

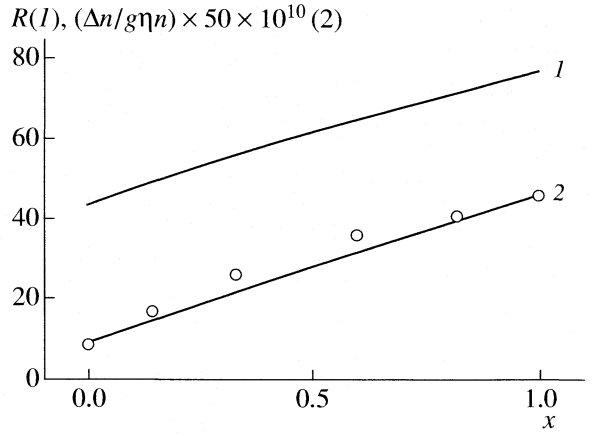



**Рис. 6.** Молекулярная рефракция $R$ (*1*) и постоянная Максвелла $\Delta n/g\eta n$ (*2*) в системе ДБФ–декалин при 24°C в зависимости от молярной доли ДБФ.

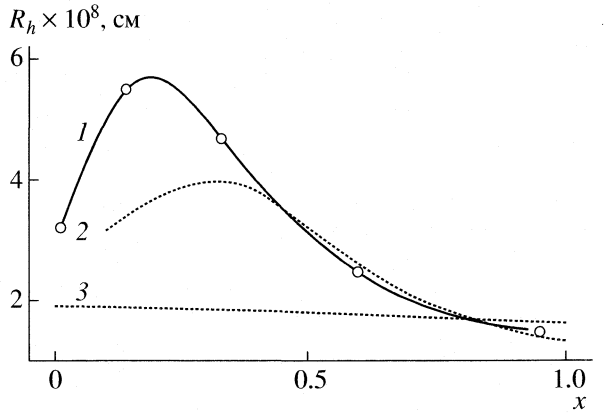



**Рис. 7.** Средний гидродинамический радиус подвижной единицы $R_h$ (*1*) в системе ДБФ–декалин при 24°C в зависимости от молярной доли ДБФ ($x$). Кривые (*2*, *3*) – то же в системе этанол–тетрахлорметан (*2*) и циклогексан–тетрахлорметан (*3*) по данным [18].

ность рефракций объясняет вид экспериментальной зависимости $n(w)$, представленной кривой *2* на рис. 2, и установленную зависимость $dn/dc(w)$ (точки *5* на рис. 2). Полученный результат подтверждает, таким образом, неизменность поляризуемости компонентов (ДБФ и декалина) при их смешении и аддитивность молекулярной поляризуемости.

Рис. 2 показывает также симбатность изменений $\Delta n/g(w)$ и $\eta(w)$ (кривые *3* и *4*). В результате их отношение $\Delta n/g\eta$ (оптический коэффициент сдвига) почти линейно растет с весовой долей ДБФ, а зависимость константы Максвелла $\Delta n/g\eta n$ от молярной доли ДБФ, представленная кривой *2* на рис. 6, слабо отклоняется вверх от прямой, соединяющей крайние точки. Другими словами, в данной системе молекулярные величины $\Delta n/g\eta$ компонентов не вполне аддитивны, и средняя анизотропия поляризуемости молекул системы возрастает немонотонно с ростом $x$. При сохранении средней поляризуемости молекул этот результат может отражать (установленное ниже) немонотонное изменение асимметрии геометрической формы частиц, ориентирующихся в поле потока.

### *Трансляционная подвижность*

Термодинамические свойства идеального раствора (образование которого из компонент не сопровождается значительными тепловыми эффектами или изменениями объема) зависят, как известно, только от молярной доли компонента. В частности, для вязкости смеси $\eta$ справедливо [15]

$$\ln(\eta/\eta_2) = -(f_1 v_2/f_2^2)c_1,$$

где $\eta_2$, $v_2$ и $f_2$ – вязкость, удельный объем и относительный свободный объем компонента 2, $f_1$ и $c_1$ – относительный свободный объем и концентрация компонента 1.

Нелинейность зависимости $\ln\eta$ от $w$, следующая из представленных выше экспериментальных реологических данных, свидетельствует о неидеальности изучаемой системы [16], для которой отношение $f_{\text{дек}}/f_{\text{ДБФ}}^2$ не инвариантно к соотношению компонент в смеси, понижаясь с увеличением $c_{\text{дек}}$.

Подвижность частицы в жидкости, обратно пропорциональная ее коэффициенту трения, то есть пропорциональная величине $D$, в первую очередь определяется вязкостью среды $\eta$, от которой обычно не зависит произведение $D \times \eta$. Для системы ДБФ–декалин, однако, обнаруживается экстремальная зависимость $D\eta(w)$: приведенный коэффициент диффузии $D\eta$ минимален по величине при $w$ = 0.3–0.4 ($x$ = 0.2). Как трактовать такие данные?

Рассчитаем гидродинамический радиус подвижных частиц $R_h$, воспользовавшись соотношениями, полученными для случаев отсутствия проскальзывания поверхности частицы относительно окружающей среды и при проскальзывании (и/или протекаемости частицы) [17]

$$R_h = kT/6\pi\eta D, \qquad (2)$$

$$R_h = kT/4\pi\eta D, \qquad (2a)$$

где $kT$ – тепловая энергия, $\eta$ – вязкость окружающей среды. Значения $R_h$ приведены в таблице. Средние линейные размеры кинетических единиц, ответственной за массоперенос в явлении взаимной диффузии, оказываются зависящими от состава системы (кривая *1* на рис. 7) и они максимальны при $x$ = 0.2.

Похожее распределение в спиртосодержащей системе этанол–тетрахлорметан (кривая *2* на рис. 7) связывали с полярными свойствами жидкостей, поскольку в отсутствие спиртового компонента (циклогексан–тетрахлорметан, кривая *3*) его не наблюдали [18]. Аналогичным образом в системе диоксан–метанол распределение ассоциатов по массе имеет экстремум ($n \approx 8$) при мольной доле спирта 0.5, тогда как при меньшем и большем содержании метанола эти распределения имеют не экстремальный, а монотонный характер [19].

Таким образом, в результате изучения оптических и гидродинамических свойств системы дибутилфталат–декалин различного состава показана аддитивность молекулярной рефракции, зафиксировано слабое отступление (от аддитивности) постоянной Максвелла и обнаружено немонотонное изменение молекулярной подвижности среды при последовательном изменении ее состава. По диффузионно-вискозиметрическим данным средние размеры кинетических единиц в исследованной системе максимальны при молярной доле ДБФ 0.2 (в среднем одна молекула ДБФ на четыре молекулы декалина). Это может указывать на специфическое взаимодействие молекул ДБФ и декалина при указанном их соотношении, эквивалентное образованию укрупненных кинетических единиц, состоящих из трех–пяти молекул компонентов системы, время жизни которых превышает время перескока частицы из одного положения равновесия в другое.

Авторы выражают благодарность И.П. Коломийцу и Л.Н. Андреевой за полезную дискуссию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. Л.: Наука, 1964. 720 с.
2. *Carman P.C., Stein L.H.* // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. № 5. P. 619.
3. *Farrar T.C., Becker E.D.* Pulse and Fourier Transform NMR. N. Y.: Acad. Press, 1971. 502 p.
4. *Скирда В.Д., Волков В.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 362.
5. *Скирда В.Д., Севрюгин В.А., Маклаков А.И.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 638.
6. *Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Барабанов В.П. и др.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 489.
7. *Lavrenko P., Lavrenko V., Tsvetkov V.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 14.
8. Справочник химика. М.–Л.: Химия, 1964. Т. 3. С. 926.
9. *Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
10. *Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд. Казанского ун-та, 1987. 224 с.
11. *Пименов Г.Г., Згадзай О.Э.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 899.
12. *Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
13. *Yamada T., Koyama H., Yoshizaki T. et al.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 10. P. 2566.
14. *Lavrenko P., Yevlampieva N., Dardel B. et al.* // Prog. Colloid Polym. Sci. 2004. V. 127. P. 61.
15. *Ferry J.D., Stratton R.* // Koll.-Z. 1960. B. 171. № 2. S. 107.
16. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 460 с.
17. *Dullien F.A.L.* // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. № 4. P. 856.
18. *Hammond B.R., Stokes R.H.* // Ibid. 1956. V. 52. N 6. P. 781.
19. *Дуров В.А., Терешин О.Г.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1210.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 256–258*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

*УДК 536.653:54.355-122*

# ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ МОЧЕВИНЫ В СМЕСЯХ ВОДА–МЕТАНОЛ ПРИ 298.15 K

**© 2006 г. Е. В. Иванов, В. П. Королев, О. А. Антонова, В. К. Абросимов**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

*E-mail: evi@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 13.01.2005 г.

Определены стандартные энтальпии растворения мочевины в водно-метанольных смесях во всей области составов растворителя при 298.15 K. При сравнении полученных данных с надежными литературными для смесей воды с этанолом и *н*-пропанолом обнаружен факт дифференцирующего влияния концентрации спирта на изменение энтальпии растворения мочевины. При увеличении содержания алканола в смеси ($0.6 < x_2 < 1.0$ мол. доли) только в случае водно-метанольных растворов выявлено усиление сольватации мочевины.

Мочевина представляет интерес прежде всего с точки зрения изучения структурных преобразований, происходящих под ее влиянием в биологически активных водных средах [1]. Во многом это определяется уникальной способностью планарных по строению молекул $CO(NH_2)_2$ комплементарно встраиваться в пространственную трехмерную сетку Н-связей воды [2–5].

Наличие "водоподобности" в параметрах взаимодействия мочевины наиболее наглядно проявляется при ее растворении в метиловом спирте. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что пока только в метанольных растворах мочевины и воды наблюдается феномен так называемой "отрицательной парциальной расширяемости" или уменьшения предельного парциального молярного объема растворенного неэлектролита с ростом температуры [4, 6–8]. Вместе с тем в литературе отсутствуют сведения об энтальпийных эффектах растворения мочевины в метаноле и его смесях с водой, несмотря на наличие такого рода данных, например, для растворов $CO(NH_2)_2$ в системах вода–этанол и вода–*н*-пропанол [9, 10].

В настоящей работе приводятся новые результаты калориметрического исследования растворов мочевины в смесях вода – метанол во всей области составов смешанного растворителя при 298.15 K.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали мочевину марки "ос.ч." (содержание основного вещества 99.99 мас. %), которую без дополнительной очистки высушивали при пониженном давлении (~10 Па) в течение 2 сут при ~60°C и хранили в вакуум-эксикаторе. Воду природного изотопного состава очищали путем предварительной деионизации и двукратной дистилляции (с добавлением при первой перегонке $KMnO_4$) до удельной электропроводности $\kappa \approx 1.4 \times 10^{-5}$ См/м. Метанол квалификации "х.ч." подвергали дополнительной очистке и обезвоживанию посредством отгонки из кипящей реакционной смеси с метоксидом магния [11]. Очищенный спирт содержал не более 0.02 мас. % воды (анализ методом Фишера). Растворы готовили весовым способом с погрешностью ±0.001 мол. доли (по составу водно-метанольного растворителя – $x_2$) в условиях, полностью исключающих влияние атмосферной влаги.

Измерения проводили на изопериболическом калориметре (ампульного типа) с реакционным сосудом емкостью 70 $см^3$. Приборная погрешность составляла не выше 0.5%. Конструктивные особенности калориметрической установки и методики эксперимента подробно рассмотрены в [12, 13]. Тестирование калориметра проводили путем измерения тепловых эффектов растворения KCl в воде при 298.15 K. Полученная в серии из 10 опытов средняя величина $\Delta_{sol}\tilde{H}^{\infty}_{n}$ (KCl; $H_2O$) = = 17.23 ± 0.02 кДж/моль соответствует рекомендованным в работах [14, 15] значениям: 17.242 ± ± 0.018 и 17.217 ± 0.042 кДж/моль.

Интегральные энтальпии растворения $CO(NH_2)_2$ в воде, метаноле и смешанных водно-метанольных растворителях представлены в таблице. В пределах погрешности измерения теплоты растворения мочевины не зависят от ее концентрации. Поэтому мы приняли, что $\left|\Delta_{sol}H^{C_m}_{n,3}\right|_{средн} = \Delta_{sol}H^{\infty}_{n,3}$. Значение предельной молярной энтальпии растворения мочевины в воде согласуется с величинами, имеющимися в литературе при 298.15 K (в кДж/моль): 15.29 ± 0.03 [16], 15.30 ± 0.02 [17], 15.42 ± 0.14 [18], 15.65 ± 0.10 [19] и 15.35 ± 0.05 [20].

Тепловые эффекты растворения мочевины $\Delta_{sol}H^{c_m}_{n,3}$ (кДж/моль) в смесях вода–метанол при 298.15 K

| $c_{m,3} \times 10^2$ | $\Delta_{sol}H^{c_m}_{n,3}$ | $c_{m,3} \times 10^2$ | $\Delta_{sol}H^{c_m}_{n,3}$ | $c_{m,3} \times 10^2$ | $\Delta_{sol}H^{c_m}_{n,3}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $x_2 = 0$ | | $x_2 = 0.15$ | | 2.80 | 15.41 |
| 1.78 | 15.41 | 1.36 | 17.03 | $\Delta_{sol}H^{\infty}_{n,3}$ = 15.54(0.15) | |
| 6.15 | 15.61 | 2.05 | 17.13 | $x_2 = 0.60$ | |
| 11.1 | 15.47 | 2.78 | 17.11 | 1.66 | 12.62 |
| 14.6 | 15.54 | 4.93 | 17.17 | 2.36 | 12.59 |
| 19.8 | 15.53 | $\Delta_{sol}H^{\infty}_{n,3}$ = 17.11(0.09) | | 2.45 | 12.57 |
| 24.5 | 15.53 | $x_2 = 0.20$ | | 2.97 | 12.57 |
| $\Delta_{sol}H^{\infty}_{n,3}$ = 15.52(0.07) | | 0.78 | 16.16 | $\Delta_{sol}H^{\infty}_{n,3}$ = 12.59(0.04) | |
| $x_2 = 0.10$ | | 1.36 | 16.08 | $x_2 = 1.00$ | |
| 0.81 | 16.65 | 1.48 | 16.09 | 0.60 | 10.73 |
| 0.84 | 16.68 | 2.29 | 16.02 | 1.00 | 10.74 |
| 1.55 | 16.70 | $\Delta_{sol}H^{\infty}_{n,3}$ = 16.09(0.09) | | 1.25 | 10.77 |
| 2.03 | 16.71 | $x_2 = 0.25$ | | 1.60 | 10.82 |
| 2.51 | 16.75 | 0.76 | 15.64 | 1.79 | 10.79 |
| $\Delta_{sol}H^{\infty}_{n,3}$ = 16.70(0.05) | | 1.41 | 15.58 | $\Delta_{sol}H^{\infty}_{n,3}$ = 10.77(0.05) | |
| | | 1.66 | 15.54 | | |

Примечание. В скобках приведены доверительные интервалы средневзвешенных значений $\Delta_{sol}\tilde{H}^{\infty}_{n,3}$ при 95%-ной вероятности, $c_{m,3}$ – моляльность растворов мочевины.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных в таблице данных следует, что зависимость теплоты растворения мочевины от состава водно-метанольной смеси имеет максимум, который авторы [21, 22] объясняют эффектом гидрофобной гидратации метильных радикалов, т.е. усилением их структурирующего влияния на водное окружение. Вместе с тем проведенные в работах [23, 24] расчеты методом молекулярной динамики показали, что возможной причиной возникновения данной "аномалии" является самоассоциация молекул метанола[1], сопровождающаяся ростом числа Н-связей на одну молекулу воды. Фактически это равносильно повышению структурированности смеси $H_2O$ + MeOH.

Как было показано ранее [1, 4], молекула $CO(NH_2)_2$ по отношению к водному компоненту смеси выступает преимущественно в роли акцептора электронов. Это позволяет связать тенденцию возрастания $\Delta_{sol}H^{\infty}_{n,3}$ от $x_2 = 0$ до состава, отвечающего максимуму теплоты растворения, с эффектами увеличения энергетических затрат на образование "сольватной" полости в водоподобном смешанном растворителе и общего ослабления его взаимодействия с растворенной мочевиной. Значения энтальпий переноса $\Delta_{tr}H^{\infty}_{n,3}$($H_2O \longrightarrow H_2O + CH_3OH$) остаются положительными вплоть до $x_2 \approx 0.25$, т.е. состава смешанного растворителя, отвечающего, по данным ИК-спектроскопического исследования [25], граничному условию существования непрерывной тетраэдрически координированной сетки Н-связей, которая характерна для индивидуальной водной среды.

При $x_2 \geq 0.25$ обогащение смеси $H_2O$ + MeOH неводным компонентом сопровождается усилением сольватации в ней мочевины. Как показано в [4, 26], структурная основа данной тенденции связана с процессом пересольватации молекул $CO(NH_2)_2$, т.е. с постепенным обезвоживанием сольватной оболочки молекулы $CO(NH_2)_2$. Подтверждением этому может служить обнаруженный в [7] факт

[1] Согласно [23], увеличение энергетических флуктуаций, связанных с переходом молекул метанола из разделенных молекулами воды Н-связанных парных ассоциатов в контактные, при $x_2 \sim 0.13$ мол. доли не сопровождается изменением энергий Гиббса системы, несмотря на возрастание ее внутренней энергии.

инверсии знака (с положительного на отрицательный) предельной парциальной молярной расширяемости мочевины $\bar{E}^{\infty}_{p,3} = (\partial \bar{V}^{\infty}_{3}/\partial T)_p$ в смесях вода–метанол.

Отметим, что увеличение молекулярной массы *н*-алканола в смешанном растворителе $H_2O$ + ROH по данным [9, 10] приводит при $x_2 > 0.7$ к дифференциации хода зависимостей $\Delta_{sol}H^{\infty}_{n,3}$ от $x_2$, усиливающейся с ростом содержания спирта. Так, увеличение $\Delta_{sol}H^{\infty}_{n,3}$ при возрастании молярной доли спирта в смешанном растворителе $x_2$ от ≈0.7 до ≈1.0 в случае системы $H_2O$ + EtOH составляет ~1.6 кДж/моль [9], тогда как для системы $H_2O$ + + *н*-PrOH достигает уже 6.3 кДж/моль [10].

Столь заметное возрастание эндотермичности процесса растворения мочевины с увеличением размера углеводородного радикала *н*-алканола в ряду MeOH, EtOH, *н*-PrOH, вероятнее всего, связано как с уменьшением протонодонорной способности (кислотности) спирта, так и с возрастанием роли стерических препятствий во взаимодействиях типа $(NH_2)_2CO\cdots HOR$. На это, в частности, указывает факт возрастания $\bar{V}^{\infty}_{3}$ более чем на 4 см$^3$/моль при переходе от метанольного раствора мочевины к этанольному [9].

В заключение отметим, что полученные в данной работе результаты подтверждают и дополняют предположения об отличительных от других спиртов особенностях строения метанола и растворов на его основе [8, 21, 27]. Энтальпийные эффекты растворения гидрофильной мочевины в смесях $H_2O$ + MeOH оказались информативным структурным "индикатором" выявления этих особенностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта №04-03-32957).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Биологически активные вещества в растворах: термодинамика, структура и реакционная способность / В.К. Абросимов, А.В. Агафонов, Р.В. Чумакова и др. Отв. ред. А.М. Кутепов. М.: Наука, 2001. 403 с.
2. *Finney J.L., Turner J.* // Electrochim. Acta. 1988. V. 33. № 9. P. 1183.
3. *Ästrand P.-O., Wallqvist A., Karlstrom G.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 33. P. 8224.
4. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 11. С. 1799.
5. *Sharp K.A., Madan B., Manas E., Vanderkooi J.M.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 4. P. 1791.
6. *Sakurai M., Nakagawa T.* // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. № 1. P. 171.
7. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 70.
8. *Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.* // Докл. АН. 2003. Т. 391. № 1. С. 58.
9. *Ogawa H., Murase N., Murakami S.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 253. P. 41.
10. *Carthy G., Feakins D., O'Duinn C., Waghorne W.E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 15. P. 2447.
11. *Mann Ch.* // Electroanalytical Chemistry. N. Y.: Marcel Dekker, 1969. V. 3. P. 57.
12. *Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н.* // Журн. общ. химии. 1983. Т. 57. № 2. С. 253.
13. Экспериментальные методы химии растворов: спектроскопия и калориметрия / И.С. Перелыгин, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижик и др. М.: Наука, 1995. С. 305.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1. 632 с.
15. *Parker V.B.* // NSRDS – NBS – 2. Report. Washington; US Gov., 1965. 103 p.
16. *Piekarski H., Somsen G.* // Can. J. Chem. 1986. V. 64. № 9. P. 1721.
17. *Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.-P.* // J. Solut. Chem. 1976. V. 5. № 9. P. 631.
18. *Subramanian S., Balasubramanian D., Ahluwalia J.C.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 1. P. 266.
19. *Абросимов В.К., Лявданский В.В., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. Вып. 10. С. 1251.
20. *Jakli Gy., Van Hook W.A.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 23. P. 3480.
21. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.
22. Современные проблемы химии растворов / Г.А. Крестов, В.И. Виноградов, Ю.М. Кесслер и др. М.: Наука, 1986. 264 с.
23. *Носков С.Ю., Киселев М.Г., Колкер А.М.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 2. С. 304.
24. *Kiselev M., Ivlev D.* // J. Mol. Liquids. 2004. V. 110. P. 193.
25. *Luck W.A.P., Borgholte H., Habermehl T.* // J. Mol. Struct. 1988. V. 177. P. 523.
26. *Mizutami K., Yasuda M.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. V. 61. № 9. P. 3301.
27. *Иванов Е.В., Лебедева Е.Ю., Абросимов В.К.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 5. С. 862.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 259–262

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.183

# О ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРИИ ИДЕАЛЬНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $N_2$–$O_2$–ЦЕОЛИТ NaX

© 2006 г. Л. И. Хейфец, Д. М. Предтеченская

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

*E-mail: heifets@tech.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 08.02.2005 г.

На основе теории идеальных адсорбционных растворов (ИАР) проведен анализ экспериментальных данных по совместной адсорбции азотокислородной газовой смеси на цеолите NaX. Показано, что теория ИАР с приемлемой точностью позволяет вычислять значения бинарных изотерм, исходя из индивидуальных изотерм адсорбции компонентов газовой смеси. Отмечено, что вычисленные значения бинарных изотерм могут быть использованы при определении параметров математических моделей бинарной адсорбции, например, в рамках теории конкурентной адсорбции.

Впервые предложенная А. Майерсом и А. Празнитцем в 1965 г [1] теория идеального адсорбционного раствора (ИАР) выгодно отличается от других феноменологических теорий, моделирующих адсорбционное равновесие газовых смесей на микропористых адсорбентах, поскольку базируется на изотермах адсорбции чистых компонентов. Введенная авторами для характеризации состояния адсорбированной фазы новая интенсивная термодинамическая величина "spreading pressure" в случае больших величин адсорбции близка по термодинамическому смыслу расклинивающему давлению Б.В. Дерягина для полимолекулярных пленок [2]. В случае низких поверхностных концентраций, когда адсорбция не выходит за пределы мономолекулярного слоя, аналогом величины "spreading pressure" может служить двумерное давление, различные модели которого подробно рассмотрены Й.Х. Де Буром и Й.К.П. Брукхоффом [3]. Детальное изложение термодинамической теории применительно к поверхностным явлениям изложено в монографии А.И. Русанова [4]. В дальнейшем интенсивный термодинамический параметр "spreading pressure" будем называть s-давлением.

В настоящей работе оценивается применимость теории ИАР к адсорбции азотокислородной смеси на цеолите NaX, исходя из массива экспериментальных данных, полученных В.В. Серпинским с сотрудниками [5]. Ранее [6] данные В.В. Серпинского были использованы для определения параметров уравнений бинарных изотерм, выведенных в рамках теории стехиометрической адсорбции (СА) [7]. Отметим, что в этом случае для определения параметров адсорбционных уравнений при каждой температуре необходимы подробные экспериментальные данные по бинарной адсорбции в широком интервале составов и давлений. Напротив, в рамках теории ИАР проблема сводится к стандартной процедуре измерения изотерм адсорбции индивидуальных компонентов с последующим решением системы алгебраических уравнений.

Как обычно при рассмотрении физической адсорбции примем, что адсорбент термодинамически инертен и доступная для адсорбции поверхность не зависит от типа адсорбтива. Увеличение на единицу числа степеней свободы в термодинамически равновесной системе адсорбат–газ в сравнении с числом степеней свободы в равновесной системе жидкость–газ можно объяснить существованием спектра характерных масштабов возможных пространственных конфигураций адсорбата (по аналогии с системой капли жидкости – пар, в которой дополнительной степенью свободы является радиус капли). В частности, в случае мезопористых адсорбентов характеристикой пространственной неоднородности системы адсорбат–газ может служить функция распределения объемов пор по их радиусам. В случае микропористых адсорбентов такой характеристикой является спектр масштабов энергетической неоднородности поверхности адсорбента.

*Термодинамические основы теории ИАР [1].* В рамках теории ИАР адсорбат представляют термодинамической фазой с нулевым объемом. Термодинамическое состояние адсорбата характеризуется температурой ($T$), s-давлением ($\pi$) и количеством адсорбированных компонентов ($n_j$). Энергия Гиббса ($G$) адсорбата является экстенсивной величиной и удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$dG = -SdT + Ad\pi + \Sigma\mu_j dn_j, \qquad (1)$$

где $S$ – энтропия адсорбата, $\mu_j$ – химический потенциал $j$-го компонента в адсорбате. Поверхность адсорбции $A$, как частная производная экстенсивной функции по интенсивной переменной, является экстенсивной термодинамической величиной, сопряженной s-давлению. В силу этого поверхность адсорбции $A$ может быть представлена по теореме Эйлера об однородных функциях первого порядка в виде

$$A = \Sigma a_j n_j, \quad (2)$$

где $a_j = \partial A/\partial n_j$ – парциальная поверхность адсорбции $j$-го компонента при температуре $T$ и s-давлении $\pi$ в условиях адсорбционного равновесия. Если ввести полную адсорбцию

$$n = \Sigma n_k, \quad (3)$$

то, разделив обе части (2) на величину полной адсорбции (3), получим молярную поверхность адсорбции

$$a = \Sigma a_j x_j, \quad (4)$$

где $x_j = n_j/n$ – мольная доля $j$-го компонента в адсорбате. Нетрудно показать, что молярная поверхность адсорбции удовлетворяет соотношению

$$a = A/n = \partial g/\partial \pi, \quad (5)$$

где

$$g = G/n \quad (6)$$

молярная энергия Гиббса адсорбата.

В термодинамике идеальных смесей произвольную молярную экстенсивную величину $q$ обычно представляют суммой линейной комбинации молярных величин, относящихся к чистым компонентам, $q_j^\circ$ и вклада от эффекта смешения $q^m$

$$q = \Sigma x_j q_j^\circ + q^m. \quad (7)$$

В частности, молярную энергию Гиббса представляют в виде

$$g = \Sigma x_j g_j^\circ + RT\Sigma x_j \ln(x_j\gamma_j), \quad (8)$$

где $g_j^\circ(T, \pi)$ – молярная энергия Гиббса адсорбата, состоящего только из чистого $j$-го компонента, $\gamma_k$ – коэффициент активности $j$-го компонента в адсорбате, зависящий только от состава смеси и равный единице в идеальных смесях. Химический потенциал $j$-го компонента в адсорбате $\mu_j$ представляется в виде

$$\mu_j = g_j^\circ(T, \pi) + RT\ln(\gamma_j x_j). \quad (9)$$

В соответствии с (8), молярную поверхность адсорбции можно представить как

$$a = \Sigma x_j a_j^\circ + a^m, \quad (10)$$

где $a_j^\circ$ – молярная поверхность адсорбции чистого $j$-го компонента при температуре $T$ и s-давлении $\pi$, $a^m$ – вклад эффекта смешения. Из (5), (6), (8) и определения коэффициента активности следует, что $a^m = 0$, и уравнение (11) сводится к

$$a = \Sigma x_j a_j^\circ, \quad (11)$$

где в силу предположения о независимости поверхности адсорбции от типа адсорбтива

$$a_j^\circ = \partial g_j^\circ/\partial\pi = A/n_j^\circ, \quad (12)$$

и через $n_j^\circ$ обозначена адсорбция чистого $j$-го компонента при температуре $T$ и s-давлении $\pi$, т.е. изотерма адсорбции $j$-го компонента.

*Основные уравнения теории ИАР.* В системе с инертным адсорбентом число степеней свободы на единицу больше числа компонентов газовой фазы. Следовательно, в системе, где газовая фаза состоит только из одного $j$-го компонента, каждой паре значений температуры $T$ и s-давления $\pi$ соответствует единственное значение равновесного давления этого компонента $p_j^\circ(\pi)$. По теореме А. Майерса и А. Праузнитца это значение должно удовлетворять следующему интегральному соотношению [1]

$$\pi = \frac{RT}{A}\int_0^{p_j^\circ} n_j^\circ(p)d\ln p. \quad (13)$$

Здесь $p_j^\circ$ – давление в газовой фазе однокомпонентной равновесной системы, соответствующее температуре $T$ и s-давлению $\pi$. Заметим, что если считать микропористый адсорбент полноправным термодинамическим компонентом системы, то аналогом величины $A\pi$ является изменение энергии Гиббса адсорбента в процессе адсорбции $j$-го компонента в интервале давлений $(0, p_j^\circ)$, которую можно вычислить методом термодинамических циклов [8].

Теперь уже нетрудно получить систему уравнений, позволяющую рассчитать состав адсорбата при заданных условиях адсорбции: температура $T$, давление в газовой фазе $p$ и состав газовой фазы, например, мольная доля первого компонента $y_1$. Поскольку газовая фаза содержит два адсорбирующихся компонента, то при заданных значениях температуры и s-давления из (13) следует простое соотношение

$$\int_0^{p_1^\circ} n_1^\circ(p)d\ln p - \int_0^{p_2^\circ} n_2^\circ(p)d\ln p = 0. \quad (14)$$

Далее, в предположении об идеальности из равенства химических потенциалов компонентов в газовой фазе и в адсорбате в условиях адсорбцион-

**Таблица 1.** Вириальные коэффициенты изотерм (20) бинарной системы азот – кислород на цеолите NaX

| Коэффициент | 253.2 K | | 272.7 K | | 302.8 K | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | N | O | N | O | N | O |
| $C_{j1}$ | 0.3967 | −0.0085 | 0.2368 | −0.0085 | 0.0975 | −0.014 |
| $C_{j2}$ | −0.1833 | −0.0236 | −0.0751 | −0.0183 | −0.018 | −0.0138 |
| $C_{j3}$ | 0.0506 | 0.0076 | 0.0226 | 0.0057 | 0.0025 | 0.0036 |
| $C_{j4}$ | −0.0045 | −0.0007 | −0.0023 | −0.0006 | −0.0007 | −0.0004 |
| $m_j$ | 8.034 | 9.74 | 8.034 | 9.74 | 8.034 | 9.74 |
| $k_j$ | 0.0222 | 0.004 | 0.0115 | 0.0028 | 0.0049 | 0.0017 |

ного равновесия следуют уравнения для каждого компонента

$$py_j = p_j^\circ(n_j^\circ)x_j, \quad j = 1, 2. \tag{15}$$

Здесь, $y_j$ – мольная доля $j$-го компонента в равновесной газовой фазе. Мольные доли подчиняются тривиальным уравнениям баланса

$$x_1 + x_2 = 1, \tag{16}$$

$$y_1 + y_2 = 1. \tag{17}$$

Исходными параметрами задачи являются изотермы адсорбции индивидуальных компонентов, давление в газовой фазе $p$ и состав газовой фазы, например, мольная доля азота $y_1$. Таким образом, получаем систему из трех уравнений (14)–(15) с тремя неизвестными величинами: $p_1^\circ$, $p_2^\circ$, $x_1$. Из формулы (11) с учетом (5) и (12) получаем выражение для полной адсорбции $n$

$$\frac{1}{n} = \frac{x_1}{n_1^\circ(p_1^\circ)} + \frac{x_2}{n_2^\circ(p_2^\circ)}, \tag{18}$$

где значения $n_j^\circ(p_j^\circ)$ определяются из индивидуальных изотерм при давлении адсорбтива $p_j^\circ$. Мольный состав адсорбата может быть рассчитан, как

$$n_j = x_j n. \tag{19}$$

*Обработка экспериментальных данных из работы [5].* Экспериментальные данные по равновесной бинарной адсорбции азот-кислородной смеси на цеолите NaX сгруппированы в три массива, отнесенные к соответствующим температурам 253.2 K, 272.8 K и 303.8 K и содержат свыше 300 значений равновесных составов адсорбата и газовой фазы в интервале давлений от 0 до 6.3 МПа [5]. Кроме того, при каждой температуре авторы [5] измерили изотермы адсорбции чистых компонентов в этом же интервале давлений.

При многократном вычислении интегралов, входящих в уравнение (14), экспериментальные изотермы индивидуальных компонентов $n_j^\circ(p)$ удобно представить в вириальной Лэнгмюровской форме [9]:

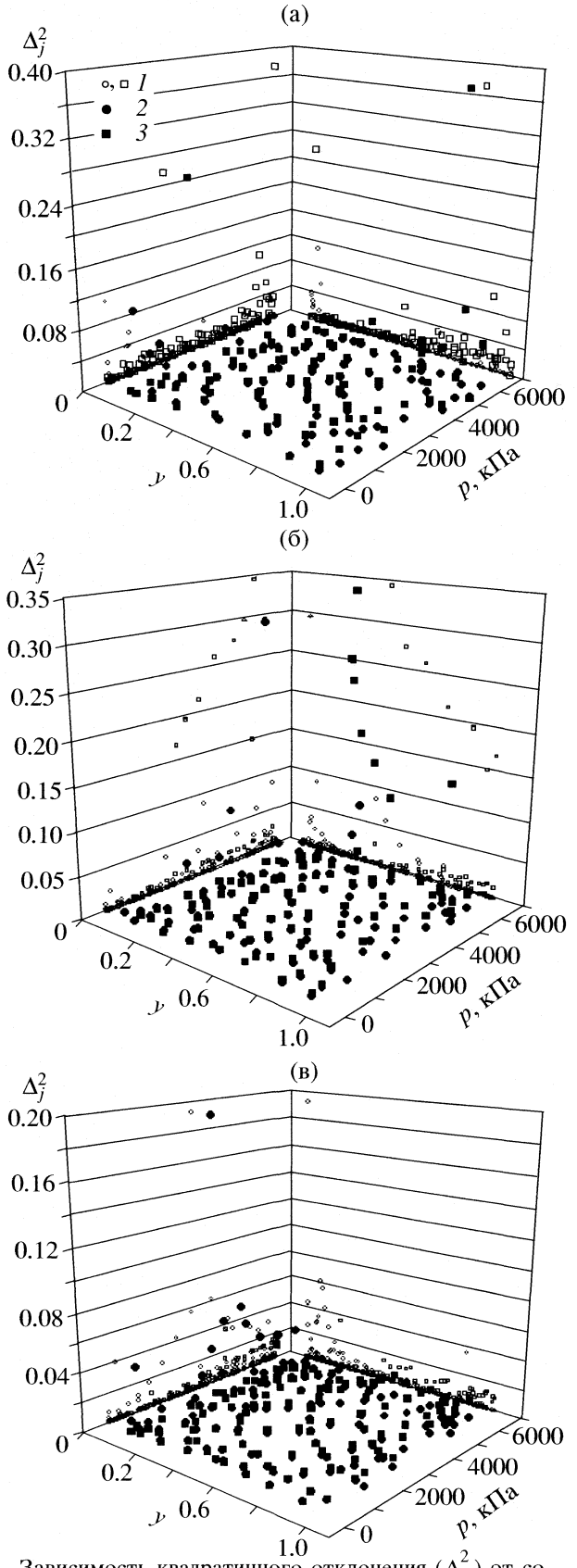
$$p = \frac{n_j^\circ}{k_j}\left(\frac{m_j}{m_j - n_j^\circ}\right)\exp\left[\sum_{k=1}^{n} C_{jk}(n_j^\circ)^k\right], \tag{20}$$

что позволяет получить простые аналитические выражения после интегрирования по частям указанных интегралов. Здесь $m_j$ – предельная адсорбция $j$-го компонента на данном адсорбенте, которая, например, может быть оценена в рамках теории Дубинина–Радушкевича об объемном заполнении микропор, $k_j$ – аналог коэффициента Генри $j$-го компонента, $C_{ji}$ – вириальные коэффициенты $j$-го компонента. Параметры вириальной формы (20) определяли методом наименьших квадратов по индивидуальным экспериментальным изотермам. Найденные значения вириальных коэффициентов приведены в табл. 1.

*Обсуждение результатов.* На рисунке приведены трехмерные графики квадратов отклонений $\Delta_j^2 = \left(\frac{n_j - n_{j\exp}}{n_{j\exp}}\right)^2$ величин адсорбции, рассчитанных для каждой экспериментальной точки в рамках ИАР-теории $n_j$ и измеренных $n_{j\exp}$ [4], в зависимости от состава газовой фазы (мольная доля азота) и давления в системе. По вертикальной оси отложена безразмерная величина $\Delta_j^2$, по горизонтальным осям отложены мольная доля азота $y_1$ в газовой фазе и давление $p$ в системе в кПа. Отметим, что в подавляющем большинстве измерений отклонение не превышает 5% от измеренной ве-

**Таблица 2.** Средние квадратичные отклонения при разных температурах

| $T$, K | N, $\langle\Delta_1\rangle$ | O, $\langle\Delta_2\rangle$ | N, $\langle\Delta_1\rangle$ | O, $\langle\Delta_2\rangle$ |
|---|---|---|---|---|
| | Модель ИАР | | Модель СА | |
| 253.2 | 0.0046 | 0.0159 | 0.0075 | 0.0147 |
| 272.7 | 0.0094 | 0.0210 | 0.0099 | 0.0279 |
| 302.8 | 0.0067 | 0.0028 | 0.0102 | 0.0020 |




Зависимость квадратичного отклонения ($\Delta_j^2$) от состава газа ($y_1$) и давления ($p$) в системе при температурах 253.2 (а), 272.7 (б) и 302.8 K (в); *1* – проекции отклонений на вертикальные плоскости, *2* – N, *3* – O.

личины, что является доказательством практической применимости теории ИАР в широком интервале давлений. В табл. 2 во втором и третьем столбцах представлены средние квадратичные отклонения $\langle\Delta_j\rangle = \Sigma\Delta_j^2/N$ при разных температурах, где $N$ – число измерений при данной температуре. Для сравнения, в четвертом и пятом столбцах приведены средние квадратичные отклонения, рассчитанные на основе аппроксимационных изотерм, предложенных авторами [6]. Как видим, все отклонения одного порядка.

Таким образом, на примере процесса адсорбционного разделения азот-кислородной смеси на цеолите показано, что применение теории ИАР к описанию микропористых систем в отдельных случаях вполне допустимо. Это делает возможным получение изотерм совместной адсорбции без проведения трудоемких и времязатратных экспериментов по их измерению, сводя всю проблему к измерению изотерм индивидуальных компонентов. Более того, комбинируя теорию ИАР и изотермы, выведенные в рамках теории стехиометрической адсорбции [6], можно получить удобный вычислительный метод моделирования многокомпонентной адсорбции, базирующийся на экспериментальных изотермах индивидуальных адсорбтивов.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность доценту нашей кафедры Б.Н. Окуневу, любезно предоставившему авторам комплекс вычислительных программ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myers A.L., Prausnitz J.M.* // AIChEJ. 1965. V. 11. № 1. P. 121.
2. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
3. *Брукхофф Й.К.П., ван Донген Р.Х.* // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир, 1973. С. 82.
4. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
5. *Горбунов М.Б., Архаров А.М., Горбунова Н.А., Калинникова И.А., Серпинский В.В.* Деп. ВИНИТИ. М.: 1984. № 1600-84.
6. *Бельнов В.К., Сафонов М.С.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 515.
7. *Толмачев А.М.* // Адсорбция в микропорах. М.: Наука, 1983. С. 26.
8. *Зеленко В.Л., Хейфец Л.И.* // Докл. РАН. Сер. хим. 2005. Т. 400. № 5. С. 645.
9. *Myers A.L.* // Adsorbtion. 2003. V. 9. № 1. P. 9.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 263–268*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

*УДК 532.78*

# ВТОРИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ НА ПЕРВОЙ СТУПЕНИ ПРОТОНИРОВАНИЯ $SO_4^{2-}$ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

**© 2006 г. В. А. Федоров*, В. И. Белеванцев**, Л. С. Баталина***

**Сибирский государственный технологический университет, Красноярск*

***Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск*

Поступила в редакцию 08.02.2005 г.

Определена растворимость сульфата стронция в смесях изомолярных водных растворов $LiClO_4(NaClO_4)$ и $HClO_4$ при 25°C и ионных силах ($I$), равных 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0. Показано, что при $I \geq 2$ зависимости растворимости $SrSO_4$ от концентрации ионов водорода ($HClO_4$) проходят через максимум, наличие которого однозначно свидетельствует о существенном вкладе эффектов среды (замена $Li^+$ (или $Na^+$) на $H^+$), действующих в направлении, противоположном комплексообразованию (т.е. образованию $HSO_4^-$). Предложен корректный метод разделения рассматриваемых эффектов. Оценены параметры эффектов среды, и стандартные значения pПР° и $\lg\beta°$.

На химические потенциалы компонентов в водно-солевых растворах существенное влияние оказывают вторичные эффекты среды [1, 2], возникающие вследствие изменений и величины ионной силы, и природы ионов, ее создающих. Зависят от этих эффектов и концентрационные константы ($K°$) любых равновесий в соответствующих системах. По указанным причинам при изучении образования малоустойчивых комплексов ($K_i^\circ \leq 5$) с заряженными лигандами возникают проблемы в том, чтобы различить и учесть вклады в наблюдаемые свойства эффектов среды, с одной стороны, и эффектов комплексообразования, с другой [3, 4]. Для систем с несколькими комплексами возможности решения таких задач резко падают. Например, при ионной силе $I$ = const оценка влияния на измеряемые эффекты (на изменения потенциала индикаторного электрода, растворимости, спектров и т.д.) со стороны образования "искомого" монолигандного комплекса таллия (I) (TlL, L = $= NO_3^-$, $Cl^-$ и др.) может быть осложнено не только эффектами среды от замены анионов фонового электролита (например, $ClO_4^-$) на анионы лигандов ($NO_3^-$, $Cl^-$ и др.), но и значимым вкладом от образования комплекса $TlL_2^-$ (или/и $TlL_3^{2-}$). Поэтому для накопления информации о картинах возможного смешения вторичных эффектов среды с эффектами комплексообразования и выработки корректных подходов к их разделению остается актуальным путь изучения относительно простых систем. В частности, определенные перспективы в указанном выше отношении имеет детальное исследование протонирования $SO_4^{2-}$ в водно-солевых системах, в которых, судя по совокупности уже имеющихся данных [4], доминирует образование только одной протонированной формы сульфат-ионов (а именно, $HSO_4^-$(solv)).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образование $HSO_4^-$(solv) изучали методом растворимости. Определяли растворимость сульфата стронция при 25°C в смесях изомолярных растворов перхлоратов лития или натрия и хлорной кислоты. В сериях фиксировали ионные силы растворов $I$ = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 и 4.0. Изотермическое насыщение исходных растворов сульфатом стронция осуществляли при интенсивном перемешивании. Особое внимание уделяли идентификации равновесного состояния изучаемых систем. С этой целью проверяли сходимость данных по растворимости, полученных при достижении равновесия как со стороны низких температур (<25°C), так и со стороны более высоких температур. Предварительно определили и растворимость $SrSO_4$ в воде. Найденное значение ($6.20 \times 10^{-4}$ моль/л) вполне удовлетворительно совпало с данными [5] $6.13 \times 10^{-4}$.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами данные о растворимости $SrSO_4$ в исследованных растворах представлены в

**Таблица 1.** Данные по растворимости сульфата стронция ($L$, ммоль/л) в смесях изомолярных растворов(Na, H)$ClO_4$ ($c$ – концентрация $HClO_4$, моль/л)

| $c$ | $L$ | $c$ | $L$ | $c$ | $L$ | $c$ | $L$ | $c$ | $L$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I = 0.5$ | | $I = 1$ | | $I = 2$ | | $I = 3$ | | $I = 4$ | |
| 0 | 2.38 | 0 | 3.41 | 0 | 3.25 | 0 | 2.83 | 0 | 2.55 |
| 0.05 | 3.00 | 0.05 | 3.94 | 0.25 | 4.52 | 0.10 | 3.67 | 0.20 | 2.75 |
| 0.10 | 3.45 | 0.10 | 4.52 | 0.50 | 5.56 | 0.25 | 4.58 | 0.40 | 3.14 |
| 0.20 | 4.32 | 0.20 | 5.12 | 1.0 | 7.20 | 0.50 | 5.24 | 0.60 | 3.50 |
| 0.30 | 4.87 | 0.40 | 6.36 | 1.25 | 7.68 | 1.0 | 5.94 | 0.80 | 3.86 |
| 0.40 | 5.35 | 0.60 | 7.21 | 1.5 | 8.03 | 1.50 | 6.19 | 1.0 | 4.02 |
| 0.50 | 5.67 | 0.80 | 7.78 | 1.75 | 8.20 | 2.0 | 6.63 | 2.0 | 4.36 |
| | | 1.0 | 8.28 | 2.0 | 8.26 | 2.50 | 6.67 | 3.0 | 4.35 |
| | | | | | | 3.0 | 6.28 | 4.0 | 3.94 |

**Таблица 2.** Данные по растворимости сульфата стронция ($L$, ммоль/л) в смесях изомолярных растворов (Li, H)$ClO_4$ ($c$ – концентрация $HClO_4$, моль/л)

| $c$ | $L$ | $c$ | $L$ | $c$ | $L$ | $c$ | $L$ | $c$ | $L$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I = 0.5$ | | $I = 1$ | | $I = 2$ | | $I = 3$ | | $I = 4$ | |
| 0 | 2.66 | 0 | 3.54 | 0 | 3.36 | 0 | 4.73 | 0 | 1.78 |
| 0.05 | 3.20 | 0.20 | 5.32 | 0.20 | 4.43 | 0.25 | 6.45 | 0.25 | 3.08 |
| 0.10 | 3.64 | 0.40 | 6.37 | 0.40 | 5.26 | 0.50 | 8.67 | 0.50 | 3.68 |
| 0.20 | 4.34 | 0.60 | 7.03 | 0.80 | 6.65 | 1.0 | 10.55 | 1.0 | 4.12 |
| 0.30 | 4.93 | 0.80 | 7.79 | 1.20 | 7.55 | 1.5 | 11.90 | 2.0 | 4.63 |
| 0.40 | 5.36 | 1.0 | 8.28 | 1.60 | 8.07 | 2.0 | 11.58 | 3.0 | 4.60 |
| 0.50 | 5.67 | | | 2.0 | 8.26 | 2.5 | 6.68 | 4.0 | 3.94 |
| | | | | | | 3.0 | 6.28 | | |

табл. 1 и 2. Определяющие растворимость равновесия можно отобразить следующим образом [2]:

$$SrSO_4(\text{тв.}) \longleftrightarrow Sr^{2+}(solv) + SO_4^{2-}(solv), \quad (1)$$

$$SO_4^{2-}(solv) + H^+(solv) \longleftrightarrow HSO_4(solv), \quad (2)$$

и соответственно уравнениями закона действующих масс (ЗДМ)[1]:

$$K_{s0}^{\varnothing} = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}], \quad K_{s0}^{\varnothing} = ПР^{\varnothing}, \quad (3)$$

$$\beta_1^{\varnothing} = [HSO_4]/[SO_4^{2-}][H^+]. \quad (4)$$

Но можно заменить равновесие (2) на другое:

$$SrSO_4(\text{тв.}) + H^+(solv) \longrightarrow \longrightarrow Sr^{2+}(solv) + HSO_4^-(solv). \quad (5)$$

Изменяется в этом случае и уравнение ЗДМ:

$$K_{s1}^{\varnothing} = [Sr^{2+}][HSO_4^-]/[H^+]. \quad (6)$$

Константы, являясь искомыми содержательными параметрами в приведенных выше уравнениях ЗДМ, связаны между собой соотношением:

$$\beta_1^{\varnothing} = K_{s1}^{\varnothing}/K_{s0}^{\varnothing}. \quad (7)$$

Согласно (1)–(6), растворимость ($L$) сульфата стронция в смеси изомолярных растворов $LiClO_4$ или $NaClO_4$ и $HClO_4$ равна:

[1] В уравнениях (3), (4,) (6) и далее символ "solv" опущен, а верхний индекс "$\varnothing$" в обозначениях констант указывает на то, что за стандартную в отношении эффектов среды принята реальная ситуация в исследуемом растворе [1, 2].

$$L = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] = [SO_4^{2-}] +$$

$$+ \beta_1^{\varnothing}[SO_4^{2-}][H^+] = [SO_4^{2-}](1 + \beta_1^{\varnothing}[H^+]) = \quad (8)$$

$$= (K_{s0}^{\varnothing}/[Sr^{2+}])[1 + (K_{s1}^{\varnothing}/(K_{s0}^{\varnothing})[H^+]].$$

Связыванием $Sr^{2+}$ с $SO_4^{2-}$ в растворе можно пренебречь, так как пересчет константы образования ионной пары $SrSO_4$ при нулевой ионной силе ($\beta^{\circ}_{SrSO_4} = 111$ [5]) на $I = 0.5$–$4.0$ приводит к ее значению ~4–7. При концентрациях $SO_4^{2-}$ и $Sr^{2+}$ порядка нескольких миллимолей это дает вклад в величину $L$ менее 1%. Отсюда следует:

$$L^2 = K_{s0}^{\varnothing} + K_{s1}^{\varnothing}[H^+] = K_{s0}^{\varnothing}(1 + \beta_1^{\varnothing}[H^+]), \quad (9)$$

и функция закомплексованности сульфат-ионов может быть представлена в виде:

$$\Phi = L^2/(K_{s0}^{\varnothing}) = 1 + \beta_1^{\varnothing}[H^+]. \quad (10)$$

Из (9) и (10) видно, что и растворимость, и функция закомплексованности при увеличении $[H^+]$ возрастали бы монотонно, если бы отсутствовали значимые вторичные эффекты среды. Однако согласно экспериментальным данным (табл. 1 и 2, рисунок) на соответствующих зависимостях при высоких ионных силах ($I \geq 2$) появляются максимумы. Это однозначно указывает на существенное влияние среды, обусловленное заменой ионов $Li^+$ (или $Na^+$) на ионы $H^+$, которые к тому же действуют в противоположном комплексообразованию направлении, т.е. уменьшают растворимость.

Если учесть, что от абсолютной величины степени замены $LiClO_4$ (или $NaClO_4$) на $HClO_4$ в смеси их изомолярных растворов в соответствии с правилом Харнеда логарифмы коэффициентов активности химических форм зависят линейно, то эмпирические функции закомплексованности можно представить в виде:

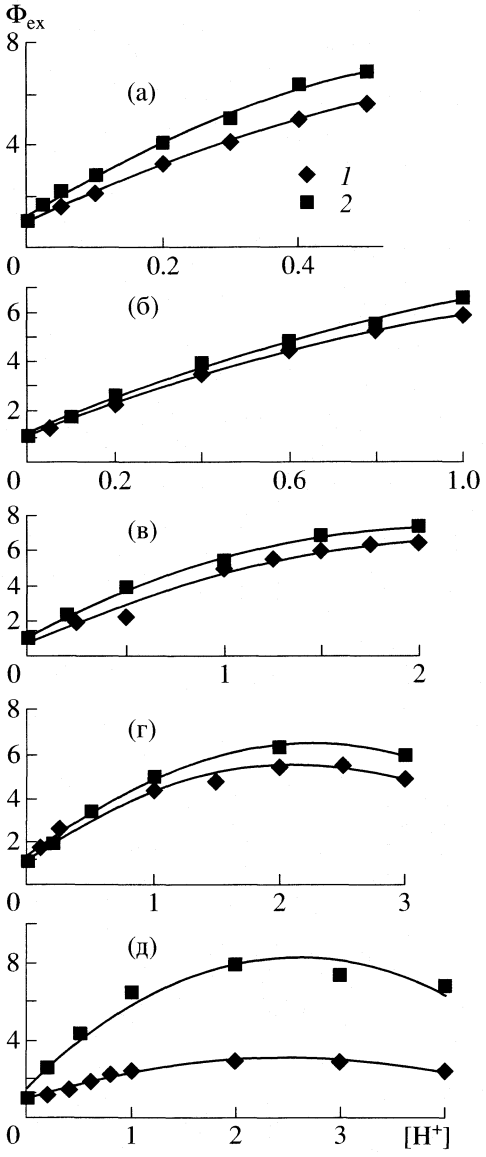
$$\Phi_{ex} = L^2/L_0^2 = \exp(-\alpha_0[H^+]) + \beta_1^{\otimes}\exp(-\alpha_1[H^+])[H^+]. \quad (11)$$

В уравнении (11) $\alpha_0$ – количественная характеристика эффектов замены для равновесия (1)

$$\ln K_{s0}^{\varnothing} = \ln K_{s0}^{\otimes} - \alpha_0 c_{H^+}, \quad (12)$$

а $\alpha_1$ – для равновесия (5)

$$\ln K_{s1}^{\varnothing} = \ln K_{s1}^{\otimes} - \alpha_1 c_{H^+}. \quad (13)$$




Зависимости $\Phi_{ex}$ от $[H^+]$ при ионных силах $I = 0.5$ (а), 1.0 (б), 2.0 (в), 3.0 (г), 4.0 (д); *1* – $NaClO_4$, *2* – $LiClO_4$.

При этом $\alpha_1 = \alpha_0 + \lambda_1$, где $\lambda_1$ – количественная характеристика неидеальности для равновесия (2)[2]

$$\ln\beta_1^{\varnothing} = \ln\beta_1^{\otimes} - \lambda_1 c_{H^+}. \quad (14)$$

Надстрочный индекс "⊗" означает отнесение соответствующей константы к изомолярному раствору $LiClO_4$ или $NaClO_4$, т.е. к чистому сложному растворителю [1, 2].

[2] Обычно в литературе уравнения (12)–(14) приводят в терминах десятичных логарифмов констант, при этом соответствующие коэффициенты $\alpha_0^*$, $\alpha_1^*$, $\lambda_1^*$ меньше $\alpha_0$, $\alpha_1$ и $\lambda_1$ в 2.303 раза.

**Таблица 3.** Результаты расчета величин $\alpha_1^*$, $\lg\beta_1^{\otimes}$ и $pПР^{\otimes}$ (в качестве погрешностей приведены стандартные отклонения) для систем (Li, H)$ClO_4$ и (Na, H)$ClO_4$

| $I$ | (Li, H)$ClO_4$ | | | (Na, H)$ClO_4$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\alpha_1^*$ | $\lg\beta_1^{\otimes}$ | $pПР^{\otimes}$ | $\alpha_1^*$ | $\lg\beta_1^{\otimes}$ | $pПР^{\otimes}$ |
| 0.5 | 0.24 ± 0.02 | 0.98 ± 0.03 | 5.15 ± 0.05 | 0.25 ± 0.03 | 1.1 ± 0.07 | 5.26 ± 0.05 |
| 1 | 0.18 ± 0.02 | 0.83 ± 0.02 | 4.94 ± 0.04 | 0.16 ± 0.04 | 0.86 ± 0.04 | 4.93 ± 0.06 |
| 2 | 0.14 ± 0.04 | 0.71 ± 0.03 | 4.97 ± 0.06 | 0.15 ± 0.03 | 0.76 ± 0.03 | 5.06 ± 0.05 |
| 3 | 0.21 ± 0.02 | 0.69 ± 0.03 | 5.02 ± 0.05 | 0.19 ± 0.02 | 0.59 ± 0.04 | 5.00 ± 0.04 |
| 4 | 0.23 ± 0.02 | 0.90 ± 0.04 | 5.58 ± 0.04 | 0.19 ± 0.03 | 0.53 ± 0.03 | 5.31 ± 0.07 |

Уравнение (11) нелинейно относительно неизвестных величин $\beta_1^{\otimes}$, $\alpha_0$ и $\alpha_1$. По этой причине для его решения мы применили нелинейный метод наименьших квадратов (НМНК). При этом оказалось, что различные модификации НМНК дают достаточно устойчивые и сходящиеся результаты по определению величин $\alpha_1$ и $\beta_1^{\otimes}$, но весьма неустойчивое решение в отношении параметра $\alpha_0$. Он принимал нереально высокие значения, сильно зависящие от используемой процедуры поиска решений. Связано это с тем, что для $\alpha_0$ в окрестности нуля имеется весьма широкая область значений (выходящая за рамки ограничений на основе суммы имеющихся знаний [3]), при которых отличие величины $\exp(-\alpha_0[H^+])$ от единицы во всем интервале изученных значений $[H^+]$ остается существенно меньше, чем вклад от слагаемого $\beta_1^{\otimes}\exp(-\alpha_1[H^+])[H^+]$. Существенно и то, что при таком смещении $[H^+]$ к нулю, когда величина $\beta_1^{\otimes}\exp(-\alpha_1[H^+])[H^+]$ тоже уже близка к нулю, слагаемое $\exp(-\alpha_0[H^+])$ стремится к единице.

На основании изложенного сделан вывод о практической невозможности определения величины $\alpha_0$ из представленных экспериментальных данных и о целесообразности упрощения уравнения (11):

$$\Phi_{ex} = L^2/L_0^2 \cong 1 + \beta_1^{\otimes}\exp(-\alpha_1[H^+]) \cong \cong 1 + \beta_1^{\otimes}\exp(-\alpha_1 c_{H^+})c_{H^+}. \quad (15)$$

Замена равновесной концентрации $H^+$ на общую $c_{H^+}$ вполне оправдана, так как даже при малых концентрациях $HClO_4$ и допущении полного связывания $H^+$ в $HSO_4^-$ различия в $[H^+]$ и $c_{H^+}$ не превышают 1–2% вследствие малой растворимости $SrSO_4$ (~$10^{-3}$ моль/л). Полученный нами набор функций $\Phi_{ex}$ от $c_{H^+}$ приведен на рисунке.

Уравнение (15) легко преобразовать в соотношение

$$\varphi = \ln[(\Phi_{ex} - 1)/c_{H^+}] = \ln\beta_1^{\otimes} - \alpha_1 c_{H^+}$$

или

$$\varphi^* = \lg[(\Phi_{ex} - 1)/c_{H^+}] = \lg\beta_1^{\otimes} - \alpha_1^* c_{H^+}, \quad (16)$$

которое можно решить МНК относительно неизвестных $\lg\beta_1^{\otimes}$ и $\alpha_1^*$. Результаты расчета представлены в табл. 3.

Значения $L_0^2$, необходимые для расчета функций $\Phi_{ex}$ и далее $\varphi^*$, можно взять из табл. 1 как квадрат экспериментально найденных растворимостей в изомолярных растворах $LiClO_4$ или $NaClO_4$, т.е. в отсутствие $HClO_4$. С другой стороны, данные можно обобщить в виде полиномов

$$L^2 = a + bc_{H^+} + cc_{H^+}^2 + dc_{H^+}^3 \quad (17)$$

и регрессионные оценки параметров a принять за значения $L_0^2$ ($ПР^{\otimes}$, $K_{s0}^{\otimes}$). В большинстве случаев оба подхода дали практически равные оценки. В тех редких случаях, когда расхождения достигали 5–10%, предпочтение отдавали величинам $a$ из уравнения (17).

Оценки $\alpha_1^*$ для замен и $Li^+$, и $Na^+$ на $H^+$ оказались практически независимыми от ионной силы во всем интервале $I$(0.5–4). Соответствие этого факта ожиданиям на основании предшествующих данных [4] дополнительно подтверждает правомерность сделанных нами упрощений в модели учета вторичных эффектов среды. Адекватность уравнения (15) подтверждает и представленный ниже вариант анализа его следствий. Действительно, дифференцируя (15) по $c_{H^+}$ и приравнивая производную нулю, находим

$$\alpha_1 = (c'_{H^+})^{-1}, \quad (18)$$

**Таблица 4.** Результаты полиномиальных сглаживаний экспериментальных функций закомплексованности $\Phi_{ex} = 1 + Ax - Bx^2 - Cx^3$ ($x = c_{H^+}$) и сделанные на их основе оценки величин $\alpha_1^*$

| $I$ | $A$ | $B$ | $C$ | $c'_{H^+}$ | $\alpha_1^*$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | (Li, H)$ClO_4$ | | |
| 0.5 | 9.6214 | 4.7790 | 0 | 1.000 | 0.434 |
| 1.0 | 5.8217 | 1.5568 | 0 | 1.870 | 0.232 |
| 2.0 | 4.9975 | 1.0311 | 0 | 2.423 | 0.179 |
| 3.0 | 2.9254 | 0.6784 | 0 | 2.150 | 0.202 |
| 4.0 | 2.8201 | 0.5869 | 0 | 2.400 | 0.181 |
| | | | (Na, H)$ClO_4$ | | |
| 0.5 | 12.6270 | 6.6604 | 0 | 0.947 | 0.458 |
| 1.0 | 7.0075 | 2.1275 | 0 | 1.647 | 0.264 |
| 2.0 | 4.6511 | 0.5807 | 0.5790 | 2.005 | 0.217 |
| 3.0 | 5.0686 | 2.0598 | 0.2947 | 1.958 | 0.222 |
| 4.0 | 5.7000 | 2.0154 | 0.2060 | 2.072 | 0.210 |

**Таблица 5.** Оценки величин $\lg\beta_1^\circ$, рПР° и параметров $b$, $c$ по данным о величинах $\lg\beta_1^\otimes$, рПР$^\otimes$ для изомолярных растворов $LiClO_4$ и $NaClO_4$

| Раствор | $\lg\beta_1^\circ$ | $b$ | $-c$ | рПР° | $-b$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (Na, H)$ClO_4$ | 1.75 ± 0.02 | 0.21 | –0.058 | 6.54 ± 0.06 | –0.13 | 0.091 |
| (Li, H)$ClO_4$ | 1.80 ± 0.02 | 0.12 | –0.011 | 6.55 ± 0.08 | –0.009 | 0.045 |

где $c'_{H^+}$ – расчетные значения $c_{H^+}$ в точках максимума, положение которых можно оценить с помощью обычной процедуры регрессионного анализа. Его результаты приведены в табл. 4. Можно видеть, что за исключением ионной силы $I = 0.5$ во всех остальных случаях величины $\alpha_1^*$ в табл. 3 и 4 отличаются незначимо. Отклонения же оценок $\alpha_1^*$ по уравнению (18) для $I = 0.5$ вполне объяснимо, так как в этом случае положение искомого максимума существенно удалено от области, по которой определялись параметры регрессии. Полученный нами массив оценок $\alpha_1^*$ (табл. 3 и 4) показывает и то, что влияние смены $Li^+$ на $Na^+$ практически незначимо. Осреднение, сделанное с учетом изложенного выше обобщения, приводит к величине $\alpha_1^* \approx 0.2$.

Найденные величины $\lg\beta_1^\otimes$ и рПР$^\otimes$ мы проэкстраполировали на нулевую ионную силу. При этом оказалось, например, что уравнение Васильева для $\lg\beta_1^\otimes$, приведенное к виду:

$$\lg\beta_1^\otimes - \frac{\Delta Z^2 A I^{1/2}}{1 + 1.6 I^{1/2}} = \lg\beta_1^0 - bI \qquad (19)$$

(где $\Delta Z^2$ – стандартная линейная комбинация квадратов зарядов ионов, участвующих в рассматриваемом равновесии, равная – 4), не дает линейной зависимости левой части уравнения (19) от $I$. Поэтому было использовано уравнение (19) с добавлением квадратичного по $I$ члена ($-cI^2$) в правую часть. Отметим, что при применении уравнения типа (19) к произведениям растворимости в форме рПР следует сменить знаки минус на плюс перед соответствующими членами и в правой, и в левой частях уравнения. Только в этом случае переход от шкалы $\lg$ПР к шкале рПР (по известному правилу рПР = $-\lg$ПР) оставит параметры $\Delta Z^2$, $b$ и $c$ относящимися к реакции растворения, а не потребует их замены на характеристики обратного процесса. Это замечание связано с тем,

что нередко возникает путаница с выбором знаков для величин $\Delta Z^2$, $b$ и $c$. Полученные таким образом оценки $\lg\beta_1^\circ$, рПР°, $b$ и $c$ представлены в табл. 5.

Адекватность принятого описания исходных массивов данных о $\lg\beta_1^\otimes$ и рПР$^\otimes$ подтверждается и хорошей сходимостью результатов их экстраполяций к нулевой ионной силе на основе двух изученных вариантов замен и тем, что картина невязок укладывается в рамки следствия из модели ошибок.

Значение рПР° (табл. 5) удовлетворительно согласуется с величиной $6.67 \pm 0.03$ из работы [5], а еще лучше с результатом 6.58, полученным нами по растворимости ($6.20 \times 10^{-4}$ моль/л) в чистой воде, и значениями 6.50–6.62 из справочника [6].

Авторы благодарны И.В. Миронову за конструктивное обсуждение результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белеванцев В.И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. Вып. 5. С. 18.
2. *Белеванцев В.И.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 608.
3. *Федоров В.А.* Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах электролитов: Дис. … докт. хим. наук. Иваново, 1990.
4. *Миронов И.В.* Влияние эффектов среды и комплексообразование в растворах электролитов. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. 239 с.
5. *Савенко А.В.* // Физическая химия. 2001. Т. 46. № 7. С. 1227.
6. *Кумок В.Н., Кулешова Г.М., Карабин Л.А.* Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 326 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 269–273*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

*УДК 544.35*

# ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЛЬВОФОБНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ЩЕЛОЧНОЙ ГАЛОГЕНИД–*н*-АЛКАНОЛ–*н*-АЛКАН

**© 2006 г. О. В. Елисеева, В. В. Голубев, А. А. Дышин, М. Г. Киселев, Г. А. Альпер**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

*E-mail: eov@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 17.02.2005 г.

С помощью вибрационного денситометра измерена плотность растворов в системе метанол–гептан–хлорид натрия и этанол–октан–хлорид лития при 298.15 K. Из экспериментальных данных рассчитаны кажущиеся и парциальные мольные объемы с погрешностью 0.01 $см^3$/моль. Показано, что зависимости объемных свойств от состава имеют экстремальный характер. Установлено, что это связывается с перестройкой структуры раствора, а именно, с более плотной упаковкой молекул смешанного растворителя алканол-алкан в области 0.95 мол. долей спирта. Показано, что увеличение углеводородного радикала обеих составляющих смешанного растворителя не приводит к исчезновению или сдвигу экстремума в объемных свойствах.

Известно, что для большинства органических сольвофобных молекул на концентрационной зависимости свойство–состав раствора имеется экстремум (максимум или минимум) в области 0.05–0.15 мол. доли органического компонента. Как правило, возникновение таких экстремумов находит свое объяснение для сильно гидрофобных молекул. Однако в ряде случаев органический растворитель проявляет одновременно гидрофобные и гидрофильные свойства, образуя, например, водородные связи с растворителем через полярные (–OH, –NH, =O) группы, в то время как растворитель вблизи неполярных ($–CH_3$, $–CH_2$) групп образует клатратоподобные структуры. При этом наблюдается в одних случаях конкуренция, а в других – баланс или даже кооперация структурообразующих и структуроразрушающих тенденций в окружающем растворителе. Несмотря на интенсивное изучение сольвофобной сольватации за последние 30 лет [1–3], ее механизм изучен крайне недостаточно.

Качественно молекулярный механизм сольвофобной сольватации может быть сведен к явлению стабилизации структуры растворителя в растворе [4] на основе стабилизации формы каркаса, образованного молекулами растворителя, пустоты которого соответствуют размерам внедряющихся молекул растворенного вещества. Вследствие этого исследование объемных свойств таких растворов является ключом к пониманию особенностей их структуры.

Особенно интересным является изучение объемных свойств растворов электролитов при малых концентрациях в смешанных растворителях сольвофобных соединений. Примером таких смесей являются растворы н-алканов с алифатическими спиртами, физико-химические свойства которых характеризуются рядом особенностей, не вписывающихся в традиционное описание аналогичных систем [5, 6]. В частности, экспериментальные исследования указывают на наличие максимума на зависимостях избыточной вязкости, химического сдвига гидроксильных протонов от концентрации в смеси метанол–гептан и этанол–октан [7, 8].

Исходя из изложенного, целью данной работы является исследование объемных характеристик смесей метанол–гептан–хлорид натрия и этанол–октан–хлорид лития.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение плотности данных систем проводилось на вибрационном денситометре, разработанном В.В. Королевым [9]. Его конструкция позволяет работать с малыми объемами растворов (~2 мл) и обеспечивает точность полученных данных порядка $2 \times 10^{-6}$ г/$см^3$. Этанол и метанол очищали по известной методике [10]. Содержание остаточной влаги определяли амперометрическим титрованием по Фишеру и оно составляло ±0.02%. Гептан и октан марки "х.ч." для хроматографии использовались без дополнительной очистки. Хлорид натрия марки "ос.ч." сушили при температуре 423 K. Хлорид лития "ос.ч." сначала прокаливали при 400 K для сжигания органических примесей, а затем перекристаллизовывали из бидистиллята и

**Таблица 1.** Плотность системы этанол–октан–хлорид лития при 298.15 K

| $m$ | ρ | $m$ | ρ | $m$ | ρ | $m$ | ρ | $m$ | ρ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ = 0.85 | | $x$ = 0.87 | | $x$ = 0.89 | | $x$ = 0.91 | | $x$ = 0.93 | |
| 0.00000 | 0.752485 | 0.00000 | 0.756278 | 0.00000 | 0.759794 | 0.00000 | 0.764410 | 0.00000 | 0.768508 |
| 0.00936 | 0.752895 | 0.00832 | 0.756633 | 0.00850 | 0.760214 | 0.01510 | 0.765080 | 0.03108 | 0.769612 |
| 0.03088 | 0.753648 | 0.01197 | 0.756675 | 0.02196 | 0.760703 | 0.02753 | 0.765391 | 0.04810 | 0.770267 |
| 0.04354 | 0.754032 | 0.03644 | 0.757816 | 0.04416 | 0.761425 | 0.05353 | 0.766333 | 0.06794 | 0.770961 |
| 0.07483 | 0.755062 | 0.04882 | 0.758093 | 0.05486 | 0.761817 | 0.07163 | 0.766999 | 0.08185 | 0.771449 |
| 0.09101 | 0.755496 | 0.07454 | 0.758838 | 0.07504 | 0.762440 | 0.09022 | 0.767505 | 0.09210 | 0.771630 |
| 0.10598 | 0.755971 | 0.08172 | 0.759175 | 0.08711 | 0.762917 | 0.11254 | 0.768219 | 0.11497 | 0.772414 |
| 0.12870 | 0.756738 | 0.10603 | 0.759929 | 0.11637 | 0.763797 | 0.12464 | 0.768608 | 0.15607 | 0.773752 |
| 0.15353 | 0.757569 | 0.12115 | 0.760889 | 0.13137 | 0.764291 | 0.15905 | 0.769746 | 0.23041 | 0.776251 |
| | | 0.14529 | 0.761361 | 0.14596 | 0.764747 | | | | |
| $x$ = 0.95 | | $x$ = 0.97 | | $x$ = 0.99 | | $x$ = 1.0 | | | |
| 0.00000 | 0.772886 | 0.00000 | 0.776190 | 0.00000 | 0.782923 | 0.00000 | 0.784985 | | |
| 0.01321 | 0.773495 | 0.01246 | 0.776719 | 0.01353 | 0.783482 | 0.01761 | 0.785755 | | |
| 0.02868 | 0.774121 | 0.01741 | 0.776793 | 0.02531 | 0.783927 | 0.02604 | 0.786023 | | |
| 0.04232 | 0.774570 | 0.02859 | 0.777293 | 0.03450 | 0.784259 | 0.04714 | 0.786841 | | |
| 0.05508 | 0.775021 | 0.05015 | 0.777974 | 0.04761 | 0.784706 | 0.05577 | 0.787078 | | |
| 0.07360 | 0.775621 | 0.06568 | 0.778554 | 0.07112 | 0.785546 | 0.06855 | 0.787656 | | |
| 0.09712 | 0.776357 | 0.09033 | 0.779413 | 0.07499 | 0.785665 | 0.08442 | 0.788006 | | |
| 0.12473 | 0.777441 | 0.10657 | 0.779860 | 0.08602 | 0.786022 | 0.11100 | 0.788965 | | |
| 0.12620 | 0.777276 | 0.12006 | 0.780331 | 0.11832 | 0.787174 | 0.13355 | 0.789736 | | |
| 0.15204 | 0.778116 | 0.13718 | 0.780989 | 0.13692 | 0.787809 | | | | |
| 0.17188 | 0.778823 | | | 0.14759 | 0.788151 | | | | |

Обозначения: $x$ – мольная доля спирта, $m$ – моляльность соли, моль/кг, ρ – плотность, г/см$^3$.

сушили при постоянном перемешивании при 373 K. Окончательную сушку проводили под вакуумом при 373 K. Содержание влаги контролировали по методу Фишера, и оно составляло ±0.01%.

Рабочие растворы готовили гравиметрически на весах ВЛР-200 с точностью $\pm 2 \times 10^{-5}$ г. Точность термостатирования при измерении плотности растворов составляла ±0.002 K. Объемные характеристики растворов рассчитывались с погрешностью <0.01 см$^3$/моль. Концентрационный интервал по электролиту ограничен растворимостью этих солей в смешанном растворителе. Исследуемая область определялась ограниченной смешиваемостью органических компонентов и предельной растворимостью электролитов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из экспериментальных данных, аппроксимированных полиномом третьей степени, рассчитаны кажущиеся и парциальные мольные объемы по уравнениям:

$$V_\Phi = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m\rho\rho_0} + \frac{M_2}{\rho}, \quad (1)$$

$$V_2 = \frac{M_2}{\rho} - \frac{(1000 + mM_2)}{\rho^2}\frac{\partial\rho}{\partial m}, \quad (2)$$

где ρ – плотность раствора, $\rho_0$ – плотность чистого растворителя, $M_2$ – молекулярная масса растворенного вещества, $m$ – моляльная концентра-

**Таблица 2.** Плотность системы метанол–гептан–хлорид натрия при 298.15 K

| $m$ | ρ | $m$ | ρ | $m$ | ρ | $m$ | ρ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x = 0.93$ | | $x = 0.94$ | | $x = 0.95$ | | $x = 0.96$ | |
| 0.00000 | 0.759179 | 0.00000 | 0.762577 | 0.00000 | 0.765890 | 0.00000 | 0.769373 |
| 0.01079 | 0.760163 | 0.00993 | 0.763423 | 0.01006 | 0.766736 | 0.01582 | 0.770667 |
| 0.02962 | 0.761052 | 0.02761 | 0.764270 | 0.03097 | 0.768202 | 0.03020 | 0.771279 |
| 0.05316 | 0.762264 | 0.05062 | 0.765277 | 0.04891 | 0.769178 | 0.04400 | 0.771972 |
| 0.07079 | 0.763214 | 0.06951 | 0.766080 | 0.06756 | 0.770006 | 0.05983 | 0.772856 |
| 0.09133 | 0.764346 | 0.09043 | 0.766990 | 0.08764 | 0.770793 | 0.07032 | 0.773315 |
| 0.11098 | 0.765342 | 0.11170 | 0.768042 | 0.10803 | 0.772427 | 0.09063 | 0.774290 |
| | | 0.13090 | 0.768776 | 0.12770 | 0.772975 | 0.10940 | 0.774967 |
| | | | | 0.14211 | 0.773851 | 0.12930 | 0.775838 |
| | | | | | | 0.15470 | 0.777375 |
| $x = 0.97$ | | $x = 0.98$ | | $x = 0.99$ | | $x = 1.0$ | |
| 0.00000 | 0.773051 | 0.00000 | 0.777343 | 0.00000 | 0.781631 | 0.00000 | 0.786415 |
| 0.01180 | 0.773955 | 0.00842 | 0.778140 | 0.01001 | 0.782545 | 0.00959 | 0.787007 |
| 0.02958 | 0.774787 | 0.01044 | 0.778260 | 0.02955 | 0.783566 | 0.01468 | 0.787199 |
| 0.05096 | 0.775869 | 0.03114 | 0.779202 | 0.05001 | 0.784389 | 0.02982 | 0.787916 |
| 0.06932 | 0.776683 | 0.04921 | 0.780139 | 0.07024 | 0.785258 | 0.05203 | 0.788939 |
| 0.08911 | 0.777486 | 0.07241 | 0.781343 | 0.08894 | 0.786250 | 0.06848 | 0.789675 |
| 0.10720 | 0.778327 | 0.08950 | 0.782067 | 0.11040 | 0.787105 | 0.08968 | 0.790686 |
| 0.12820 | 0.779337 | 0.11090 | 0.783014 | 0.13110 | 0.788110 | 0.10970 | 0.791533 |
| 0.14910 | 0.780150 | 0.12810 | 0.783707 | 0.14960 | 0.788872 | 0.12910 | 0.792593 |
| 0.16220 | 0.781168 | 0.14940 | 0.784606 | 0.16800 | 0.789605 | 0.15070 | 0.793382 |
| | | 0.17160 | 0.785660 | 0.19150 | 0.790958 | 0.16890 | 0.794190 |
| | | | | | | 0.18910 | 0.795100 |

ция раствора, моль/кг, $V_Ф$ – кажущийся мольный объем, $V_2$ – парциальный мольный объем растворенного вещества.

В табл. 1, 2 представлена концентрационная зависимость плотности при 298.15 K для систем метанол–гептан–хлорид натрия и этанол–октан–хлорид лития. По рассчитанным объемным характеристикам построены поверхности $V_Ф(m, x)$, $V_2(m, x)$ (рис. 1, 2). Складка на поверхности в системе метанол–гептан–хлорид натрия соответствует 0.95 мол. доли спирта. Авторы [8] показали, что при этой концентрации наблюдаются аномальные изменения в вязкости и химическом сдвиге по данным ЯМР в системе метанол–гептан. Известно, что основной вклад в изменения вязкости вносят взаимодействия метанол–метанол, в то время как другие взаимодействия (метанол–гептан, гептан–гептан) в несколько раз меньше. В работе [11] авторы с использованием метода компьютерного моделирования показали, что при увеличении концентрации алкана происходит рост сольвофобного взаимодействия между молекулами спирта. Это, в свою очередь, может приводить к стабилизации структуры метанола в области 0.95 мол. доли спирта. В этой же работе было отмечено, что следствием сольвофобной сольватации является увеличение структурированности метанола в первой сольватной сфере гептана. С другой стороны, это сопровождается уменьшением количества ассоциатов метанола по всему объему растворителя, что и ведет к уменьшению среднего числа водородных связей.

Минимум парциальных и кажущихся мольных объемов может быть связан с более плотной упаковкой смешанного растворителя алкил–алкан в области 0.95 мол. доли спирта, что соответствует

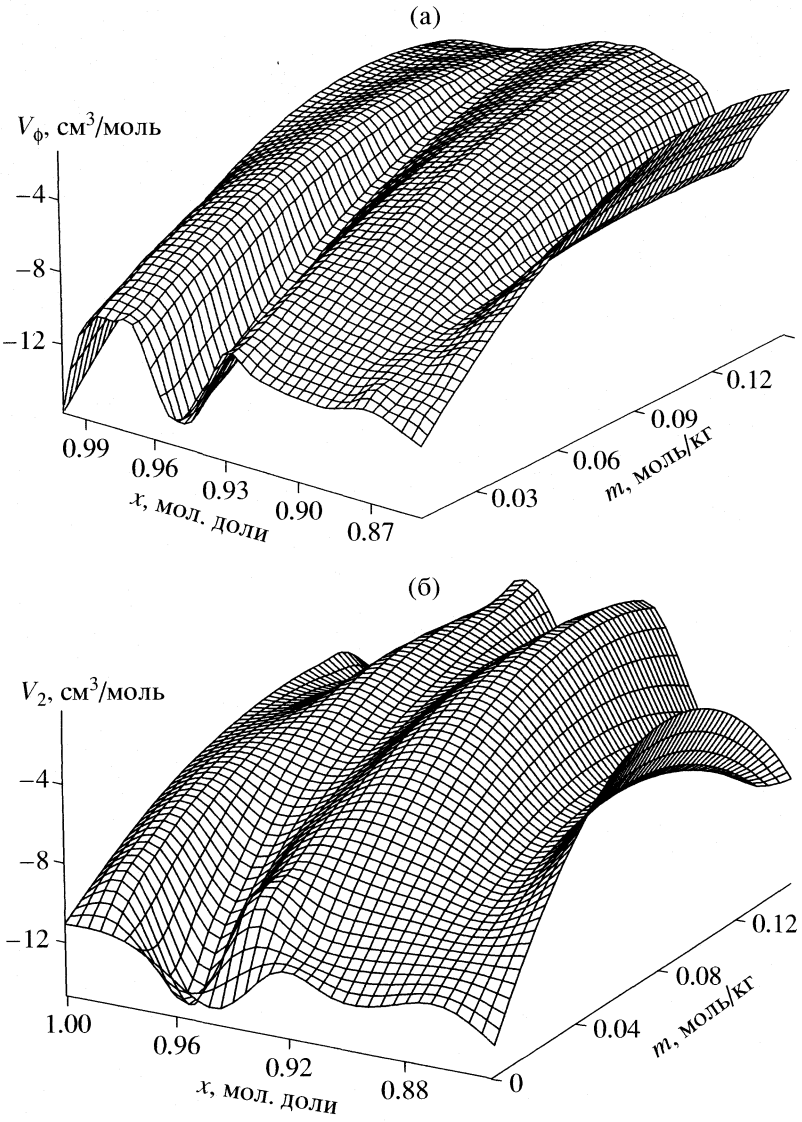



**Рис. 1.** Поверхность зависимости кажущегося (а) и парциального (б) мольных объемов ($V_\Phi(m, x)$ и $V_2(m, x)$ соответственно) хлорида лития от концентрации компонентов ($x$ – этанол, $m$ – хлорид лития).

большей его структурированности. Этот факт, в свою очередь, полностью соответствует выводам сделанным авторами работы [8].

Особенностью исследуемой системы является наличие третьего компонента – хлорида натрия. На рис. 1 показано, что с увеличением концентрации соли кажущийся и парциальный мольные объемы растут. В то же время можно говорить, что электролит не оказывает существенного влияния на устойчивость геометрической структуры растворителя, поскольку экстремум объемных свойств наблюдается в системе с хлоридом натрия там же где и в двойной системе, а именно, при $x$ = = 0.95 метанола.

Чтобы выяснить влияние соотношения размеров молекул спирта и алкана на формирование сольватных сфер, т.е. на процессы ассоциации, проведено изучение объемных характеристик в системе этанол–октан–хлорид лития. Размеры молекул составляющих компонентов смешанного растворителя отличаются от метанола и гептана на размер алкильного радикала. Из-за того, что растворимость хлорида натрия очень низка в системе этанол–октан, дальнейшие исследования проводили с хлоридом лития.

На рис. 2 представлены поверхности кажущегося и парциального мольного объема в зависимости от мольной доли растворителя и концентрации хлорида лития. Складка на поверхности наблюдается при мольной доле 0.95 этанола, т.е. зависимость аналогичная системе метанол–гептан. Увеличение углеводородного радикала обе-

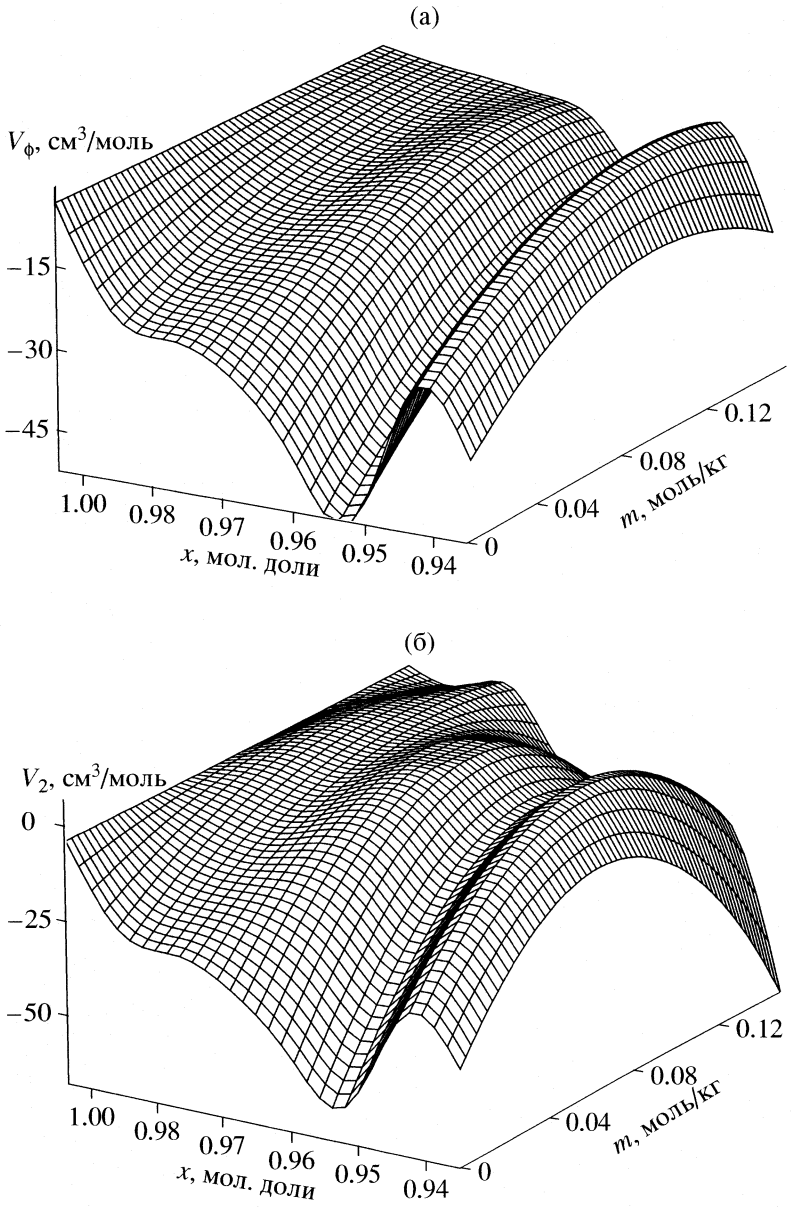



**Рис. 2.** Поверхность зависимости кажущегося (а) и парциального (б) мольных объемов ($V_\Phi(m, x)$ и $V_2(m, x)$ соответственно) хлорида натрия от концентрации компонентов ($x$ – метанол, $m$ – хлорид натрия).

их составляющих смешанного растворителя не приводит к исчезновению или сдвигу экстремума в объемных свойствах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Frank H.E., Evans H.W.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 13. P. 507.
2. Water: A Comprehensive Treatise / Ed. by. F. Franks. N. Y.: Plenum Press, 1973–1975. V. 1–5.
3. *Ben-Naim A.* Hydrophobic Interactions. N. Y.: Plenum Press, 1980. 311 p.
4. *Самойлов О.Я.* // Ж. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 1857.
5. *Nagata I., Ohta T., Nakaragava S.* // J. Chem. Eng. Jap. 1976. V. 9. № 4. P. 276.
6. *Chevalier J.L.E., Petrino P.J., Gaston-Bonhome Y.M.* // J. Chem. Eng. Data. 1990. V. 35. № 2 P. 206.
7. *Stavely L., Taylor P.* // J. Chem. Soc. 1956. V. 65. № 1. P. 200.
8. *Лукьянчикова И.А., Ивлев Д.В., Киселев М.Г., Альпер Г.А.* // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 8. С. 1250.
9. *Королев В.В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 64. С. 1701.
10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 402 с.
11. *Ивлев Д.В., Киселев М.Г.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 79.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 274–278

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.26-162

# ОБ ИЗМЕНЕНИИ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СВОЙСТВ АЛМАЗА ПРИ ВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА

**© 2006 г. М. Н. Магомедов**

*Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт проблем геотермии, Махачкала*

*E-mail: mahmag@xtreem.ru*

Поступила в редакцию 27.10.2004 г.

Определены параметры межатомного потенциала для 12-го и 13-го изотопов углерода в алмазе. На их основе определены изотопные зависимости таких свойств алмаза как: температуры Дебая, молярной теплоемкости, коэффициента теплового расширения, энергий образования вакансии и самодиффузии, поверхностной энергии и продольной скорости звука. Показано, что с ростом температуры изотопная зависимость у изохорной теплоемкости исчезает, а у коэффициента теплового расширения при определенной температуре происходит инверсия знака изотопной зависимости: рост сменяется спадом. На основании данной методики оценено изменение параметров межатомного потенциала и модуля упругости кристалла лития при переходе от $^7$Li к $^6$Li. Сделан прогноз об изотопной зависимости параметров фазовых переходов и всей $p$–$T$-фазовой диаграммы простого вещества.

Вопрос о влиянии изотопного состава на свойства кристалла изучается давно, но до сих пор неясно – какие свойства изменяются сильно, а какие не меняются при вариации средней массы атома в объеме. Для ответа на этот вопрос необходимо знать, каково различие в параметрах межатомного взаимодействия различных изотопов. Ответу на этот вопрос применительно к алмазу и посвящена данная работа. Алмаз выбран по следующим причинам: 1) для него получены надежные экспериментальные данные, 2) межатомное взаимодействие в алмазе на три порядка больше энергии "нулевых колебаний", что позволяет упростить процедуру вычисления параметров межатомного взаимодействия.

Представим парное взаимодействие атомов углерода в алмазе в виде потенциала Ми–Леннард–Джонса [1–5]

$$\varphi(r) = [D/(b-a)][a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a] = \\ = [D/(b-a)]\{a[r_0/(c+r')]^b - b[r_0/(c+r')]^a\}, \quad (1)$$

где $D$ и $r_0$ – глубина и координата минимума потенциальной ямы, $b$ и $a$ – параметры, характеризующие жесткость и дальнодействие потенциала, $c$ – расстояние между центрами ближайших атомов в кристалле. Для самосогласованного определения всех четырех параметров межатомного потенциала ($D$, $r_0$, $b$ и $a$) предлагались разные методы, обзор которых представлен в [1–5]. Так как для алмаза энергия "нулевых колебаний" на три порядка меньше чем энергия межатомной связи, то для определения параметров потенциала (1) можно с хорошей точностью использовать выражения [1–7]

$$r_0 = c_0 = (6k_yV_0/\pi N_A)^{1/3},$$

$$D = 18B_0V_0/(k_nabN_A), \quad b = 6\gamma_0 - 2, \quad (2)$$

$$a = 3[B'(p_0) - 2] - b,$$

где $V$ – молярный объем кристалла, $N_A$ – число Авогадро, $k_n$ и $k_y$ – первое координационное число и коэффициент упаковки структуры (для алмаза $k_n = 4$ и $k_y = 0.3401$), $\gamma_0$ – параметр Грюнайзена при нулевом давлении и комнатной температуре, $B'(p) = \partial B/\partial p$ – производная изотермического модуля упругости по давлению. Индекс "0" означает, что данная величина определена при нулевых значениях температуры и давления: $T = 0$ K, $p = 0$.

Исходя из экспериментальных результатов [8–11], расстояние между центрами ближайших атомов и модуль упругости алмаза, в зависимости от атомной концентрации 13-го изотопа углерода ($X = [^{13}C]/\{[^{12}C] + [^{13}C]\}$), изменяются согласно зависимостям:

$$c_0^*(X) = (1 - \Delta_C X), \quad B_0^*(X) = (1 + \Delta_B X). \quad (3)$$

Коэффициенты в данных зависимостях по оценкам разных авторов равны:

$$\Delta_C = \begin{cases} 1.486 \times 10^{-4}\ [8], \\ 1.962 \times 10^{-4}\ [9], \\ (1.486\text{–}2.53) \times 10^{-4}\ [10], \end{cases} \quad (4)$$

$$\Delta_B = \begin{cases} 17 \times 10^{-2}\ [11], \\ -1.8 \times 10^{-2}\ [9], \\ (0.12\text{–}0.18) \times 10^{-2}\ [10]. \end{cases} \quad (5)$$

Функция со звездочкой $F^*(X)$ представляет собой приведенное значение, определенное выражением: $F^*(X) = F(\mathrm{C})/F(^{12}\mathrm{C}) = F(X)/F(X = 0)$. При этом предполагается, что аргумент $X$ изменяется непрерывно на интервале $0 \le X \le 1$.

Вместе с тем, согласно этим же работам [8–11], величины $B'(p) = 4$ и $\gamma_0 = 1$ практически не зависят от изотопного состава алмаза (т.е. $b = 4$ и $a = 2$). Поэтому из (2) и (3) для зависимости параметров потенциала от концентрации изотопа $^{13}$C в алмазе можно принять:

$$r_0^*(X) = (1 - \Delta_C X);$$
$$D^*(X) = (1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3. \quad (6)$$

Конкретные значения потенциальных параметров для всей подгруппы углерода были определены в [5].

Температура Дебая при $T = 0$ K и $p = 0$ (т.е. при $c = r_0$) имеет следующую изотопную зависимость [12] (здесь учтено, что у алмаза энергия химической связи много больше энергии "нулевых колебаний"):

$$\Theta_0^*(X) \cong [D^*/(r_0^*)^2 m^*]^{1/2} = \\ = [(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)/(1 + \Delta_m X)]^{1/2}, \quad (7)$$

где $m^* = 1 + \Delta_m X$, и для алмаза имеем: $\Delta_m = 13/12 - 1 = 0.0833$.

Так как при $X > 0$ должно выполняться: $\Theta_0^*(X) < 1$, следовательно: $\Delta_B - \Delta_C < \Delta_m$. В связи с этим должно соблюдаться неравенство: $\Delta_B < \Delta_m + \Delta_C \cong 0.084$. Поэтому величина коэффициента $\Delta_B = 17 \times 10^{-2}$, полученная в [11], является явно завышенной.

Молярная теплоемкость при высоких и низких температурах равна: $C_v(T \gg \Theta_0) \cong 3k_B N_A$; $C_v(T \ll \Theta_0) \cong (12\pi^4/5)k_B N_A (T/\Theta_0)^3$, где $k_B$ – постоянная Больцмана. Отсюда изотопную зависимость молярной теплоемкости при высоких и низких температурах можно определить в виде: $C_v^*(X)_{\mathrm{high}} \cong 1$; $C_v^*(X)_{\mathrm{low}} \cong [\Theta_0^*(X)]^{-3}$; т.е. величина $C_v^*(X)_{\mathrm{low}}$ растет с ростом $X$. Но с ростом температуры изотопная зависимость у теплоемкости уменьшается.

Изобарический коэффициент теплового расширения определен соотношением [13]: $\alpha_p(T) = \gamma C_v(T)/B(T)V(T)$. Поэтому при $T \gg \Theta_0$ и $p = 0$ его изотопная зависимость имеет вид:

$$\alpha_p^*(X)_{\mathrm{high}} \cong 1/D^*(X) = \\ = 1/[(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3]. \quad (8)$$

В случае $T \ll \Theta_0$ и $p = 0$ изотопная зависимость $\alpha_p^*$ меняется на противоположную:

$$\alpha_p^*(X)_{\mathrm{low}} \cong 1/\{D^*(X)[\Theta_0^*(X)]^3\} = \\ = (1 + \Delta_m X)^{3/2}/[(1 + \Delta_B X)^{5/2}(1 - \Delta_C X)^{9/2}]. \quad (9)$$

На рис. 1 представлены зависимости (8) и (9) рассчитанные с коэффициентами: $\Delta_m = 0.0833$; $\Delta_C = 0.00015$ [8, 10] и $\Delta_B = 0.01$, что более чем в пять раз больше оценки $\Delta_B$ из работы [10]. Но даже при таком увеличенном значении $\Delta_B$ функция $\alpha_p^*(X)$ растет в пределе низких температур и уменьшается в пределе высоких температур. Легко понять, что существует некоторая промежуточная температура $T_x$, где коэффициент теплового расширения алмаза не будет иметь изотопной зависимости, т.е.: $\alpha_p^*(T_x) = \mathrm{const}$. При $T < T_x$

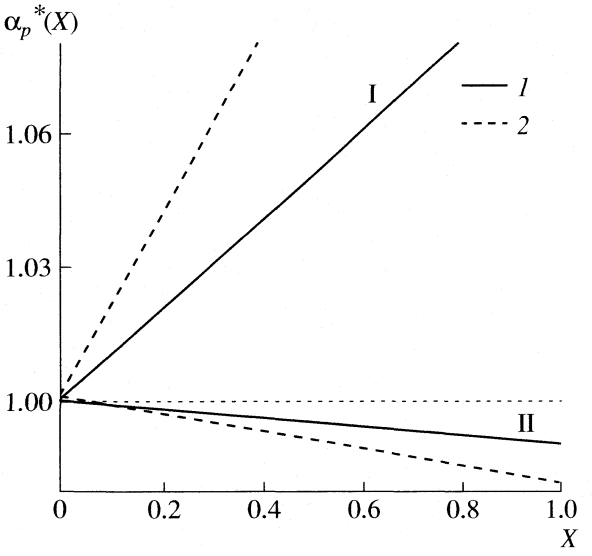



**Рис. 1.** Зависимости относительного коэффициента теплового расширения алмаза (*1*) и лития (*2*) от атомной концентрации тяжелого изотопа; I – изотопная зависимость $\alpha_p^*$ при низких ($T \ll \Theta_0$) температурах: $\alpha_p^*(X)_{\mathrm{low}} \cong (1 + \Delta_m X)^{3/2}/[(1 + \Delta_B X)^{5/2}(1 - \Delta_C X)^{9/2}] \cong 1 + 0.5(3\Delta_m - 5\Delta_B + 9\Delta_C)X$; II – изотопная зависимость $\alpha_p^*$ в пределе высоких ($T \gg \Theta_0$) температур: $\alpha_p^*(X)_{\mathrm{high}} \cong 1/[(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3] \cong 1 - (\Delta_B - 3\Delta_C)X$. Значения коэффициентов равны: $\Delta_m = 0.0833$ (C), 0.1667 (Li), $\Delta_C = 1.5 \times 10^{-4}$ (C), $5 \times 10^{-4}$ (Li); $\Delta_B = 0.01$ (C), 0.02 (Li).

функция $\alpha_p^*(X)$ будет возрастать, а при $T > T_x$ она будет убывать с ростом $X$.

Энергия активационного процесса (как для образования моновакансии, так и для активации самодиффузии) при $T \gg \Theta_0$ и $p = 0$ имеет изотопную зависимость вида [14, 15]:

$$E_i^*(X)_{\text{high}} \cong m^*(c^*\Theta_0^*)^2 = (1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3. \quad (10)$$

Так как энергия активационного процесса не может уменьшаться при увеличении массы изотопа (т.е. при $X > 0$ должно выполняться: $E_i^*(X)_{\text{high}} \geq 1$), то должно соблюдаться неравенство: $\Delta_B \geq 3\Delta_C$. В связи с этим величина коэффициента $\Delta_B = -1.8 \times 10^{-2}$, определенная в [9], вызывает сомнение. Таким образом, для алмаза величина $\Delta_B$ должна лежать в интервале: $(3\Delta_C < 0.001) \leq \Delta_B < (\Delta_m + \Delta_C \cong 0.084)$.

Удельная (на единицу площади) поверхностная энергия при $T \gg \Theta_0$ и $p = 0$, согласно [16], имеет следующую изотопную зависимость:

$$\sigma^*(X)_{\text{high}} \cong D^*/(c^*)^2 = (1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X). \quad (11)$$

Полагая, что коэффициент Пуассона не зависит от $X$, для изотопной зависимости продольной скорости ультразвука при $T = 0$ K и $p = 0$ можно получить [4, 17]:

$$\omega_0^*(X) \cong [D^*(X)/m^*(X)]^{1/2} = [(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3/(1 + \Delta_m X)]^{1/2}. \quad (12)$$

Для кристаллов изотопов $^6$Li и $^7$Li в [18] получены надежные экспериментальные данные для изотопной зависимости параметра решетки и продольной скорости ультразвука: $\Delta_C = (4–6) \times 10^{-4}$; $\omega_0^*(X) = \omega_0^*(^7\text{Li})/\omega_0^*(^6\text{Li}) \cong 5.7/6.1 = 0.93443$ ($\omega_0$ в км/с). Здесь $X = [^7\text{Li}]/\{[^6\text{Li}] + [^7\text{Li}]\}$ и $\Delta_m = (7/6) - 1 = 0.1667$. Причем для лития $\gamma_0 = 1$ [18]. Исходя из этих данных и выражения (12), можно получить: $\Delta_B = (2–2.05) \times 10^{-2}$, т.е. модуль упругости возрастает при переходе от $^6$Li к $^7$Li. Этот результат противоречит выводам работы [18], где использовался другой метод расчета, и было получено $\Delta_B < 0$. Данный результат обусловлен тем, что в методе расчета, используемом в [18], не учитывалось изменение параметров межатомного взаимодействия в литии при вариации изотопного состава.

Отметим, что в [5] показано, что глубина потенциала (1) для полупроводниковых кристаллов подгруппы углерода (в отличие от металлов) существенно зависит от того, какой деформации (упругой или пластической) был подвергнут кристалл. Это обусловлено тем, что ковалентная связь в полупроводниковых кристаллах состоит из двух звеньев: сильного и слабого, причем энергия слабого звена приблизительно вдвое меньше, чем у сильного. При упругой (обратимой) деформации ковалентных кристаллов работают одновременно сильное и слабое звенья ковалентной связи и глубина потенциала равна $D$ (в обозначениях работы [5]). При пластической (необратимой) деформации структуры кристалла – рвутся только слабые звенья связи, и глубина потенциала (1) определяется величиной: $D_s = D - \Delta D$, где $\Delta D/2 = D_s/2 + d$ – это энергия притяжения обобщенного в ковалентной связи электрона к "своему" иону. Именно из величины $D_s$ рассчитываются такие (связанные с разрывом межатомных связей) параметры как энергия сублимации, энергия активационных процессов (10) и поверхностная энергия (11).

В общем случае изотопные зависимости у функций $D(X)$ и $D_s(X)$ могут отличаться. В данной работе мы определили функцию $D^*(X)$ для алмаза, исходя из экспериментальной изотопной зависимости модуля упругости, т.е. фактически для $D(X)$. Изотопная же зависимость функции $D_s(X)$ должна определяться из экспериментальной изотопной зависимости энергии сублимации. Но ввиду отсутствия такой информации для алмаза, в данной работе мы интуитивно полагаем равенство: $D^*(X) = D_s^*(X)$. Для металлов выполняется: $\Delta D = 0$ (т.е. энергия, локализующая электрон у "своего" иона отсутствует) и данное равенство ($D^*(X) = D_s^*(X)$) выполняется тождественно.

Таким образом, ввиду того, что при увеличении атомной концентрации тяжелого изотопа функция $c_0^*(X)$ убывает, а функции $B_0^*(X)$ и $(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3$ возрастают, то с ростом $X$ возрастают следующие зависимости: $D^*(X)$, $C_v^*(X)_{\text{low}}$, $\alpha_p^*(X)_{\text{low}}$, $E_i^*(X)_{\text{high}}$, $\sigma^*(X)_{\text{high}}$. При этом с ростом $X$ убывают функции: $r_0^*(X)$, $\Theta_0^*(X)$, $\alpha_p^*(X)_{\text{high}}$, $\omega_0^*(X)$.

С ростом температуры изотопная зависимость у изохорной теплоемкости исчезает (т.е. $C_v^*(X)_{\text{high}} \cong 1$), а у коэффициента теплового расширения происходит инверсия знака изотопной зависимости: рост $\alpha_p^*(X)_{\text{low}}$ сменяется слабым спадом $\alpha_p^*(X)_{\text{high}}$ (см. рис. 1).

Так как температура, молярный объем и давление в тройной (tr) и в критической (cr) точках, как правило, изменяются пропорционально параметрам потенциала [19]: $T_f \sim D/k_B$; $V_f \sim r_0^3$; $p_f \sim D/r_0^3 \sim (1 + \Delta_B X)$, то следует ожидать увеличения значений $T_{tr}$, $T_{cr}$ и $p_{tr}$, $p_{cr}$, и уменьшение величин $V_{tr}$, $V_{cr}$ с ростом $X$, как это представлено на рис. 2. При этом фактор сжимаемости как в критической, так и в тройной точках в строгом соответствии с законом соответственных состояний для неполярных веществ [20] изотопной зависимости иметь не бу-

дет: $Z_{cr} = p_{cr}V_{cr}/k_BN_AT_{cr} = 0.27$. Это так же подтверждает корректность предложенного здесь метода расчета изменения свойств при вариации изотопного состава системы.

Скрытая теплота ($H_f$) фазового перехода переходов первого рода (типа: кристалл–жидкость, сублимация, жидкость–газ, полиморфные фазовые переходы) при низких давлениях, как правило, изменяется пропорционально глубине межатомного потенциала: $H_f \sim D$ [19]. В связи с этим следует ожидать увеличения скрытой теплоты для указанных фазовых переходов первого рода с ростом величины $X$. При этом скачек энтропии для плавления ($\Delta S_m$) при низких давлениях изотопной зависимости иметь не будет, ибо: $\Delta S_m = H_m/k_BT_m$, где $T_m^* \cong T_{tr}^* \cong D^*$ и $H_m^* \cong D^*$.

Эволюция $p$–$T$-диаграммы при изменении массы изотопа схематично представлена на рис. 2. Из рис. 2 легко понять, что при фиксированном давлении с ростом X температура плавления возрастает, а температуры фазовых переходов кристалл–газ и жидкость–газ уменьшаются. Наклон линий фазовых переходов $(dp/dT)_f$ слегка возрастает с ростом массы изотопа. Для фазовых переходов кристалл–газ и жидкость–газ это связано со смещением параметров тройной и критической точек (см. выше). Для плавления это можно объяснить исходя из уравнения Клапейрона–Клаузиуса:

$$(dp/dT)_m = \Delta S_m/\Delta V_m \cong$$

$$\cong \Delta S_m/[\Delta V_m(X=0)](1-\Delta_C X)^3 \cong$$

$$\cong [(dp/dT)_m(X=0)](1+3\Delta_C X).$$

Увеличение наклона линии плавления с ростом $X$ приводит к сближению температур плавления изотопов с ростом давления (см. рис. 2).

Согласно (10) и (11), чем больше в кристалле тяжелых изотопов, тем меньше дефектов в его внутренней структуре и на поверхности при тех же самых значениях температуры и давления. Поэтому с ростом $X$ поверхность кристалла должна становиться более гладкой и менее подвижной, а потому и менее химически активной.

Так как $D(^{13}C) > D(^{12}C)$ и $D(^7Li) > D(^6Li)$, а в общем случае: $D(^{k+1}A) > D(^kA)$, поэтому при конденсации газовой фазы из смеси разных изотопов с большей долей вероятности будут образовываться обогащенные тяжелыми изотопами наноконденсаты: плотные кластеры, фуллерены, нанотрубки или другие гибридные наноструктуры. Именно это и было экспериментально обнаружено в [21], при осаждении алмазов в процессе высокотемпературного разложения углеводородов. Такой же факт был обнаружен в [22] при экспериментальном изучении изотопного состава конденсатов Ne, с числом атомов от 4 до 22. Такие кластеры неона имели изотопов $^{22}Ne$ заметно больше (~12.5%), чем исходная газовая фаза натурального изотопного состава, где $^{22}Ne$ содержится ~8.7%.

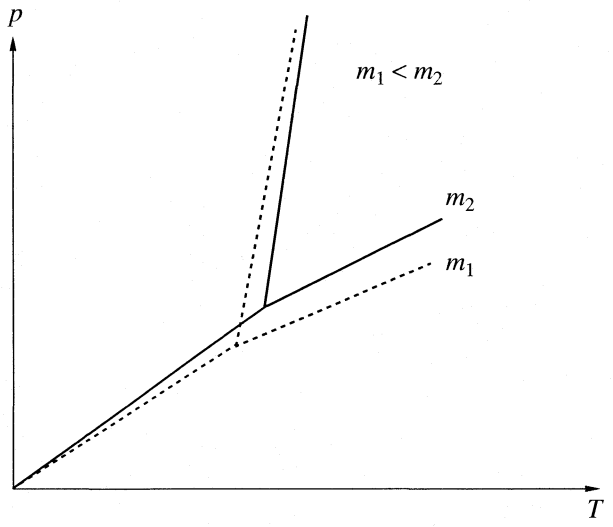



**Рис. 2.** Схематическое изображение эволюции фазовой $p$–$T$-диаграммы простого вещества от массы изотопа.

Так как $\sigma(^{13}C)_{high} > \sigma(^{12}C)_{high}$ и $\sigma(^7Li)_{high} > \sigma(^6Li)_{high}$, (или в общем случае: $\sigma(^{k+1}A)_{high} > \sigma(^kA)_{high}$) то, согласно критерию, полученному в [23], при кристаллизации в первую очередь должны образовываться нанокристаллы из тяжелых изотопов. Поэтому, образующиеся из смеси разных изотопов нанокристаллы будут обогащены тяжелым изотопом по сравнению с макрокристаллом.

Исходя из выводов, изложенных выше, можно ожидать, что число образовавшихся нанокристаллов алмаза можно повысить путем изотопного обогащения исходной фазы графита тяжелым изотопом углерода $^{13}C$.

Для классических (в смысле малости энергии "нулевых колебаний" по сравнению с энергией химической связи) кристаллов должны выполняться условия: $\Delta_B - \Delta_C < \Delta_m$, и $\Delta_B \geq 3\Delta_C$, которые следуют из неравенств: $\Theta_0^*(X) < 1$ и $E_i^*(X)_{high} \geq 1$ при $X > 0$. Следовательно величина $\Delta_B$ должна лежать в интервале: $3\Delta_C \leq \Delta_B < \Delta_m + \Delta_C$. Таким образом, для алмаза и лития имеем интервал возможных значений для величины $\Delta_B$ из (3):

$$0.001 \leq \Delta_B(C) < 0.084, \quad 0.002 \leq \Delta_B(Li) < 0.168.$$

В заключение отметим, что рост функций $B_0^*(X)$, $D^*(X)$, $E_i^*(X)_{high}$, $\sigma^*(X)_{high}$, $T_{tr}(X)$, $T_{cr}(X)$, $p_{tr}(X)$, $p_{cr}(X)$, и уменьшение значений $c_0^*(X)$, $\Theta_0^*(X)$ при увеличении $X$, а также сближение температур

плавления изотопов с ростом давления экспериментально фиксируются для изотопов не только классических (литий, алмаз, германий), но и квантовых (гелий, водород, неон) веществ [10, 18, 24–28]. Поэтому можно полагать, что эффекты эти носят универсальный характер, и выводы, сделанные выше, справедливы для всех простых веществ.

Автор благодарит А.Д. Филенко, К.Н. Магомедова и З.М. Сурхаеву за полезные дискуссии и всестороннюю помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения ЭММПУ РАН (контракт ИПГ-06-ОЭ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. В двух томах. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
2. *Магомедов М.Н.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2103.
3. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 931 с.
4. *Магомедов М.Н.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 2943.
5. *Магомедов М.Н.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 12. С. 2057.
6. *Александров И.В., Гончаров А.Ф., Зисман А.Н., Стишов С.М.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1987. Т. 93. № 8. С. 680.
7. *Стишов С.М* // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. № 1. С. 25.
8. *Hollowey H., Hass K.S., Tamor M.A. et al.* // Physical Review B. 1991. V. B44. № 13. P. 7123.
9. *Gillet Ph., Fiquet G., Daniel I. et al.* // Physical Review B. 1999. V. B60. № 21. P. 14 660.
10. *Плеханов В.Г.* // Успехи физ. наук. 2003. Т. 173. № 7. С. 711.
11. *Hurley D.C., Gilmore R.S., Banholzer W.F.* // J. Applied Physics. 1994. V. 76. № 6. P. 7726.
12. *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. С. 33.
13. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
14. *Магомедов М.Н.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 139.
15. *Магомедов М.Н.* О роли вакансий в процессе самодиффузии при низких температурах // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 10. С. 64.
16. *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2004. Т. 46. № 5. С. 924.
17. *Магомедов М.Н.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1804.
18. *Громницкая Е.Л., Стальгорова О.В., Стишов С.М.* // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. № 1. С. 36.
19. *Смирнов Б.М.* // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 12. С. 1291.
20. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие: Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 592 с.
21. *Дерягин Б.Ф., Федосеев Д.В.* Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977.
22. *Scheier P., Mark T.D.* Isotope enrichment in Ne clusters // J. Chemical Physics. 1987. V. 87. № 9. P. 5238.
23. *Nizhenko V.I.* // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2004. V. 43. № 5–6. P. 273.
24. *Trickey S.B., Kirk Q.P., Adams E.D* // Rev. Mod. Phys. 1972. V. 44. № 4. P. 668.
25. Криокристаллы / Под ред. Б.И. Веркина и А.Ф. Приходько. Киев: Наукова Думка, 1983. 526 с.
26. *Байдаков В.Г.* Поверхностное натяжение ожиженных газов. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. Теплофизический Центр. М.: ИВТАН, 1988. № 1(69). С. 3.
27. *Березняк Н.Г., Шейнина А.А., Сибилева Р.М.* // Физика низких температур. 1989. Т. 15. № 10. С. 1019.
28. *Стишов С.М.* // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 3. С. 229.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 279–284

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42

# СТРОЕНИЕ, СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И СИЛОВЫЕ ПОЛЯ МЕТИЛБРОМСИЛАНОВ ВИДА $CH_3SiCl_nBr_{3-n}$ ($n$ = 0, 1, 2)

© 2006 г. С. В. Синько, Г. М. Курамшина, В. М. Сенявин, Ю. А. Пентин

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

Поступила в редакцию 08.02.2005 г.

Исследованы лазерные спектры комбинационного рассеяния $CH_3SiCl_nBr_{3-n}$ ($n$ = 0, 1, 2) в жидком состоянии, проведены квантовомеханические расчеты оптимизированных структур, гармонических силовых полей и частот колебаний молекул $CH_3SiCl_2Br$, $CH_3SiClBr_2$ и $CH_3SiBr_3$ на уровнях HF/6-31G*, HF/6-311++G**, B3LYP/6-31G* и B3LYP/6-311++G**. Предложена интерпретация спектров, обсуждены результаты расчета силовых полей в сопоставлении с данными для родственных соединений.

В ряду производных метилсилана с галогензамещением по силильной группе наименее исследованы спектры и строение этаноподобных бромзамещенных силанов, что связано с их специфическими химическими свойствами. В данной работе в качестве объектов выбраны метилдихлорбромсилан, метилхлордибромсилан и метилтрибромсилан ($CH_3SiCl_nBr_{3-n}$ ($n$ = 0, 1, 2)).

Для этих соединений отсутствуют систематические исследования строения и колебательных спектров. Имеются данные о схеме синтеза метихлорбромсиланов, список зарегистрированных линий комбинационного рассеяния (КР), полученных для этих соединений при возбуждении ртутной лампой, приведен в [1]. В настоящей работе ставилась задача получения спектров КР с лазерным возбуждением для метилбромсиланов вида $CH_3SiCl_nBr_{3-n}$ ($n$ = 0, 1, 2) в жидком состоянии, проведения квантовохимических расчетов молекул данного ряда с учетом корреляции в рамках теории функционала плотности, а также полной интерпретации исследованных спектров и идентификации частот нормальных колебаний рассматриваемых молекул с учетом теоретических данных.

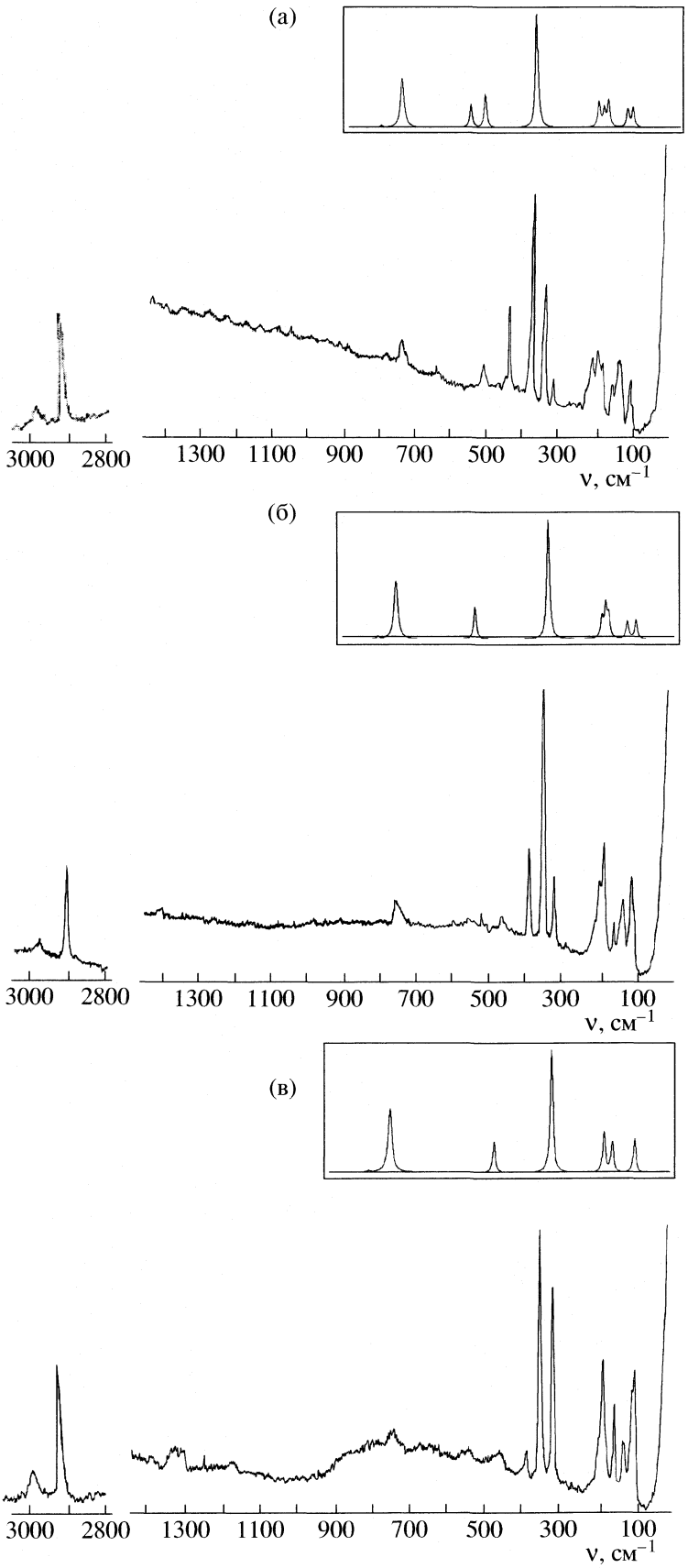
Ранее в наших работах [2–7] был сделан вывод о том, что введение электроотрицательных заместителей, как у атома углерода, так и у атома кремния, существенно влияет на положение ряда частот колебаний, особенно чувствительным является валентное колебание кремний–углерод. Поэтому представляло интерес изучение влияния такого заместителя как бром у атома кремния на положение и интенсивности линий в спектре КР.

В качестве базового уровня теории для интерпретации полученных экспериментальных спектров выбран квантовомеханический подход с использованием трехпараметрического функционала плотности Бекке–Ли–Янг–Парра (B3LYP) [8] с рядом базисных наборов. Данное приближение ранее нами было использовано для анализа различных хлорзамещенных метилсиланов [9], для которых продемонстрировало высокую эффективность в сочетании с относительно небольшими вычислительными затратами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Метилбромсиланы $CH_3SiCl_2Br$ (I), $CH_3SiClBr_2$ (II) и $CH_3SiBr_3$ (III) синтезированы в соответствии с методикой, предложенной в [1]. Спектры КР жидких объектов (рисунок) зарегистрированы при температуре ~20°C на спектрометре Coderg T-800, источником возбуждающей линии при 515.4 нм служил аргоновый лазер. Дополнительно были проведены измерения степеней деполяризации в спектрах всех исследованных соединений.

Квантовохимические расчеты молекул I–III выполнены с использованием комплекса программ Gaussian 98 (Revision A.9) [10] в приближении Хартри-Фока, а также с учетом корреляции электронов в рамках теории функционала плотности на уровне B3LYP. В расчетах использованы базисные наборы 6-31G* и 6-311++G** [11 ]. Оптимизированы геометрические параметры для равновесных конфигураций I–III и рассчитаны их гармонические силовые поля, частоты колебаний и интенсивности ИК-полос поглощения в газовой фазе, а также активности в спектрах КР. Оптимизация геометрических структур проводилась без каких-либо ограничений по симметрии. В табл. 1 приведены оптимизированные геометрические параметры равновесных структур исследованных соединений. Теоретические частоты и формы нормальных колебаний I–III в сопоставлении с экспериментальными частотами представлены в




Спектры КР исследованных метилбромсиланов: $CH_3SiCl_2Br$ (а); $CH_3SiClBr_2$ (б); $CH_3SiBr_3$ (в). В верхней части каждого спектра представлены теоретические спектры КР в области до 900 см$^{-1}$.

**Таблица 1.** Рассчитанные геометрические параметры молекул $CH_3SiCl_nBr_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$) (длины связей в Å, углы в град.)

| Параметр | $CH_3SiCl_2Br$ | | | | $CH_3SiClBr_2$ | | | | $CH_3SiBr_3$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | HF/6-31G* | HF/6-311++G** | B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311++G** | HF/6-31G* | HF/6-311++G** | B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311++G** | HF/6-31G* | HF/6-311++G** | B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311++G** |
| C–Si | 1.858 | 1.850 | 1.861 | 1.855 | 1.858 | 1.852 | 1.862 | 1.858 | 1.858 | 1.855 | 1.861 | 1.860 |
| CHs | 1.085 | 1.086 | 1.095 | 1.093 | 1.085 | 1.085 | 1.094 | 1.092 | | | | |
| CH | 1.085 | 1.085 | 1.095 | 1.092 | 1.085 | 1.085 | 1.095 | 1.092 | 1.085 | 1.085 | 1.095 | 1.092 |
| SiCl | 2.049 | 2.048 | 2.068 | 2.066 | 2.051 | 2.050 | 2.072 | 2.069 | | | | |
| SiBr | 2.200 | 2.216 | 2.213 | 2.232 | 2.202 | 2.218 | 2.215 | 2.235 | 2.203 | 2.221 | 2.217 | 2.238 |
| SiCHs | 110.3 | 110.0 | 109.9 | 110.0 | 110.4 | 110.0 | 109.9 | 110.1 | | | | |
| SiCH | 110.4 | 110.3 | 110.2 | 110.2 | 110.2 | 110.3 | 110.0 | 110.0 | 110.1 | 110.1 | 109.9 | 110.0 |
| HCHs | 108.5 | 108.7 | 108.8 | 108.8 | 108.8 | 108.8 | 109.0 | 108.9 | | | | |
| HCH | 108.7 | 108.7 | 109.0 | 108.8 | 108.6 | 108.8 | 108.8 | 108.9 | 108.8 | 108.8 | 109.1 | 108.9 |
| CSiCl | 110.1 | 110.4 | 109.9 | 110.2 | 109.6 | 110.1 | 109.4 | 109.8 | | | | |
| CSiBr | 110.6 | 110.8 | 110.8 | 110.9 | 110.2 | 110.5 | 110.1 | 110.4 | 109.8 | 110.2 | 109.7 | 110.0 |
| ClSiBr | 109.1 | 108.6 | 109.2 | 108.7 | 108.6 | 108.3 | 108.7 | 108.4 | | | | |
| ClSiCl | 107.9 | 108.0 | 107.9 | 108.0 | | | | | | | | |
| BrSiBr | | | | | 109.6 | 109.0 | 109.7 | 109.3 | 109.1 | 108.8 | 109.2 | 108.9 |
| HsCSiBr | 179.80 | 179.1 | 179.9 | 179.9 | | | | | 180.0 | 180.0 | 179.9 | 180.0 |
| HsCSiCl | | | | | 179.8 | 179.9 | 180.0 | 180.0 | | | | |

Примечание. Индекс "s" используется для обозначения параметров в матрицах молекул I, II, включающих в себя длину связи CH, лежащую в плоскости симметрии молекулы.

табл. 2, в табл. 3 приведены теоретические (B3LYP/6-311++G**) величины диагональных и ряда недиагональных силовых постоянных для рассмотренного ряда соединений.

Преобразование квантовохимических матриц силовых постоянных из декартовых координат в зависимые внутренние координаты (представляющие собой координаты изменения всех длин связей и всех валентных углов и координату кручения вокруг связи C–Si) и расчет частот нормальных колебаний и распределения потенциальной энергии выполнены с помощью комплекса программ СПЕКТР [12].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные равновесные структуры молекул I и II относятся к точечной группе симметрии $C_s$, а молекулы III – к точечной группе симметрии $C_{3v}$. Отсутствие литературных данных по структурам исследованных соединений не позволяет сделать выводы о том, насколько использованные подходы адекватно описывают строение исследуемых молекул. Однако для бромзамещенных силанов расчеты, выполненные на аналогичных уровнях теории, демонстрируют вполне удовлетворительное согласие с экспериментальными данными по строению и колебательным спектрам [13], что дает возможность использования полученных теоретических данных для интерпретации исследованных соединений. В сопоставлении с данными квантовохимических расчетов для других галогензамещенных метилсиланов [9], для которых имеются экспериментальные данные, можно проанализировать каким образом изменение заместителей в силильной группе сказывается на рассчитанных параметрах равновесных конфигураций и частотах колебаний. Сравнение величин ряда параметров (длины связи C–Si, длин связей и углов метильной группы) I–III (табл. 1) с аналогичными данными для метилсилана [9] показывает, что длина центральной связи в рассматриваемых молекулах уменьшается (~ на 0.03 Å) по сравнению с длиной связи C–Si в метилсилане, но практически не зависит от вида замещения в силильной группе. При этом величины

**Таблица 2.** Экспериментальные и рассчитанные (B3LYP/6-311++G**) частоты ($см^{-1}$) и распределение потенциальной энергии (%) по колебаниям метилхлорбромсиланов $CH_3SiCl_2Br$, $CH_3SiClBr_2$ и метилтрибромсилана $CH_3SiBr_3$ (в скобках приведен тип симметрии колебания)

| $CH_3SiCl_2Br$ | | | $CH_3SiClBr_2$ | | | $CH_3SiBr_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Опыт | Расчет | | Опыт | Расчет | | Опыт | Расчет | |
| 2980дп | 2995 | 100CH (A") | 2985дп | 2995 | 100CH (A') | 2980дп | 2995 | 100CH(E) |
| | 2992 | 100CH (A') | | 2993 | 100CH (A") | 2905п | | |
| 2910п | 2914 | 100CH (A') | 2910п | 2914 | 100CH (A') | | 2914 | 100CH (A1) |
| 1410дп | 1398 | 95HCH (A") | 1405п | 1397 | 95HCH (A') | 1400 | 1403 | 95HCH(E) |
| | 1398 | 95HCH (A') | | 1396 | 96HCH (A") | | | |
| 1260п | 1266 | 55HCH, 42SiCH (A') | 1260п | 1257 | 55HCH, 42SiCH (A') | 1260 | 1255 | 55HCH, 42SiCH (A1) |
| 810дп | 812 | 86SiCH (A") | | 804 | 86SiCH (A') | 795 | 798 | 87SiCH(E) |
| 800п | 812 | 86SiCH (A') | 800дп | 803 | 87SiCH (A") | | | |
| 755п | 754 | 88CSi (A') | 760п | 755 | 89CSi (A') | 740п | 742 | 91CSi (A1) |
| | 562 | 94SiCl (A") | 545п | 539 | 81SiCl (A') | 540дп | | |
| 525дп | 522 | 61SiCl, 30SiBr (A') | 520п | | | | | |
| 450п | | | 465дп | 465 | 88SiBr (A") | 458дп | 465 | 90SiBr (E) |
| 387п | 383 | 52SiBr, 29SiCl (A') | 385п | 346 | 68SiBr, 12CCl (A') | 380п | | |
| 360п | | | 350п | | | 355п | | |
| 325п | | | 320п | | | 322п | 319 | 80SiBr (A1) |
| 225дп | 218 | 45ClCl, 21CSiBr, 16CSiCl (A') | 210дп | 206 | 79T (A") | | | |
| 205дп | 204 | 72CSiCl, 16ClBr (A") | | 196 | 45CSiBr, 29CSiCl, 17ClBr (A') | 195пл | | |
| 190дп | 192 | 35CSiCl, 25CSiBr, 16ClBr (A') | 190дп | 188 | 41CSiCl, 32ClBr (A') | 190дп | 185 | 84CSiBr(E) |
| 165дп | 166 | 96T (A") | 165п | 169 | 54CSiBr, 14ClBr, 7SiBr (A") | | (178)* | 100T(A2) |
| 150дп | | | | | | 160п | 163 | 43BrBr, 40CSiBr, 16SiBr (A1) |
| 140дп | 139 | 34ClBr, 31ClCl, 29CSiBr (A') | 140дп | 138 | 76ClBr, 21CSiBr (A") | 137дп | | |
| 120дп | 125 | 80ClBr, 18CSiCl (A") | 115дп | 115 | 69BrBr, 17ClBr (A') | 115дп (107дп) | 105 | 90BrBr(E) |

Обозначения: дп – деполяризованная линия, п – поляризованная линия, пл – плечо, звездочкой отмечена частота неактивная в колебательном спектре.

соответствующих силовых постоянных уменьшаются при переходе от I к III и далее к метилсилану (табл. 3). Теоретические частоты C–Si-валентных колебаний практически не меняются в ряду I–III, тем не менее квантовохимический расчет воспроизводит и небольшие изменения частот для исследованных соединений, наблюдаемые в эксперименте. Существуют небольшие изменения в рассчитанных величинах валентных углов метильной группы в метилбромсиланах по сравнению с метилсиланом [9] – несколько уменьшается угол Si–C–H и увеличивается угол HCH (примерно на градус–полтора). Интересно, что в отличие от обнаруженных ранее [9] тенденций в изменениях длины связи C–Cl, для которой теория предсказывает уменьшение величины при увеличении числа хлорзаместителей в метильном волчке, теоретическая длина связи Si–Br мало зависит от вида замещения и числа атомов брома в силильной группе.

Интерпретация спектров КР исследованных метилбромсиланов была проведена на основе результатов квантовохимических расчетов, выполненных на уровне B3LYP/6-311++G** и представлена в табл. 2. Для коррекции теоретических силовых полей использованы масштабирующие множители, определенные для хлорбромзамещенных силанов [13] и метилсилана [14]. Рассчитанные частоты колебаний удовлетворительно

**Таблица 3.** Часть матриц силовых постоянных, рассчитанных в приближении функционала плотности B3LYP/6-311++G** (в мдин/Å, мдин, мдин Å)

| Параметр | $CH_3SiCl_2Br$ | $CH_3SiClBr_2$ | $CH_3SiBr_3$ | $CH_3SiH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| *F*(C–Si) | 3.039 | 3.004 | 2.976 | 2.845 |
| *F*($CH)_s$ | 5.274 | 5.290 | | |
| *F*(CH) | 5.288 | 5.279 | 5.284 | 5.232 |
| *F*($HCH_s$) | 0.536 | 0.535 | | |
| *F*(HCH) | 0.535 | 0.535 | 0.535 | 0.556 |
| *F*($SiCH_s$) | 0.443 | 0.445 | | |
| *F*(SiCH) | 0.443 | 0.443 | 0.446 | 0.420 |
| *F*(SiH) | | | | 2.842 |
| *F*(SiCl) | 2.702 | 2.654 | | |
| *F*(SiBr) | 2.228 | 2.194 | 2.160 | |
| *F*(CSiCl) | 0.688 | 0.696 | | |
| *F*(CSiBr) | 0.646 | 0.650 | 0.654 | |
| *F*(ClSiCl) | 0.829 | | | |
| *F*(ClCBr) | 0.779 | 0.782 | | |
| *F*(BrSiBr) | | 0.742 | 0.749 | |
| *F*(T) | 0.063 | 0.058 | 0.065 | 0.044 |
| *F*(CSi, $CH_s$) | 0.038 | 0.034 | | 0.034 |
| *F*(CSi, CH) | 0.034 | 0.037 | | |
| *F*(CSi, $SiCH_s$) | 0.078 | 0.085 | | 0.074 |
| *F*(CSi, SiCH) | 0.082 | 0.081 | | |
| *F*(CSi, $HCH_s$) | –0.083 | –0.084 | | |
| *F*(CSi, HCH) | –0.083 | –0.083 | | –0.078 |
| *F*(CSi, SiH) | | | | 0.044 |
| *F*(CSi, CSiH) | | | | 0.051 |
| *F*(CSi, HSiH) | | | | –0.053 |
| *F*(CSi, SiCl) | 0.066 | 0.063 | | |
| *F*(C–Si, SiBr) | 0.058 | 0.057 | 0.055 | |
| *F*(CSi, CSiCl) | 0.051 | 0.054 | | |
| *F*(CSi, CSiBr) | 0.038 | 0.042 | 0.046 | |
| *F*(CSi, ClSiCl) | –0.045 | | | |
| *F*(CSi, ClSiBr) | –0.050 | –0.046 | | |
| *F*(CSi, BrSiBr) | | –0.050 | –0.047 | |

Примечание. см. табл. 1.

описывают экспериментальные данные с учетом погрешности измерения положений линий, которая лежит в пределах ±5 $см^{-1}$. Для хлорметилсиланов [9] введение хлорзаместителей в метильную группу приводило к увеличению теоретической длины связи C–Si по сравнению в аналогичным параметром для метилсилана примерно на 0.02 Å, а для метилбромсиланов наблюдается примерно такое же укорочение длины связи C–Si по сравнению с метилсиланом. В отличие от хлорметилсиланов [9] теоретическая длина связи C–Si и частота соответствующего валентного колебания данной связи мало меняются в данном ряду соединений и не зависят от числа атомов брома. Однако так же, как и в хлорметилсиланах, частота колебания ν(C–Si) выше соответствующей частоты в молекуле метилсилана и демонстрирует обратную зависимость от массы заместителя.

Отметим, что для всех исследованных соединений наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными частотами в наиболее важной низкочастотной области даже без использования коррекции теоретических дан-

ных. Для всех трех соединений частота крутильного колебания оказывается не самой низкой по величине, что, вообще говоря, не является типичным для этаноподобных соединений и противоречит общепринятым понятиям о том, что частота крутильного колебания является всегда самой низкой в колебательном спектре. Для исследованных соединений самые низкие величины частот имеют внутренние деформационные колебания группы $-SiCl_2Br$, а для групп $-SiClBr_2$, $-SiBr_3$ все рассчитанные частоты деформационных колебаний бромсилильной группы (и внешних и внутренних) лежат ниже частоты крутильного колебания. Мы идентифицировали частоты крутильных колебаний в спектрах КР I и II (165 $см^{-1}$ для обоих соединений), для молекулы метилтрибромсилана данное колебание запрещено правилами отбора, расчет предсказывает ее положение при 178 $см^{-1}$. Предложенное отнесение частот колебаний I–III подтверждается измерениями степеней деполяризации, полный набор частот фундаментальных колебаний I–III представлен в табл. 2.

Сопоставление теоретических данных в ряду иследованных метилбромсиланов и аналогичных данных для метилсилана показывает, во-первых, отмеченное выше укорочение во всех трех молекулах по сравнению с $CH_3SiH_3$ длины связи C–Si, при этом частоты валентных колебаний ν(C–Si) сдвигаются в коротковолновую область, а соответствующие силовые постоянные возрастают. Для исследованных ранее хлорметилсиланов наблюдается [9] монотонное увеличение длины связи C–Si при росте числа хлорзаместителей в метильной группе, сопровождающееся весьма существенным ростом частоты колебания ν(C–Si) при одновременном уменьшении силовой постоянной. Таким образом, судя по результатам квантовомеханических расчетов, замещение по метильной и силильной группам в молекуле метилсилана, как и следовало ожидать, вследствие различной электроотрицательности атомов углерода и кремния, по-разному влияет на гибридизацию и длину центральной C–Si-связи и на силовые поля хлорметилсиланов и метилбромсиланов.

Нами также был выполнен теоретический расчет активностей линий КР для всех исследованных соединений на использованных уровнях теории. На рисунке (в) сопоставлены теоретические интенсивности линий КР (B3LYP/6-311++G**) в области 10–900 $см^{-1}$ с экспериментальными спектрами. Видно, что теоретические спектры КР достаточно неплохо предсказывают спектры I–III в области "отпечатков пальцев". Обнаруженные в спектрах I–III линии в области 320–360 $см^{-1}$ (в спектре I – при 325 $см^{-1}$, в спектре II – при 320 $см^{-1}$, в спектре III – при 355 $см^{-1}$, которые также наблюдались и в [1]), требуют проведения дополнительного анализа. Возможно, появление этих линий является следствием резонанса Ферми или образованием комбинационных частот крутильным колебанием с одним из внутренних деформационных колебаний силильных групп $SiCl_nBr_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$).

Таким образом, нами выполнены исследования лазерных спектров метилдихлорбромсилана, метилхлордибромсилана и метилтрибромсилана. Интерпретация спектров проведена на основе квантовомеханических расчетов, проведенных в рамках теории функционала плотности (B3LYP/6-311++G**). Получено удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими данными, включая распределение интенсивностей в спектрах КР.

Данная работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 05-01-97928-р_агидель_а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шашкова З.С., Гриневич К.П., Попков К.К.* // Пласт. массы. 1961. № 8. С. 20.
2. *Синько С.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Гольдин Г.С.* // Элементорганические соединения и их применение. М.: НИИТЭХИМ. 1989.
3. *Синько С.В., Курамшина Г.М., Львов А.И. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 4. С. 360.
4. *Синько С.В., Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. и др.* // Там же. 1984. Т. 25. № 4. С. 348.
5. *Синько С.В., Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. и др.* // Там же. 1984. Т. 25. № 2. С. 148.
6. *Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Syn'ko S.V., Pentin Yu.A.* // J. Molec. Struct. 1988. V. 172. P. 299.
7. *Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Синько С.В. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 1. С. 25.
8. *Bekke A.D.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 2155.
9. *Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Синько С.В.* // Журн. физ. химии. Т. 77. № 3. С. 469.
10. *Frisch M.J, Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // Gaussian 98, Revision A. 9. Gaussian. Inc. Pittsburgh PA. 1998.
11. *Frisch E., Frisch M.J.* // Gaussian 98 User's Reference. Gaussian. Inc. Pittsburgh PA. 1998.
12. *Yagola A.G., Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A.* Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy. VSP. Zeist. The Netherlands. 1999.
13. *Kwiatkowski J.S., Leszczynski J.* // Computational Chemistry: Reviews of Current Trends. V. 5. World Scientific. 2000. P. 243.
14. *Курамшина Г.М., Ягола А.Г.* // Обратные задачи химии: Матер. второй Всерос. науч.-практич. школы-семинара. Бирск, Республика Башкортостан 4–7 июня 2001 г. / Под ред. С.М. Усманова, Ю.Б. Монакова, А.Г. Яголы, С.И. Спивака, Ч. 1, Бирск: Бирск. гос. пед. ин-т, 2001. С. 7.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 285–291

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7:541.45

# МЕХАНИЗМ САМОДИФФУЗИИ ИОНОВ В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

© 2006 г. Д. К. Белащенко*, О. И. Островский**

*Московский институт стали и сплавов

**Университет шт. Новый Южный Уэльс, Австралия

E-mail: dkbel@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2005 г.

Методом молекулярной динамики исследованы особенности диффузионных процессов в некристаллических моделях $SiO_2$, $CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$ с небольшой примесью оксида натрия при температурах 2000 и 3000 K. Использована модель чисто ионной связи с потенциалами Борна–Майера и параметрами, взятыми из литературы. Кроме обычного анализа средних квадратичных смещений частиц проанализированы максимальные квадраты смещений в каждом отдельном прогоне длиной 10000 шагов по времени. В случае системы $SiO_2$–$Na_2O$, содержащей всего два иона натрия, обнаружены довольно длинные туннели в структуре кремнезема, которые ион натрия может форсировать примерно с тепловой скоростью, в том числе в режиме возвратно-поступательного движения. Установлено, что при добавлении оксида кальция структура силиката постепенно уплотняется и в моделях мета- и ортосиликата кальция такие длинные туннели уже не обнаруживаются.

Жидкие и аморфные (стеклообразные) силикаты представляют собой некристаллические системы с явно выраженной сетчатой структурой благодаря тенденции иона кремния к образованию тетраэдрической координации окружающих ионов кислорода. Наличие такой структуры приводит к очень низкой диффузионной подвижности частиц кремния и кислорода, которую очень трудно измерить в компьютерных экспериментах методом молекулярной динамики (МД) [1]. Достаточно высокой подвижностью в жидких силикатах обладают обычно ионы щелочных и щелочно-земельных металлов и сравнительно небольшие ионы железа.

К основным механизмам диффузии в расплавах относятся дрейфовый, при котором частицы совершают малые колебания относительно медленно движущихся центров колебаний, и прыжковый, для которого характерны резкие смещения частиц с преодолением активационных барьеров [2]. Принято считать, что по дрейфовому механизму в силикатах перемещаются главным образом частицы кремния и кислорода. Механизм диффузии примесных ионов в силикатах – предмет ряда исследований, проводимых преимущественно компьютерными методами.

Для некристаллических систем с прыжковым механизмом характерно наличие распределений уровней энергии основных и переходных состояний. Это приводит к распределению времен жизни примесных частиц в различных основных состояниях и к появлению корреляционного эффекта, при котором возрастает доля возвратных прыжков частицы в исходное основное состояние. Теория этих явлений рассмотрена в обзоре [2]. В случае аморфных металлов основную роль при этом играют "двухузельные ловушки" (два соседних узла, соединенные переходным состоянием с низкими активационными барьерами), которые надолго захватывают атом примеси. Однако в случае систем типа силикатных возможно возникновение "многоузельных ловушек", т.е. замкнутых цепочек узлов, способных надолго захватывать диффундирующую частицу. Это означает, в частности, наличие "туннелей" с низкими активационными барьерами, вдоль которых частица примеси может многократно совершать возвратно-поступательное движение.

В случае чисто геометрической формулировки задачи атомы можно представить в виде жестких шариков, и диффузионное перемещение атома примеси возможно, если его размер меньше диаметра прохода между тройками соседних атомов растворителя. Для частиц примеси достаточно малого размера имеющаяся система шаров является полностью проницаемой. При увеличении размера атома примеси возможности перемещения уменьшаются и система разбивается на кластеры, в пределах которых атом примеси может свободно диффундировать. Такая формулировка характерна для перколяционных задач [3, 4].

Структурные характеристики и самодиффузию ионов натрия в жидких силикатах исследовали методом МД во многих работах (например, [1, 5–14]). Было высказано предположение, что в жидких силикатах ионы щелочных металлов мигрируют вдоль "предпочтительных путей" [9] и что эти пути расположены вдоль областей микросегрегации ионов щелочных металлов [10]. Первое предположение было подтверждено в ряде

молекулярно-динамических работ [8, 12, 13], однако микросегрегация, как правило, не наблюдалась. В частности, в [11] показано, что траектории миграции ионов натрия образуют связную сеть, состоящую из узлов и соединяющих эти узлы путей. Наличие "туннелей" в моделях жидких силикатов наблюдалось методом МД также на примере $Na_2Si_2O_5$ [14]. Характерное расстояние между этими туннелями составляло примерно 6.6 Å, что приводило к появлению предпика на структурном факторе силиката вблизи вектора рассеяния 0.95 $Å^{-1}$.

По нашим данным, миграция вдоль туннелей хорошо видна в случае очень низких концентраций натрия. Если ввести в модель кремнезема одну молекулу оксида натрия, то зависимость среднего квадрата смещения иона натрия от времени напоминает пилу, причем тенденция к росту смещения во времени иногда вообще отсутствует. Это означает, что ион натрия может совершать в канале возвратно-поступательные перемещения.

В настоящей работе исследован механизм самодиффузии ионов натрия в жидком кремнеземе и двух силикатах кальция при низких концентрациях оксида натрия.

### *Методика моделирования*

Потенциалы межчастичного взаимодействия выбрали в форме Борна–Майера:

$$u_{ij}(r) = Z_iZ_je^2/r + B_{ij}\exp(-r/R_{ij}) + C_{ij}/r^6, \qquad (1)$$

где $r$ – расстояние между центрами ионов, $Z_i$ – заряд $i$-го иона в единицах элементарного заряда $e$, $B_{ij}$ и $R_{ij}$ – параметры отталкивания ионных оболочек частиц $i$ и $j$, $C_{ij}$ – параметры эффективного диполь-дипольного взаимодействия. Применим нумерацию компонентов Si – 1, Na – 2, O – 3. Тогда заряды ионов будут равны: $Z_1 = 4$, $Z_2 = 1$, $Z_3 = -2$.

В первой серии расчетов были исследованы чисто ионные модели растворов $SiO_2$–$Na_2O$, содержащие 498 ионов в основном кубе, в том числе 165, 2 и 331 ионов $Si^{4+}$, $Na^+$ и $O^{2-}$ соответственно. С учетом плотности кремнезема при 2000 K длина ребра основного куба равнялась 19.684 Å. Параметры отталкивания ионных оболочек в потенциалах Борна–Майера для пар 11, 12, 22, 13, 23 и 33 были взяты равными 2055.40, 0.00, 0.00, 1729.50, 1601.94, 1500.00 эВ и все $R_{ij}$ = 0.29 Å. [1]. Параметры $C_{ij}$ мало влияют на структуру и свойства моделей и поэтому были приняты равными нулю.

МД-модели оксидов строили прогонами длиной по 10000 шагов по времени при длине шага $0.02\tau_0$. Здесь $\tau_0$ – единица времени, равная $4.072 \times 10^{-14}$ с. Проводили по 10–20 последовательных прогонов. Помимо обычного определения зависимости от времени средних квадратов смещения ионов компонентов определяли на каждом прогоне максимальный квадрат смещения частиц примеси, отсчитывая смещение от начальной позиции на данном прогоне.

Результаты для квадратов смещения каждого из двух имеющихся в модели ионов натрия, полученные в зависимости от номера шага при температуре 2000 K, показаны на рис. 1. Для каждого иона характерно чередование более или менее длительного пребывания в определенной области модели и затем быстрое смещение на расстояние порядка межатомного либо на расстояние, значительно превышающее межатомное (в данной методике можно определять не само смещение, а лишь его проекцию на радиус-вектор иона в данном состоянии системы). Например, на рис. 1а видно быстрое перемещение иона натрия на расстояние не менее 8 Å. Затем наблюдается длительное возвратно-поступательное движение иона относительно нового положения с амплитудой порядка 3–4 Å, т.е. прыжки в соседнее междоузлие и обратно. Аналогичный характер движения виден для второго иона натрия на рис. 1б.

Быстрое перемещение иона на большое расстояние возможно, если в структуре жидкого кремнезема имеются пути относительно более свободного движения – туннели со сравнительно низкими потенциальными барьерами на пути движущейся частицы.

Дополнительную информацию дает статистика максимальных смещений ионов на каждом отдельном прогоне. На рис. 2 показаны максимальные квадраты смещений ионов $R^2$ натрия на каждом прогоне длиной 10000 шагов в серии прогонов модели при 2000 K. Смещения отсчитывались от исходной позиции в начале данного прогона. Видно, что пробежки по туннелям длиной 7–10 Å чередуются с движением практически на одном месте с амплитудой в 2–4 Å.

На рис. 3 показаны траектории двух ионов натрия на протяжении 10000 шагов по времени при температуре 2000 K. Максимальный квадрат смещения одной из частиц составил 87.6 $Å^2$. Видно, что эта частица двигалась вдоль довольно протяженной траектории, в то время как вторая оставалась практически на одном месте.

Далее была проведена серия молекулярно-динамических прогонов при температуре 3000 K. Поскольку коэффициент теплового расширения кремнезема очень мал, параметры моделей сохранили прежними. На рис. 4а показана зависимость среднего квадрата смещения первого иона натрия в $SiO_2$ при 3000 K, а на рис. 4б – второго. При более высокой температуре характер смещений иона натрия несколько изменился. Появились значительно более длинные последовательные смещения иона – на расстояния свыше 10 Å. Здесь также видно, что в структуре жидкого

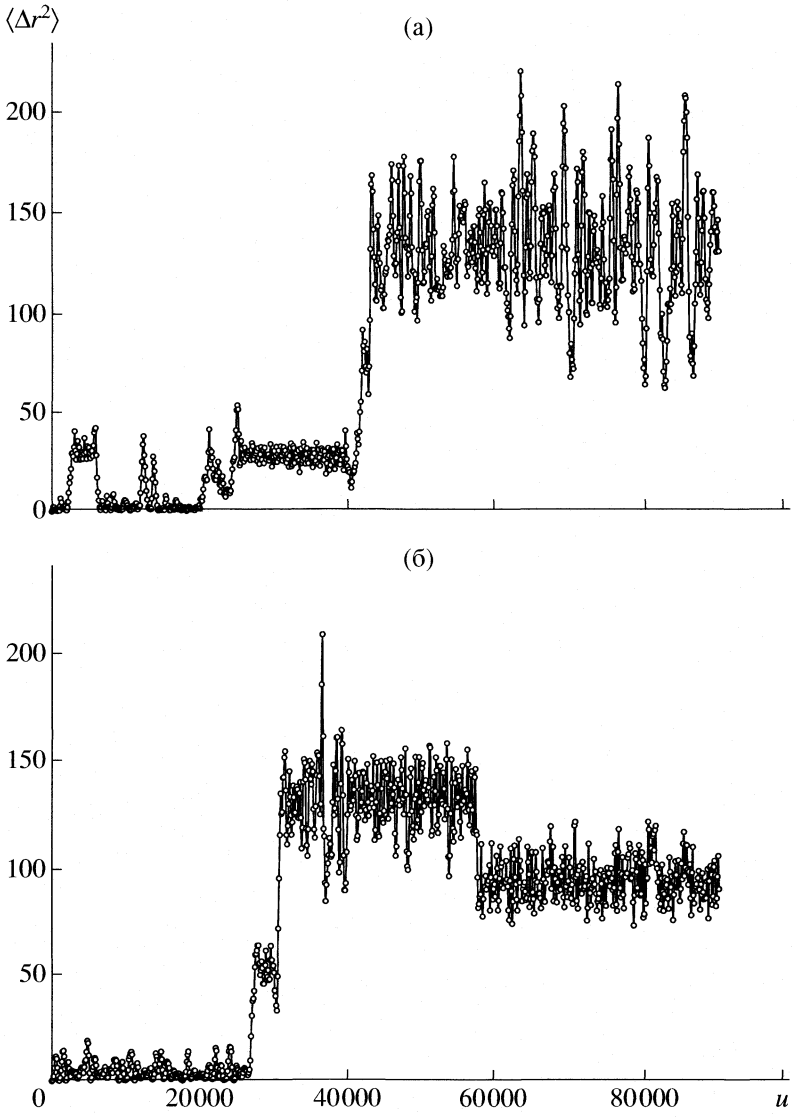



**Рис. 1.** Средний квадрат смещения (Å$^2$) первого (а) и второго (б) ионов натрия в $SiO_2$ при 2000 K; $B_{23}$ = 1601.94 эВ. Точки следуют друг за другом через 100 шагов по времени ($n$ – число шагов).

кремнезема имеются довольно длинные туннели, вдоль которых ион натрия может перемещаться поступательно с большой скоростью. Например, между шагами № 10000 и 11000 на рис. 4а (т.е. за 1000 шагов, или $8.14 \times 10^{-13}$ с) ион сместился на расстояние свыше 11 Å. Учитывая, что направление движения иона по отношению к исходному радиус-вектору неизвестно, находим, что его линейная скорость была не меньше 1350 м/с. Средняя тепловая скорость атома натрия равна при 3000 K величине 1800 м/с. Следовательно, ион натрия двигался по туннелю практически свободно, преодолевая встречающиеся по пути потенциальные барьеры с тепловой скоростью. Такое движение иона затем сменилось возвратно-поступательным движением – вероятно, между двумя соседни-

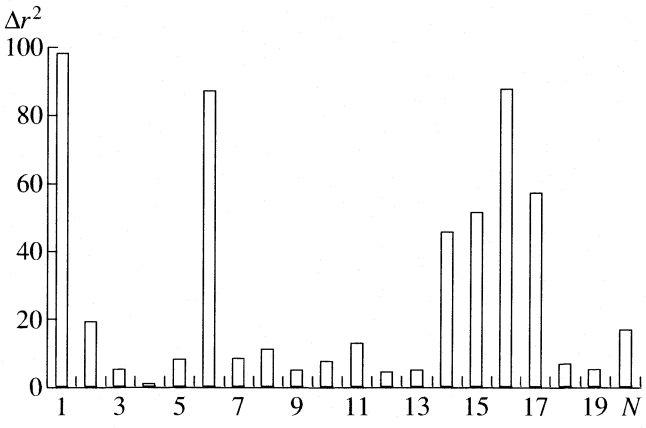



**Рис. 2.** Максимальные квадраты смещений (Å$^2$) в каждом прогоне длиной 10000 шагов. Температура 2000 K ($N$ – номер прогона).

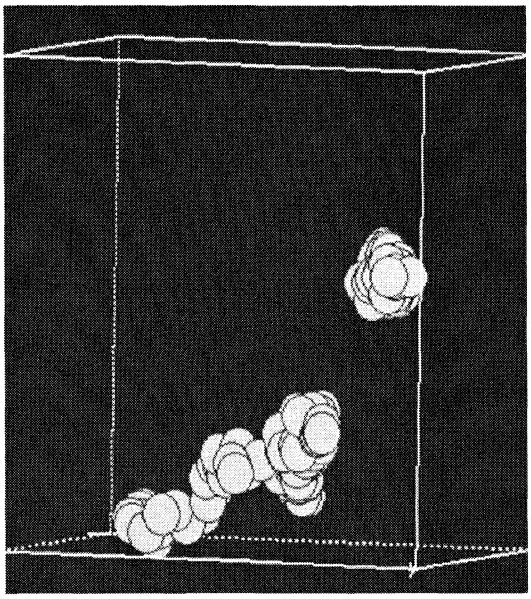


**Рис. 3.** Траектории двух ионов натрия при 2000 K на протяжении 10000 шагов.

ми положениями равновесия (междоузлиями) частицы.

Из рис. 4а видно также, что по прошествии 90000 шагов ион вернулся практически в исходную точку, то есть эта серия прогонов не дала вклада в диффузионное перемещение частицы по отношению к начальной его позиции. Второй же ион натрия (см. рис. 4б) вел себя более обычным образом и совершал колебательные движения (возвратные прыжки) относительно положения равновесия, которое медленно смещалось в пространстве. Однако и здесь на ~3000-м шаге был преодолен туннель длиной ~8 Å, после чего частица начала движение около нового положения равновесия.

**Таблица 1.** Максимальные значения квадратов смещений на прогонах длиной по 10000 шагов, Å$^2$. Температура 2000 K

| $N$ | $B_{23}$, эВ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1001.94 | 1003.94 | 1601.94 | 2001.94 | 2501.94 | 3001.94 |
| 1 | 7.52 | 95.91 | 97.99 | 19.90 | 1.01 | 3.62 |
| 2 | 3.67 | 30.90 | 18.72 | 22.96 | 3.94 | 11.32 |
| 3 | 9.73 | 33.97 | 5.06 | 11.93 | 53.82 | 52.47 |
| 4 | 81.34 | 35.68 | 0.49 | 16.82 | 18.94 | 3.90 |
| 5 | 21.37 | 56.07 | 7.68 | 78.20 | 55.35 | 25.91 |
| 6 | 129.36 | 1.14 | 86.84 | 74.51 | 8.83 | 20.67 |
| 7 | 52.98 | 6.33 | 8.10 | 1.77 | 10.79 | 19.41 |
| 8 | 30.84 | 7.40 | 10.81 | 3.68 | 1.76 | 3.53 |
| 9 | 48.56 | 4.47 | 4.58 | 19.93 | 3.33 | 1.93 |
| 10 | 2.38 | 1.20 | 7.29 | 3.77 | 1.62 | 14.01 |
| | (38.77) | (27.31) | (24.76) | (25.35) | (15.94) | (15.68) |
| σ | 38.80 | 30.52 | 36.06 | 27.92 | 21.10 | 15.42 |

Обозначения: $N$ – номер прогона. В скобках приведено среднее значение.

На рис. 5 показаны максимальные квадраты смещений $R^2$ ионов натрия на последовательных прогонах длиной по 10000 шагов при 3000 K. Смещения отсчитывались от исходной позиции в начале данного прогона. Сравнение с рис. 2 показывает, что при нагревании характер миграции ионов не изменяется, но длина преодолеваемых туннелей увеличивается ~ в 1.4 раза (до ~13–14 Å).

### *Влияние размеров иона примеси на миграцию*

Было проведено аналогичное моделирование при иных значениях параметра $B_{23}$ = 1001.94, 1301.94, 2001.94, 2501.94 и 3001.94 эВ. Увеличение параметра $B_{23}$ означает рост размеров иона примеси. Заряд иона равнялся по-прежнему +1. Сравнивали между собой наборы максимальных квадратов смещений на 10 последовательных прогонах длиной по 10000 шагов по времени каждый. Смещения отсчитывали от исходной позиции в начале данного прогона. Полученные максимальные квадраты смещений показаны в табл. 1. Как и для примеси натрия, во всех случаях разброс максимальных квадратов смещений от прогона к прогону очень велик, так что стандартное отклонение (σ) квадратов смещений от средней величины для серии прогонов примерно равно среднему значению. Увеличение параметра $B_{23}$ и, соответственно, размера иона примеси приводит к уменьшению как максимального, так и среднего значения максимального квадрата смещения примерно вдвое. Соответственно, должен уменьшаться и коэффициент самодиффузии примесных ионов.

### *Самодиффузия кремния и кислорода в модели $SiO_2$*

Коэффициенты самодиффузии этих ионов при 2000–3000 K настолько малы, что за время ~$10^5$ шагов заметного систематического смещения частиц наблюдать не удается. На рис. 6 показаны гистограммы максимальных квадратов смещений этих ионов на последовательных прогонах длиной 10000 шагов каждый. Смещения отсчитывали от начальной позиции ионов в начале данного прогона. Почти во всех случаях подвижность ионов кислорода выше, чем кремния. Однако большие смещения на расстояние ~3 Å происходят при 2000 K очень редко – один раз за все 20 прогонов (см. рис. 6а). При более высокой температуре 3000 K такие смещения наблюдаются гораздо чаще – 5 раз за 21 прогон. Поскольку ионы кремния

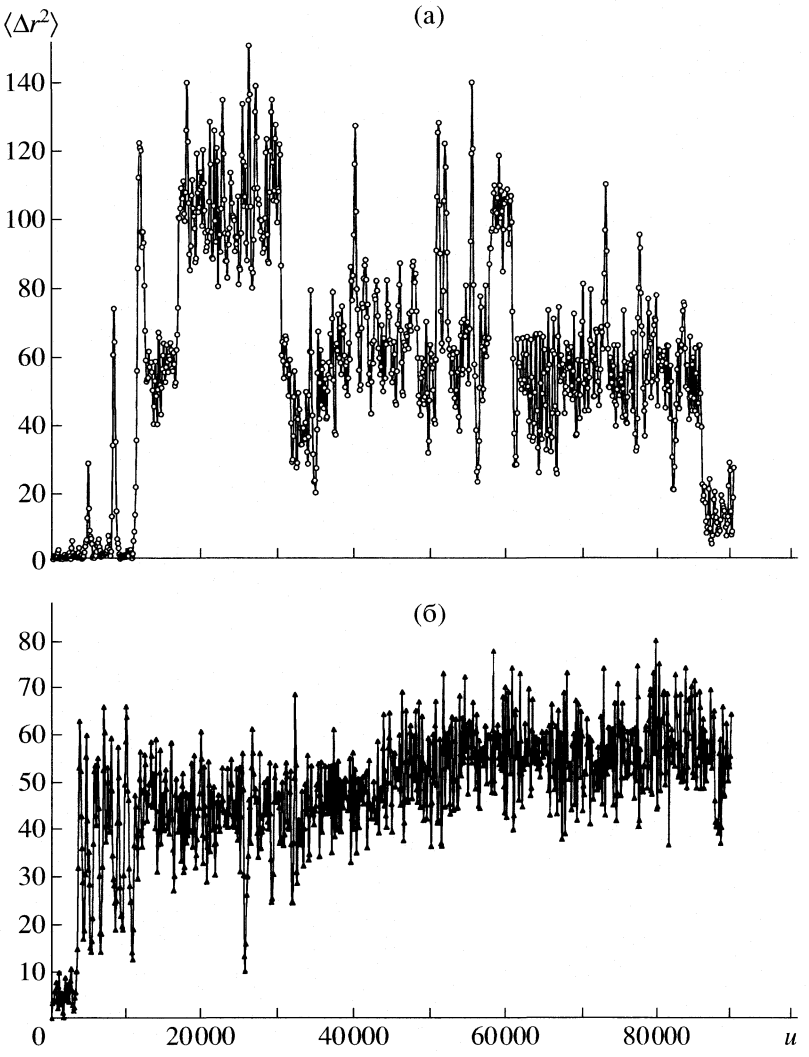



**Рис. 4.** Средний квадрат смещения (Å$^2$) одного из ионов натрия (а) и второго иона натрия (б) при 3000 K. Точки следуют друг за другом через 100 шагов по времени ($N$ – номер шага).

смещаются за один прогон при 3000 K не более чем на 2.3 Å, а среднее расстояние Si–O равно 1.63 Å, то большие смещения иона кислорода связаны с прыжком иона из координационной сферы одного из ионов кремния в другую координационную сферу.

### *Самодиффузия ионов в моделях $CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$*

Исследование механизма самодиффузии ионов было проведено также на моделях метасиликата кальция $CaO \cdot SiO_2$ и ортосиликата $2CaO \cdot SiO_2$ с небольшими добавками оксида натрия. Модель метасиликата содержала 499 ионов, из них 98 ионов $Ca^{2+}$, 2 иона $Na^+$, 100 ионов $Si^{4+}$ и 299 ионов $O^{2-}$. Модель ортосиликата содержала 500 ионов, из них 142 иона $Ca^{2+}$, 2 иона $Na^+$, 71 ион $Si^{4+}$ и 285 ионов $O^{2-}$. Заряд ионов кальция был равен 2.00. Па-

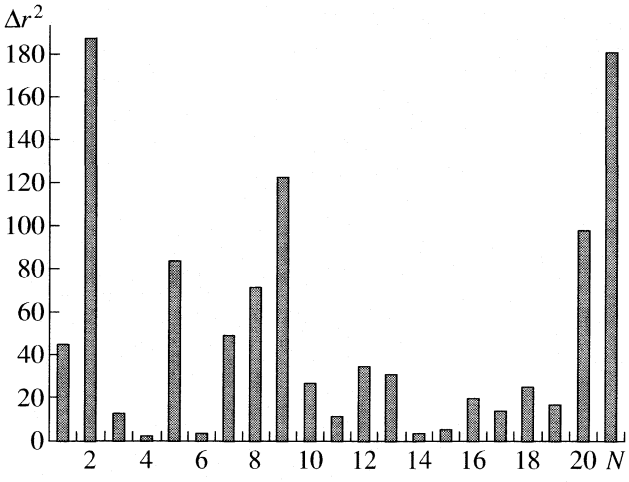



**Рис. 5.** Максимальные квадраты смещений (Å$^2$) в каждом прогоне длиной 10000 шагов. Температура 3000 K. Обозначения см. рис. 2.

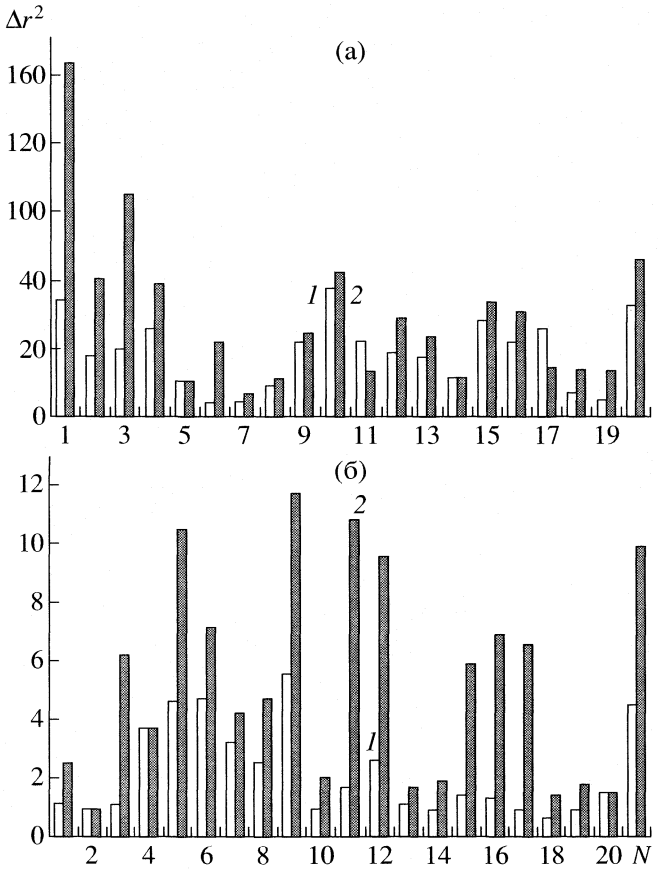



**Рис. 6.** Максимальные квадраты смещений (Å$^2$) в каждом прогоне длиной 10000 шагов при температуре 2000 (а) и 3000 K (б): *1* – ионы кремния, *2* – ионы кислорода. Обозначения см. рис. 2.

раметры отталкивания ионных оболочек $B_{ij}$ в потенциалах Борна–Майера для пар Ca–O были взяты равными $B_{ij} = 3283.00$ эВ и $R_{ij} = 0.29$ Å, а для пар Ca–Ca, Ca–Na и Ca–Si параметры $B_{ij}$ приняты равными нулю [1]. Моделирование вели при температуре 2000 K, и длина ребра основного куба, рассчитанная по плотности жидких силикатов, составила 19.781 Å в случае метасиликата и 19.550 Å в случае ортосиликата. Длина каждого прогона равнялась 10000 шагов по времени при длине шага $0.02\tau_0$.

Было проведено по 10 прогонов для каждого из двух силикатов кальция. На каждом прогоне определяли максимальный квадрат смещения $R^2$ иона данного сорта за время прогона. Результаты приведены в табл. 2. В случае ионов кремния максимальный квадрат смещения за 10000 шагов не превышал 6.75 Å$^2$. В случае ионов кальция и кислорода лишь 1–3 частицы совершали в данном прогоне перемещения на большие расстояния (2–3 межатомных), остальные же оставались вблизи от начальных позиций.

Из данных табл. 2 следует, что:

– диффузионная подвижность ионов кислорода, усредненная по всем ионам, примерно в 3 раза выше подвижности в моделях $SiO_2$–$Na_2O$ при 2000 K (в последнем случае среднее значение квадрата смещения иона кислорода за 10000 шагов было равно 0.18–0.26 Å$^2$);

– при увеличении концентрации CaO диффузионная подвижность ионов кальция и кислорода, усредненная по всем ионам данного сорта, немного возрастает;

– максимальный квадрат смещения ионов кислорода на прогоне длиной 10000 шагов существенно увеличивается с ростом концентрации оксида кальция; в случае же моделей $SiO_2$–$Na_2O$ при 2000 K он не превосходил 3.5 Å$^2$;

– максимальный квадрат смещения ионов натрия на одном прогоне не превосходит 24 Å$^2$ и значительно меньше в силикатах кальция, чем в чистом кремнеземе (см. рис. 2).

Увеличение подвижности частиц кислорода при добавлении оксида кальция связано с появлением ионов $O^{2-}$, не входящих в первую координационную сферу ионов кремния и не связанных с ними сильным кулоновским взаимодействием. Исчезновение же высокоподвижных ионов натрия можно объяснить изменениями структуры жидкости при добавлении оксида кальция, которые приводят к укорачиванию и постепенному исчезновению туннелей в сетке связей кремнезема, могущих являться путями быстрой диффузии. За уплотнением структуры можно проследить по поведению топологического параметра $\rho_1$, определяемого по формуле [1]:

$$\rho_1 = \sum X_i X_j r_1(ij)/(V/N)^{1/3}, \qquad (2)$$

где $N$ – число ионов в объеме $V$, $r_1(ij)$ – координата первого пика парциальной парной корреляционной функции для пар $ij$, $X_i$ – мольная доля частиц сорта $i$, а суммирование проводится по всем парам ионов. Для плотных некристаллических структур $\rho_1 = 1.08 \pm 0.02$ [1]. Для наших моделей получены значения 0.88, 0.97 и 1.01 для кремнезема, метасиликата и ортосиликата, соответственно. Таким образом, при увеличении концентрации оксида кальция действительно происходит уплотнение структуры силиката, которое сопровождается исчезновением длинных туннелей – путей легкой диффузии ионов небольшого размера в сетке связей кремнезема.

### *Обсуждение результатов*

Из приведенных данных следует, что при анализе диффузионной подвижности в веществах с рыхлой, сетчатой структурой следует учитывать перколяционный аспект задачи. Отсутствие явных диффузионных смещений в среднем может

**Таблица 2.** Максимальные значения квадратов смещений $R^2$ ионов на прогонах длиной по 10000 шагов, Å$^2$. Температура 2000 K

| $N$ | $CaO \cdot SiO_2$ | | | $2CaO \cdot SiO_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $O^{2-}$ | $Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $O^{2-}$ |
| 1 | 2.20 | 13.5 | 9.65 | 7.67 | 12.78 | 18.84 |
| 2 | 12.11 | 11.02 | 9.44 | 3.71 | 11.31 | 18.91 |
| 3 | 12.07 | 13.27 | 9.00 | 23.32 | 26.52 | 11.06 |
| 4 | 0.70 | 4.44 | 10.65 | 0.74 | 6.83 | 20.90 |
| 5 | 2.57 | 18.97 | 10.77 | 2.41 | 8.39 | 14.52 |
| 6 | 1.12 | 6.22 | 6.35 | 0.35 | 5.48 | 23.21 |
| 7 | 1.61 | 6.06 | 24.60 | 1.24 | 4.15 | 8.52 |
| 8 | 1.17 | 21.14 | 5.84 | 1.98 | 5.35 | 11.97 |
| 9 | 0.77 | 13.96 | 9.19 | 0.28 | 6.73 | 11.06 |
| 10 | 16.60 | 10.76 | 8.76 | 0.68 | 10.40 | 8.00 |
| | – | (0.80) | (0.59) | – | (0.90) | (0.70) |

Примечание. В скобках приведено среднее значение для данного сорта.

быть следствием высокой вероятности возвратно-поступательного движения частиц вдоль тунелей, имеющихся в структуре, т.е. относительно быстрого перемещения по замкнутой области (перколяционному кластеру), выход из которой возможен лишь путем преодоления активационных барьеров на границах кластера либо в результате изменения условий на этих границах. Изменение условий связано с релаксацией во времени самой кремнекислородной сетки силиката. При таком механизме макроскопический коэффициент самодиффузии можно оценить по формуле

$$D \cong \alpha\delta^2/\tau,$$

где $\delta$ – среднее расстояние между кластерами, $\tau$ – время пребывания в одном кластере, $\alpha$ – геометрический коэффициент порядка единицы. Лучшее представление о диффузионных процессах в рыхлых системах можно получить, существенно увеличивая размеры моделей. В частности, для этой цели мало подходит моделирование методом *ab initio*, при котором удается строить очень небольшие модели с числом частиц порядка десятков.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Белащенко Д.К.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 9. С. 811.
2. *Белащенко Д.К.* // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. № 4. С. 361.
3. *Медведев Н.Н.* Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических упаковок. Новосибирск: Изд. НГУ, 1994. 112 с.
4. *Гайгер А., Наберухин Ю.И., Медведев Н.Н.* // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 2. С. 79.
5. *Park B., Cormack A.N.* // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 255. P. 112.
6. *Cormack A.N., Du J., Zeitler T.* // Proc. Int. Congr. Glass, Volume 1. Invited Papers, Edinburgh, Scotland, 1–6 July 2001. P. 170.
7. *Huang C., Cormack A.N.* // Phys. Non-Cryst. Solids: 7th Int. Conf., Cambridge, Aug. 4–9, 1991, London; Washington (D.C.). 1992. P. 31.
8. *Vessal B., Amini M., Marten P.T. et al.* // Nature. 1992. V. 356. P. 504.
9. *Ingram M.D.* // Phil. Mag. B. 1989. V. 60. P. 729.
10. *Greaves G.N.* // J. Non-Cryst. Solids. 1985. V. 71. P. 203.
11. *Jund P., Kob W., Jullien R.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. 134303.
12. *Smith W., Greaves G.N., Gillan M.J.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 3091.
13. *Oviedo J., Sanz J.F.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 9047.
14. *Horbach J., Kob W., Binder K.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. S903.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 292–295*

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

*УДК 539.192*

# УЧЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИОН–КАТИОН ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ СОЛЕЙ ДИБЕНЗОЛХРОМА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

**© 2006 г. И. П. Глориозов*, А. Ю. Васильков**, Ю. А. Устынюк***

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

*E-mail: gloriozov@nmr.chem.msu.su*

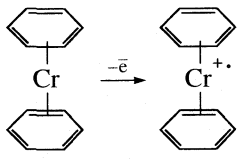
***Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

Поступила в редакцию 11.03.2005 г.

Методом функционала плотности (функционал PBE, расширенный расщепленный базис с релятивистским остовным потенциалом) рассчитаны структуры ди($\eta^6$-бензол)хрома и его изолированного катион-радикала, а также модельных фрагментов кристаллов $(C_6H_6)_2Cr^{+\cdot}X^-$ (X = I, Br). Показано, что пренебрежение взаимодействием $(C_6H_6)_2Cr^{+\cdot}$ с противоионом приводит к некоторому завышению расстояний Cr–C в изолированном катионе ди($\eta^6$-бензол)хрома по сравнению с данными рентгеноструктурного анализа.

Метод функционала плотности (МФП) в разных вариантах широко и успешно используется для изучения строения и реакционной способности бисареновых комплексов хрома [1–5] и других переходных металлов [2]. В таких расчетах с высокой точностью воспроизводятся геометрические параметры нейтральных комплексов, найденные электронографически в газовой фазе или методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Так для ди($\eta^6$-бензол)хрома (**1**) полученные в наиболее точных расчетах межатомные расстояния Cr–C и C–C совпадают с данными электронографии и РСА в пределах экспериментальной точности (см. табл. 1). При изучении структуры и внутримолекулярной динамики нейтральных и катионных бисареновых комплексов хрома МФП (функционал PBE [9] TZ2p-базис) позволяет вычислять барьеры вращения по связям металл–лиганд, с точностью, допускающей прямое сопоставление с экспериментом [5].

Известно, что **1** легко подвергается одноэлектронному окислению, образуя парамагнитный катион-радикал (**2**)




(**1**) (**2**)

В [10] методом пороговой фотоэлектронной – фотоионной спектроскопии столкновений экспериментально определена энергия ионизации **1** в газовой фазе, составляющая 521 кДж/моль, что находится в отличном согласии с разностью полных энергий **1** и **2** (524.4 кДж/моль), вычисленных нами в этой работе методом функционала плотности. При окислении **1** электрон снимается с несвязывающей МО бисаренового комплекса, основной вклад в образование которой вносит $d_{z^2}$ АО хрома. Вследствие этого окисление не должно сопровождаться существенными изменениями межатомных расстояний по сравнению с молекулой нейтрального соединения.

Структуры нескольких солей дибензолхромкатиона с различными анионами исследовались

**Таблица 1.** Межатомные расстояния C–C и Cr–C (Å) в ди($\eta^6$-бензол)хроме по данным экспериментальных [6–8] и теоретических [2–4] исследований

| Связь | [6] | [7, 8] | [4] | [3] | [2] | Наши данные |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C–C | 1.423 ± 0.002 | 1.417 ± 0.003 | 1.418 | 1.416 | 1.422 (1.411) | 1.421 |
| Cr–C | 2.150 ± 0.002 | 2.143 ± 0.002 | 2.146 | 2.171 | 2.160 (2.140) | 2.148 |

Примечание. В случае [4] МФП – LDA/NL; в случае [3] – B3LYP/6-311 + $G(d, p)$; в случае [2] – МФП – BP86, SDD базис для Cr и 6-311 + $G(2d, 2p)$ для C и H; в скобках – МФП – PBE0, SDD базис для Cr и 6-311 + $G(2d, 2p)$ для C и H.

**Таблица 2.** Межатомные расстояния (Å) для изолированного катиона $(C_6H_6)_2Cr^+$ (**2**) и солей $(C_6H_6)_2Cr^+X^-$ (X = I, Br) по данным экспериментальных и теоретических (модели, **3**, **4**, **5** и **6**) исследований

| Параметр | **2** | X = I | | | X = Br | Эксперимент |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **3** | **4** | **5** | **6** | |
| Cr–C1 | 2.163 | 2.141 | 2.153 | 2.150 | 2.148 | X = I, 2.13(4) [11], X = Br, 2.13(1) [12] |
| Cr–C2 | 2.163 | 2.148 | 2.148 | 2.153 | 2.152 | » |
| Cr–C3 | 2.163 | 2.158 | 2.149 | 2.150 | 2.148 | » |
| Cr–C4 | 2.163 | 2.159 | 2.149 | 2.150 | 2.148 | » |
| Cr–C5 | 2.163 | 2.158 | 2.149 | 2.153 | 2.152 | » |
| Cr–C6 | 2.163 | 2.148 | 2.153 | 2.150 | 2.148 | » |
| Cr–X* | | 4.828 | 4.929 | 4.919 | 4.668 | X = I, 4.90(4) [11], X = Br, 4.553(12) [12] |
| C–X* | | 3.715 | 4.024 | 4.045 | 3.840 | X = I, 3.90(4) [11], X = Br, 3.792(12) [12] |
| X–X* | | | 6.446 | 7.118 | 6.758 | X = I, 6.82, 7.04 [11], X = Br, 6.654(12) [12] |

* Кратчайшее расстояние (X = I, Br). Нумерация атомов приведена на рис. 1–3.

методом РСА [11–15]. Погрешности в определении межатомных расстояний в этих РСА экспериментах по разным причинам значительно превышают погрешности, достигнутые при исследовании **1** и составляют ±0.01 Å (см. табл. 1 и 2). Как и ожидалось, межатомные расстояния Cr–C мало изменяются при окислении **1**, но в среднем можно отметить их некоторое укорочение. В то же время расчет методом функционала плотности, выполненный для изолированного катиона **2**, без учета взаимодействия с противоионом, напротив, предсказывает увеличение расстояния Cr–C на 0.015 Å относительно найденного в расчете для **1** (см. табл. 1 и 2).

Можно было думать, что наиболее вероятной причиной этого небольшого расхождения между экспериментальными и теоретически вычисленными значениями расстояний Cr–C является влияние противоиона. Для проверки этой гипотезы мы провели расчеты структур малых фрагментов кристаллов йодида ди($\eta^6$-бензол)хрома в рамках трех моделей **3**–**5** и фрагмента кристалла бромида **6** с полной оптимизацией геометрических параметров.

Расчеты проводились с применением программного комплекса "ПРИРОДА-04" [16] с использованием градиент-корректированного функционала PBE с учетом релятивистских поправок с SBK остовным эффективным потенциалом [17]. Для валентных электронов выбирались следующие наборы базисных функций: H [311/1], C [311/311/11], Cr [51111/51111/5111], I [311/311/11].

В простейшей модели **3** (рис. 1) учитывалось взаимодействие **2** с одним анионом йода. Как и следовало ожидать, оптимизированная структура оказалась асимметричной (табл. 2). Геометрия катиона в этом случае отклоняется от $D_{6h}$ симметрии, сэндвич становится клиновидным с углом между плоскостями бензольных колец 4.6 град и наклоном лигандов в сторону атома йода. Расстояния Cr–C различны и лежат в диапазоне 2.141–2.159 Å (среднее 2.152 Å), увеличиваясь по мере удаления соответствующих углеродных ядер лиганда от аниона. Таким образом, уже на этой простейшей модели видно, что взаимодействие с анионом действительно оказывает влияние на длины связей C–Cr и приводит к их сокращению по сравнению с **1**. Однако геометрия катиона в этом случае существенно отличается от наблюдаемой для солей $(C_6H_6)_2Cr^{+\bullet}X^-$ (X = I [11], Br [12]) в кристалле, где каждый катион находится в симметричном окружении анионов.

В связи с этим мы провели расчеты для модели **4**, в которой четыре катиона дибензолхрома и четыре аниона йода имитируют часть слоя кристаллической структуры $(C_6H_6)_2Cr^{+\bullet}I^-$ (рис. 2а) [11]. Для катиона, занимающего центральное наиболее симметричное положение в окружении четырех анионов, параллельность бензольных лигандов восстанавливается.

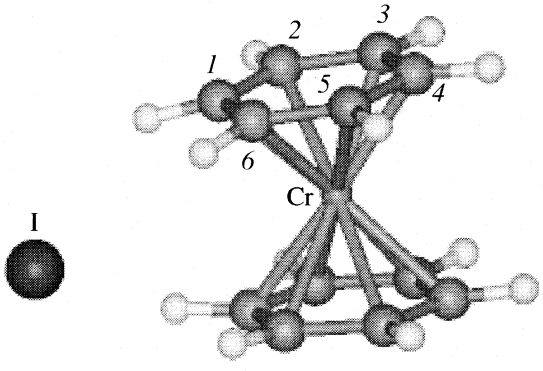



**Рис. 1.** Рассчитанная структура йодида ди($\eta^6$-бензол)хрома (**3**).

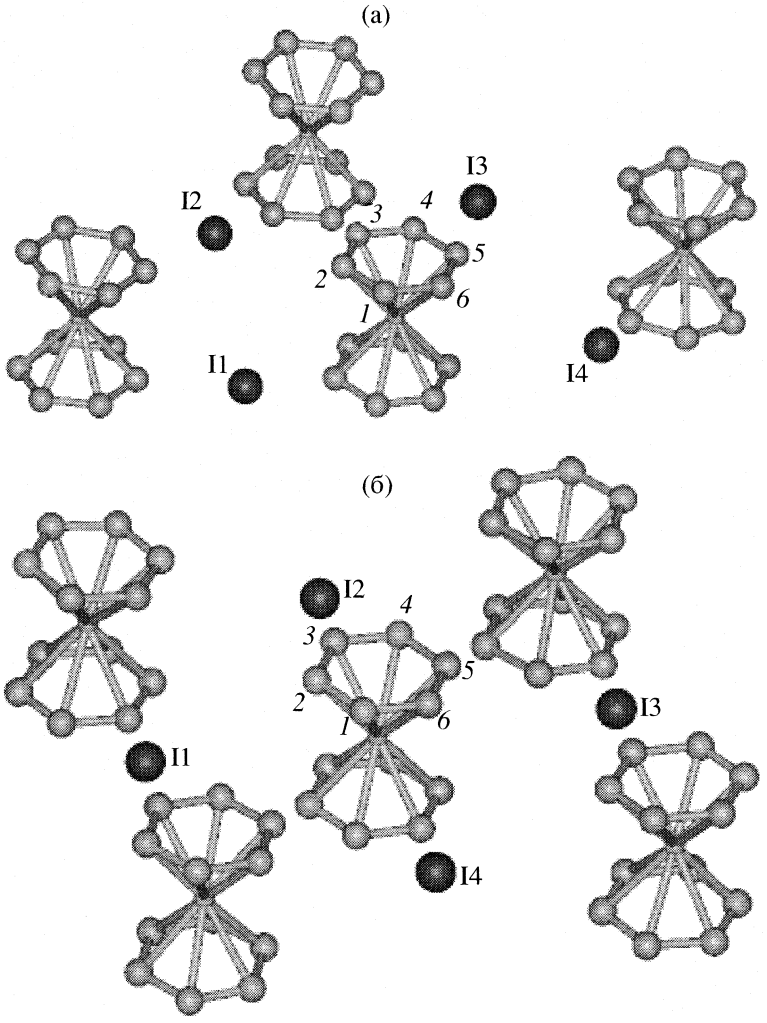



**Рис. 2.** Рассчитанная структура модели йодида ди($\eta_6$-бензол)хрома (**4**) – а и (**5**) – б.

В табл. 2 представлены наиболее важные межатомные расстояния для него. Для фрагмента **4** возможны три мультиплетных состояния, из которых наиболее стабильны триплетное и квинтетное состояния с равными значениями энергии. Межатомные расстояния Cr–C в **4** выравниваются по сравнению с полученными для простейшей модели **3**, а их среднее значение сокращается по сравнению с найденным для изолированного **2** на 0.013 Å. Геометрии катионов, находящихся на периферии в несимметричном окружении, близки к найденной ранее для **3**. Дальнейшее выравнивание этих расстояний наблюдается при переходе к еще более симметричной модели **5** (рис. 2б), содержащей пять катионов дибензолхрома и четыре аниона йода. Данные приведены в табл. 2 для центрального катиона. Для нее хорошо воспроизводятся экспериментально наблюдаемые параметры решетки, соответствующие кратчайшим расстояниям I–I и Cr–Cr. Малая точность определения расстояний C–Cr для йодида в [11] не позволяет сделать корректного сопоставления с экспериментом. В связи с этим фрагмент кристалла, соответствующий модели **5** для йодида, был рассчитан и для бромида (**6**), так как для него имеются более точные данные РСА [12]. Полученные значения для центрального катиона, как видно из табл. 2, находятся в хорошем согласии с экспериментальными.

Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют таким образом утверждать, что пренебрежение взаимодействием катиона $(C_6H_6)_2Cr^+$ с противоином при расчетах МФП является причиной некоторого завышения межатомных расстояний Cr–C по сравнению с экспериментальными данными. Это обстоятельство необходимо учитывать при интерпретации расчетных результатов и сопоставлении их с экспериментально полученными параметрами.

Все вычисления выполнялись на компьютерных кластерах МВС 1000М и МВС 5000М в Межведомственном суперкомпьютерном Центре (Моск-

ва), а также на вычислительном комплексе IBM Regatta (ВМиК, МГУ). Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-07-90365).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perrier A., Gourier D., Joubert L. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 1337.
2. *Yasuike T., Yabushita S.* // J. Phys. Chem. 1999. V. A103. P. 4533.
3. *Schleyer P.V., Kiran B., Simion D.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 510.
4. *Berces A., Ziegler T.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 13 233.
5. *Vasil'kov A.Yu., Gloriozov I.P., Ustynyuk Yu.A.* // In The Mark Vol'pin Memorial International Symposium (Book of Abstracts). Moscow. 2003. P. 49.
6. *Haaland A.* // Acta Chem. Scand. 1965. V. 5. P. 41.
7. *Keulen E., Jellinek F.* // J. Organomet. Chem. 1966. V. 5. P. 490.
8. *Förster E., Albrecht G., Dürselen W. et al.* // Ibid. 1969. V. 19. P. 215.
9. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
10. *Li Y., Baer T.* // J. Phys. Chem. 2002. V. A106. P. 9820.
11. *Morosin B.* // Acta Crystallogr. 1974. V. B30. P. 838.
12. *Spek A.L., Duisenberg A.J.M.* // Cryst. Struct. Comm. 1981. V. 10. P. 1531.
13. *Miller J.S., O'Hare D.M., Chakraborty A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 7853.
14. *Braga D., Costa A.L., Grepioni F. et al.* // Organometallics. 1997. V. 16. P. 2070.
15. *Grepioni F., Cojazzi G., Draper S.M. et al.* // Ibid. 1998. V. 17. P. 296.
16. *Лайков Д.Н.,Устынюк Ю.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 3. С. 804.
17. *Stivens W.J., Basch H., Krauss M. et al.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 296–302*

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

*УДК 539.193*

# АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ УФ-СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ АКРИЛОИЛХЛОРИДА

**© 2006 г. Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. В. Иванникова, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин**

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

Поступила в редакцию 16.05.2005 г.

Проведен анализ колебательной структуры УФ-спектра паров акрилоилхлорида, содержащей богатую информацию об уровнях крутильных колебаний *транс-* и *цис*-изомеров в основном ($S_0$) и возбужденном ($S_1$) электронных состояниях; спектр содержит 114 полос поглощения, из которых отнесено ~90%. Определены частоты 0–0-переходов *транс-* и *цис*-изомеров акрилоилхлорида. Построено несколько таблиц Деландра по крутильным колебаниям от частот 0–0-переходов и "местных начал", соответствующих фундаментальным частотам двух изомерных форм этой молекулы в обоих электронных состояниях. Определены соответсвующие системы уровней крутильного колебания, вычислены гармонические частоты $\omega_e$ и коэффициенты ангармоничности ($x_{11}$) *транс-* и *цис*-изомеров. Проведено сравнение уровней крутильного колебания в основном электронном состоянии, полученных из анализа колебательной структуры УФ-спектра и из анализа фурье-спектров. Обнаружено смещение крутильного перехода 0–3 *транс*-изомера в основном состоянии из-за резонанса Ферми с фундаментальной частотой.

Систематическое изучение колебательной структуры УФ-спектров α,β-ненасыщенных карбонильных соединений $R_4R_3C{=}CR_2{-}COR_1$ ($R_1$ = H, F, Cl, $R_2$, $R_3$, $R_4$ = H, $CH_3$) [1–3] и бензойных соединений $C_6H_5{-}COR$ (R = H, F, Cl) [4–9] проводится нами на протяжении более 30 лет. Это связано с возможностью получения уникальной информации о высоких уровнях крутильных колебаний для нескольких изомерных форм исследуемых молекул в основном ($S_0$) и возбужденном ($S_1$) электронных состояниях и построения на этой основе потенциальных функций внутреннего вращения (ПФВВ).

Общее выражение для волновых чисел всех возможных колебательных переходов в УФ-спектре, если значения колебательных термов отсчитываются от состояния с $v_i = 0$, имеет следующий вид [10]:

$$\nu = \nu_{00} + \sum_i \omega_i^{\circ\prime} v_i' + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}^{\circ\prime} v_i' v_k' - \\ - \sum_i \omega_i^{\circ\prime\prime} v_i'' + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}^{\circ\prime\prime} v_i'' v_k'' - \ldots, \quad (1)$$

где $\omega_i^{\circ} = \omega_i + x_{ii} + 1/2 \sum_{i \neq k} x_{ik}$ и

$$\nu_{00} = \nu_e + 1/2 \sum_i \omega_i' + 1/4 \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}' - \\ - 1/2 \sum_i \omega_i'' - 1/4 \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}''.$$

В этом уравнении один и два штриха относятся к возбужденному и основному электронному состоянию, соответственно.

Если возбуждено только одно крутильное колебание ($v_1 \neq 0$, а остальные $v_i = 0$), то в рамках "одномерной модели" можно выделить из (1) уравнение для чисто крутильных переходов. Оно описывает соответствующую таблицу Деландра от 0–0-полосы электронного перехода:

$$\nu = \nu_{00} + \omega_1' v_1' + \sum x_{ik}' (v_1')^2 + \\ + \ldots - \omega_1'' v_1'' - \sum x_{ik}'' (v_1'')^2 - \ldots . \quad (2)$$

Крутильная частота $\omega_1$, как правило, намного меньше других частот и хорошо отделяется. Ее можно рассматривать в приближении ангармонического осциллятора:

$$\omega_{1v} = v\omega_e + v(v+1)x_{11} + v\delta = \\ = v\omega_{10} + v(v+1)x_{11}, \quad (3)$$

где $\delta = (x_{11} + x_{12} + \ldots)/2$; $\omega_{10} = \omega_e + \delta$.

Объектом исследования в настоящей работе является молекула акрилоилхлорида $CH_2{=}CH{-}COCl$, микроволновой спектр которой изучался ранее для обеих изомерных форм [11]. Однако, полностью спектр расшифрован только для более устойчивого *транс*-изомера. Значения дефектов инерции $\Delta = I_C - I_A - I_B$ для основного состояния изотопических форм $CH_2CHCOCl^{35}$ и $CH_2CHCOCl^{37}$ подтверждают плоское строение *транс*-конформеров. Для *цис*-изомера акрилоилхлорида авторы также принимают плоское строение по аналогии

**Таблица 1.** Значения колебательных частот ($см^{-1}$) основного ($S_0$) и возбужденного ($S_1$) электронных состояний, полученные из анализа УФ-спектра паров акрилоилхлорида, и данные ИК-спектроскопии (для газового состояния) [13, 17, 18]

| № | Симметрия | Отнесение [13] | *транс*-форма | | | *цис*-форма | | $S_0$ | | $S_1$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | [13] | [17] | [18] | [13] | [17] | *транс* | *цис* | *транс* | *цис* |
| 1 | *a*" | CClO torsion | 108 | 106 | | 95 | | 106 | 86 | 147 | 153 |
| 2 | *a*' | CClO wag | 257 | | | 257 | | | 256 | 336 | 332 |
| 3 | *a*' | CClO deform | 445 | 260 | | 446 | | 448 | 446* | | |
| 4 | *a*" | CClO rock | 452 | 451 | 448 | 485 | 255 | | | | 465 |
| 5 | *a*' | C=C–C bend | 494 | 494 | 492 | 386 | 361 | | 382 | 450 | |
| 6 | *a*' | C–Cl stretch | 609 | 607 | 609 | 708 | 708 | 606 | 706 | 514 | |
| 7 | *a*" | $=CH_2$ twist | 757 | 756 | 758 | 744 | 743 | | 744 | | 735 |
| 8 | *a*" | $=CH_2$ rock | 935 | 938 | 937 | 935 | 931 | 936 | 935 | 915 | |
| 9 | *a*" | C–H bend | 981 | 980 | 984 | 983 | 982 | | 988 | | |
| 10 | *a*' | C–C stretch | 1152 | 1143 | 1151 | 1073 | | 1155 | | 1038 | |
| 11 | *a*' | $=CH_2$ deform | 1397 | 1397 | 1397 | 1397 | 1397 | | | | 1330 |
| 12 | *a*' | C=C stretch | 1628 | 1619 | 1619 | 1620 | 1626 | | | | 1481 |

* Наблюдается обертон.

с молекулой акрилоилфторида ($CH_2CHCOF$) [12]. Для этой молекулы низкочастотные полосы ниже 130 $см^{-1}$ деполяризованы и доказано, что оба изомера акрилоилфторида плоские (группа симметрии $C_s$) [13]. Для молекулы акрилоилхлорида низкочастотные полосы также деполяризованы, т.е. оба изомера можно считать плоскими.

Изучение поворотной изомерии молекулы акрилоилхлорида с целью получения высоких уровней крутильного колебания *транс*- и *цис*-изомеров продолжается более 20 лет [13–15]. Авторы работ [13, 15] повторно вернулись к изучению ИК-спектров акрилоилхлорида в длинноволновой области. В предыдущей работе [13] эти авторы отнесли к 3–2-переходу *цис*-изомера полосу 80.5 $см^{-1}$. Эта величина оказалась близкой к приведенному нами значению 86.1 $см^{-1}$, соответствующему 0–1-переходу *цис*-изомера. Оно было получено ранее из ряда таблиц Деландра при анализе УФ-спектра [14]. Однако, при повторном изучении спектра в дальней ИК-области авторы [15] предлагают для 0–1-перехода *цис*-изомера новое значение 95.36 $см^{-1}$.

В настоящей работе проведен полный анализ колебательной структуры УФ-спектра с использованием созданного нами комплекса программ. УФ-спектр паров акрилоилхлорида был получен на приборе СТ-1 с кварцевой оптикой в третьем порядке решетки с 600 штрихов/мм с обратной дисперсией 6.4 Å/мм. Давление паров в термостатированной кювете изменялось от 10 до 200 мм.рт.ст. Изменяя давление и экспозиции в широких пределах, удалось получить богатый спектр в области 29600–32300 $см^{-1}$. Спектр регистрировался на фотопластинке. При величине спектральной щели прибора ≈1 $см^{-1}$ изотопического расщепления по хлору не обнаружено. Спектр содержит широкие (10–12 $см^{-1}$) полосы поглощения двух типов: "перпендикулярного" и "параллельного", измерение которых проводилось по характерным особенностям соответствующих контуров.

За частоту 0–0-перехода *транс*-изомера принята полоса поглощения 31081.3 $см^{-1}$, от которой в области меньших волновых чисел найден ряд полос, отвечающих следующим значениям фундаментальных частот: 448, 606, 936 и 1155 $см^{-1}$ (см. табл. 1). Отнесение фундаментальных частот для обеих изомерных форм в ИК-спектрах было приведено ранее в работах [16–18]. К частоте 0–0-перехода *цис*-изомера отнесена полоса поглощения 30652.8 $см^{-1}$. От этой полосы на расстоянии 256, 446, 382, 706, 744, 935 и 988 $см^{-1}$ находятся полосы, которые совпадают с фундаментальными частотами *цис*-изомера (см. табл. 1). Найденные фундаментальные частоты подтверждают надежность отнесения 0–0-переходов для обеих изомерных форм акрилоилхлорида. В табл. 2 приведены волновые числа измеренных полос поглощения полученного УФ-спектра и предлагается отнесение для большинства из них (90%). УФ-спектр этого соединения публикуется впервые.

Главным основанием для такого отнесения послужило построение нескольких таблиц Деландра по крутильным колебаниям обеих изомерных форм молекулы акрилоилхлорида в обоих электронных состояниях. Повторение одних и тех же крутильных уровней для обоих изомеров в разных таблицах Деландра обеспечивает надежное отнесение полос и их хорошее измерение.

Для поиска повторяющихся интервалов и построения таблиц Деландра использовалась программа NONIUS [19]. В табл. 3–5 приведены таблицы Деландра от 0–0-переходов *транс*- и *цис*-

**Таблица 2.** Волновые числа полос поглощения в УФ-спектре паров акрилоилхлорида и их отнесение

| № | ν (см$^{-1}$) | Отнесение | | № | ν (см$^{-1}$) | Отнесение | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *транс*-форма | *цис*-форма | | | *транс*-форма | *цис*-форма |
| 1 | 29665.2 | | $9_1^0$ | 58 | 30955.9 | $1_4^2$ | |
| 2 | 29684.3 | | $3_2^0 1_1^0$ | 59 | 30972.8 | $1_1^0$ | |
| 3 | 29708.9 | | $3_2^0 1_5^3$ | 60 | 30984.7 | | $2_1^0$ |
| 4 | 29717.7 | | $8_1^0$ | 61 | 31007.7 | $5_0^1 1_5^0$ | |
| 5 | 29735.5 | $8_1^0 1_4^0$ | | 62 | 31044.2 | | $7_0^1 1_4^0$ |
| 6 | 29769.5 | | $3_2^0$ | 63 | 31063.3 | $1_3^2$ | |
| 7 | 29774.7 | | $6_1^0 1_2^0$ | 64 | 31081.3 | $0_0^0$ | |
| 8 | 29784.1 | | $8_1^0 1_1^1$ | 65 | 31117.8 | | $4_0^1$ |
| 9 | 29813.5 | | $3_2^0 1_3^2$ | 66 | 31129.4 | | $7_0^1 1_3^0$ |
| 10 | 29822.9 | | | 67 | 31141.6 | | |
| 11 | 29833.2 | $8_1^0 1_6^2$ | | 68 | 31163.2 | $1_2^2$ | |
| 12 | 29847.8 | | $8_1^0 1_2^2$ | 69 | 31176.6 | $6_0^1 1_4^0$ | |
| 13 | 29907.5 | | $7_1^0, 8_1^0 1_3^3$ | 70 | 31219.1 | $1_8^7$ | $7_0^1 1_4^1$ |
| 14 | 29921.0 | | $3_2^0 1_0^1$ | 71 | 31230.9 | $1_4^4$ | |
| 15 | 29926.3 | $10_0^1, 8_1^0 1_5^2$ | | 72 | 31264.4 | $1_1^2$ | |
| 16 | 29941.5 | $8_1^0 1_2^0$ | | 73 | 31296.1 | $1_6^6$ | |
| 17 | 29946.6 | | $6_1^0$ | 74 | 31320.4 | $5_0^1 1_2^0$ | |
| 18 | 30026.7 | $8_1^0 1_4^2$ | | 75 | 31337.8 | $1_3^4$ | |
| 19 | 30044.0 | $8_1^0 1_1^0$ | | 76 | 31348.2 | $1_8^8$ | $7_0^1 1_2^1$ |
| 20 | 30125.7 | $8_1^0 1_3^2$ | | 77 | 31356.3 | | $1_2^6$ |
| 21 | 30145.6 | $8_1^0$ | | 78 | 31372.8 | $1_0^2$ | |
| 22 | 30232.6 | $8_1^0 1_2^2$ | | 79 | 31388.1 | | $7_0^1$ |
| 23 | 30249.6 | | $6_1^0 1_0^2$ | 80 | 31416.9 | $2_0^1$ | |
| 24 | 30271.0 | $8_1^0 1_3^3$ | $5_1^0$ | 81 | 31425.9 | $5_0^1 1_1^0$ | |
| 25 | 30304.4 | | $8_1^0 1_3^3$ | 82 | 31432.3 | | |
| 26 | 30310.4 | | $1_4^0$ | 83 | 31446.1 | $8_0^1 1_8^2$ | |
| 27 | 30336.5 | $8_1^0 1_1^2$ | | 84 | 31474.3 | $1_3^5$ | $7_0^1 1_2^2$ |
| 28 | 30350.2 | | | 85 | 31486.6 | $6_0^1 1_1^0$ | |
| 29 | 30379.2 | | $1_5^1$ | 86 | 31531.2 | $5_0^1$ | |
| 30 | 30396.7 | | | 87 | 31544.7 | $1_1^4$ | |
| 31 | 30419.6 | | | 88 | 31576.2 | $8_0^1 1_4^0$ | |
| 32 | 30438.0 | $8_1^0 1_0^2$ | | 89 | 31595.4 | $6_0^1$ | |
| 33 | 30445.3 | | | 90 | 31632.4 | | $7_0^1 1_3^4$ |
| 34 | 30457.6 | $1_6^0$ | | 91 | 31650.2 | $1_0^4$ | |

изомеров и от частоты основного состояния *транс*-изомера ν" = 936 см$^{-1}$. Оказалось, что для *цис*-изомера чаще всего встречается частота ≈86 см$^{-1}$ и ее обертоны, по которым построено несколько таблиц Деландра. Таблицы Деландра, построенные для 0–0-переходов *транс*- и *цис*-изомеров (табл. 3 и 4) наряду с фундаментальными частотами надежно подтверждают отнесение

**Таблица 2.** Окончание

| № | ν (см$^{-1}$) | Отнесение | | № | ν (см$^{-1}$) | Отнесение | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *транс*-форма | *цис*-форма | | | *транс*-форма | *цис*-форма |
| 35 | 30464.2 | | $1_4^1$ | 92 | 31684.0 | $8_0^1 1_3^0$ | |
| 36 | 30475.3 | $6_1^0$ | | 93 | 31698.8 | $10_0^1 1_4^0$ | |
| 37 | 30485.1 | | | 94 | 31753.6 | $1_4^8$ | |
| 38 | 30507.4 | | | 95 | 31786.4 | $1_0^5$ | |
| 39 | 30529.2 | | $1_5^2$ | 96 | 31810.7 | $1_1^6$ | |
| 40 | 30545.8 | $8_1^0 1_3^5$ | | 97 | 31825.8 | $8_0^1 1_3^1$ | |
| 41 | 30559.0 | $1_5^0$ | | 98 | 31848.9 | $10_0^1 1_4^1$ | |
| 42 | 30567.5 | | $1_1^0$ | 99 | 31862.7 | $8_0^1 1_4^2$ | |
| 43 | 30600.6 | | | 100 | 31889.5 | $8_0^1 1_1^0$ | |
| 44 | 30614.6 | $8_1^0 1_1^4$ | | 101 | 31919.7 | $8_0^1 1_6^4$ | |
| 45 | 30634.1 | $3_1^0$ | $1_2^1$ | 102 | 31931.5 | $8_0^1 1_2^1$ | |
| 46 | 30641.9 | | | 103 | 31957.4 | $8_0^1 1_8^6$ | |
| 47 | 30652.8 | | $0_0^0$ | 104 | 31984.0 | | $11_0^1$ |
| 48 | 30663.3 | $1_4^0$ | | 105 | 31996.0 | $8_0^1$ | |
| 49 | 30720.2 | | $1_1^1$ | 106 | 32073.8 | $8_0^1 1_2^2$ | |
| 50 | 30760.2 | | $1_4^3$ | 107 | 32106.5 | $8_0^1 1_3^3$ | |
| 51 | 30768.7 | $1_3^0$ | | 108 | 32119.7 | $10_0^1$ | |
| 52 | 30780.7 | $8_1^0 1_2^6$ | | 109 | 32134.0 | | $12_0^1$ |
| 53 | 30790.1 | $1_7^3$ | | 110 | 32162.9 | $8_0^1 1_6^6$ | |
| 54 | 30835.1 | | | 111 | 32176.5 | $8_0^1 1_1^2$ | |
| 55 | 30860.8 | $1_9^5$ | | 112 | 32190.6 | $1_1^9$ | |
| 56 | 30869.3 | $1_2^0$ | | 113 | 32195.9 | | |
| 57 | 30880.6 | $8_1^0 1_1^6$ | | 114 | 32266.8 | $10_0^1 1_0^1$ | |

Примечание. Обозначение $n_{\upsilon''}^{\upsilon'}$ означает, что переход происходит для колебания n (см. табл. 1) с нижнего уровня $\upsilon''$ на уровень $\upsilon'$ верхнего электронного состояния.

0–0-полос обеих изомерных форм. Заметим, что крутильные уровни основного состояния в табл. 3, 4 также хорошо подтверждаются значениями уровней, полученных в таблицах Деландра от частот возбужденного состояния: ν' = 915 см$^{-1}$ для *транс*-изомера и ν' = 735 см$^{-1}$ для *цис*-изомера (табл. 6). Уровни основного состояния в таблице Деландра от обертона частоты основного состояния ν'' = 446 см$^{-1}$ должны быть закономерно искажены. Сравнивая эти уровни со средними значениями 0-$v''$ от 0–0-полосы и от ν' = 735 см$^{-1}$ по формуле

$$\nu = \omega''_{1e} v''_1 + x''_{11} v''_1 (v''_1 + 1) + x''_{13} v''_1 v''_3, \qquad (4)$$

удается вычислить перекрестную ангармоничность $x''_{13}$ = –0.2 см$^{-1}$. Исправленные с помощью $x''_{13}$ 0–$v$-переходы от обертона ν'' = 446 см$^{-1}$ (см. табл. 6) хорошо согласуются с 0–$v$-переходами, полученными из таблиц Деландра от 0–0-полосы и ν' = 735 см$^{-1}$, где искажений нет.

Уровни возбужденного состояния (табл. 3 и 4) подтверждены аналогичными уровнями, полученными из таблиц Деландра с местными началами, соответствующими частотам основного состояния ν'' = 936 см$^{-1}$ для *транс*-изомера и ν'' = 706 см$^{-1}$ для *цис*-изомера (табл. 7).

Для вычисления всей системы крутильных уровней, а также вычисления гармонических частот и коэффициентов ангармоничностей в $S_0$- и $S_1$-состояниях использовалась специальная программа V00. Полученные результаты (для $S_0$ в табл. 6 и для $S_1$ в табл. 7) позволяют критически

**Таблица 3.** Таблица Деландра от 0–0-перехода *транс*-изомера акрилоилхлорида

| v'/v'' | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 64* | 59 | 56 | (51) | 48 | 41 | 34 | | | |
| 1 | | | | | | | | | | |
| 2 | 78 | 72 | 68 | (63) | 58 | | | | | |
| 3 | | | | | | | | 53 | | |
| 4 | 91 | | | (75) | 71 | | | | | |
| 5 | 95 | | | (84) | | | | | | 55 |
| 6 | | 96 | | | | | 73 | | | |
| 7 | | | | | | | | | 70 | |
| 8 | | | | | 94 | | | | 76 | |
| 9 | | 112 | | | | | | | | |

* Номера волновых чисел полос поглощения во всех таблицах Деландра соответствуют номерам волновых чисел полос поглощения табл. 2.

**Таблица 4.** Таблица Деландра от 0–0-перехода *цис*-изомера акрилоилхлорида

| v'/v'' | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 47 | 42 | | | 26 | |
| 1 | | 49 | 45 | | 35 | 29 |
| 2 | | | | | | 39 |
| 3 | | | | | 50 | |
| 4 | | | | | | |
| 5 | | | | | | |
| 6 | | | 77 | | | |

**Таблица 5.** Таблица Деландра от фундаментальной частоты основного состояния $v'' = 936$ см$^{-1}$ *транс*-изомера акрилоилхлорида

| v'/v'' | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 21 | 19 | 16 | | 5 | | |
| 1 | | | | | | | |
| 2 | 32 | 27 | 22 | (20) | 18 | 15 | 11 |
| 3 | | | | (24) | | | |
| 4 | | 44 | | | | | |
| 5 | | | | (40) | | | |
| 6 | | 57 | 52 | | | | |

рассмотреть результаты работ [13, 15, 16] и сделать ряд замечаний.

Прежде всего, это относится к нумерации уровней крутильного колебания основного состояния, предложенного в работе [15], где к 0–1-переходу *транс*-изомера отнесена полоса 108.48 см$^{-1}$. В настоящей работе этому-переходу соответствует значение $105.9 \pm 0.5$ см$^{-1}$.

Из табл. 6 также следует, что третий уровень крутильного колебания *транс*-изомера заметно смещен, причем это смещение подтверждается многократно в разных таблицах Деландра (табл. 2). Так, в таблице Деландра от 0–0-перехода из-за смещения третьего уровня сдвигается весь столбец с $v'' = 3$ (табл. 3). Экспериментальное значение частоты 0–3-перехода вычислено, как среднее значение девяти величин этих переходов в разных таблицах Деландра и равно $310.6 \pm 0.8$ см$^{-1}$. Таким образом, величина смещения третьего уровня по сравнению с его расчетным значением составляет $5.2 \pm 0.9$ см$^{-1}$, поэтому расстояние между уровнями 2–3 составляет 99.5 см$^{-1}$, а между 3–4-уровнями 109.3 см$^{-1}$ (см. табл. 8).

Уровень 0–3, вероятно, смещен из-за резонанса Ферми с каким-то другим уровнем симметрии $a''$, лежащим в области, близкой к $\approx$360 см$^{-1}$. Такой уровень может соответствовать составной частоте 257 + 106 = 363 см$^{-1}$, причем ее симметрия $a' \times a'' = a''$ совпадает с симметрией $a''$ третьего уровня. Вероятно, полоса поглощения 108.5 см$^{-1}$, наблюдаемая в фурье-спектре, могла возникнуть в результате резонанса Ферми и поэтому она не может быть отнесена к 0–1-переходу [15]. Следует заметить, что интенсивность этой полосы в фурье-спектре меньше, чем интенсивность следующего пика.

Крутильные уровни в фурье-спектрах соответствуют правилам отбора $\Delta v = \pm 1$ и принадлежат разной симметрии: четные уровни – полносимметричные ($a'$), нечетные – симметрии $a''$. Естественно, что они могут испытывать резонансное возмущение с другими колебательными (например, фундаментальными) уровнями той же симметрии. Сдвиг целого столбца для $v'' = 3$ в нескольких таблицах Деландра, построенных нами, указывает на то, что такое объяснение вполне вероятно. По-видимому, в работе [15] была неправильно проведена нумерация переходов, что привело к искаженному построению всей системы крутильных уровней *транс*-изомера. Это приводит также к сильнозавышенному значению коэффициента ангармоничности этого колебания.

Можно сравнить переходы $v'' - (v'' + 1)$ *транс*-изомера, полученные в настоящей работе, с переходами в дальней ИК-области [15]. Если изменить нумерацию переходов работы [15] (табл. 8), то наблюдается значительно лучшее совпадение уровней крутильного колебания *транс*-изомера, полученных как из УФ-спектра, так и из фурье-спектра (табл. 9). Небольшое расхождение в значениях 0–$v$-переходов обоих методов наблюдается для высоких $v$. Возможно, это связано с разным выбором начал полос. Истинные начала полос в дальней ИК-области обычно не соответствуют пикам $Q$-полос поглощения. В УФ-спектре полосы каждого типа измеряются единообразно (по характерной особенности контура), и при вычислении затем разности переходов 0–$v$, ошибка, связанная с выбором начала полосы, исключается. Следовательно, ошибка измерения полос в УФ-спектре определяется, по-существу, случай-

**Таблица 6.** Уровни крутильного колебания, гармонические частоты ($\omega_e$) и коэффициенты ангармоничности ($x_{11}$) *транс-* и *цис*-изомеров акрилоилхлорида в основном электронном состоянии ($см^{-1}$)

| Переходы | 0–0-переход | $\nu' = 915$ $см^{-1}$ | $\nu' = 450$ $см^{-1}$ | Δ | 0–0-переход | $\nu' = 735$ $см^{-1}$ | $\nu'' = 2 \times 446$ $см^{-1}$ | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *транс*-форма | | | | *цис*-форма | | | |
| 0–1 | 106.3 | 105.7 | 105.8 | 105.9 ± 0.5 | 86.1 | 86.2 | 86.0 | 86.1 ± 0.5 |
| 0–2 | 211.6 | 211.0 | 210.8 | 211.1 ± 0.5 | 171.8 | 172.2 | 171.4 | 171.8 ± 0.5 |
| 0–3 | (315.9) | 315.9 | 315.6 | 315.8 ± 0.5 | 257.2 | 258.4 | 257.2 | 257.6 ± 0.5 |
| 0–4 | 419.3 | 420.4 | 420.0 | 419.9 ± 0.6 | 342.3 | 344.4 | 342.9 | 343.2 ± 0.8 |
| 0–5 | 521.6 | | | 521.6 ± 0.5 | 427.8 | 430.8 | | 429.3 ± 1.5 |
| 0–6 | 623.0 | | | 623.0 ± 0.5 | | | | |
| 0–7 | 723.3 | | | 723.3 ± 0.5 | | | | |
| 0–8 | 822.6 | | | 822.6 ± 0.5 | | | | |
| $\omega_e$ | 106.8 | 105.9 | 106.0 | 106.2 ± 0.4 | 86.2 | 86.8 | 86.4 | 86.5 ± 0.2 |
| $x_{11}$ | −0.5 | −0.2 | −0.2 | −0.3 ± 0.1 | −0.2 | −0.2 | −0.2 | −0.2 ± 0.1 |

Обозначения: Δ – среднее значение. В скобках – значение уровня, который получается по $\omega_e$ и $x_{11}$, приведенным в таблице. Экспериментальный уровень 0–3 сдвинут и равен 310.6 ± 0.8 $см^{-1}$.

**Таблица 7.** Уровни крутильного колебания, гармонические частоты ($\omega_e$) и коэффициенты ангармоничности ($x_{11}$) *транс-* и *цис*-изомеров акрилоилхлорида в возбужденном электронном состоянии ($см^{-1}$)

| Переходы | 0–0-переход | $\nu'' = 936$ $см^{-1}$ | Δ | 0–0-переход | $\nu'' = 706$ $см^{-1}$ | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *транс*-форма | | | *цис*-форма | | |
| 0–1 | 147.2 | 147.5 | 147.3 ± 0.2 | 152.8 | 152.9 | 152.8 ± 0.3 |
| 0–2 | 291.4 | 292.0 | 291.7 ± 0.3 | 302.8 | 302.8 | 302.8 ± 0.5 |
| 0–3 | 432.5 | 433.4 | 432.9 ± 0.4 | 450.0 | 449.7 | 449.8 ± 0.3 |
| 0–4 | 570.5 | 571.8 | 571.1 ± 0.7 | 594.4 | 593.6 | 594.0 ± 0.4 |
| 0–5 | 705.5 | 707.1 | 706.3 ± 0.8 | 736.0 | | 736.0 ± 0.5 |
| 0–6 | 837.4 | 839.5 | 838.6 ± 0.9 | 874.8 | | 874.8 ± 0.5 |
| 0–7 | 966.3 | | 966.3 ± 0.5 | | | |
| 0–8 | 1092.1 | | 1092.1 ± 0.5 | | | |
| $\omega_e$ | 148.1 | 148.9 | 148.8 ± 0.1 | 154.1 | 155.9 | 155.0 ± 0.9 |
| $x_{11}$ | −1.5 | −1.5 | −1.5 ± 0.3 | −1.4 | −1.5 | −1.4 ± 0.1 |

Обозначения см. табл. 6.

ной ошибкой. Более детальный анализ достоинств и недостатков двух обсуждаемых методов был рассмотрен в работе [20].

Небольшие различия выявлены для значений 0–6- и 0–7-переходов (табл. 9), что, очевидно, связано с низкой точностью измерения полос с высоким квантовыми числами $v$ в фурье-спектре [15].

Таким образом, в спектрах дальней ИК-области необходимо контролировать правильность отнесения пиков с учетом характерных трудностей: резонанса Ферми, наложения полос крутильных колебаний разных изомеров и т.д. Многочисленные таблицы Деландра, которые удается построить для каждого изомера при анализе УФ-спектров, позволяют четко разделить уровни, принадлежащие разным изомерам, а одинаковые сдвиги полос поглощения, наблюдаемые в различных таблицах Деландра, однозначно указывают на проявление резонанса Ферми.

Следующее противоречие с работой [15] касается значения крутильной частоты *цис*-изомера. Авторы [15, 16] считают ее равной 95 $см^{-1}$. По нашему мнению значение 95 $см^{-1}$, соответствует переходу 8–9 (в нумерации авторов [15]) *транс*-изомера, поскольку никаких таблиц Деландра для частоты $\nu(0–1) = 95$ $см^{-1}$ построить не удалось. Все построенные нами таблицы Деландра для *цис*-изомера начинаются со значения $\nu(0–1) = 86$ $см^{-1}$. Вместе с тем следует отметить, что в этой области фурье-спектра [15] четких полос не наблюдается. Этот факт можно объяснить тем, что производная дипольного момента, соответствующего крутильному колебанию *цис*-изомера, должна быть, судя по величинам рассчитанных компонент дипольных моментов, примерно на порядок меньше, чем для *транс*-изомера. Следовательно, и интенсивность крутильных полос *цис*-изомера в ИК-спектре должна быть мала.

**Таблица 8.** Сравнение переходов $v-(v+1)$ крутильного колебания *транс*-изомера акрилоилхлорида с данными работы [15] в $см^{-1}$

| Переход | $v-(v+1)$ | $v-(v+1)$ [15] |
|---|---|---|
| 0–1 (3–4) | 105.9 | 108.48 |
| 1–2 (0–1) | 105.2 | 106.85 |
| 2–3 (1–2) | 99.5 | 105.24 |
| 3–4 (4–5) | 109.3 | 103.65 |
| 4–5 (5–6) | 101.7 | 102.03 |
| 5–6 (6–7) | 101.4 | 100.39 |
| 6–7 (2–3) | 100.3 | 98.76 |
| 7–8 (7–8) | 99.3 | 96.86 |

Примечание. В скобках приведена с учетом резонанса Ферми новая нумерация для работы [15].

**Таблица 9.** Уровни крутильного колебания *транс*-изомера в основном электронном состоянии

| Переход | Симметрия | I | II | III |
|---|---|---|---|---|
| 0–1 | a'' | 105.9 ± 0.5 | 108.48 | 106.85 |
| 0–2 | a' | 211.1 ± 0.5 | 215.33 | 212.09 |
| 0–3 | a'' | 311.2 ± 0.7 | 320.57 | 310.85 |
| 0–4 | a' | 419.9 ± 0.6 | 424.22 | 419.33 |
| 0–5 | a'' | 521.6 ± 0.5 | 526.25 | 522.98 |
| 0–6 | a' | 623.0 ± 0.5 | 626.64 | 625.01 |
| 0–7 | a'' | 723.3 ± 0.5 | 725.40 | 725.40 |
| 0–8 | a' | 822.6 ± 0.5 | 822.28 | 822.28 |

Обозначения: I – расчет по экспериментальным данным (настоящая работа), II и III – данные работы [15] при старой и новой нумерации соответственно.

Таким образом, одним из важных выводов настоящей работы является то, что в фурье-спектрах необходимо отслеживать присутствие фермирезонанса, который может сдвинуть определенные уровни крутильного колебания, привести к ошибкам в нумерации и, как следствие, к искажению всей системы уровней крутильного колебания.

Главным итогом настоящей работы является то, что при анализе колебательной структуры УФ-спектра акрилоилхлорида удалось найти высокие уровни крутильных частот и другие фундаментальные частоты обеих изомерных форм молекулы в основном и в возбужденном электронном состояниях. Фундаментальные частоты для состояния $S_1$ приведены в табл. 1. Значения крутильных частот в $S_1$ состоянии равны 147.3 и 152.8 $см^{-1}$ для *транс*- и *цис*-форм соответственно.

Полученные значения переходов обеих изомерных форм молекулы акрилоилхлорида в обоих электронных состояниях используются в работе [21] для построения потенциальных функций внутреннего вращения (ПФВВ) в $S_0$- и $S_1$-состояниях. Настоящая работа является частью общего исследования, проводимого в рамках изучения закономерностей параметров ПФВВ определенных классов органических молекул.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32304) и проектом "Научные школы" (код проекта № 1275.2003.3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Тюлин В.И.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18. № 2. С. 170.
2. *Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И.* // Там же. 1979. Т. 20. № 1. С. 23.
3. *Королева Л.А., Иванникова В.В., Тюлин В.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 324.
4. *Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 1. С. 22.
5. *Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И.* // Там же. 1980. Т. 21. № 2. С. 125.
6. *Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И.* // Там же. 1983. Т. 24. № 3. С. 234.
7. *Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А.* // Там же. 1998. Т. 39. № 1. С. 20.
8. *Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А.* // Там же. 1999. Т. 40. № 1. С. 9.
9. *Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А.* // Там же. 2000. Т. 41. № 1. С. 16.
10. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. С. 143.
11. *Kewiey R.C., Hemphill D.C., Curl R.F.* // J. Mol. Spectr. 1972. V. 44. P. 443.
12. *Keirns J.J., Curl R.F.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 8. P. 3773.
13. *Durig J.R., Church J.S., Compton D.A.C.* // Ibid. 1979. V. 71. № 3. P. 1175.
14. *Глебова Л.А.* Поворотная изомерия ненасыщенных карбонильных соединений. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 19 с.
15. *Durig J.R., Berry R.J., Groner P.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 11. P. 6303.
16. *Durig J.R., Yin L., Yanping J.* // Chemical Physics. 1996. V. 213. P. 181.
17. *Redington R.L., Kennedy J.R.* // Spectrochim Acta. 1974. V. 30A. № 12. P. 2197.
18. *Katon J.E., Feairneller W.R.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 4. P. 1248.
19. *Матвеев В.К., Тюлин В.И.* // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 363.
20. *Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 313.
21. *Королева Л.А., Тюлин В.И., Иванникова В.В. и др.* // Там же. В печати.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 303–307*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

*УДК 541.183*

# ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ИОНА НА ГЕТЕРОСЕТЧАТОМ ПОЛИМЕРНОМ СОРБЕНТЕ ПРИ ПОМОЩИ БИДИСПЕРСНОЙ МОДЕЛИ

**© 2006 г. В. П. Тощевиков, А. Ю. Тощевикова, О. А. Писарев**

*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

*E-mail: vova@imc.macro.ru*

Поступила в редакцию 18.02.2005 г.

Показано, что экспериментальные зависимости степени завершенности процесса сорбции противоопухолевого антрациклинового антибиотика рубомицина на гетеросетчатом карбоксильном сорбенте БДМ-12 от времени определяются двумя характерными временами: $\tau_1$ (в области малых времен) и $\tau_2$ (при больших временах). На основе модели бипористого сорбента разработана феноменологическая теория кинетики сорбции на гетерогенном сорбенте. Получены зависимости характерных времен $\tau_1$ и $\tau_2$ от радиуса зерна сорбента. Отмечено, что предсказания теории находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и позволяют вычислять важнейшие кинетические параметры сорбции органических ионов на полимерных сорбентах (время диффузии сорбата внутрь микрогранул, коэффициент диффузии сорбата внутрь транспортных пор, эффективный коэффициент диффузии сорбата внутрь гетерогенного сорбента и др.).

Эффективность препаративных и индустриальных хроматографических процессов выделения целевых веществ, определяется, с одной стороны, равновесной селективностью сорбции разделяемых компонентов, с другой – динамическими законами обострения и размывания границ хроматографических зон. Это приводит к необходимости реализации на практике условий образования резких границ концентрационных профилей веществ, а также нахождения физико-химических свойств системы сорбент–сорбат, при которых происходит переход от регулярного к нерегулярному динамическому режиму сорбции [1–3].

Решение этих задач связано с анализом закономерностей массопереноса целевого компонента, при этом в случае сорбции органических ионов внутренняя диффузия обычно оказывается лимитирующей стадией сорбционного процесса. Чаще всего внутренняя диффузия описывается уравнениями, основанными на квазигомогенной структуре сорбента. Это не всегда правомерно, так как большинство реальных хроматографических носителей имеет неоднородное полидисперсное строение.

В настоящее время наиболее рациональной макромоделью кинетики сорбции является модель, использующая понятие о бидисперсной (бипористой) структуре зерен сорбента (бидисперсная модель). Характерная особенность этой модели состоит в том, что она включает не один коэффициент диффузии, $D$, а два коэффициента, $D_I$ и $D_A$, которые представляют эффективные коэффициенты диффузии в транспортных порах и микропористых гелевых участках [4, 5]. Основное развитие бидисперсная модель кинетики сорбции получила в работах П.П. Золотарева [6–9].

В данной работе модель бипористого сорбента использована для описания экспериментальных данных по кинетике сорбции противоопухолевого антрациклинового антибиотика рубомицина на гетеросетчатом карбоксильном катионите БДМ-12.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Противоопухолевый антрациклиновый антибиотик рубомицин предоставлен ОНПБ "Восток" (г. Омутнинск). Из-за присутствия первичной аминогруппы в сахарном остатке антибиотик является однозарядным органическим основанием с $pK_\alpha$ = 8.2; молекулярная масса рубомицина –528 [10]. Концентрацию антибиотика в растворе определяли спектрофотометрически при $\lambda$ = 495 нм, используя предварительно построенную калибровочную кривую, которая в исследованном интервале концентрации представляла прямую $D_{495}$ = = 16.4$C$, где $C$ – концентрация антибиотика в растворе, 16.4 – угловой коэффициент калибровочной зависимости.

В качестве сорбента был выбран гетерогенный карбоксильный катионит БДМ-12, синтезированный в ИВС РАН радикальной осадительной сополимеризацией метакриловой кислоты и диметакрилата этиленгликоля [11]. Полная обменная емкость сорбента по ионам $Na^+$ – 10.4 мг-экв/г; $pK_\alpha$ карбоксильных групп – 6.8. Ранее было показано, что этот катионит обладает высокой

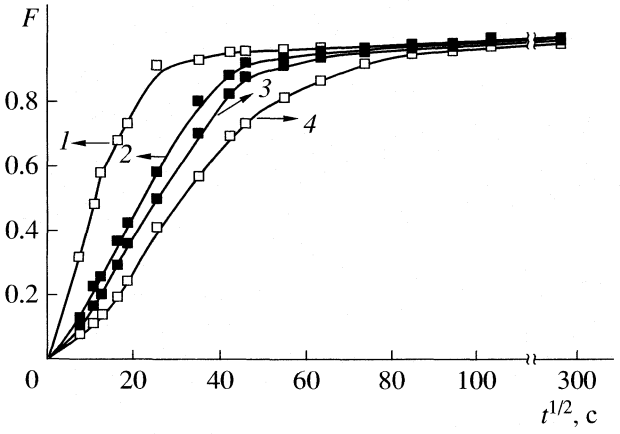



**Рис. 1.** Кинетика сорбции рубомицина на БДМ-12 при различных радиусах зерен (м): *1* – $64 \times 10^{-6}$, *2* – $104 \times 10^{-6}$, *3* – $190 \times 10^{-6}$, *4* – $286 \times 10^{-6}$; среда – 0.1 М $CH_3COONH_4$, $c_{исх}$ = 0.3 мг/мл, $T$ = 295 K; $F$ – степень завершенности процесса, $t$ – время эксперимента.

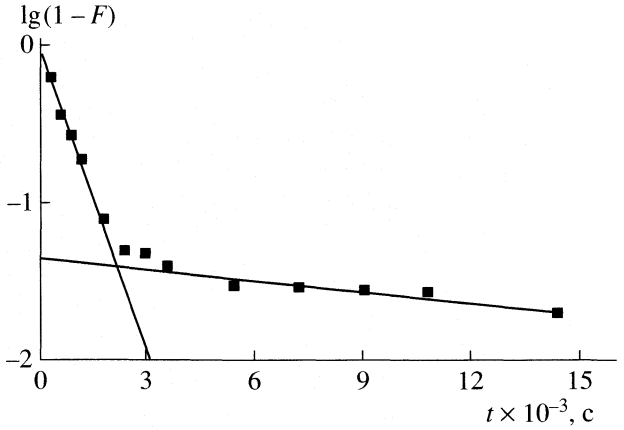



**Рис. 2.** Зависимость $(1 - F)$ от времени проведения сорбционного процесса; $R = 104 \times 10^{-6}$ м.

равновесной сорбционной емкостью по отношению к антибиотикам антрациклинового ряда [12, 13].

Опыты по изучению кинетики сорбции антрациклиновых антибиотиков проводились из ограниченного объема в статических условиях. Для расчета кинетических параметров по модели бипористого сорбента пользовались уравнениями, полученными в настоящей работе. Внутридиффузионный характер сорбции доказан опытами с прерыванием контакта фаз, а также линейным характером зависимости $F = f(t^{1/2})$ до степеней заполнения 0.3–0.4 (рис. 1). Изучение кинетики сорбции рубомицина проводилось при $C \approx 0.3$ мг/мл. Эта концентрация соответствует содержанию рубомицина в культуральной жидкости [14].

На рис. 1. показано влияние размеров частиц сорбента БДМ-12 на кинетику сорбции рубомицина. При уменьшении размеров частиц экспериментально наблюдалось очевидное улучшение кинетических параметров – угла наклона начального участка (α), характеризующего скорость насыщения сорбента сорбтивом, и времени полунасыщения ($t_{0.5}$) при $F = 0.5$.

На рис. 2 приведена зависимость величины $1 - F(t)$ от времени в логарифмическом масштабе для сорбентов, состоящих из частиц со средним радиусом в набухшем состоянии $R$ = 104 мкм. На рис. 1 и 2 отчетливо видно, что в логарифмическом масштабе зависимость величины $1 - F(t)$ от времени изображается двумя прямыми линиями с различными коэффициентами наклона в области больших и малых времен. Заметен характерный излом во временной зависимости $\lg[1 - F(t)]$, соответствующий переходу от одной линейной зависимости к другой. Это означает, что процесс сорбции рубомицина на сорбенте БДМ-12 должен описываться двумя характерными временами: $\tau_1$ (при малых временах) и $\tau_2$ (при больших временах):

$$1 - F(t) \cong \begin{cases} A_1 \exp[-t/\tau_1], & t < \tau_1, \\ A_2 \exp[-t/\tau_2], & t \gg \tau_1. \end{cases} \quad (1)$$

Для других значений радиуса зерна сорбента зависимость величины $1 - F(t)$ от времени также имеет характерный излом в логарифмическом масштабе, при этом значения характерных времен $\tau_1$ и $\tau_2$ изменяются при варьировании радиуса зерна. Из экспериментальных графиков зависимостей $\lg[1 - F(t)] = f(t)$ были вычислены значения времен $\tau_1$ и $\tau_2$ при различных значениях радиуса зерна сорбента (табл. 1).

**Таблица 1.** Значения времен $\tau_1$ и $\tau_2$ (с) при различных значениях радиуса ($R$) зерна сорбента

| $R \times 10^6$, м | $\tau_1$ | $\tau_2$ |
|---|---|---|
| 64 | 204 | 11220 |
| 104 | 594 | 18000 |
| 190 | 696 | 33300 |
| 286 | 894 | – |

Наличие двух времен $\tau_1$ и $\tau_2$, характеризующих кинетику сорбции рубомицина на сорбенте БДМ-12, по всей видимости, обусловлено гетерогенной структурой полимерного сетчатого сорбента. Методами потенциометрического и микрокалориметрического титрования, электронной микроскопии, поляризованной люминесценции убедительно показана глобулярная гетерогенность сетчатых сорбентов на основе метакриловой кислоты и длинноцепочечных сшивающих агентов [15–17]. Учет морфологической неоднородности и неравнозначности отдельных участков сорбентов по сопротивлению массопереносу возможен при использовании модели диффузии в бипористом сорбенте.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Согласно бидисперсной модели, гранула сорбента состоит из большого количества хаотически расположенных микропористых глобулярных зон, промежутки между которыми образуют транспортную систему. В бидисперсной модели зерно сорбента изображается шаром радиуса $R$, состоящим из большого числа сферических областей (микрозерен) малого радиуса $R_A$ ($R_A < R$). Диффузия сорбата внутрь микрозерен и вдоль транспортных пор определяется коэффициентами диффузии $D_A$ и $D_I$ ($D_A \neq D_I$).

В настоящей работе вывод аналитических зависимостей для времен $\tau_1$ и $\tau_2$ от $R$ проводится на основе упрощенного метода, использующего уравнения диффузии сорбата, усредненные вдоль радиусов сферических областей (зерен и микрозерен). Уравнение диффузии сорбата внутрь гомогенного шара (зерна или микрогранулы) имеет вид:

$$\frac{\partial \tilde{c}(r,t)}{\partial t} = D\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}\tilde{c}(r,t), \qquad (2)$$

где $\tilde{c}$ – концентрация сорбата в данной точке, находящейся на расстоянии $r$ от центра шара, $D$ – эффективный коэффициент диффузии. Уравнение диффузии (2) после усреднения вдоль радиуса $r$ преобразуется в линейное уравнение:

$$\frac{dc(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(c^{surf} - c), \text{ где } \tau = \frac{R^2}{15D}, \qquad (3)$$

где $R$ – радиус шара (зерна или микрогранулы), $c^{surf}$ – концентрация сорбата на поверхности шара: $c^{surf}(t) = \tilde{c}\,(r = R, t)$, $c(t)$ – средняя концентрация сорбата внутри шара:

$$c(t) = \frac{3}{R^3}\int_0^R \tilde{c}(r,t)r^2 dr. \qquad (4)$$

При использовании уравнения (3), усредненные уравнения диффузии сорбата внутрь бидисперсного зерна сорбента принимают вид:

$$\begin{cases} \dfrac{dc_I}{dt} = \dfrac{1}{\tau_I}(c_I^{surf} - c_I) - \dfrac{a}{1-a}\dfrac{dc_A}{dt} \\ \dfrac{dc_A}{dt} = \dfrac{1}{\tau_A}(c_A^{surf} - c_A), \end{cases} \qquad (5)$$

где $c_I$ и $c_A$ – усредненные концентрации сорбата внутри транспортных пор и микрогранул соответственно, $a$ – относительный объем микрогранул (по отношению к общему объему сорбата), $\tau_I$ и $\tau_A$ согласно (3) определяются следующими соотношениями:

$$\tau_I = R^2/15D_I, \quad \tau_A = R_A^2/15D_A. \qquad (6)$$

Концентрации сорбата на поверхностях зерен ($c_I^{surf}$) и микрогранул ($c_A^{surf}$) связаны с "внешними" концентрациями сорбата с помощью равновесных изотерм сорбции:

$$c_I^{surf} = f_I(c) \text{ и } c_A^{surf} = f_A(c_I), \qquad (7)$$

где $c$ – концентрация сорбата во внешнем растворе. В случае высокоемкостной сорбции органических ионов начальная концентрация сорбата в растворе обычно много больше равновесной концентрации: $c(t = 0) \gg c(t \longrightarrow \infty)$, поэтому изотерма сорбции $c_I^{surf} = f_I(c)$ может быть аппроксимирована прямоугольной изотермой:

$$f_I(c) \cong \begin{cases} 0, & c = 0 \\ c_* = \text{const}, & c > 0. \end{cases} \qquad (8)$$

В серии наших экспериментов по сорбции рубомицина соотношение $c(t = 0) \gg c(t \longrightarrow \infty)$ соблюдалось: $c(t = 0) = 0.3$ мг/мл, $c(t \longrightarrow \infty) = 0.015$ мг/мл. В то же время, начальная концентрация сорбата в транспортных порах равна нулю, поэтому изотерма сорбции $f_A(c_I)$ может быть описана линейной зависимостью:

$$f_A(c_I) = K_A c_I, \qquad (9)$$

где $K_A$ – коэффициент распределения в линейной изотерме сорбции.

После подстановки выражений для величин $c_I^{surf}$ и $c_A^{surf}$ система уравнений диффузии (5) перепишется в виде:

$$\begin{cases} \dfrac{dc_I}{dt} + c_I\left[\dfrac{1}{\tau_I} + \dfrac{1}{\tau_A}\dfrac{aK_A}{1-a}\right] + c_A\left[-\dfrac{1}{\tau_A}\dfrac{a}{1-a}\right] = \dfrac{1}{\tau_I}c_* \\ \dfrac{dc_A}{dt} + c_I\left[-\dfrac{K_A}{\tau_A}\right] + c_A\left[\dfrac{1}{\tau_A}\right] = 0. \end{cases} \qquad (10)$$

Степень завершенности процесса сорбции можно записать следующим образом:

$$F(t) = (c(t) - c_0)/(c_\infty - c_0), \qquad (11)$$

где $c(t)$ $c_0$ и $c_\infty$ – концентрации сорбата в растворе в момент времени $t$, при $t = 0$ и $t \longrightarrow \infty$ соответственно. При использовании уравнения баланса вещества

$$Vc + V_I c_I + V_A c_A = Vc_0, \qquad (12)$$

где $V$ – объем раствора, $V_I$ и $V_A$ – суммарные объемы транспортных пор и микрогранул соответственно, а также общего решения системы линейных уравнений (10), можно получить зависимость степени завершенности процесса $F$ от времени:

$$1 - F(t) = F_1\exp[-\lambda_1 t] + F_2\exp[-\lambda_2 t]. \qquad (13)$$

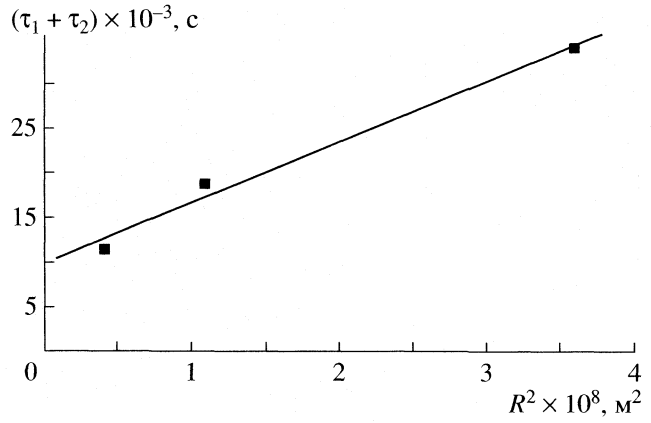



**Рис. 3.** Зависимость $\tau_1 + \tau_2$ от $R^2$.

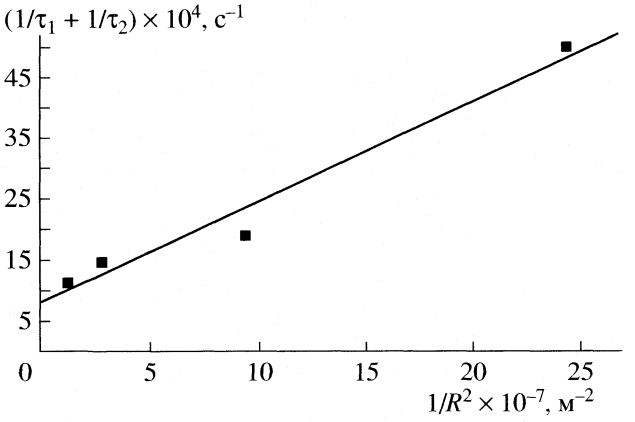



**Рис. 4.** Зависимость $1/\tau_1 + 1/\tau_2$ от $1/R^2$.

Коэффициенты $F_1$ и $F_2$ удовлетворяют соотношению

$$F_1 + F_2 = 1. \qquad (14)$$

Величины $\lambda_1$ и $\lambda_2$ в (13) – собственные числа для матрицы коэффициентов системы уравнений (10):

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} \left[\frac{1}{\tau_I} + \frac{1}{\tau_A}\frac{aK_A}{1-a}\right] & \left[-\frac{1}{\tau_A}\frac{a}{1-a}\right] \\ \left[-\frac{K_A}{\tau_A}\right] & \left[\frac{1}{\tau_A}\right] \end{pmatrix}. \qquad (15)$$

Из уравнений (13) и (14) следует, что кинетика сорбции сорбата определяется двумя характерными временами:

$$\tau_1 = 1/\lambda_1 \text{ и } \tau_2 = 1/\lambda_2, \qquad (16)$$

а коэффициенты $F_1$ и $F_2$ имеют смысл относительных вкладов этих времен в релаксацию величины $1 - F(t)$. Как уже отмечалось, наличие двух характерных времен обусловлено двумя диффузионными процессами в системе – диффузией сорбата в транспортные поры и микрогранулы.

Значения собственных чисел $\lambda_1$ и $\lambda_2$ для матрицы $\hat{A}$ определяются из характеристического уравнения:

$$\det(\hat{A} - \lambda\hat{I}) = 0, \text{ где } \hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \qquad (17)$$

Характеристическое уравнение принимает следующий вид при использовании соотношения (15) для коэффициентов матрицы $\hat{A}$:

$$\lambda^2 - \lambda\left[\frac{1}{\tau_I} + \frac{1}{\tau_A}\left(1 + \frac{aK_A}{1-a}\right)\right] + \frac{1}{\tau_I\tau_A} = 0. \qquad (18)$$

Решение последнего уравнения дает значения характерных времен $\tau_1$ и $\tau_2$:

$$\tau_{1,2}^{-1} = \lambda_{1,2} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{\tau_I} + \frac{1}{\tau_A}\left(1 + \frac{aK_A}{1-a}\right) \pm \right.$$
$$\left. \pm\left(\left\{\frac{1}{\tau_I} + \frac{1}{\tau_A}\left(1 + \frac{aK_A}{1-a}\right)\right\}^2 - \frac{4}{\tau_I\tau_A}\right)^{1/2}\right]. \qquad (19)$$

Для исследования зависимости кинетики сорбции от размеров зерен удобно использовать следующие комбинации характерных времен $\tau_1$ и $\tau_2$: $(\tau_1 + \tau_2)$ и $(\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1})$. Применяя теорему Виета для квадратного уравнения (18) и используя соотношение (6) для зависимости $\tau_I$ от $R$, можно получить зависимости этих комбинаций от $R$ в виде:

$$1/\tau_1 + 1/\tau_2 = \lambda_1 + \lambda_2 = A_1 + B_1/R^2, \qquad (20)$$

$$\tau_1 + \tau_2 = 1/\lambda_1 + 1/\lambda_2 = A_2 + B_2R^2, \qquad (21)$$

где коэффициенты $A_1$, $A_2$, $B_1$ и $B_2$ определяются из уравнений

$$A_1 = \left(1 + \frac{aK_A}{1-a}\right)\frac{1}{\tau_A}, \quad B_1 = 15D_1,$$
$$A_2 = \tau_A, \quad B_2 = \left(1 + \frac{aK_A}{1-a}\right)\frac{1}{15D_1}. \qquad (22)$$

Таким образом, развитая выше теория предсказывает линейные зависимости $(\tau_1 + \tau_2)$ от $R^2$ и $(\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1})$ от $R^{-2}$. На рис. 3 и 4 показаны экспериментальные зависимости $\tau_1 + \tau_2 = f(R^2)$ и $\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1} = f(R^{-2})$, которые построены с использованием данных табл. 1 и 2. Видно, что экспериментальные данные в указанных координатах хорошо описываются линейными зависимостями (20) и (21), предсказанными теорией. Параметры $A_1$, $A_2$, $B_1$ и $B_2$ для линейных зависимостей, построенных

методом наименьших квадратов по экспериментальным данным, имеют следующие значения:

$$A_1 = (0.047 \pm 0.01)\ \text{мин}^{-1},$$
$$B_1 = (16.5 \pm 2.5) \times 10^{-8}\ \text{см}^2/\text{с},$$
$$A_2 = (164 \pm 30)\ \text{мин}, \qquad (23)$$
$$B_2 = (0.6 \pm 0.06) \times 10^{8}\ \text{с}/\text{см}^2.$$

Значения $A_2$ и $B_1$ позволяют рассчитать из уравнений (22) время диффузии рубомицина внутрь микрогранул $\tau_A$ и коэффициент диффузии рубомицина в транспортные поры $D_I$:

$$\tau_A = (164 \pm 30)\ \text{мин},$$
$$D_I = (1.1 \pm 0.2) \times 10^{-8}\ \text{см}^2/\text{с}. \qquad (24)$$

Кроме того, согласно (22), параметры $A_1, A_2, B_1$ и $B_2$ должны удовлетворять следующему соотношению:

$$A_1 A_2 = B_1 B_2 = 1 + aK_A/(1-a). \qquad (25)$$

Из соотношений (23) видно, что условие (25) выполняется в пределах погрешности: $A_1A_2 = 7.7 \pm 3$ и $B_1B_2 = 9.9 \pm 2.5$. Этот результат указывает на внутреннюю согласованность выводов теории.

Таким образом, в настоящей работе при использовании бидисперсной модели развита теория кинетики диффузии сорбата внутрь гетерогенных зерен сорбента. Рассмотрено простое приближение, в котором уравнения кинетики диффузии составляются для концентраций сорбата, усредненных по положениям внутри зерна и микрозерен. Теория подтверждает полученные экспериментальные данные о том, что кинетика диффузии сорбата определяется двумя характерными временами, соответствующими диффузии при малых и больших временах. Предсказанные теорией аналитические зависимости указанных характерных времен от радиуса зерна сорбента хорошо согласуются с экспериментальными данными и позволяют рассчитать такие важные параметры, как время диффузии сорбата внутрь микрозерна и коэффициент диффузии сорбата внутрь транспортных пор. Эти выводы обосновывают принятое в развитой теории приближение и открывают возможности использования его в будущем для описания более сложных эффектов кинетики сорбции (рассмотрение плотности распределения микрозерен в зернах сорбента, изучение возможности осцилляций концентрации сорбата при диффузии внутрь гетерогенного зерна сорбента, учет химической реакции сорбции и т.д.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32332) и Фонда содействия отечественной науке.

**Таблица 2.** Кинетические параметры сорбции рубомицина при использовании бипористой модели ($R$ – средний радиус зерна)

| $R \times 10^6$, м | $\tau_1$, с | $\tau_2$, с |
|---|---|---|
| 64 | 248 | 9840 |
| 104 | 655 | 9840 |
| 190 | 2188 | 9840 |
| 286 | 4957 | 9840 |

Примечание. Значения $D_I = 1.1 \times 10^{-8}$ см$^2$/с, $D_A = 1 \times 10^{-17}$ см$^2$/с.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Елькин Г.Э.* // Ионный обмен и ионометрия / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Изд-во ЛГУ, 1991. С. 3–15.
2. *Писарев О.А., Кручина-Богданов И.В., Глазова Н.В.* // Журн. физ. хим. 1999. Т. 73. № 9. С. 1634.
3. *Писарев О.А., Кручина-Богданов И.В., Глазова Н.В.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 3. С. 362.
4. *Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R.* // Chem. Eng. Sci. 1971. V. 26. № 9. P. 1305.
5. *Золотарев П.П., Дубинин М.М.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 1. С. 136.
6. *Золотарев П.П.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 583.
7. *Золотарев П.П.* // Рос. хим. журн. 1998. Т. XLII. № 1. С. 106.
8. *Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э.* Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986. 281 с.
9. *Мамлеев В.Ш., Золотарев П.П., Гладышев П.П.* Неоднородность сорбентов (феноменологические модели). Алма-Ата.: Наука, 1989. 287 с.
10. *Гаузе Г.Ф., Дудник Ю.В.* Противоопухолевые антибиотики. М.: Медицина, 1987. 176 с.
11. *Samsonov G.V., Pisarev O.A.* // Isolation and Purification. 1996. V. 2. № 2. P. 93.
12. *Toshchevikova A.Y., Pisarev O.A.* // J. Chromatogr. 2003. V. 1006. № 2. P. 121.
13. *Тощевикова А.Ю., Писарев О.А.* // Прикл. биохимия и микробиология. 2002. Т. 38. № 2. С. 128.
14. *Гаузе Г.Ф., Терехова Л.П., Максимова Т.С.* // Антибиотики. 1975. V. 20. № 5. С. 363.
15. *Кузнецова Н.П., Мишаева Р.Н., Кузнецова Н.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22. № 11. С. 874.
16. *Писарев О.А., Муравьева Т.Д., Самсонов Г.В.* // Там же. 1986. Т. 28. № 4. С. 262.
17. *Писарев О.А., Добродумов А.В., Кольцов А.И. и др.* // Там же. 1987. Т. 29. № 1. С. 4.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 308–314*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

*УДК 543.544*

# ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ ИЗ ГЕПТАНОВЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИЗОПРОПАНОЛ

**© 2006 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков**

*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва*

*E-mail: ninel-elt@yandex.ru*

Поступила в редакцию 04.08.2004 г.

Изотермы адсорбции бензола, анизола, бензилового спирта и бензальдегида на поверхности микросферической мезопористой сшитой целлюлозы вычислены из хроматографических пиков этих соединений с учетом продольного размывания пробы адсорбируемого вещества в поле действия адсорбционных сил. Растворителем служили смеси *н*-гептана и изопропанола, содержащие различные количества изопропанола, вплоть до 2% по объему. К изотермам адсорбции применено уравнение теории вытеснительной адсорбции. Обсужден механизм сорбции молекул ароматических соединений, а также физический смысл вычисленных констант примененного уравнения изотерм адсорбции.

Полисахариды уже давно нашли применение в хроматографии и прочно вошли в хроматографическую практику (см., напр. [1–10]). Например, в свое время хроматографическая бумага широко использовалась для качественного анализа сложных смесей органических красителей [5]. Сефадексы до сих пор применяются для разделения смесей низко и высокомолекулярных органических соединений [10]. Целлюлоза в различных формах и модификациях также в ряде случаев применялась для разделения и анализа веществ [4, 8, 10, 11].

Ранее микросферическая мезопористая сверхсшитая целлюлоза, способ получения и структура которой описаны в [12, 13], была изучена в качестве сорбента в газовой хроматографии низкокипящих органических соединений – углеводородов, спиртов, кетонов и эфиров [14–17]. Было показано, что по сравнению с кремнеземными сорбентами для газовой хроматографии мезопористая сверхсшитая целлюлоза обладает специфическими свойствами – малой активностью при разделении *н*-алканов и большой способностью к избирательной сорбции дипольных молекул органических веществ [17].

В настоящей работе была поставлена задача методом жидкостной хроматографии с учетом состава бинарной смеси растворителей определить изотермы адсорбции модельных соединений и оценить характер взаимодействия молекул этих соединений с поверхностью мезопористой целлюлозы. В качестве модельных адсорбируемых веществ для оценки энергии взаимодействия и адсорбционных свойств поверхности целлюлозы были взяты молекулы ароматических соединений с различными функциональными группами: бензол, анизол, бензиловый спирт и бензальдегид.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Из условия равенства химических потенциалов для адсорбируемого вещества 1 в поверхностной и объемной фазах можно получить выражение для константы адсорбционного равновесия $K$ (см., например, [18])

$$K = \exp[(\mu^{\circ}_{a,1} - \mu^{\circ}_{1})/RT] = \Gamma_1\gamma_{1,a}/c_1\gamma_1, \qquad (1)$$

где $\mu^{\circ}_{a,1}$ и $\mu^{\circ}_{1}$ – стандартные химические потенциалы компонента 1 в поверхностном и объемном растворах, $\Gamma_1$ и $c_1$ – адсорбция и равновесная концентрация, а $\gamma_{1,a}$ и $\gamma_1$ – коэффициенты активности компонента 1 в поверхностном и объемном растворах. Для весьма разбавленных растворов ($c_1 \longrightarrow 0$ и $\Gamma_1 \longrightarrow 0$) коэффициенты активности $\gamma_1 \longrightarrow 1$ и $\gamma_{1,a} \longrightarrow 1$, тогда для области Генри $K = K_{\text{H}}$, а $K_{\text{H}}$ представляет собой

$$K_{\text{H}} = \lim_{\Gamma_1, c_1 \to 0} (\Gamma_1/c_1). \qquad (2)$$

В условиях эксперимента величину адсорбции $\Gamma_1$ как избыток по Гиббсу вычисляют традиционно по разности значений концентраций $c_{1,0}$ исходного и $c_1$ равновесного растворов компонента 1

$$\Gamma_1 = (c_{1,0} - c_1)V/A, \qquad (3)$$

где $V$ – объем раствора, в мл и $A$ – поверхность адсорбента, в м$^2$.

Для случая равновесной адсорбционной хроматографии, как было показано Глюкауфом [19, 20],

величину адсорбции можно определить из уравнения,

$$\Gamma_1 = \frac{1}{A}\int_0^{c_1} V_R' dc_1, \quad (4)$$

где $V_R'$ – исправленный удерживаемый объем (в мл) и $c_1$ – текущая концентрация (в ммоль/мл) адсорбируемого вещества.

Из теории равновесной хроматографии следует, что абсолютный удерживаемый объем $V_{a,1}$ представляет собой константу Генри уравнения изотермы адсорбции для малых доз адсорбируемого вещества и рассчитывается из отношения [21]

$$V_{a,1} = V_R/A. \quad (5)$$

Однако замедленная диффузия молекул в жидкостях приводит к размыванию хроматографических пиков, что затрудняет расчеты изотерм адсорбции из хроматограмм. В [22] предложен и в [23] развит графический метод вычисления изотерм адсорбции для несимметричных хроматограмм. Графический метод основан на получении огибающей кривой, точками которой служат вершины хроматографических пиков анализируемого вещества для проб разной концентрации, регистрируемых на выходе из колонки детектором.

Из избыточных констант Генри можно вычислить значения $K_p$ – коэффициентов распределения молекул ароматических соединений между адсорбционной и объемной фазами, представляющие собой отношение $K_p = \Phi_a/\Phi$, где $\Phi_a$ и $\Phi$ – объемные доли ароматического вещества в адсорбционной и объемной фазах соответственно. Значения $\Phi_a$ можно оценить из следующего выражения:

$$\Phi_a = (\Gamma S/\rho + V_a\Phi)/V_a, \quad (6)$$

где $S$ – удельная поверхность адсорбента, $\rho$ – плотность и $V_a$ – адсорбционный объем адсорбтива, равный произведению $S\tau$, где $\tau$ – усредненная толщина адсорбционного слоя (для *н*-гептана принимали $\tau = 0.45$ нм [18]).

Тогда величина

$$K_p = K_H\tau^{-1} + 1. \quad (7)$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Аппаратура.* Измерения изотерм адсорбции модельных ароматических соединений осуществляли с помощью жидкостного хроматографа высокого давления ВКС-1А (СКБ Эст. АН, Таллин), снабженного дифференциальным УФ-детектором с объемом измерительной ячейки 5 мкл. В работе использовали стальную хроматографическую колонку 150 × 4.6 мм. Скорость потока элюента через колонку определяли с помощью расходомера – калиброванной стеклянной микробюретки.

*Объекты исследования.* Ароматические соединения – бензол, анизол, бензиловый спирт и бензальдегид марки "х.ч." были приобретены в ВО Реахим (Москва, Россия). Адсорбентом служила микросферическая мезопористая целлюлоза, синтезированная в Институте Макромолекулярной химии (Прага, Чехия) и любезно предоставленная докторами И. Градилом и Ф. Швецом. Способ получения и свойства микросферической целлюлозы описаны в [12, 13, 15, 16]. Структурные характеристики целлюлозы были определены в [13, 15]. Размер частиц целлюлозы составлял $15 \pm 5$ мкм, удельная поверхность, равная 110 м$^2$/г, рассчитана с использованием уравнения БЭТ по данным низкотемпературной адсорбции аргона. Преимущественный диаметр пор $d_p$, равный 50 нм, находили из графика, построенного с применением уравнения Кельвина для десорбционной ветви изотермы адсорбции паров *н*-гексана. Объем пор $V_s = 1.18$ см$^3$/г. Химический анализ сорбента показал наличие золы <0.03% и карбоксильных групп ~0.01% [13]. Предварительно сорбент сушили в вакуумном сушильном шкафу при 350 K. Хроматографическую колонку заполняли сухим способом, затем кондиционировали *н*-гептаном в течение 2-х ч при расходе элюента 0.15 мл/мин. Масса сорбента в колонке составляла 3.48 г. Ввод пробы объемом 10 мкл проводили калиброванным микрошприцом Гамильтон (Швейцария). Концентрация вещества в пробе варьировалась от 0.1 до 5%. Скорость элюента составляла 0.45 мл/мин. Температура колонки поддерживалась постоянной 298 K с помощью ультратермостата У-8 (Германия).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уравнение (4) позволяет из хроматографических пиков определить зависимость $\Gamma_1 = f(c_1)$, т.е. изотерму адсорбции вещества, введенного в колонку. Для этого в уравнение (4) следует ввести значения $V_R$ и $c_1$, выраженные через величины, записанные на диаграммной ленте самописца.

На рис. 1 приведены хроматограммы для различных проб анизола, удерживаемых в колонке с микросферической целлюлозой при элюировании *н*-гептаном. В этом случае величину адсорбции анизола рассчитывали по формуле

$$\Gamma_1 = m_a S_a/AS_п, \quad (8)$$

где $m_a$ – масса ароматического соединения во введенной в колонку пробе.

Соответствующее значение концентрации анизола рассчитывали по формуле

$$c_1 = m_a hu/\omega S_п, \quad (9)$$

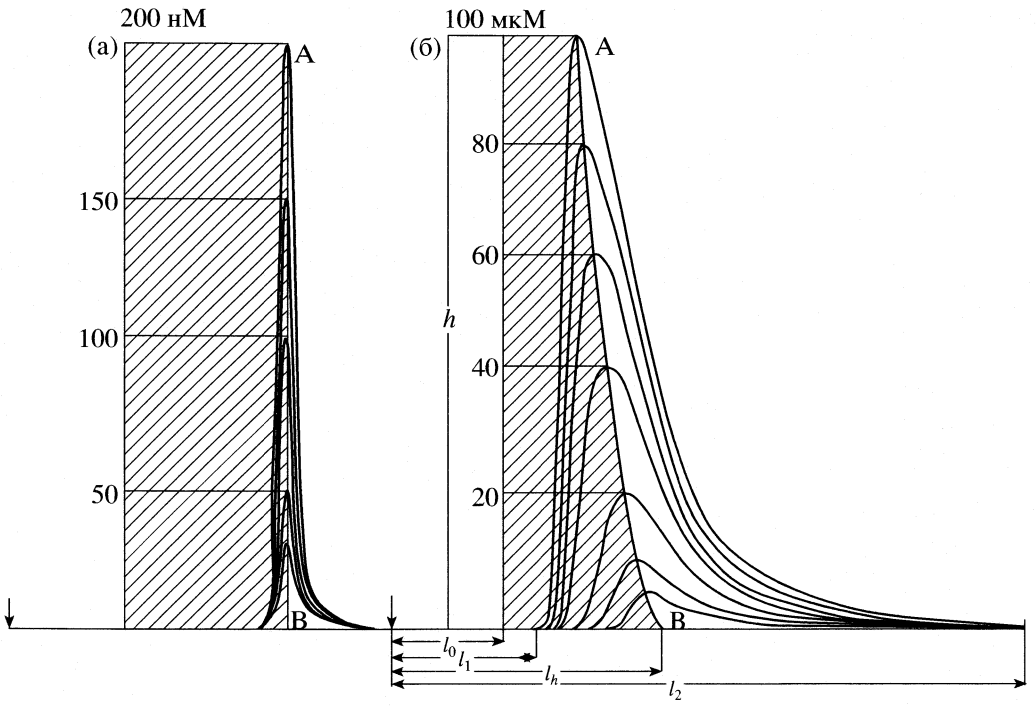



**Рис. 1.** Схема расчета изотерм адсорбции на целлюлозе из хроматограмм для различных проб анизола из растворов в *н*-гептане: для области Генри (а) и для области средних значений концентраций (б).

где $h$ – максимальное значение высоты отклонения пера самописца, $u$ – скорость движения диаграммной ленты, $\omega$ – объемная скорость элюента.

На рис. 1 показано, что $S_a$ представляет собой заштрихованую площадь на диаграммной ленте между осью $h$ при $l = l_0$ и растянутой границей пика (линией АВ).

$$S_a = \int_0^h (l_h - l_0)dh, \qquad (10)$$

где $l_h$ – расстояние по диаграммной ленте от момента ввода пробы до выхода максимума пика, $l_0$ – расстояние по диаграммной ленте от момента ввода пробы до выхода максимума пика несорбирующегося компонента, $h$ – отклонение пера самописца от нулевой линии (высота пика).

Величина $S_п$ представляет собой площадь под всей кривой проявительной хроматограммы (площадь пика).

$$S_п = \int_{l_1}^{l_2} hdl, \qquad (11)$$

где $l_1$ – расстояние по диаграммной ленте от момента вода пробы до начала выхода хроматографического пика, $l_2$ – расстояние по диаграммной ленте от момента ввода пробы до конца выхода хроматографического пика.

На примере приведенных на рис. 1 хроматограмм анизола, проведен расчет изотерм адсорбции для всех изученных ароматических соединений по методу, предложенному в [23]. Из рис. 1 видно, что в результате совмещения пиков в точке ввода пробы максимумы пиков образуют линию АВ, ограничивающую площадь $S_a$, равную заштрихованной площади на рис. 1. Следует отметить, что в области малых проб вещества (рис. 1а) линия АВ имеет форму прямой, а в области больших проб вещества (рис. 1б) линия АВ имеет криволинейную форму. В [19, 20, 22] высказывалось предположение, подтвержденное в [23] о том, что форма линии АВ определяется формой изотермы адсорбции.

На рис. 2 приведены рассчитанные из хроматографических пиков изотермы адсорбции модельных ароматических соединений из растворов в *н*-гептане на поверхности микросферической целлюлозы. Из значений удерживаемых объемов ароматических соединений на целлюлозе вычислены значения их абсолютных удерживаемых объемов и значения коэффициентов селективности $\alpha = V_{a,1}/V_{a,0}$, где $V_{a,0}$ – абсолютный удерживаемый объем бензола из растворов в *н*-гептане целлюлозой (см. табл. 1). Приведенные в табл. 1 значения $V_{a,1}$ и $\alpha$ характеризуют природу межмолекулярных взаимодействий в изученных системах. При взаимодействии с целлюлозой молекулы, содержащие альдегидную или карбинольную группу, адсорбируются гораздо сильнее, чем мо-

лекулы бензола и анизола. В результате этого взаимодействия молекулы бензальдегида и бензилового спирта, по-видимому, образуют адсорбционные комплексы (поверхностные супрамолекулярные соединения [24]) типа Ar–CH=O···HO–Cel или Ar–$CH_2$–$CH_2$OH···O=Cel. Молекулы анизола, содержащие эфирный атом кислорода, в растворах в *н*-гептане сильнее взаимодействуют с поверхностью целлюлозы, чем молекулы бензола, но значительно слабее, чем молекулы бензилового спирта. Преимущественная адсорбция бензола из растворов в *н*-гептане указывает на то, что молекулы бензола, характеризующиеся π-связями, также способны образовывать с поверхностью целлюлозы адсорбционные комплексы. При этом подразумевается, что взаимодействие молекул *н*-гептана с поверхностными группами целлюлозы носит чисто физический (дисперсионный) характер, и осуществляется преимущественно силами Ван-дер-Ваальса. Следует отметить, что полученные из хроматографических пиков для малых доз (области малых равновесных концентраций) изотермы адсорбции ароматических соединений на целлюлозе практически линейны и, следовательно, подчиняются уравнению Генри.

На рис. 3 приведены рассчитанные из хроматографических пиков начальные участки изотерм адсорбции модельных ароматических соединений из растворов в *н*-гептане, содержащих добавки изопропанола. С ростом содержания изопропанола в смеси с *н*-гептаном адсорбированные количества ароматических соединений целлюлозой при одних и тех же значениях равновесной концентрации бинарного растворителя уменьшаются. Следует отметить, что приведенные на рис. 3 начальные участки изотерм адсорбции ароматических соединений целлюлозой из бинарного растворителя практически линейны для изученной области равновесных концентраций.

Рассчитанные из линейных участков изотерм адсорбции значения констант $K_H$ и коэффициентов $K_p$ для изученных адсорбционных систем приведены в табл. 2. Анализ табл. 2 показал, что введение молекул изопропанола в адсорбционную систему, содержащую ароматическое соединение, *н*-гептан и целлюлозу, способствует ослаблению взаимодействия между молекулами этого соединения и поверхностью целлюлозы. Одна из возможных причин уменьшения энергии межмолекулярного взаимодействия адсорбат (ароматическое соединение) – адсорбент может быть связана с экранированием наиболее активных адсорбционных центров поверхности целлюлозы адсорбированными молекулами изопропанола, способными образовывать водородные связи между карбинольными группами спирта и поверхностными группами целлюлозы.

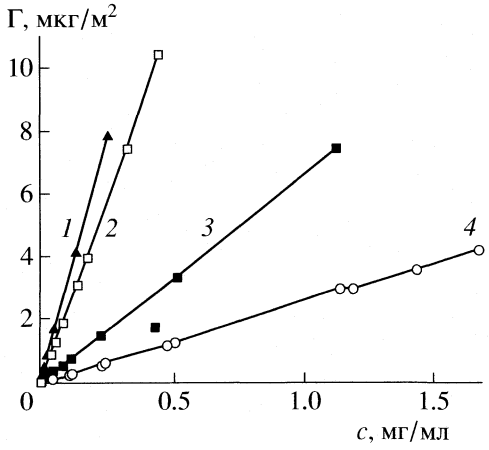



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции бензальдегида (*1*), бензилового спирта (*2*), анизола (*3*) и бензола (*4*) из растворов в *н*-гептане на целлюлозе.

При взаимодействии молекул бензилового спирта и бензальдегида с поверхностью целлюлозы, покрытой адсорбированными молекулами изопропанола и *н*-гептана, в адсорбционной фазе, наряду с десорбцией молекул *н*-гептана, может иметь место и частичная десорбция молекул спирта с наиболее активных адсорбционных центров поверхности целлюлозы. Вычисленный из времен удерживания молекул изопропанола на поверхности целлюлозы коэффициент распределения $K_{p,i} = 40$ показывает, что для концентрации изопропанола, выраженной в объемных долях – $\Phi_i = 0.02$, степень покрытия поверхности целлюлозы молекулами изопропанола не превышает 80%.

Для описания зависимости коэффициента распределения $K_p$ молекул ароматических соединений от объемной доли изопропанола – $\Phi_i$ в бинарном растворителе была применена модель вытеснительной адсорбции, используемая в молекулярной жидкостной хроматографии [25]. В основе модели лежит допущение о вытеснении молекул подвижной фазы с поверхности сорбента молекулами адсорбируемого вещества. Процесс вытесне-

**Таблица 1.** Параметры удерживания ароматических соединений на целлюлозе

| Адсорбат | $M$ | $V_R$ | $V_{a,1}$ | α |
|---|---|---|---|---|
| Бензол | 78.11 | 1.24 | 2.4 | 1 |
| Анизол | 108.1 | 1.42 | 6.4 | 2.7 |
| Бензиловый спирт | 108.1 | 2.28 | 23 | 9.5 |
| Бензальдегид | 106.1 | 2.56 | 32 | 13 |

Обозначения: $M$ – молекулярная масса, $V_R$ – удерживаемый объем (мл), $V_{a,1}$ – абсолютный удерживаемый объем (мкл/м$^2$) и α – селективность. Растворитель – *н*-гептан. Температура –298 K.

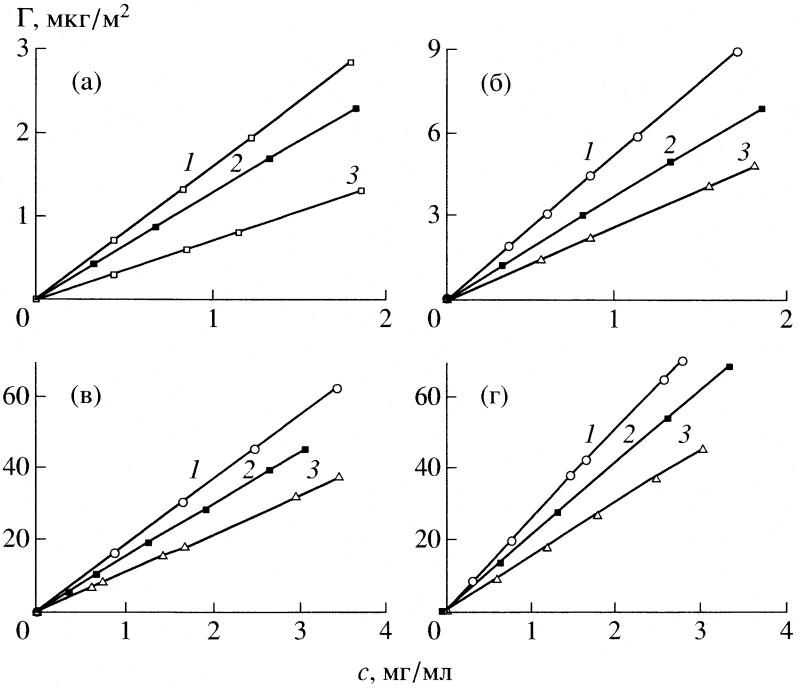



**Рис. 3.** Изотермы адсорбции бензола (а), анизола (б), бензилового спирта (в), бензальдегида (г) на целлюлозе из смесей *н*-гептан – изопропанол. Содержание изопропанола в смеси 0.5 (*1*), 1 (*2*), 2% (*3*).

ния может быть представлен квазихимической обратимой реакцией

$$A + mB_a + nC_a \rightleftharpoons A_a + mB + nC. \qquad (12)$$

Тогда константа равновесия $K_a$ процесса адсорбционного вытеснения будет иметь следующий вид

$$K_a = ([A_a]/[A])([B]/[B_a])^m([C]/[C_a])^n, \qquad (13)$$

откуда

$$\lg K_a = \lg K_p - m\lg K_{p,i} + n(\lg[C] - \lg[C_a]), \qquad (14)$$

где $K_p$ и $K_{p,i}$ – коэффициенты распределения адсорбируемого вещества (А) и изопропанола (В). Поскольку объемная доля изопропанола в смеси с *н*-гептаном $\Phi_i < 0.02$, можно принять, что [С] – объемная доля основного растворителя (*н*-гептана) близка к 1, т.е. [С] = 1. Для адсорбционной фазы $[C_a] = 1 - \Phi_{a,i}$. Если $K_{p,i} = \Phi_{a,i}/\Phi_i$, то $[C_a] = 1 - K_{p,i}\Phi_i$.

Тогда

$$\lg K_p = \lg K_a + m\lg K_{p,i} + n\lg(1 - K_{p,i}\Phi_i). \qquad (15)$$

Уравнение (15) было применено нами к изученным адсорбционным системам для анализа зависимости $K_p$ от $\Phi_i$ при условии, что $K_{p,i} = 40$ (рис. 4). В табл. 2 приведены рассчитанные по уравнению (15) значения $K_p$ и $n$ для изученных адсорбционных систем. Значения $n$ для адсорбции анизола и бензола близки к единице, что указывает на то, что при взаимодействии молекул этих соединений с поверхностью целлюлозы, модифицирован-

**Таблица 2.** Значения $K_H$ (мкл/м²), $K_p$ и $n$ для изотерм адсорбции ароматических соединений из смесей *н*-гептан–изопропанол на целлюлозе

| Адсорбат | $\Phi_i = 0$ | | $\Phi_i = 0.005$ | | $\Phi_i = 0.01$ | | $\Phi_i = 0.02$ | | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $K_H$ | $K_p$ | $K_H$ | $K_p$ | $K_H$ | $K_p$ | $K_H$ | $K_p$ | |
| Бензол | 2.42 | 6.3 | 1.75 | 4.9 | 1.26 | 3.8 | 0.73 | 2.6 | 0.98 |
| Анизол | 6.38 | 15.3 | 5.1 | 12.3 | 3.8 | 9.6 | 2.6 | 6.8 | 0.92 |
| Бензиловый спирт | 23.4 | 52 | 18 | 42 | 15 | 35 | 11 | 25 | 0.81 |
| Бензальдегид | 32.3 | 72 | 24.8 | 56 | 19 | 44 | 16 | 36 | 0.76 |

Обозначения: $\Phi_i$ – объемная доля изопропанола. Температура – 298 К.

**Таблица 3.** Значения величин $\Delta F$ и $\Delta_1$ (в кДж/моль) ароматических соединений при адсорбции из смесей *н*-гептан–изопропанол с различным содержанием изопропанола ($\Phi_i$) на целлюлозе. Температура – 298K

| Адсорбат | $\Phi_i = 0$ | | $\Phi_i = 0.005$ | | $\Phi_i = 0.01$ | | $\Phi_i = 0.02$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta F$ | $\Delta_1$ | $\Delta F$ | $\Delta_1$ | $\Delta F$ | $\Delta_1$ | $\Delta F$ | $\Delta_1$ |
| Бензол | 5.5 | 0 | 4.0 | 0 | 3.2 | 0 | 2.4 | 0 |
| Анизол | 6.7 | 2.2 | 6.2 | 2.2 | 5.5 | 2.3 | 4.7 | 2.3 |
| Бензиловый спирт | 9.8 | 5.3 | 9.3 | 5.3 | 8.8 | 5.6 | 8.0 | 5.6 |
| Бензальдегид | 10.8 | 6.3 | 10.1 | 6.1 | 9.3 | 6.1 | 8.7 | 6.3 |

ной изопропанолом, десорбируются практически только молекулы *н*-гептана. При адсорбции же бензилового спирта и бензальдегида на поверхности целлюлозы, модифицированной изопропанолом, происходит и частичная десорбция молекул самого спирта ($n = 0.81$ и 0.76, соответственно).

В действительности энергия суммарного межмолекулярного взаимодействия складывается из многих компонентов. Однако основной вклад в эту энергию, по-видимому, вносит энергия образования связи поверхностных адсорбционных комплексов, образующихся при взаимодействии молекул ароматических соединений, обладающих функциональными группами (C–OH, C=O, C–O–C) или π-связями с поверхностными группами целлюлозы.

В табл. 3 приведены сравнительные величины $\Delta F$ – изменения энергии Гельмгольца модельных ароматических соединений при адсорбции на поверхности целлюлозы, а также величины $\Delta_1$, отражающие влияние химического строения молекул и состава бинарного элюента на эти изменения. Эти величины рассчитывали следующим образом:

$$-\Delta F = -RT\ln K_p \quad (16)$$

$$\Delta_1 = \Delta F - \Delta F_0, \quad (17)$$

где $\Delta F_0$ – изменение энергии Гельмгольца при адсорбции бензола.

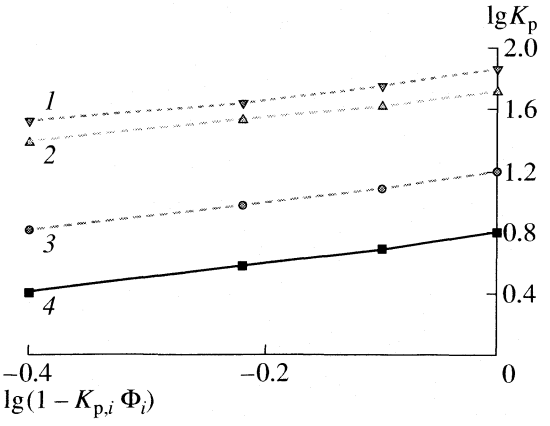



**Рис. 4.** Проверка применимости уравнения (15) к изотермам адсорбции для изученных систем. Растворитель – смесь *н*-гептан – изопропанол. Адсорбтивы – бензальдегид (*1*), бензиловый спирт (*2*), анизол (*3*) и бензол (*4*).

Величина $\Delta F$ характеризует приращение изменения энергии Гельмгольца адсорбированного ароматического соединения при вытеснении *н*-гептана с поверхности целлюлозы. Из табл. 3 следует, что наибольшее изменение $\Delta F$ = 10.8 кДж/моль наблюдается при адсорбции бензальдегида, образующего более прочные адсорбционные комплексы с функциональными группами поверхности полисахарида. Введение в систему изопропанола до 2% ослабляет связь этих соединений на 2.1 кДж/моль. Следует отметить, что величины $\Delta_1$ для каждого модельного ароматического соединения практически не изменяются при изменении содержания изопропанола в составе бинарного растворителя.

Таким образом, полученные из хроматографических пиков характеристики адсорбции модельных ароматических соединений на поверхности целлюлозы позволили оценить влияние химического строения молекул адсорбатов, а именно π-связей и функциональных групп, на взаимодействие их с поверхностью полисахарида, а также и влияние полярной добавки в неполярный растворитель.

Предложенное уравнение удовлетворительно описывает зависимости коэффициентов распределения адсорбируемых ароматических соединений от состава бинарного растворителя.

Таким образом метод молекулярной жидкостной хроматографии на основе анализа удерживания последовательно вводимых в колонку различных доз адсорбируемых соединений при изменении состава элюента позволяет рассчитать из хроматограмм изотермы адсорбции этих соединений и оценить изменение термодинамических функций в процессе образования адсорбционных комплексов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Martin A.J.P., Singe R.L.* // Biochem. J. 1941. V. 35. P. 1358.
2. Хроматография на бумаге / Под ред. И. Хайса, К. Мацека. М.: Издатинлит, 1962. 852 с.
3. *Porath J., Flodin P.* // Nature. 1959. V. 183. P. 1657.
4. *Porath J., Flodin P.* // Ibid. 1960. V. 188. P. 493.
5. *Hjerten S.* // Biochem. Biophys. Acta. 1964. V. 79. P. 393.
6. *Холькин Ю.И.* Хроматография в химии древесины. М.: Лесн. пром., 1968. 192 с.
7. *Кибардин С.А., Лазуркина В.Б.* // Успехи химии. 1969. Т. 38. С. 2279.
8. *Шеллард Э.* Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. М.: Мир, 1971. 192 с.
9. *Porath J.* // J. Chromatogr. 1971. V. 60. P. 167.
10. *Benson J.R., Wov D.J.* // Ibid. 1984. V. 22. P. 386.
11. *Dorris G.M., Gray D.C.* // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 71. P. 21.
12. *Peska J., Stamberg J., Blace Z.* // Czech. Pat. 1976. 172640.
13. *Peska J., Stamberg J., Hradil I., Ilavsky M.* // J. Chromatogr. 1978. V. 125. P. 455.
14. *Dernovaya L.I., Eltekov Yu.A.* // Ibid. 1988. V. 455. P. 263.
15. *Дерновая Л.И., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1843.
16. *Дерновая Л.И., Эльтеков Ю.А.* // Там же. 1996. Т. 70. С. 728.
17. *Dernovaya L.I., Eltekov Yu.A., Hradil J., Svec F.* // J. Chromatogr. 1991. V. 552. P. 365.
18. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
19. *Glueckauf E.* // J. Chem. Soc. 1947. P. 1302.
20. *Glueckauf E.* // J. Chem. Soc. Trans. Faraday. 1964. V. 60. P. 729.
21. *Кейлеманс А.* Хроматография газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 163 с.
22. *Huber J.F.K., Gerritse R.G.* // J. Chromatogr. 1971. V. 58. P. 134.
23. *Chuduk N.A., Eltekov Yu.A., Kiselev A.V.* // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 84. P. 149.
24. *Lehn J.-M.* Supramolecular Chemistry. Weinheim. VCH. 1995. 271 p.
25. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1468.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 315–320

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК: 504.3.054:544.723.23:544.772:547-302

# АДСОРБЦИЯ ЛЕТУЧИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ АТМОСФЕРЫ НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ СУРРОГАТОВ ТВЕРДЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

© 2006 г. **В. И. Богилло, М. С. Базилевская**

*Национальная академия наук Украины, Институт геологических наук, Киев*

*E-mail: vbog@carrier.kiev.ua*

Поступила в редакцию 21.09.2004 г.

Методом обращенной газовой хроматографии при конечных концентрациях изучена адсорбция 23 неполярных и полярных летучих органических загрязнителей атмосферы на поверхности силикагеля, углеродной сажи (карбопак) и карбонизованного силикагеля (карбосил), как суррогатов минеральных и углеродсодержащих аэрозолей. Сделан вывод о неоднородности поверхности материалов. Для описания экспериментальных изотерм предложен подход, основанный на локальном уравнении Лэнгмюра и прямоугольном распределении поверхности по энергиям адсорбции. Средние и дисперсии этих распределений сопоставлены с поляризуемостью сорбатов, их кислотно-основными характеристиками и установлено влияние этих параметров на адсорбционные характеристики.

Распределение высоко- и умеренно летучих органических загрязнителей атмосферы между воздухом и поверхностью твердых аэрозолей влияет на расстояние переноса этих соединений и скорость их стока из атмосферы [1]. Для расчета коэффициентов этих распределений широко используются количественные соотношения "структура–активность" (КССА) между экспериментально определенными коэффициентами распределения и физико-химическими параметрами молекул загрязнителей [2]. Однако все развитые до настоящего времени подходы к оценке этих коэффициентов распределения основаны на моделях адсорбции из газовой фазы на однородной поверхности, таких, как изотермы адсорбции Генри, Лэнгмюра, либо БЭТ [3]. Использование этого приближения может приводить к завышенным коэффициентам распределения и теплотам адсорбции, поскольку для их оценки наиболее широко используются КССА, основанные на параметрах распределения, определенных методом обращенной газовой хроматографии в области Генри, т.е. при максимальной адсорбционной способности центров поверхности [2, 4]. Доля таких активных центров на поверхности атмосферных частиц может быть чрезвычайно мала и эти параметры распределения не являются адекватными характеристиками общей активности их поверхности.

Поверхность большинства твердых материалов, особенно атмосферных аэрозолей является химически и структурно-неоднородной, что связано с существованием на ней многих типов адсорбционных центров, неодинаковых по активности, с различной топографией этих центров, с аморфной структурой поверхностного слоя и пористой структурой частиц [5]. В состав терригенных, углеродсодержащих и вулканических аэрозолей входят окислы различных элементов, преимущественно Si, Al, Fe, Ca, Mg и Ti, тогда как океанские аэрозоли обогащены многими переходными металлами. Поверхность аэрозолей при переносе в атмосфере непрерывно модифицируется и покрывается слоем нитратов и сульфатов, концентрация которых возрастает со временем переноса [6]. Разнообразие состава аэрозолей обуславливает и различную адсорбционную способность кислотно-основных центров их поверхности. Поэтому, процесс распределения примесей между их поверхностью и воздухом предпочтительнее описывать с помощью подходов, разработанных для адсорбции из газовой фазы на энергетически-неоднородной поверхности твердых тел [7].

В настоящей работе представлены экспериментальные данные по распределению летучих органических загрязнителей атмосферы между поверхностью суррогатов минеральных и углеродсодержащих аэрозолей и газовой фазой, полученные методом обращенной газовой хроматографии при конечных концентрациях (ОГХ) и установлены КССА между параметрами распределений неоднородной поверхности частиц по энергиям адсорбции и дескрипторами молекул загрязнителей.

Список "тестовых" соединений (Merck, Германия), использованных в измерениях методом ОГХ приведен в таблице. Большинство из них присутствует в тропосфере в заметных концентрациях и оказывает существенное влияние на концентрацию в ней гидроксильных радикалов и озона [8]. Параметры уравнения Антуана и плотности жид-

Дескрипторы структуры летучих загрязнителей атмосферы ($\alpha_e$, $A^3$) и кумулянты I-го ($E_{A_{av}}$, кДж/моль) и II-го ($\sigma^2_{E_a}$, кДж$^2$/моль$^2$) порядков распределений поверхности суррогатов твердых атмосферных аэрозолей по энергиям адсорбции загрязнителей

| Соединение | Дескрипторы | | | Карбопак | | Карбосил | | Силикагель | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\alpha_e$ | $\Sigma\alpha_2^H$ | $\Sigma\beta_2^H$ | $E_{A_{av}}$ | $\sigma^2_{E_a}$ | $E_{A_{av}}$ | $\Sigma^2_{E_a}$ | $E_{A_{av}}$ | $\sigma^2_{E_a}$ |
| *н*-Пентан | 10.0 | 0 | 0 | 43.8 | 0.00008 | 33.5 | 127.8 | 23.4 | 130.1 |
| *н*-Гексан | 11.8 | 0 | 0 | 48.4 | 0.00017 | 38.2 | 176.5 | 29.8 | 65.6 |
| *н*-Гептан | 13.6 | 0 | 0 | 53.3 | 0.00002 | 41.3 | 158.2 | 32.8 | 105.1 |
| Бензол | 10.3 | 0 | 0.14 | 47.7 | 13.2 | 38.0 | 160.1 | 35.4 | 61.2 |
| Дихлорметан | 6.5 | 0.10 | 0.05 | 28.0 | 104.2 | 33.0 | 143.6 | 28.8 | 136.8 |
| Хлороформ | 8.5 | 0.15 | 0.02 | 42.3 | 0.08 | 34.1 | 162.4 | 28.4 | 120.6 |
| Четыреххлористый углерод | 10.5 | 0 | 0 | 41.7 | 0.03 | 37.0 | 150.2 | 28.7 | 88.6 |
| 1,2-Дихлорэтан | 8.0 | 0.10 | 0.11 | 43.1 | 0.10 | 37.7 | 169.1 | 36.7 | 63.3 |
| Дибромметан | 9.3 | 0.10 | 0.10 | 36.0 | 1.60 | 34.0 | 156.9 | 29.5 | 124.2 |
| Бромоформ | 11.8 | 0.15 | 0.09 | 44.0 | 0.31 | 39.3 | 181.3 | 30.5 | 115.2 |
| 1,2-Дибромэтан | 11.3 | 0.10 | 0.17 | 46.7 | 0.14 | 40.9 | 165.9 | 33.3 | 129.2 |
| 1-Бромбутан | 13.9 | 0 | 0.12 | 50.7 | 0.0045 | 46.0 | 168.4 | 35.5 | 151.8 |
| Метилйодид | 8.0 | 0 | 0.13 | 25.4 | 104.7 | 31.9 | 123.5 | 25.9 | 119.6 |
| Сероуглерод | 6.9 | 0 | 0.07 | 37.3 | 120.3 | 32.1 | 141.3 | 26.9 | 115.6 |
| Ацетонитрил | 4.4 | 0.07 | 0.33 | 25.1 | 107.2 | 40.2 | 155.8 | 34.6 | 141.9 |
| Нитрометан | 7.4 | 0.06 | 0.32 | 26.6 | 0.00001 | 37.1 | 151.8 | 37.5 | 67.8 |
| Нитроэтан | 9.6 | 0.02 | 0.33 | 33.3 | 0.000008 | 41.6 | 173.6 | 38.0 | 121.3 |
| Метиловый спирт | 3.3 | 0.43 | 0.47 | 32.0 | 103.6 | 45.6 | 156.4 | 41.8 | 140.2 |
| Этиловый спирт | 5.1 | 0.37 | 0.48 | 37.4 | 129.8 | 50.7 | 170.4 | 46.7 | 156.1 |
| Ацетон | 6.4 | 0.04 | 0.49 | 28.4 | 108.6 | 38.8 | 148.7 | 37.5 | 136.2 |
| Диэтиловый эфир | 10.2 | 0 | 0.45 | 41.6 | 8.3 | 37.4 | 149.8 | 33.5 | 157.4 |
| Тетрагидрофуран | 8.2 | 0 | 0.48 | 31.1 | 29.5 | 39.6 | 165.8 | 39.8 | 138.4 |
| 1,4-Диоксан | 10.0 | 0 | 0.64 | 43.1 | 0.95 | 37.2 | 106.8 | 44.1 | 164.2 |

костей при стандартной температуре (293 K), необходимые для расчета их изотерм адсорбции из данных ОГХ, взяты из [9], а дисперсионные и кислотно-основные дескрипторы молекул, использованные в КССА – из [10, 11].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как основной составляющей терригенных аэрозолей в тропосфере служит кремнезем [6], то, в качестве их суррогата использовался силикагель S60 (Fluka, Германия), имеющий удельную поверхность, измеренную по низкотемпературной адсорбции азота, $S_A$ = 336 м$^2$/г. Как суррогат углеродсодержащих аэрозолей применяли графитированную сажу "карбопак" (Carbopack C, Supelco, Bellefonte, PA, США) с $S_A$ = 10 м$^2$/г и исходный силикагель, модифицированный низкотемпературной карбонизацией ацетилацетона (35% C по весу) [12], "карбосил" с $S_A$ = 100 м$^2$/г. Выбор последнего сорбента обусловлен тем, что углеродсодержащие аэрозоли, образующиеся при сжигании твердого топлива, содержат значительное количество кремнезема [6].

Эксперименты выполнялись на хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности. Использовали стальные колонки длиной 40 см и внутренним диаметром 3 мм. Колонки, заполненные сорбентами, предварительно прогревали в токе гелия при 200°C в течение 12 ч перед измерениями. Скорость газа-носителя (гелия) составляла 30–40 см$^3$/мин. Для коррекции времен удерживания на "мертвый" объем колонки использовали время удерживания воздуха. Объем вводимых в дозатор хроматографа жидких проб составлял 0.1, 0.5, 1.0 и 2.0 мкл (микрошприцы "Hamilton"). Адсорбцию изучали в диапазоне от 80 до 180°C с интервалом 10°C. Температура дозатора и детек-

тора была 200°С. Расчет давления паров сорбатов и заполнения поверхности сорбентов выполнялся по методу "одного пика" [13] и эти значения корректировались на полислойную адсорбцию в соответствии с подходом [14]. В соответствии с ним скорректированные давления паров сорбатов ($p_{кор}$) и заполнения поверхности сорбентов ($a_{кор}$) рассчитывались на основании исходных давления паров ($p$) и заполнения поверхности ($a$) по формулам:

$$p_{кор} = p/(1 - p/p_s), \quad a_{кор} = a/(1 - p/p_s),$$

где $p_s$ – давление насыщенных паров сорбата при температуре колонки $T$.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для всех изученных адсорбционных систем наблюдались заметные зависимости времени выхода максимума пика от объема вводимой в хроматограф пробы. Такая зависимость для метилйодида на поверхности силикагеля приведена на рис. 1а. Поскольку профили нисходящей части пиков совпадают для различных объемов пробы, то наблюдаемая ассиметрия пиков имеет равновесную (т.е. нелинейность изотерм адсорбции), а не кинетическую природу. Во всех случаях изотермы адсорбции, измеренные при различных температурах, имеют форму, выпуклую к оси заполнений (рис. 1б), т.е. не подчиняются уравнению Генри даже при малых заполнениях поверхности сорбентов (до 10% заполнения ее монослоя). Хотя уравнение Лэнгмюра лучше описывает полученные изотермы адсорбции в этом интервале заполнений, для большинства изученных систем, за исключением *н*-алканов на карбопаке, наблюдаются значительные отклонения от изотерм Лэнгмюра.

Предположение о неоднородности поверхности изученных материалов подтверждается также установленными нами вариациями изостерической теплоты адсорбции соединений ($Q_{st}$, кДж/моль) с заполнением поверхности, $a$ (мкмоль/м$^2$). Установлено, что теплота адсорбции максимальна в области Генри и экспоненциально снижается по мере заполнения поверхности и, например, в системе $CH_3I$–силикагель эта зависимость подчиняется уравнению:

$$Q_{st} = 22.8 + 25.6\exp(-a/3), \quad r = 0.999.$$

Таким образом, процессы распределения изученных летучих органических соединений между газовой фазой и поверхностью суррогатов аэрозолей необходимо описывать с учетом неоднородности их поверхности.

Уравнение адсорбции соединения из газовой фазы на энергетически-неоднородной поверхности твердого тела, можно записать в общем виде, как [7]:

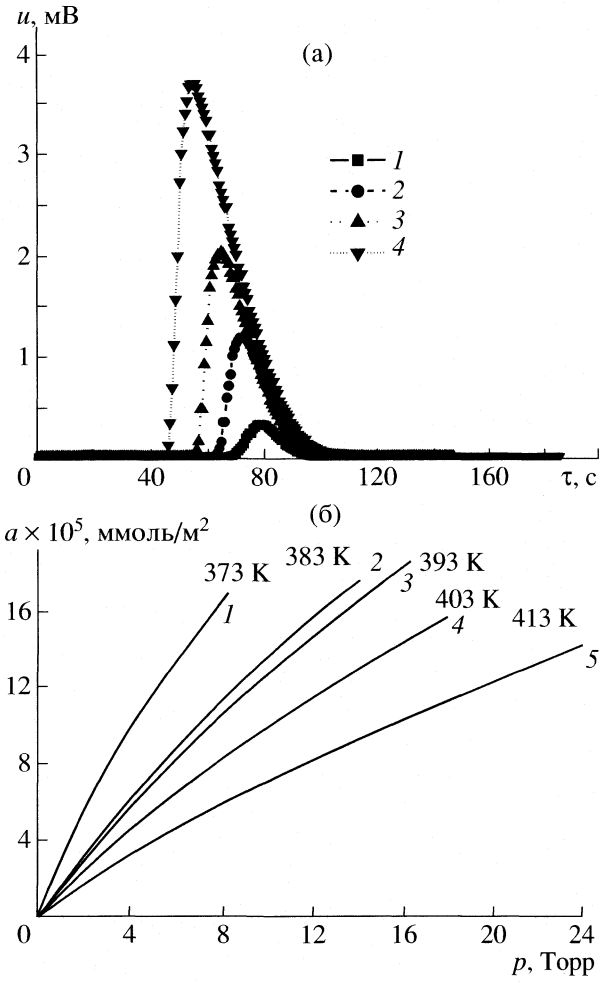



**Рис. 1.** Адсорбция $CH_3I$ на поверхности силикагеля в хроматографических условиях: а – хроматографические пики при различных размерах пробы в колонке: 0.1 (*1*), 0.5 (*2*), 1.0 (*3*), 2.0 мкл (*4*); б – изотермы адсорбции, рассчитанные из профиля пиков при различных температурах: 373 (*1*), 383 (*2*), 393 (*3*), 403 (*4*), 413 K (*5*); $y$ – сигнал детектора.

$$\Theta(p, T) = \int_{E_{A\,min}}^{E_{A\,max}} \theta(p, T, E_A)\rho(E_A)dE_A, \qquad (1)$$

где $\Theta(p, T) = a/a_m$ – степень заполнения поверхности при давлении сорбата $p$ и температуре $T$, $a$ – заполнение поверхности при $p$ и $T$, $a_m$ – емкость монослоя, $\theta(p, T, E_A)$ – степень заполнения локального участка поверхности с энергией адсорбции $E_A$, $\rho(E_A)$ – нормированная дифференциальная функция распределения поверхности по $E_A$, $E_{Amin}$ и $E_{Amax}$ – нижний и верхний пределы этого распределения.

Для решения уравнения 1 необходимо подставить в него конкретное выражение для изотермы адсорбции на локальном участке поверхности, $\theta(p, T, E_A)$. Предположим, что заполнение этого

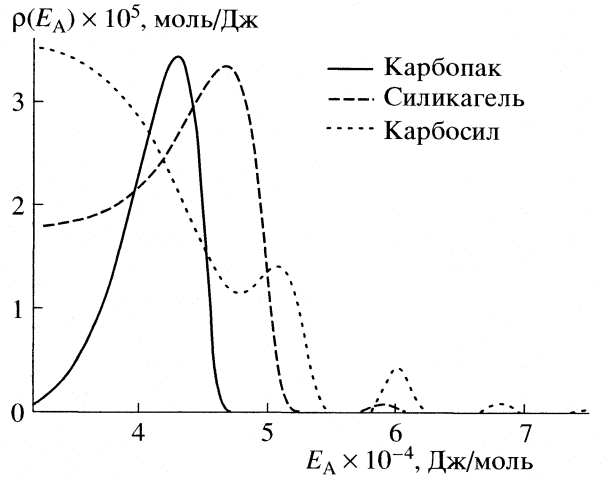



**Рис. 2.** Распределения поверхности суррогатов твердых атмосферных аэрозолей по энергии адсорбции 1,2-дихлорэтана, рассчитанные методом регуляризации: *1* – карбопак, *2* – силикагель, *3* – карбосил.

участка поверхности описывается изотермой Лэнгмюра, т.е. протекает локализованная адсорбция в отсутствие латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами:

$$\theta(p, T, E_A) = \frac{pK_0^{-1}\exp(E_A/RT)}{1 + pK_0^{-1}\exp(E_A/RT)}, \qquad (2)$$

где $R$ – универсальная газовая постоянная и $K_0$ – константа Лэнгмюра, которую можно оценить по уравнению [7]:

$$K_0 = p_s\exp(\Delta Q_v/RT), \qquad (3)$$

где $\Delta Q_v$ – теплота парообразования сорбата.

Одним из эффективных численных методов решения уравнения (1) является метод регуляризации [15]. На рис. 2 приведены распределения поверхности материалов по энергиям адсорбции 1,2-дихлорэтана, полученные с помощью модифицированного варианта этого метода, изложенного в [16]. Видно, что самое узкое унимодальное распределение характерно для карбопака, имеющего наиболее однородную поверхность, тогда как для силикагеля и карбосила наблюдается несколько пиков на этих кривых. Появление таких пиков на кривых распределения может указывать на существование различных типов адсорбционных центров на их поверхности, значительно отличающихся по активности.

Положение и форма кривой распределения зависит также от природы адсорбируемых соединений. Установлено, что при переходе от $CH_2Cl_2$ к 1,2-$C_2H_4Cl_2$ и к 1-$C_4H_9Br$ возрастание размера сорбируемой молекулы галогеналкана и ее поляризуемости приводит к уширению пиков и к их сдвигу в сторону более высоких энергий адсорбции.

Хотя метод регуляризации позволяет наглядно продемонстрировать проявление неоднородности поверхности изученных материалов, он плохо подходит для поиска КССА процесса адсорбции на такой поверхности. Функциями (активностями) в КССА для процессов адсорбции на неоднородной поверхности твердых тел выступают не термодинамические функции адсорбции, либо логарифмы коэффицентов распределения, используемые в КССА для области Генри, а кумулянты (семивариантны) распределений поверхности частиц по энергиям либо свободным энергиям адсорбции [5]. Удобным способом вычисления кумулянтов может быть использование таких функций распределения в (1), при которых оно имеет аналитическое решение.

Наиболее простым распределением, позволяющим получить аналитическое решение (1) является прямоугольное, т.е. линейное снижение $E_A$ с ростом θ:

$$\rho(E_A) = \begin{cases} 1/(E_{A\,max} - E_{A\,min}), \\ E_{A\,min} \le E_A \le E_{A\,max}, \\ 0, \quad E_A < E_{A\,min}; \quad E_A > E_{A\,max}. \end{cases} \qquad (4)$$

Вводя новую переменную $x = E_A/RT - \ln K_0$, получим следующее решение уравнения (1) с локальной изотермой Лэнгмюра и с прямоугольным распределением по $E_A$ [13]:

$$a = \frac{a_m}{x_{max} - x_{min}}\ln\left\{\frac{1 + p\exp x_{max}}{1 + p\exp x_{min}}\right\}, \qquad (5)$$

где $x_{max} = E_{A\,max}/RT - \ln K_0$ и $x_{min} = E_{A\,min}/RT - \ln K_0$).

Кумулянты первого и второго порядка этого распределения (среднее ($K_I$) и дисперсия ($K_{II}$)) записываются, как:

$$K_I = E_{A\,av} = \frac{E_{A\,max} + E_{A\,min}}{2} \text{ и}$$

$$K_{II} = \sigma^2_{E_A} = \frac{E^3_{A\,max} - E^3_{A\,min}}{3(E_{A\,max} - E_{A\,min})} - K_I^2.$$

Как показано в [2], адсорбция летучих органических соединений из газовой фазы на поверхности многих материалов в области Генри подчиняется следующему эмпирическому уравнению:

$$-\Delta H_A = K_H\alpha_e + \alpha_{s\,H}\Sigma\beta_2^H + \beta_{s\,H}\Sigma\alpha_2^H + \zeta_H, \qquad (6)$$

где $\Delta H_A$ – мольная энтальпия адсорбции в области Генри, $\alpha_e$ – молекулярная деформационная поляризуемость сорбируемого вещества ($A^3$), $\Sigma\beta_2^H$ и $\Sigma\alpha_2^H$ – его эффективные основность и кислотность в водородной связи в шкале Абрахама [11], константа $K_H$ характеризует поляризуемость цен-

тров поверхности, константы $\alpha_{sH}$ и $\beta_{sH}$ определяют кислотность и основность центров поверхности в водородной связи с сорбируемым веществом, а $\zeta_H$ – постоянная для данной поверхности.

В соответствии с [5], вместо $-\Delta H_A$ в уравнении (6) необходимо использовать кумулянты $K_I$ и $K_{II}$. В таблице приведены эти кумулянты для адсорбции "тестовых" молекул на поверхности изученных материалов, усредненные по четырем температурам. Расчет значений $x_{max}$ и $x_{min}$, необходимых для вычисления этих кумулянт проводился по уравнению (5). Это выражение хорошо аппроксимирует полученные из хроматографических данных изотермы адсорбции и квадрат коэффициента множественной корреляции ($r^2$) во всех случаях превышал 0.9999. Среднеквадратичная погрешность определения параметров этого уравнения ($a_m$, $x_{max}$ и $x_{min}$) составляла 2–15%.

Из данных таблицы можно видеть, что в отличие от почти однородной поверхности углеродной сажи, при переходе к силикагелю и к карбосилу дисперсии распределений сильно возрастают. Эти кумулянты были сопоставлены с дескрипторами "тестовых" молекул. Результаты регрессионного анализа приведены ниже:

карбопак:

$$E_{A\,av} = (9.8 \pm 5.4) + (3.1 \pm 0.5)\alpha_e + \\ + (29.2 \pm 10.6)\Sigma\alpha_2^H, \quad r = 0.85$$

$$\sigma_E^2 = (182 \pm 39) - (15.7 \pm 3.5)\alpha_e, \quad r = 0.78;$$

карбосил:

$$E_{A\,av} = (24.4 \pm 3.6) + (1.0 \pm 0.3)\alpha_e + \\ + (30 \pm 7)\Sigma\alpha_2^H + (11.6 \pm 3.8)\Sigma\beta_2^H, \quad r = 0.77$$

$$\sigma_E^2 = (126 \pm 19) + (2.8 \pm 1.7)\alpha_e + (89 \pm 37)\Sigma\alpha_2^H, \\ r = 0.52;$$

силикагель:

$$E_{A\,av} = (21.1 \pm 3.4) + (0.66 \pm 0.31)\alpha_e + \\ + (19.4 \pm 6.8)\Sigma\alpha_2^H + (25.3 \pm 3.6)\Sigma\beta_2^H, \quad r = 0.88,$$

$$\sigma_E^2 = (84 \pm 32) + (84 \pm 33)\Sigma\beta_2^H, \quad r = 0.55.$$

Как следует из этих данных, средняя поляризуемость центров поверхности изученных сорбентов возрастает в ряду: карбопак > карбосил > силикагель. Аналогичное снижение коэффициента $K_H$ при переходе от углеродсодержащих к кремнеземным материалам наблюдалось нами ранее при анализе данных по адсорбции летучих органических соединений на их поверхности в области Генри [2]. Более низкие значения коэффициентов, полученные в настоящей работе (3.1 и 0.7 по сравнению с 3.2–5.8 и 1.5–2.3 [2]) обусловлены тем, что на основании хроматографических данных в области Генри определяются характеристики только наиболее активных центров поверхности твердого тела, тогда как эксперимент в области конечных концентраций дает возможность рассчитать средние характеристики центров во всей области заполнения монослоя.

Средняя кислотность центров поверхности в водородной связи с летучими полярными органическими соединениями ($\alpha_{sH}$) снижается в ряду: силикагель > карбосил > карбопак. Найденный ряд изменения средней кислотности центров поверхности объясняется снижением концентрации гидроксильных групп и их активности на поверхности кремнезема при ее покрытии углеродом.

Неожиданным, судя по коэффициентам ($\beta_{sH}$), является порядок изменения средней основности центров поверхности в водородной связи в ряду: карбосил ≈ карбопак > силикагель. Одной из причин такой последовательности может быть слабое изменение параметра $\Sigma\alpha_2^H$ в ряду изученных летучих соединений. Возможно также существование сильных электронодонорных центров на поверхности карбосила и карбопака, таких, как базисные грани графита, представляющие собой конденсированные π-системы бензольных колец, групп ~C=O, ~C(O)OH, превосходящих по своей основности электронодонорные центры поверхности силикагеля (~Si–O–Si~, ~Si–OH).

Как следует из полученных данных, предложенный подход позволяет проследить также зависимость дисперсии распределения поверхности по $E_A$ от дескрипторов структуры адсорбируемых веществ. Величина этой дисперсии определяется как химической неоднородностью поверхности, так и характером ее топографии [7]. Видно, что наиболее существенный вклад в дисперсию на карбопаке вносит поляризуемость центров его поверхности, тогда как для карбосила важны также и электронодонорные центры. Значительное влияние кислотных центров на этот параметр проявляется только для силикагеля, на поверхности которого возможно существование различных типов протонодонорных силанольных групп (изолированные, вицинальные и геминальные силанольные группы [17]).

Таким образом, из полученных данных следует, что распределение "тестовых" летучих органических примесей между газовой фазой и поверхностью суррогатов твердых атмосферных аэрозолей не подчиняется уравнениям адсорбции на однородной поверхности. Предложенный подход позволяет при использовании формул (2)–(5) оценивать влияние температуры на эти коэффициенты и на поверхностную концентрацию примесей на аэрозолях.

Авторы признательны проф. Р. Лебоде (университет им. М. Склодовской-Кюри, Люблин, Польша) за предоставленный им образец карбосила.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Базилевская М.С., Богилло В.И.* // Экология окружающей среды и безопасность жизнедеятельности. 2003. № 4. С. 76.
2. *Bazylevska M.S., Bogillo V.I.* // Role of interfaces in environmental protection / Ed. by S. Barany, Ed. NATO Sci. Ser. IV/24. Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 2003. P. 153.
3. *Pankow J.F.* // Atmos. Environ. 1987. V. 21. P. 2275.
4. *Goss K.U., Schwarzenbach R.P.* // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 1.
5. *Bogillo V.I.* // Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents / Ed. by A. Dabrowski, V.A. Tertykh. Ch. 1. 7. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 135.
6. *Pokrovskiy V.A., Bogillo V.I., Dabrowski A.* // Adsorption and its application in industry and environmental protection / Ed. by A. Dabrowski. Amsterdam: Elsevier, 1999. P. 571.
7. *Jaroniec M., Madey R.* Physical adsorption on heterogeneous solids. Amsterdam: Elsevier, 1988. 351 p.
8. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. СПб.: Химиздат, 2001. 351 с.
9. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
10. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 77th Ed. Cleveland: Boca Raton, CRC Press, 1996. P. 10–205 – 10–212.
11. *Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1994. P. 1777.
12. *Turov V.V., Leboda R., Bogillo V.I. et al.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 1237.
13. *Bogillo V.I., Shkilev V.P., Voelkel A.* // J. Materials Chem. 1998. V. 8. P. 1953.
14. *Balard H.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 1260.
15. *Szombathely M.V., Brauer P., Jaroniec M.*// J. Comput. Chem. 1992. V. 13. P. 17.
16. *Bogillo V.I., Shkilev V.P.* // J. Therm. Anal. Calorimetr. 1999. V. 55. P. 483.
17. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 1127 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 321–327

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.49:546.72

# ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕДОКС-ПРОЦЕССА Fe(III) → Fe(0) НА АЛЮМИНИИ С УЧЕТОМ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ

**© 2006 г. А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков**

*Казанский государственный технологический университет*

*E-mail: alfedr@kstu.ru*

Поступила в редакцию 14.02.2005 г.

Предложена математическая модель редокс-процесса Fe(III) → Fe(0), протекающего на алюминии в водном растворе на основе модифицированного уравнения Дельмона с учетом изменения фрактальной размерности поверхности твердой фазы во времени.

Сплавы и композиции на основе железа и алюминия занимают особое место среди перспективных, как с теоретической, так и с прикладной точек зрения, интерметаллических систем, обладающих уникальным комплексом физико-химических, механических, магнитных и коррозионных свойств [1–3]. Однако алюминиды железа все еще не востребованы промышленностью, из-за отсутствия относительно простого и недорогого способа их получения.

Для синтеза систем Fe–Al в настоящее время используют механохимические методы, которые далеко не всегда эффективны и весьма энергозатратны [4]. Нами предложен способ синтеза такой системы, основанный на использовании редокс-процесса, протекающего на алюминии в растворе, содержащем ионы Fe(III) [5]. В результате данного процесса формируются частицы сферической формы, имеющие на своей поверхности субиндивиды элементного железа той же формы.

Известно, что в результате эволюции любых физико-химических систем, находящихся в неравновесных условиях, возможно образование фрактальных структур и нанокомпозитов [6]. Широко известно образование дендритоподобных структур, например, при неравновесном электрохимическом осаждении металлов, при затвердевании сплавов в условиях сильного переохлаждения или в процессах фазового распада. Данные методы можно классифицировать как формирование наноструктур в объеме матрицы в условиях химической модификации последней. Это дает возможность контролировать параметры частиц в матрице на стадии их формирования и менять эти параметры в процессе эксплуатации материала.

Очевидно, что характерная для фрактальных объектов геометрическая периодичность существенным образом влияет на их поведение в различных физико-химических процессах, среди которых наиболее важными являются поверхностные явления и твердофазные реакции. Учитывая этот факт, в настоящее время при описании кинетики топохимических процессов широко применяются некоторые принципы фрактальной геометрии [7–11]. Будучи количественной интегральной характеристикой микроструктуры объекта, фрактальная размерность ($D$) позволяет находить площадь его поверхности или объем с заданным уровнем приближения. При этом взаимосвязь площади поверхности твердофазных реагентов и их фрактальной размерности дает возможность использовать величину $D$ в формально-кинетическом анализе [12]. Так, в случае, когда скорость гетерогенной реакции пропорциональна площади поверхности реакционной зоны, а величина $D$ в ходе реакции остается неизменной, простая подстановка значений фрактальной размерности в формально-кинетические соотношения позволяет получить обобщенное уравнение, описывающее скорость реакции, идущей в кинетическом режиме:

$$d\alpha/dt \sim (1 - \alpha)^{(D-1)/D}, \quad (1)$$

где $\alpha$ – степень превращения.

В предельных случаях ($D$ = 2 и 3) соотношение (1) соответствует хорошо известным уравнениям "сжимающегося цилиндра" и "сжимающейся сферы" [13]. Аналогичным образом, по мнению авторов работы [12], могут быть получены уравнения, описывающие кинетику реакций, лимитируемых процессами диффузии (уравнение Гинстлинга–Броунштейна)

$$d\alpha/dt \sim [(1 - \alpha)^{(2-D)/D} - 1]^{-1} \quad (2)$$

и зародышеобразования (уравнение Аврами–Колмогорова)

$$d\alpha/dt \sim (1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{(D-1)/D}. \quad (3)$$

В ряде случаев поверхность твердого тела может не иметь фрактальных свойств, однако фрак-

тальным является распределение реакционных центров по поверхности. Для описания кинетики процессов, идущих с участием реакционных центров, может использоваться "реакционная фрактальная размерность", т.е. размерность множества реакционных центров [14].

Введение фрактальной размерности в уравнения топохимической кинетики позволяет количественно учитывать влияние состояния поверхности, а также – в перспективе – изменение ее морфологии во времени. Аналогичные уравнения позволяют описывать кинетику процессов, протекающих в твердой фазе.

В настоящей работе рассмотрена возможность применения фрактальной геометрии для описания процесса выделения элементного железа на диспергированном в водном растворе алюминии и прогнозирования кинетических параметров этого процесса. В основу модели осаждения железа(0) на поверхности алюминия были положены теоретические воззрения Дельмона [15] о зародышеобразовании на поверхности твердого тела.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику процесса изучали методом отбора проб через фиксированные промежутки времени [16]. Реакцию проводили в стеклянном сосуде, снабженном магнитной мешалкой (≈250 об./мин). Полученный осадок отделяли магнитной сепарацией от маточного раствора, промывали бидистиллятом до нейтральной реакции и сушили под вакуумом при 60°C. Дополнительный контроль общего содержания железа в растворе осуществляли методом рентгенофлуоресцентного анализа на установке VRA-20L (Carl Zeiss). Режим измерений: кристалл-анализатор LiF 200, напряжение 55 кВ, ток 35 мА, рентгеновская трубка с анодом из вольфрама, коллиматор 2, счетчик SZ, дискриминатор 1.0 В, чувствительность $3 \times 10^4$–$1 \times 10^5$ импульс/(с см$^2$).

Для оценки физико-химических свойств синтезированных дисперсных железоалюминиевых систем были проведены их исследования с использованием рентгенофазового анализа (ДРОН-2). Режим записи дифрактограмм: напряжение 30 кВ и ток 15 мА, щели гониометра составляли 1–1–$1 \times 8$ мм$^2$, а диапазон углов записи $2\vartheta$ составлял от 20 до 160 град. Дифрактограммы обрабатывали с помощью многофункционального программного продукта MAUD 1.999 [17, 18]. В качестве эталона для сравнения профилей линий (определение размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений) использовали отожженную медную фольгу.

Анализ и микросъемка частиц исходного алюминия и полученных осадков проводили на электронном сканирующем микроскопе "Philips SM XL-30 TMP" при следующих параметрах: шкала $\Delta E = 10$ кэВ (0–500), время набора $t = 100$ с, $E_{эл.зонда} = 30$ кэВ. Размер зоны микроанализа варьировали в диапазоне от $20 \times 30$ до $50 \times 75$ мкм$^2$.

Удельную пористость предварительно вакуумированных (0.01 мм рт. ст.) образцов определяли методом ртутной порометрии на приборе "Porosimeter 2000" при давлениях от 0.7 до 199 МПа.

Фрактальную размерность ($D$) образцов определяли путем обработки данных, полученных методом ртутной порометрии, с использованием уравнения Неймарка [19].

$$D = 2 + d\left(\lg \int_0^V p dV\right)/d\lg p = 2 + d(\lg f(p))/d(\lg p), \quad (4)$$

где $f(p) = \int_0^V p dV$, $V$ – интрузия ртути, $p$ – приложенное давление.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические кривые выделения Fe(0) $\alpha - \tau$ имеют типичную для топохимических реакций форму с достаточно явно выраженным индукционным периодом, стадией развития и торможения реакции [5]. В этой связи можно констатировать, что восстановление Fe(III) дисперсным алюминием – один из процессов, для которых применимы теоретические выкладки Дельмона, поскольку при этом не приходится сильно отклоняться от его моделей. С одной стороны, в таком процессе диффузия не является лимитирующей стадией, так как применяется перемешивание и относительно малые количества дисперсного алюминия. С другой стороны, частицы используемых образцов алюминия и формирующегося $\alpha$-железа имеют почти сферическую форму и близкие размеры, что подтверждается микроскопическими исследованиями.

Формирование осадка Fe(0) происходит на поверхности частиц алюминия с сохранением формы и геометрических размеров исходной матрицы, т.е. имеет место одновременное растворение алюминия и образование сферических зародышей металлического железа. С течением времени основное количество алюминия растворяется, а формирующаяся частица железа представляет собой практически полую сферу с большим количеством сферических субиндивидов на поверхности, пор и находящихся в них зародышей. Об этом также косвенно свидетельствует величина насыпной плотности, которая аномально низка для полученных порошков (1.25 г/см$^3$). Осаждение железа на частицах алюминия идет неравномерно, т.е. на любой стадии реакции имеются как части-

цы, полностью покрытые осадком, так и частицы, не вступившие в реакцию.

Ранее проведенные исследования показали, что в результате редокс-процесса, протекающего на поверхности алюминия при его контакте с раствором, содержащем ионы железа(III), образуются неупорядоченные твердые растворы замещения алюминия в железе [5].

Следует отметить, что оксидная пленка на поверхности частиц дисперсного алюминия отличается от пленки на поверхности компактного металла. Она весьма неоднородна и представляет собой аморфную матрицу оксида алюминия с включениями мельчайших кристаллитов $\gamma$-$Al_2O_3$. Известно также, что кристаллический оксид, возникающий в сухом воздухе или после высокотемпературного прогревания порошков, растягивает решетку металла при комнатной температуре и сжимает ее с ростом температуры [20]. Появление касательных напряжений, более или менее равномерно распределенных по объему частиц, обусловлено различием структуры и термического расширения алюминия и оксида [21]. Вследствие этого микроструктура поверхности оксидного слоя на частицах алюминия отличается наличием множества микротрещин, возникновение которых может быть обусловлено высокими напряжениями в оксидных оболочках вследствие значительных отличий мольных объемов металла и оксида, а также различной плотностью аморфного и кристаллического оксидов [21, 22]. Кроме того, оксидные оболочки на частицах имеют большое количество структурных дефектов.

Следует также отметить, что порошки, частицы которых покрыты кристаллической поверхностной пленкой, окисляются интенсивнее, чем покрытые аморфным оксидом [23]. Указанные особенности компактного и дисперсного алюминия обусловливают специфический характер их взаимодействия с раствором, содержащим ионы Fe(III). Благодаря уникальному сочетанию защитных свойств поверхностных оксидно-гидроксидных слоев и собственной химической активности алюминий в определенных условиях вступает в химическое взаимодействие с окружающей средой, в результате которого образуются продукты, обладающие рядом специфических свойств. Следует отметить, что скорость разрушения оксидно-гидроксидных пленок на поверхности алюминия зависит от концентрации и природы аниона в растворе [24]. Этот процесс ускоряется в присутствии $Cl^-$-, $Br^-$-, $I^-$-анионов, которые разрушают поверхностную пленку [24]. Наполнение пленки анионами приводит к увеличению катионной проводимости и пассивирующая пленка становится способной поддержать высокую плотность тока. Кроме того, хлорид-ионы могут адсорбироваться на оксидной пленке с образованием и последующим растворением хлоридных "островков", катализирующих растворение пленки, поскольку микроструктура поверхности оксидного слоя на частицах алюминия отличается наличием множества микротрещин и дефектов, возникновение которых может быть обусловлено высокими напряжениями в оксидных оболочках. Последнее обусловлено значительным отличием мольных объемов металла и оксида, а также различной плотностью аморфного и кристаллического оксидов [25, 26]. Благодаря этому процесс миграции хлорид-ионов через оксидную пленку к поверхности металла будет облегчен и интенсивность ионизации алюминия возрастет. Соответственно в образующихся порах или "слабых" местах на поверхности алюминиевой частицы будет иметь место образование зародышей элементного $\alpha$-железа.

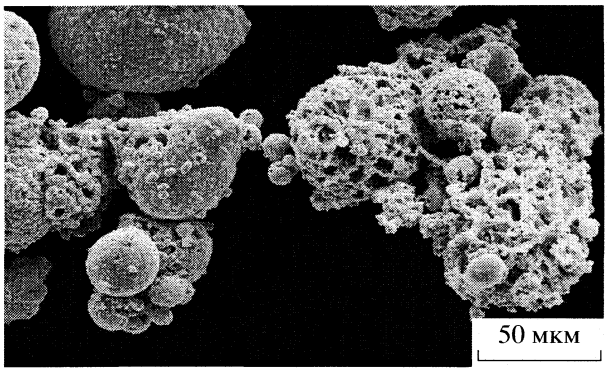



**Рис. 1.** Микрофотография осадка железа на частицах алюминия.

Поскольку, согласно данным электронно-микроскопического анализа (рис. 1), зародыши железа имеют разные размеры, можно отклонить версию о мгновенном зародышеобразовании, при котором все зародыши были бы одинаковы, и предположить, что последние образуются с постоянной скоростью. По этой причине математический анализ кинетических данных процесса выделения железа основывается на модели зародышеобразования с постоянной скоростью, предложенной Дельмоном [15].

В этой связи рассмотрим сферическую частицу, образующее пространство которой можно описать как

$$V = (4\pi/3)R^D, \qquad (5)$$

где $R$ – радиус образовавшейся частицы железа, $D$ – фрактальная размерность.

Для установления связи между степенью превращения ($\alpha$) и временем ($t$) разобьем объем образующегося пространства на ряд слоев толщи-

ной $dx$, находящихся на расстоянии $R - x$ от центра частицы.

Степень превращения $\alpha(x, t)$ для совокупности сфер радиусом $(R - x)$ определяется как доля общей поверхности, покрытая осадком железа. Тогда $1 - \alpha(x, t)$ – доля поверхности алюминия, оставшаяся свободной. Рассмотрим вероятность $w(x, t)$ того, что данная точка поверхности не покрыта осадком. Если предположить, что число рассматриваемых частиц достаточно велико, чтобы получить усредненную статистическую модель, то вероятность $w(x, t)$ того, что данная точка оказалась не закрыта осадком, соответствует доле тех точек поверхности алюминия, которые оказались непокрытыми, т.е.

$$w(x, t) = 1 - \alpha(x, t). \quad (6)$$

Согласно [15], на основе распределения Пуассона

$$w(x, t) = \exp\left[-\int_0^t \gamma(x, t)S(x, t)d\theta\right], \quad (7)$$

где $\gamma(x, t)$ – количество центров зародышеобразования, имеющих к моменту времени $\theta$ – площадь $S(x, t)$, $\theta$ – момент возникновения зародышей, $x$ – расстояние, отделяющее поверхность раздела от поверхности частицы (глубина слоя осажденного железа).

Тогда по формуле (6)

$$\alpha(x, t) = 1 - \exp\left[-\int_0^t \gamma[x, t]S(x, t)d\theta\right]. \quad (8)$$

Таким образом, для количественного описания зависимости $w(x, t)$ необходимо установить вид функциональной зависимости параметров $\gamma(x, t)$ и $S(x, t)$ от $x$ и $t$.

Число центров $\gamma(x, t)$, которые появляются на сфере (при $D = 3$) радиусом $R - x$ в момент времени $\theta$, определяется выражением [15]

$$\gamma(x, t) = \frac{R^2}{(R - x)^2}g(\theta), \quad (9)$$

где $g(\theta)$ – функция, характеризующая скорость появления центров зародышеобразования (мгновенная, постоянная, степенная и др.).

При $D = 2$

$$\gamma(x, t) = \frac{R}{R - x}g(\theta), \quad (10)$$

а при $D = 1$

$$\gamma(x, t) = g(\theta). \quad (11)$$

В зависимости от фрактальной размерности $D$ величина $S(x, t)$ принимает различные значения. Поверхность $S(x, t)$ в каждом центре при трехмерном процессе ($D = 3$) будет, согласно [15], равна

$$S(x, t) = \pi\frac{R - x}{R}[k_i^2(t - \theta)^2 - x^2]. \quad (12)$$

где $k_i$ – скорость продвижения поверхности раздела или роста зародыша.

При двумерном процессе ($D = 2$) величина $S(x, t)$ составляет

$$S(x, t) = \left(\pi\frac{R - x}{R}\right)^{1/2}[k_i^2(t - \theta)^2 - x^2], \quad (13)$$

а при одномерном ($D = 1$) –

$$S(x, t) = [k_i^2(t - \theta)^2 - x^2]. \quad (14)$$

Учитывая формулы (9)–(11) и (12)–(14), интеграл в выражении (8) при $D = 3$ можно выразить с помощью функции

$$F_s(x, t) = \int_0^{t - x/k_i} \pi\frac{R}{R - x}[k_i^2(t - \theta)^2 - x^2]g(\theta)d\theta, \quad (15)$$

при $D = 2$

$$F_s(x, t) = \int_0^{t - x/k_i} \left(\pi\frac{R}{R - x}\right)^{1/2}[k_i^2(t - \theta)^2 - x^2]g(\theta)d\theta, \quad (16)$$

а при $D = 1$

$$F_s(x, t) = \int_0^{t - x/k_i} [k_i^2(t - \theta)^2 - x^2]g(\theta)d\theta. \quad (17)$$

Получаем

$$\alpha(x, t) = 1 - \exp[-F_s(x, t)]. \quad (18)$$

Принимая для модели зародышеобразования с постоянной скоростью $g(\theta) = k_{g0}$ [15], с учетом уравнений (15)–(18) можно определить зависимость $\alpha$ от $t$ при различных значениях $D$.

Для удобства используем следующие приведенные величины:

$A_{s(0)} = 4\pi R^D k_{g0}/k_i$ – безразмерный параметр, характеризующий общую скорость превращения; индекс "s" означает, что параметр $A_{s(0)}$ относится к образцам, состоящим из одинаковых сферических зерен, а индекс (0) указывает на зародышеобразование с постоянной скоростью, т.е. имеет нулевой порядок; $\pi = (k_i/R)t$ – приведенное время;

$\xi = x/R$ – безразмерный радиус;

где $k_{g0}$ – удельная константа скорости зародышеобразования, относящаяся к единице площади поверхности твердого вещества, $t$ – текущее время.

В соответствии с теорией Дельмона зависимость между степенью превращения α и приведенным временем τ выражается уравнениями:

при $D = 3$

$$\alpha = 1-(1-\tau)^3 - 3\int_0^{\tau}(1-\xi)^2 \times \exp\left(-\frac{A_{s(0)}}{12}\frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{1-\xi}\right)d\xi, \quad (19)$$

при $D = 2$

$$\alpha = 1-(1-\tau)^2 - 2\int_0^{\tau}(1-\xi) \times \exp\left(-\frac{A_{s(0)}}{12}\frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{(1-\xi)^{1/2}}\right)d\xi, \quad (20)$$

при $D = 1$

$$\alpha = 1-(1-\tau) - \int_0^{\tau}\exp\left(-\frac{A_{s(0)}}{12}\frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{(1-\xi)^0}\right)d\xi, \quad (21)$$

в общем виде

$$\alpha = 1-(1-\tau)^D - D\int_0^{\tau}(1-\xi)^{D-1} \times \exp\left(-\frac{A_{s(0)}}{12}\frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{(1-\xi)^{(D-1)/2}}\right)d\xi. \quad (22)$$

Следует отметить, что для расчета кинетических параметров в ряде исследований [9, 10] используют табулированные целочисленные величины уравнения (19), приведенные в работе Дельмона [15], а, следовательно, не учитывают возможности изменения фрактальной размерности образцов во времени, что предполагает наличие дробных значений $D$ в уравнении (22).

В настоящей работе была использована методика определения фрактальной размерности частиц по данным ртутной порометрии [19]. На рис. 2 представлены кривые интрузии ртути, полученные с помощью вышеуказанного метода для трех объектов: дисперсного алюминия, синтезированных композитного железоалюминиевого и полученного путем травления в щелочи последнего – железного порошков. Согласно этим кривым частицы дисперсного алюминия обладают небольшой пористостью, причем основная ее часть приходится на крупные поры. Это обусловлено предысторией получения алюминиевого порошка (из расплава), что обусловливает преимущественно гладкую форму частиц. Следует отметить, что суммарный объем пор железоалюминиевых частиц примерно в три раза больше, чем алюминиевых, однако при этом наблюдается равномерное распределение пор по размерам. В случае удаления остаточного алюминия посредством травления осадка в растворе NaOH (3.0 моль/л), суммарная пористость несколько увеличивается. Как видно из рис. 2, указанное изменение связано в основном с увеличением объема крупных пор, тогда как суммарный объем мелких пор изменяется в значительно меньшей степени. На рис. 3 приведены графики зависимости функции $f(p)$ от приложенного давления в логарифмических координатах.

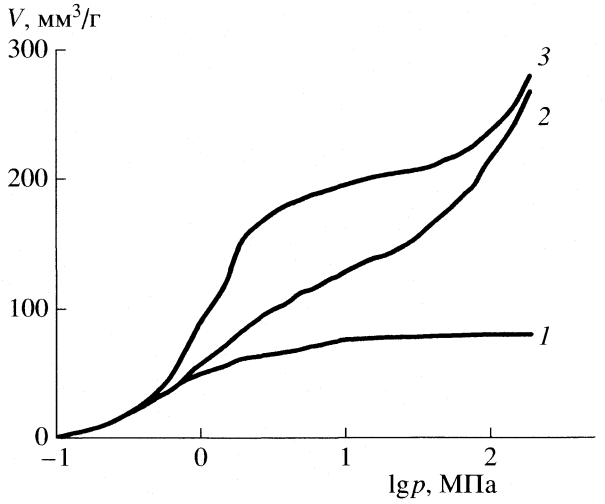



**Рис. 2.** Экспериментальные кривые интрузии ртути для микрочастиц: *1* – алюминия, *2* – железоалюминиевых образцов, *3* – железа.

Анализ кривых интрузии ртути с применением уравнения Неймарка [19] показывает, что для микрочастиц алюминия фрактальная размерность равна 2.04 ± 0.02 (гладкая поверхность). Для железоалюминиевых частиц фрактальная размерность составляет 2.87 ± 0.02, что характерно для шероховатых объектов. Последний результат обусловлен особенностями коррозионного растворения алюминия в хлоридсодержащей среде и сопряженного процесса выделения элементного железа. Наибольшее значение получено для частиц железа, полученных путем дополнительной обработки железоалюминиевых композитных порошков щелочью; для них $D = 3.00 \pm 0.02$, что теоретически является предельным значением для поверхностной размерности. Это характерно для максимально неровных и пористых внешней и внутренней поверхности образца.

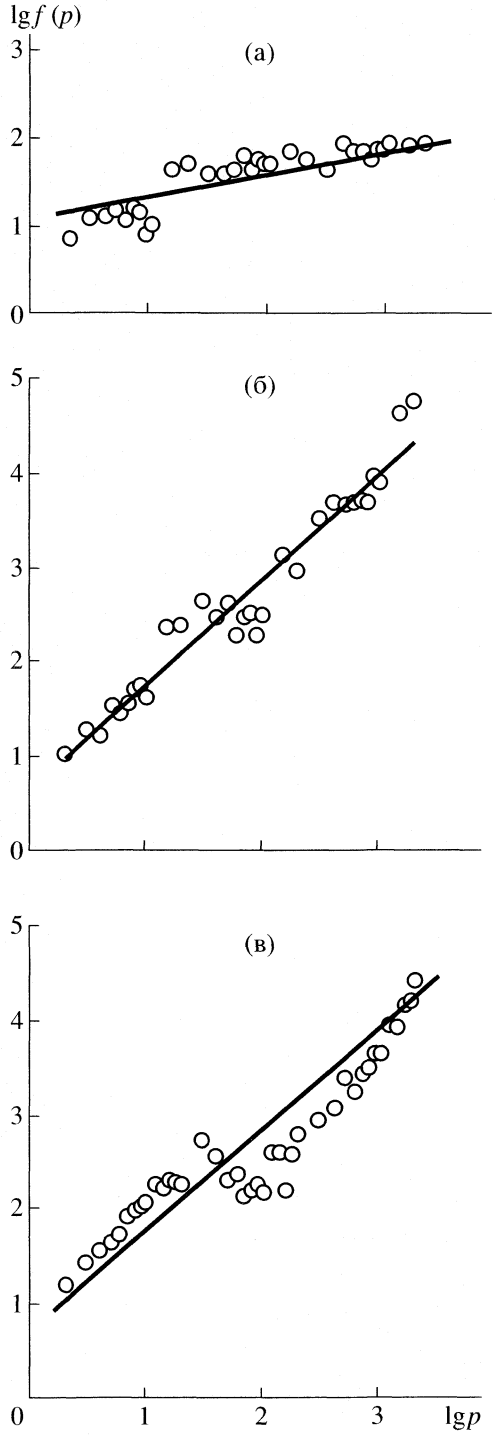



**Рис. 3.** Зависимости значений функции Неймарка от приложенного давления для образцов алюминиевого (а), железо-алюминиевого (б) и железного (в) порошков; $D = 2.04 \pm 0.02$ (а), $2.87 \pm 0.02$ (б), $3.00 \pm 0.02$ (в).

Подставив полученное значение фрактальной размерности $D$ в уравнение (22) получим частное уравнение для анализа кинетических закономерностей осаждения железа(0) на дисперсном алюминии:

$$\alpha = 1 - (1-\tau)^{2.87} - 2.87\int_0^\tau (1-\xi)^{1.87} \times \exp\left(-\frac{A_{s(0)}}{12}\frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{(1-\xi)^{0.94}}\right)d\xi. \quad (23)$$

Следует отметить, что в основе большинства рассматриваемых вариантов уравнений топохимической кинетики, учитывающих фрактальную размерность поверхности, лежит допущение о неизменности морфологии частицы в ходе реакции (гомотетичность развития реакционной поверхности). Однако это предположение справедливо лишь на начальных стадиях топохимических процессов. В самом общем случае фрактальная размерность поверхности может изменяться в процессе как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения.

Для учета изменения фрактальной размерности в течение времени редокс-процесса нами предложено в уравнении (22) заменить константу $D$ временной функцией $D_\tau = f(\tau)$

$$\alpha = 1 - (1-\tau)^{D_\tau} - D_\tau\int_0^\tau (1-\xi)^{D_\tau - 1} \times \exp\left(-\frac{A_{s(0)}}{12}\frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{(1-\xi)^{(D_\tau - 1)/2}}\right)d\xi. \quad (24)$$

Решение уравнения (24) для изменения $D_\tau$ по линейному закону проведено с помощью программного пакета Maple-9. В модифицированном уравнении Дельмона принято допущение о прямолинейной зависимости фрактальной размерности $D$ от времени, как наиболее вероятной и экспериментально подтверждаемой при использовании в процессе осаждения железа(0) узкой фракции алюминия. Рассматривались также другие законы изменения $D$ от времени (экспоненциальный и квадратичный), однако при этом установлено, что решение уравнения значительно усложняется и, кроме того, дают результаты, отличные от экспериментальных данных. Пример графического решения уравнения (24) с учетом линейной зависимости $D(\tau)$ при трех значениях $A_{s(0)}$ приведен на рис. 4.

Видно, что при $A_{s(0)} = 2000$ расчетная кривая хорошо совпадает с экспериментальными точками, т.е. уравнение достаточно адекватно описывает процесс выделения элементного железа. Анализ полученной зависимости степени осаждения железа(0) от приведенного времени позволяет заключить о высоком уровне ее совпадения с экспериментальными данными.

В соответствии с предложенной моделью рассчитаны кинетические параметры роста осадка

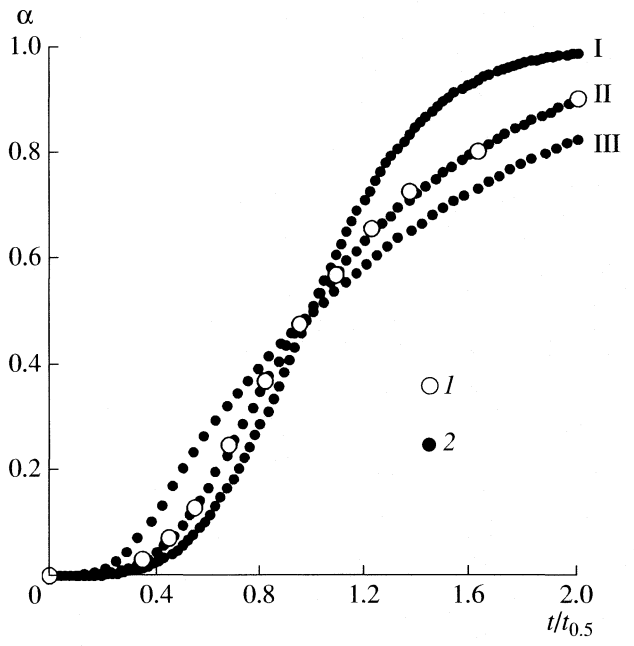



**Рис. 4.** Зависимости степени осаждения железа от приведенного времени: (*1* – экспериментальные результаты, *2* – графическое решение уравнения (24): $A$ = 200 (I), 2000 (II), 20000 (III).

железа(0): $t_{0.5}$ = 220 с, $A_{s(0)}$ = 2000, $t_{0.5}$ = 0.335, $k_{g0}$ = = 0.6 см$^{-2}$ с$^{-1}$, $k_i = 6.86 \times 10^{-9}$ см с$^{-1}$. Расчет величины $k_{g0}$ осуществляли по формуле [15]

$$1 - \alpha = \exp(-A_{s(0)}\tau). \qquad (25)$$

Далее, учитывая, что $A_{s(0)} = 4\pi R^D k_{g0}/k_i$, определяли скорость $k_i$.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения для описания исследуемого редокс-процесса предлагаемого подхода, заключающегося в модифицировании уравнения гетерогенной кинетики путем введения линейно меняющейся во времени фрактальной размерности. Последнее позволяет получить уточненные значения кинетических параметров процесса осаждения элементного железа на дисперсной алюминиевой основе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Huang Y.D., Froyen L.* // Intermetallics. 2003. V. 11. № 4. P. 361.
2. *DeVan J.H., Tortorelli P.F.* // Corrosion Sci. 1993. V. 35. № 5–8. P. 1065.
3. *Efthimiadis K.G., Chadjivasiliou S.C., Melidis K.G. et al.* // J. Magnetism and Magn. Mater. 1996. V. 162. № 2–3. P. 259.
4. *Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 52.
5. *Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E.* // Mater. Res. Bull. 2002. V. 37. № 2. P. 291.
6. *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 731.
7. *Rothschild W.G.* Fractals in Chemistry. N.Y.: John Wiley&Sons, 1998. 248 p.
8. *Harrison A.* Fractals in Chemistry. Oxford: Oxford Univ. Press, 1995. 92 p.
9. *Горичев И.Г., Изотов А.Д., Горичев А.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1802.
10. *Горичев А.И., Зайцев Б.Е., Изотов А.Д.* // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1220.
11. *Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 4. С. 533.
12. *Farin D., Avnir D.* // Thermochimica Acta. 1993. V. 220. P. 191.
13. *Schmalzried H.* Chemical kinetics of solids. Weinheim: VCH, 1995. 433 p.
14. *Farin D., Avnir D.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 22. P. 5517.
15. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций: Пер. с фр. / Под ред. В.В Болдырева. М.: Мир, 1972. 556 с.
16. *Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 807.
17. *Matthies S., Lutterotti L., Wenk H.-R.* // J. Appl. Crystallography. 1997. V. 30. № 1. P. 31.
18. The Rietveld method / Ed. by R.A. Young. Int. Union of Cryst. N.Y.: Oxford University Press, 1993. 402 p.
19. *Неймарк А.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 10. С. 535.
20. *Петров Ю.И.* // Физика тв. тела. 1963. Т. 5. № 9. С. 2461.
21. *Иванов А.С., Борисов С.А.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 10. С. 31.
22. *Гурский Л.И., Зеленин В.А.* Структура и кинетика взаимодействия металла с окисляющими средами. Минск: Вища школа, 1982. 192 с.
23. *Акимов А.Г., Макарычев Ю.Б.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 5. С. 88.
24. *Розенфельд И.Л., Персианцева В.П., Зорина В.Е.* // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 1. С. 89.
25. *Straumanis M.E., Wang J.N.* // J. Electrochem. Soc. 1955. V. 102. № 7. P. 382.
26. *Лепинь Л.К.* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1974. № 1. С. 18.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 328–331*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

*УДК 542.61:546.65/66*

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНОВОЙ ЧЕРНЬЮ, ИМПРЕГНИРОВАННОЙ ДИОКСИДОМ ТЕТРАФЕНИЛМЕТИЛЕНДИФОСФИНА

**© 2006 г. А. Н. Туранов*, В. К. Карандашев**, Н. К. Евсеева***

*Российская академия наук*

**Институт физики твердого тела, Черноголовка Московской области*

***Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов, Черноголовка Московской области*

*E-mail : turanov@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2005 г.

Рассмотрено распределение микроколичеств нитратов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y между водными растворами $HNO_3$ и продуктом электродугового испарения графита – фуллереновой чернью, импрегнированной диоксидом тетрафенилметилендифосфина (L) в зависимости от концентрации $HNO_3$ в водной фазе и L в фазе сорбента. Показано, что ионы РЗЭ(III) переходят в фазу сорбента в форме сольватированных нитратов $Ln(NO_3)_3L_3$, эффективность извлечения которых уменьшается с увеличением порядкового номера РЗЭ в Периодической таблице.

В аналитической и препаративной практике концентрирования ионов металлов из водных растворов широкое распространение получило использование неионогенных сорбентов, импрегнированных органическими реагентами, способными образовывать с ионами извлекаемых элементов устойчивые комплексные соединения [1]. Описано использование макропористых полимерных сорбентов, импрегнированных трибутилфосфатом [2, 3], триалкиламинами [4], солями четвертичных аммониевых оснований [5], фосфорорганическими кислотами [6], оксидами дифенил(диалкилкарбамоилметил)фосфинов [7, 8] для извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из водных растворов. Использование углеродных материалов в качестве матрицы для получения импрегнированных сорбентов рассмотрено в меньшей степени [9]. В работе [10] показано, что фуллереновая чернь – аморфный материал, получаемый из конденсированного продукта электродугового испарения графита после экстракции из него фуллеренов, может быть использована в качестве матрицы для приготовления импрегнированных материалов благодаря высокой удельной поверхности ФЧ [11]. Известно, что арилзамещенные диоксиды метилендифосфина – высокоэффективные реагенты для экстракционного извлечения РЗЭ и трансплутониевых элементов из сильнокислых растворов сложного солевого состава, в том числе из отходов радиохимических производств [12–14]. Это связано с бидентатной координацией молекул диоксидов в процессе комплексообразования с ионами РЗЭ(III), сопровождающейся образованием шестичленных циклов в структуре экстрагируемых комплексов [12]. Однако существенным недостатком арилзамещенных диоксидов метилендифосфина является относительно низкая растворимость этих реагентов и их комплексов с РЗЭ(III) в органических растворителях [15]. По-видимому, повысить содержание таких диоксидов в извлекающей фазе можно путем нанесения реагента на неионогенный сорбент.

Цель настоящей работы – исследование сорбционной способности фуллереновой черни, импрегнированной диоксидом тетрафенилметилендифосфина, по отношению к РЗЭ(III) в азотнокислых средах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали диоксид тетрафенилметилендифосфина $Ph_2P(O)CH_2P(O)Ph_2$ (L), синтезированный по методике [16]. Фуллереновую чернь получали по методике [11], импрегнированные сорбенты с содержанием L 0.05–0.5 моль/кг сорбента готовили согласно методике, аналогичной описанной ранее [10]. Водные растворы нитратов РЗЭ(III) готовили путем растворения соответствующих оксидов в азотной кислоте марки "ос.ч.". Распределение микроколичеств нитратов Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu в сорбционных системах изучали на модельных растворах азотной кислоты переменной кон-

центрации. Исходная концентрация каждого из элементов составляла $2 \times 10^{-5}$ моль/л.

Опыты по сорбции ионов металлов проводили в статических условиях при 20 ± 2°C. Навеску импрегнированного сорбента (10 мг) перемешивали с водным раствором (3–5 мл) в течение 1 ч, что, как было показано предварительно, достаточно для установления равновесия в системе. С помощью отдельных экспериментов установлено, что в отсутствие L фуллереновая чернь не сорбирует РЗЭ(III) из азотнокислых растворов.

Концентрацию ионов металлов в исходных и равновесных водных растворах определяли масс-спектральным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ICP–MS). Определение проводили с использованием масс-спектрометра PlasmaQuad (VG, GB) по ранее описанной методике [17]. Концентрацию L в равновесных водных растворах определяли методом ICP–MS по содержанию фосфора. Концентрацию РЗЭ и L в фазе сорбента определяли исходя из уравнения материального баланса, а величину коэффициентов распределения ($D$) рассчитывали как отношение концентраций в равновесных фазах. Концентрацию $HNO_3$ в равновесной водной фазе устанавливали потенциометрическим титрованием раствором щелочи.

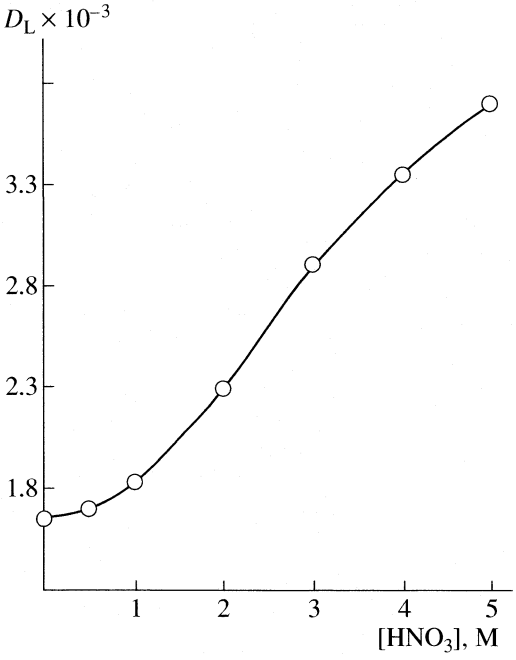



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента распределения L от концентрации $HNO_3$ в равновесной водной фазе при исходной концентрации L в фазе сорбента 0.5 М/кг.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс извлечения РЗЭ(III) из азотнокислых растворов сопровождается переходом L в водную фазу, взаимодействием L с $HNO_3$ и распределением образующегося комплекса между фазами в соответствии с уравнениями:

$$L \rightleftharpoons \bar{L}, \quad P_L, \tag{1}$$

$$L + H^+ + NO_3^- \rightleftharpoons HNO_3L, \quad \beta_{HNO_3}, \tag{2}$$

$$HNO_3L \rightleftharpoons \overline{HNO_3L}, \quad P_{HNO_3L}, \tag{3}$$

где чертой сверху обозначены компоненты в фазе сорбента. С учетом этих равновесий зависимость коэффициента распределения L от концентрации $HNO_3$ в водной фазе может быть выражена уравнением:

$$D_L = \frac{[\bar{L}] + [\overline{HNO_3L}]}{[L] + [HNO_3L]} = \frac{P_L + P_{HNO_3L}\beta_{HNO_3}[H^+][NO_3^-]\gamma_\pm^2}{1 + \beta_{HNO_3}[H^+][NO_3]\gamma_\pm^2}, \tag{4}$$

где $\gamma_\pm$ – коэффициент активности $HNO_3$ в водном растворе [18]. Константы равновесия, рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных зависимости $D_L - c_{HNO_3}$ при постоянной концентрации L в фазе сорбента (рис. 1), составляют: $\lg P_L = 3.22$, $\lg P_{HNO_3L} = 3.61$, $\lg \beta_{HNO_3} = -0.85$.

При постоянной концентрации $HNO_3$ в водной фазе эффективность извлечения РЗЭ(III) возрастает с увеличением концентрации L в фазе сорбента. При этом наклон зависимости $\lg D_{Ln} - \lg[\bar{L}]$ (рис. 2) соответствует извлечению РЗЭ(III) импрегнированным сорбентом в виде координационно-сольватированных нитратов [19] в результате протекания межфазной реакции:

$$Ln^{3+} + 3NO_3^- + \overline{3L} \rightleftharpoons \overline{Ln(NO_3)_3L_3}. \tag{5}$$

В виде комплексов такой же стехиометрии Am(III) и Eu(III) экстрагируются из азотнокислых растворов растворами L в хлороформе [13].

Отмечено, что при постоянной концентрации $HNO_3$ в водной фазе зависимость $D_{Eu}$ от концентрации L в равновесной водной фазе ($c_L$) в процессе сорбции Eu(III) импрегнированными сорбентами с различным содержанием L совпадает с аналогичной зависимостью при сорбции Eu(III) фуллереновой чернью из водных растворов при изменении в них концентрации L (рис. 3). В соответствии с этим, образование сольватированных нитратов

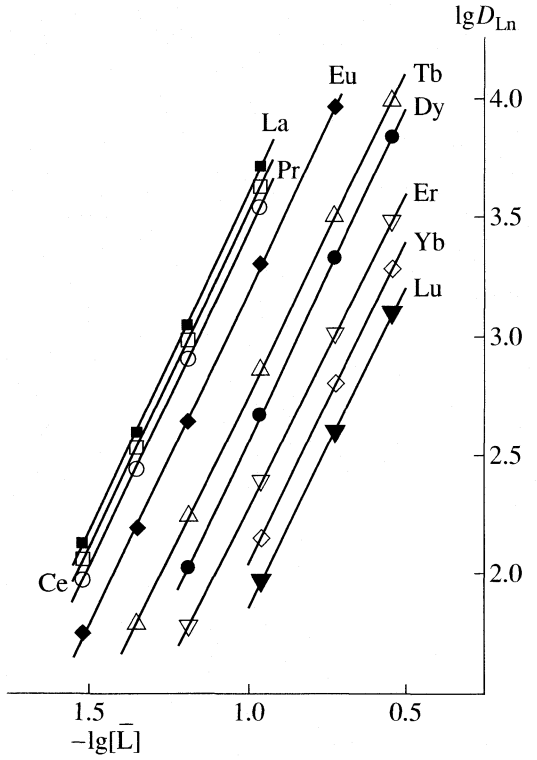



**Рис. 2.** Зависимости коэффициентов распределения РЗЭ от равновесной концентрации L в фазе сорбента при сорбции из 3 М раствора $HNO_3$.

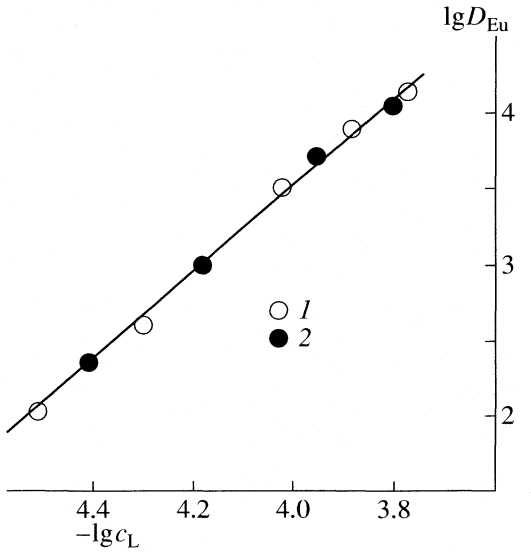



**Рис. 3.** Зависимость коэффициентов распределения Eu от равновесной концентрации L в водной фазе, содержащей 3 М $HNO_3$, при сорбции импрегнированными сорбентами (*1*) и фуллереновой чернью из растворов L (*2*).

РЗЭ(III) в водной фазе и переход их в фазу сорбента могут быть описаны уравнениями:

$$Ln^{3+} + 3N\bar{O}_3 + 3L \rightleftharpoons Ln(NO_3)_3L_3, \ \beta_3, \qquad (6)$$

$$Ln(NO_3)_3L_3 \rightleftharpoons \overline{Ln(NO_3)_3L_3}, \quad P_{Ln}, \qquad (7)$$

С учетом комплексообразования L с $HNO_3$ (уравнение (2)) зависимость $D_{Ln}$ от концентрации компонентов в равновесной водной фазе может быть выражена уравнением

$$D_{Ln} = P_{Ln}\beta_3[NO_3^-]^3\gamma_{\pm Ln}^4 c_L^3 \times \times (1 + \beta_{HNO_3}[H^+][NO_3^-]\gamma_\pm^2)^{-3}, \qquad (8)$$

где $\gamma_{\pm Ln}$ – коэффициент активности нитратов РЗЭ(III) в растворах $HNO_3$ [20].

При постоянной концентрации L в фазе импрегнированного сорбента зависимости $D_{Ln}$ от концентрации $HNO_3$ в равновесной водной фазе выражаются кривыми с максимумами (рис. 4), что связано со сдвигом вправо равновесия (6) при увеличении концентрации ионов $NO_3^-$ и снижением концентрации свободного L в водной фазе в результате его взаимодействия с $HNO_3$ (уравнение (2)) при увеличении концентрации $HNO_3$ в водной фазе. Положение максимума сдвигается в сторону большей концентрации $HNO_3$ по мере увеличения порядкового номера (*Z*) РЗЭ в Периодической таблице (рис. 4). При сорбции Tm, Yb и Lu значения $D_{Ln}$ возрастают во всем исследованном интервале $c_{HNO_3}$, что может быть связано с извлечением РЗЭ(III) импрегнированным сорбентом в виде ацидокомплексов $[Ln(NO_3)_{3+p}] \cdot pLH$ при увеличении $c_{HNO_3}$ в водной фазе, как и при экстракции РЗЭ(III) и Am(III) растворами L в дихлорэтане [14]. По мере увеличения $c_{HNO_3}$ в водной фазе наблюдается снижение коэффициента разделения La/Lu от 250 при $c_{HNO_3}$ = 2 М до 0.4 при $c_{HNO_3}$ = 7 М.

Значения двухфазных констант устойчивости ($\beta_3 P_{Ln}$) [21] сольватированных нитратов РЗЭ(III), рассчитанные из экспериментальных данных рис. 1 и 4 с использованием уравнения

$$\beta_3 P_{Ln} = \frac{D_{Ln}(1 + \beta_{HNO_3}[H^+][NO_3^-]\gamma_\pm^2)^3 (D_L + V/m)^3}{[NO_3^-]^3 \gamma_{\pm Ln}^4 c_{исх}^3} \qquad (9)$$

(где $c_{исх}$ – исходная концентрация L в фазе импрегнированного сорбента; *m* – навеска сорбента, г; *V* – объем водной фазы, мл), сохраняют постоянные значения в интервале концентрации $HNO_3$ от 0.5 до 5 М, что свидетельствует об адекватности предложенной схемы описания процесса извлечения микроколичеств нитратов РЗЭ(III) импрегнированным сорбентом. Увеличение двухфазных констант устойчивости сольватированных нитра-

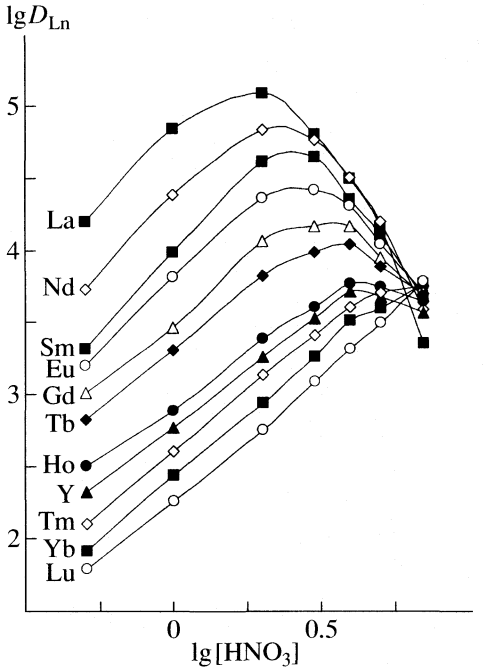



**Рис. 4.** Зависимости коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации $HNO_3$ в равновесной водной фазе при сорбции ФЧ, импрегнированной L. Исходная концентрация L в фазе сорбента 0.5 М/кг.

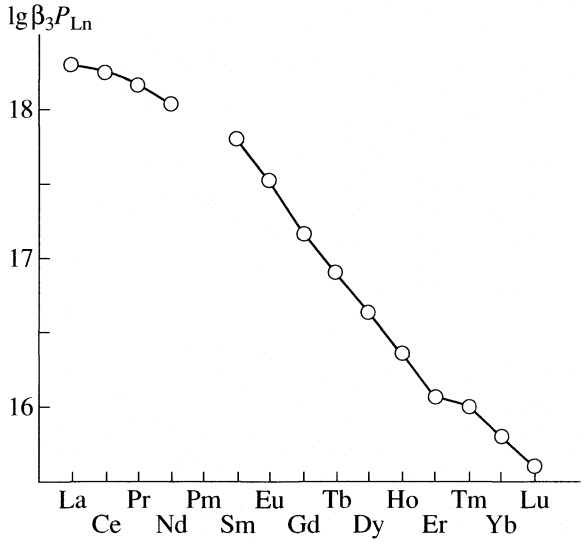



**Рис. 5.** Изменение двухфазных констант устойчивости сорбируемых комплексов в ряду РЗЭ(III).

тов РЗЭ(III) с уменьшением $Z$ (рис. 5) соответствует аналогичному характеру изменения констант экстракции РЗЭ(III) растворами L в дихлорэтане [22].

Представленные данные показали, что фуллереновая чернь, импрегнированная диоксидом тетрафенилметилендифосфина, обладает высокой сорбционной способностью по отношению к РЗЭ(III) в азотнокислых средах и может быть использована для извлечения и концентрирования РЗЭ(III) из растворов $HNO_3$.

Авторы выражают благодарность Т.А. Орловой и А.Е. Лежневу за помощь в проведении ICP–MS-измерений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Меретуков М.А.* Использование импрегнированных материалов для извлечения и разделения цветных металлов. Обзорная информация ЦНИИЭИЦМ. 1980. Вып. 3. С. 49.
2. *Ягодин Г.А., Савельева В.И., Киреева Г.Н. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 10. С. 1179.
3. *Пяртман А.К., Кескинов В.А., Михайленко М.А. и др.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 3. С. 236.
4. *Пяртман А.К., Кескинов В.А., Михайленко М.А. и др.* // Там же. 2004. Т. 46. № 3. С. 240.
5. *Пяртман А.К., Кескинов В.А., Михайленко М.А. и др.* // Там же. 2004. Т. 46. № 3. С. 243.
6. *Wakui Y., Matsunaga H., Suzuki T.* // Anal. Sci. 1988. V. 4. P. 325.
7. *Muscatello A.C., Navratil J.D.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1988. V. 128. P. 449.
8. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. и др.* // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 6. С. 506.
9. *Татарчук В.В., Паасонен В.М., Корда Т.М., Шубин Ю.В.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 4. С. 732.
10. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Кущ С.Д., Фурсиков П.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1479.
11. *Kusch S.D., Fursikov P.V., Kuyunko N.S. et al.* // Eurasian Chimico-Technological J. 2001. V. 3. № 2. P. 131.
12. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Юдина К.С.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 5. С. 1151.
13. *Розен А.М., Ахачинский В.В., Карташева Н.А. и др.* // Там же. 1982. Т. 263. № 4. С. 938.
14. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А.* // Радиохимия. 1986. Т. 28. № 3. С. 407.
15. *Николаев В.М., Мясоедов Б.Ф., Филиппов Е.А. и др.* // Там же. 1986. Т. 28. № 1. С. 99.
16. *Чаузов В.А., Студнев Ю.Н., Износткова М.Г., Фокин А.В.* // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 1. С. 54.
17. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.Н.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. N11. С. 1926.
18. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С. 178.
19. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052.
20. *Власов В.С., Розен А.М.* // Радиохимия. 1988. Т. 30. № 1. С. 146.
21. *Золотов Ю.А.* Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968. 295 с.
22. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е.* // Радиохимия. 2001. Т. 43. № 1. С. 66.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 332–335

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.653.1+543.51+544.344.016

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

© 2006 г. С. А. Чуловская*, С. А. Лилин*, В. И. Парфенюк*, Г. В. Гиричев**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vip@isc-ras.ru

**Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 15.02.2005 г.

Методом электрохимического восстановления получены медьсодержащие ультрадисперсные (наноразмерные) порошки из растворов дихлорида меди в смешанном растворителе вода–изопропиловый спирт. Проведен анализ частиц на просвечивающем электронном микроскопе. Сочетанием высокотемпературных методов термогравиметрии и масс-спектрометрии проведена идентификация полученных катодных осадков.

В настоящее время интенсивно развиваются области наук, базирующиеся на использовании нанотехнологий и наноматериалов [1, 2]. Предмет изучения нанохимии – малые комплексы молекул или атомов (в количестве нескольких десятков). Общая кинетическая закономерность формирования наноразмерных частиц – сочетание высокой скорости зарождения металлсодержащей фазы с малой скоростью ее роста. Именно эти особенности синтеза наноразмерных частиц определяют технологические пути его осуществления. Среди различных методов получения ультрадисперсных катодных осадков [3–5] следует выделить электрохимический синтез [6, 7], который позволяет управлять процессом электролиза путем варьирования таких условий, как природа и концентрация электролита, состав смешанного растворителя, значение катодного потенциала, плотность тока, время проведения эксперимента и т.д.

Металлсодержащий осадок, формирующийся на катоде в результате электрокристаллизации, представляет губчатое образование, состоящее из множества наноразмерных частиц, образующих слабосвязанные дендриты. Установлено [8], что проведение электрохимического синтеза из растворов электролитов в условиях естественной аэрации приводит к тому, что металл в полученном порошке находится в основном в окисленном состоянии.

При протекании электрохимического процесса первоначально формируются зародыши новой фазы, а затем происходит их рост. Для получения образцов определенной степени дисперсности необходимо вовремя остановить рост частиц. С этой целью применяются различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [9, 10], которые адсорбируются на поверхности частиц, блокируя дальнейший их рост, и препятствуют прочному сращиванию [11]. Размер формирующихся частиц в значительной степени определяется плотностью тока, природой электродов, концентрацией электролита и составом смешанного растворителя. Подбор условий электролиза позволяет изменять размер составляющих ультрадисперсного осадка в пределах нескольких порядков.

Цель данной работы – получение и анализ ультрадисперсных наноразмерных медьсодержащих порошков методом электрохимического катодного осаждения из раствора дихлорида меди в смеси вода–изопропиловый спирт.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез медьсодержащих порошков осуществляли посредством электролиза раствора дихлорида меди при постоянном токе. Концентрацию изопропилового спирта изменяли в пределах 0.00–0.041 мол. доли. Электролиз проводили в ячейке, представляющей собой стеклянный цилиндрический сосуд диаметром 100 мм и объемом 1000 мл, снабженный крышкой с катодом из стали Ст. 3, расположенным между двумя оксидно-рутениевотитановыми анодами (ОРТА). Расстояние между анодами и катодом составляло 25 мм. Объем электролита 800 мл. Источником тока служил лабораторный стабилизированный источник питания (ЛИПС-35). Металл осаждался на катоде в виде губки. В случае приближения растущего осадка к аноду на расстояние менее 5 мм катод встряхивали, при этом рыхлый осадок осыпался на дно ячейки. Губчатый осадок троекратно промывали бидистиллированной водой и высушивали.

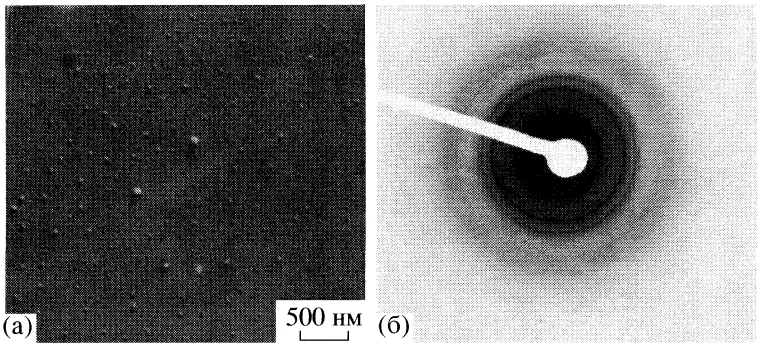



**Рис. 1.** Электронно-микроскопический снимок (увеличение 21800) (а) и электронограмма (б) исследуемого образца.

Эксперимент показал, что в наибольшей степени свободным от побочных продуктов и обладающим наноразмерной степенью дисперсности, является порошок, полученный из раствора на основе смешанного растворителя вода–изопропиловый спирт с мольной долей органического компонента 0.041 мол. доли и с моляльной концентрацией электролита 0.1 моль/кг растворителя. Свойства данного порошка исследовали методами электронной микроскопии, масс-спектрометрии и термогравиметрии.

Для определения формы и размера частиц полученных порошков применяли метод электронной микроскопии [12]. В данной работе использовали просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ-100 Л (ускоряющее напряжение 50–100 кВ, разрешение 3 Å, диапазон увеличений от 2000 до 50000). Электронограммы на просвет получали как в режиме макродифракции, так и с микроучастков размером ~2 мкм.

Для выяснения качественного состава медьсодержащих осадков применяли методы термогравиметрии и масс-спектрометрии. Термогравиметрический метод анализа позволяет определить изменение массы образца в процессе нагрева. Исследования проводили на электронной установке "Дериватограф 1000D" фирмы МОМ, Венгрия. Температуру изменяли от 20 до 1000°С. Для устранения влияний условий эксперимента на характер получаемых термограмм для опыта брали минимальное количество вещества, определяемое чувствительностью прибора, нагрев проводили с малой скоростью. Чувствительность гальванометра при записи сигнала ДТГ составляла 1 мВ, ДТА – 250 мкВ, чувствительность термовесов – 100 мг на 250 мм шкалы, скорость нагрева образца 5 К/мин. Начальная масса навески порошка составляла 151 мг. Измерения производили в атмосферных условиях.

Исследования летучих форм, присутствующих в порошке, проводили на монополярном масс-спектрометре [13, 14] при энергии ионизирующих электронов 50 эВ в диапазоне температур 20–1150°С. Для испарения препарата применяли никелевую ячейку Кнудсена с отношением поверхности испарения к площади эффузионного отверстия, равным 500.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Размер полученных медьсодержащих порошков определяли из электронно-микроскопических снимков (рис. 1а). Высокая разрешающая способность микроскопа позволила определить размер мелких частичек, который находился в пределах от 10 до 500 нм. Число более крупных частиц не превышало в среднем 5% от общего числа независимо от состава и концентрации электролита. Дифракционная картина (рис. 1б) представляла собой совокупность колец, характерных для наноразмерных порошков. Следует отметить присутствие отдельных достаточно ярко выраженных рефлексов на дифракционных картинах в режиме макродифракции, свидетельствующих о том, что в исследуемом порошке в незначительном количестве присутствуют довольно крупные и высокоупорядоченные кристаллики.

Дериватограмма, отражающая особенности процессов, протекающих при нагревании порошка в интервале температур от 20 до 1000°С, представлена на рис. 2. Общая убыль массы оказалась равной 26 мг, что составляет 17.2% от общей массы образца. Согласно рис. 2, можно выделить несколько этапов, связанных с изменением качественного состава порошка. При этом на кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) наблюдаются участки, соответствующие как эндо-, так и экзотермическим процессам. Их детальное описание, сделанное с использованием описанных ниже результатов масс-спектрометрического исследования, выглядит следующим образом.

*Диапазон 20–200°С.* Наблюдается убыль массы образца на 2 мг, что составляет 1.3% от его общей массы. Небольшое отклонение на кривой ДТА, охватывающее почти весь данный диапа-

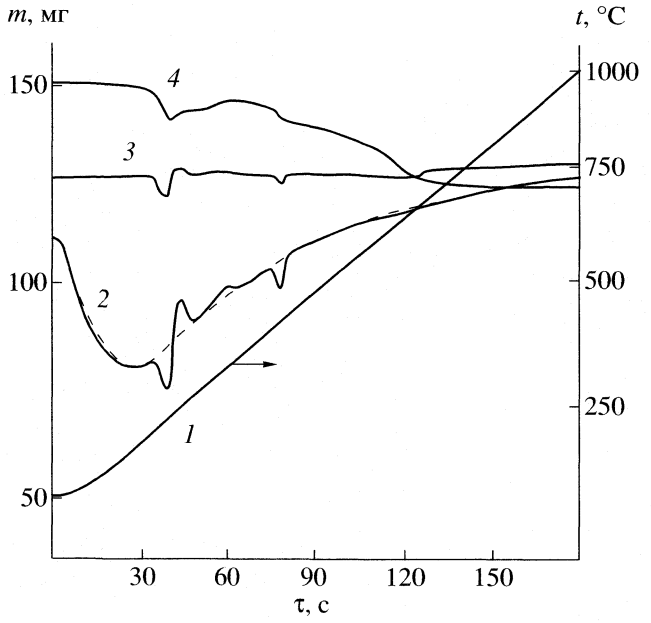



**Рис. 2.** Дериватограмма исследуемого медьсодержащего порошка; *1* – кривая изменения температуры; *2* – кривая дифференциально-термического анализа; *3* – дифференциально-термогравиметрическая кривая; *4* – кривая термогравиметрического анализа.

зон, соответствует эндотермическому тепловому эффекту, связанному с удалением сорбционных воды и растворителя в образце.

*Диапазон 200–250°C.* Происходит значительная потеря массы (7 мг), составляющая 4.6% от общей массы навески. Глубокий пик на кривой ДТА соответствует интенсивному эндотермическому процессу, связанному с разложением гидроксохлорида меди, сопровождающемуся образованием монохлорида, кислорода, а также выделением воды.

*Диапазон 250–380°C.* Отчетливо видны два отклонения кривой ДТА в положительную область. Данные пики наиболее трудно поддаются интерпретации. Вероятнее всего, рост массы на 4 мг свидетельствует об интенсивном окислении поверхностного слоя меди, освобождающейся на предыдущем этапе, в результате которого образуется оксид меди (I), и дальнейшем окислении в массе до оксида меди (II).

*Диапазон 380–490°C.* Регистрируется уменьшение массы на 5 мг, сопровождающееся интенсивными затратами энергии, расходуемой на сублимацию хлорида меди (I), образовавшегося при разложении гидроксохлорида меди.

*Диапазон 490–750°C.* Широкий, слабо выраженный пик, свидетельствующий о протекании эндотермического процесса. Потеря массы составляет 16 мг. Данный участок диаграммы соответствует испарению хлорида меди (I) из объема губчатой массы. Сильная растянутость процесса во времени свидетельствует о высокой микропористости образца. В высокотемпературной части этого диапазона начинается разложение оксида меди (II) до оксида меди (I).

*Выше 750°C* масса меняется незначительно. Происходит дальнейшее медленное разложение CuO до $Cu_2O$.

Относительные интенсивности (%) ионных токов, зарегистрированных в масс-спектре изучаемого порошка (для наиболее распространенной изотопической разновидности)

| *m/e* | Ион | 200–400°C | 400–600°C | 600–800°C |
|---|---|---|---|---|
| 32 | $O_2^+$ | | | 15 |
| 18 | $H_2O^+$ | 16 | | |
| 28 | $N_2^+$ | | | |
| 60 | $C_3H_7OH^+$ | 60* | | |
| 63 | $Cu^+$ | 34 | 61 | 52 |
| 98 | $CuCl^+$ | 12 | 13 | |
| 126 | $Cu_2^+$ | 19 | 30 | |
| 163 | $Cu_2Cl^+$ | 62 | 100 | 67 |
| 198 | $Cu_2Cl_2^+$ | 6 | 11 | |
| 261 | $Cu_3Cl_2^+$ | 23 | 41 | 9 |
| 296 | $Cu_3Cl_3^+$ | 27 | 45 | |
| 396 | $Cu_4Cl_4^+$ | 17 | 26 | |

* При 0–200°C.

Поведение продукта при нагревании в атмосферных условиях можно объяснить на основе масс-спектрометрических измерений, которые позволили определить состав выделяющихся при термическом разложении газов и сделать вывод о природе процессов, происходящих в веществе.

В таблице приведены значения относительных интенсивностей ионных токов, зарегистрированных в масс-спектрах исследуемого порошка при различных температурах. Интенсивность ионных токов $I_{отн}$ выражена в % относительно иона $[Cu_2Cl^+]$, имевшего наибольшую интенсивность. Характер зарегистрированных ионов свидетельствует о сильной олигомеризации паров CuCl.

Данные рис. 3 иллюстрируют четыре характерные температурные области. В интервале 20–200°C регистрируется практически единственная молекулярная форма (изопропанол $C_3H_7OH^+$), свидетельствующая о присутствии небольшого количества органического компонента растворителя, сорбированного развитой поверхностью порошка (рис. 3а). Заметного увеличения пика $H_2O^+$ не наблюдается. По-видимому, сорбционная вода удаляется из порошка на стадии вакуумирования испарителя. С повышением температуры от 200

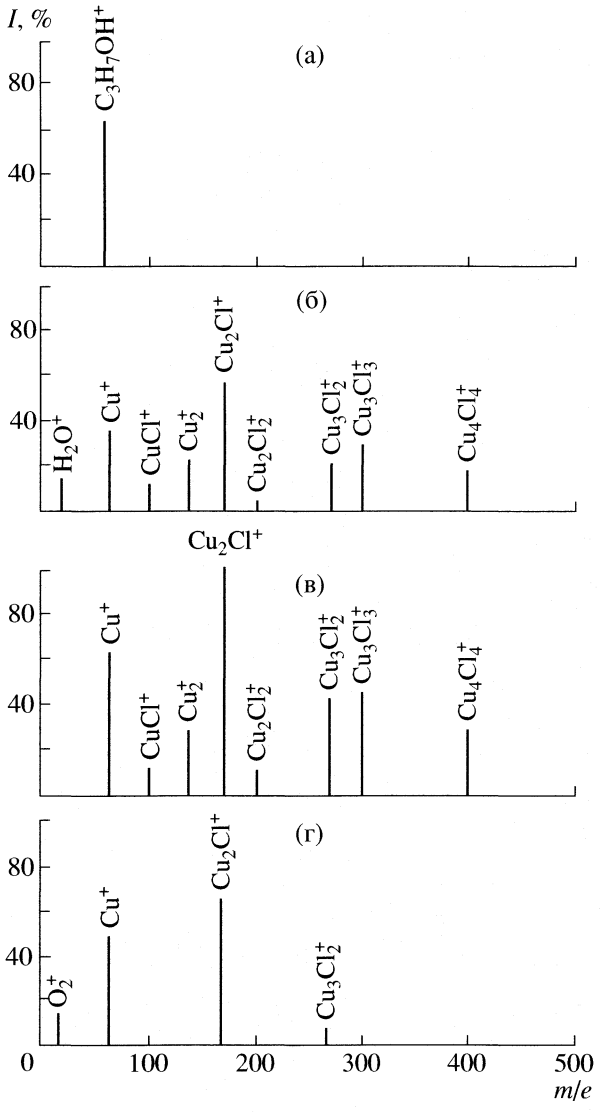



**Рис. 3.** Масс-спектры паров над исследуемым порошком при 0–200 (а); 200–400 (б); 400–600 (в) и 600–800°C (г).

до 400°C в масс-спектре появляется интенсивный пик $H_2O^+$, свидетельствующий о протекании процесса разложения гидроксохлорида меди на монохлорид, кислород и воду. Выше 200°C в паре появляются моно-, ди-, три- и тетрамерные формы хлорида меди. Об этом свидетельствуют ионы с $m/e$ = 98, 198, 296 и 396 а.е.м. (рис. 3б).

При дальнейшем росте температуры вплоть до 600°C в паре продолжают присутствовать олигомерные формы, соотношение между которыми с ростом температуры изменяется в пользу низкомолекулярных форм. Отметим, что при данных температурах давление насыщенных паров монохлорида меди составляет несколько мм рт. ст. [15], и факт регистрации масс-спектра монохлорида меди свидетельствует о микропористой структуре образца. В интервале температур от 600 до 800°C олигомеры исчезают, и регистрируется интенсивный кислородный фон, свидетельствующий о разложении CuO до $Cu_2O$. В диапазоне 800–1150°C заметного парообразования не наблюдается. После окончания эксперимента в эффузионной ячейке остаются порошок красно-коричневого цвета, характерного для оксида меди (I), и проплавленная медь.

Выполненное исследование показало возможность получения наноразмерных частиц из водно-изопропанольных растворов хлорида меди. Комплексное использование методов термогравиметрии и масс-спектрометрии оказалось исключительно информативным в плане идентификации процессов, протекающих при нагревании исследуемого порошка в атмосферных условиях и в вакууме. Анализ результатов высокотемпературных методов исследования позволил определить качественный состав полученных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419.
2. *Уайтсайдс Дж., Эйглер Д., Андерс Р. и др.* Нанотехнологии в ближайшем десятилетии: Прогноз направления исследований М.: Мир, 2002. 292 с.
3. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
4. *Помогайло А.Д., Роунберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
5. *Журавлев Н.Д., Ролдугин В.И., Тихонов А.П.* // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. С. 322.
6. *Кунтый О.И., Знак З.О., Дюг И.В.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. С. 1992.
7. *Загоровский Г.М., Приходько Г.П., Оченко В.М., Сидоренко И.Г.* // Там же. 2001. Т. 74. С. 416.
8. *Сюгаев А.В., Ломаева С.Ф., Решетников С.М.* // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 3. С. 249.
9. *Carlotti M.E., Morel S., Cavalli R.* // J. Disp. Sci. Technol. 1993. V. 14. P. 35.
10. *Fendler J.H.* // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 877.
11. *Губин С.П.* // Рос. хим. журн. 2000. № 6. С. 32.
12. *Томас Г., Горинджс М.Дж.* Просвечивающая электронная микроскопия материалов. М.: Наука, 1983.
13. *Шлыков С.А., Гиричев Г.В.* // ПТЭ. 1988. № 2. С. 141.
14. *Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.* // Там же. 1986. № 4. С. 167.
15. Свойства неорганических соединений / Справочник под ред. Ефимова А.И. Л.: Химия, 1983. 392 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 336–343*

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

*УДК 541.14*

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОДЕСТРУКЦИИ АКРИДИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

**© 2006 г. Д. А. Макаров, Н. А. Кузнецова, О. Л. Калия**

*ФГУП "Государственный научный центр НИОПИК", Москва*

*E-mail: jerrik@rol.ru*

Поступила в редакцию 02.03.2005 г.

Установлено, что акридиновые красители в содержащих кислород водных растворах имеют низкую фотостабильность вследствие фотоокисления с участием молекулярного кислорода. Квантовые выходы фотоокисления акридинового желтого, акридинового оранжевого и профлавина при их исходной концентрации $2 \times 10^{-5}$ моль/л составляют $1.8 \times 10^{-3}$, $1.5 \times 10^{-3}$ и $0.8 \times 10^{-3}$ соответственно. Сделан вывод, что фотоокисление акридиновых красителей в разбавленных растворах ведет к образованию первичных фотопродуктов пероксидной природы. На примере профлавина показано, что с увеличением концентрации субстрата до $6 \times 10^{-4}$ моль/л наблюдается рост квантового выхода в 4 раза и изменение состава продуктов фотолиза, что свидетельствует об изменении механизма фотодеструкции. Получена константа скорости взаимодействия возбужденной и невозбужденной молекул профлавина, приводящего к фотодеструкции ($\sim 4 \times 10^7$ л/(моль с)). Изучена зависимость эффективности процесса от pH. Установлено, что квантовый выход фотоокисления основания профлавина более чем на порядок превышает квантовый выход фотоокисления профлавина в форме монокатиона.

Аминоакридины – широко известный класс красителей (акридиновые), окрашивающих натуральный шелк и целлюлозные волокна в яркие желтые, оранжевые, красные и коричневые цвета [1]. Акридиновые красители также нашли применение в качестве флуоресцентных материалов [2]. Они обладают антибактериальными и антивирусными свойствами и уже давно применяются в санитарии как дезинфицирующие средства [3, 4], причем в присутствии света и кислорода наблюдается значительный фотодинамический эффект с существенным увеличением их антимикробной активности [5, 6]. Однако использование акридиновых красителей ограничивается их низкой светостойкостью [1]. В этой связи изучение фотопревращений соединений данного класса является актуальным и представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Из литературы известно, что фотодеструкция акридиновых красителей ускоряется в присутствии кислорода, что указывает на окислительный механизм процесса в кислородсодержащих средах [7]. В отсутствие же кислорода в восстановительных средах акридин и его N-алкилзамещенные фотохимически восстанавливаются до семихиноновых радикалов, димеризация которых приводит к образованию 9,9'-диакриданов [8, 9]. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства [10], механизмы тушения триплетных состояний ряда красителей (акридиновый желтый, акридиновый оранжевый) [11]. Цель настоящей работы – выяснение закономерностей фотоокисления акридиновых красителей в водных растворах. Объектами исследования являлись профлавин, акридиновый желтый и акридиновый оранжевый, содержащие аминогруппы в положениях 3 и 6 акридинового цикла и различающиеся наличием метильных заместителей в аминогруппах и ароматическом ядре (таблица).

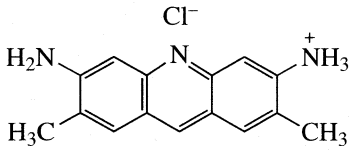
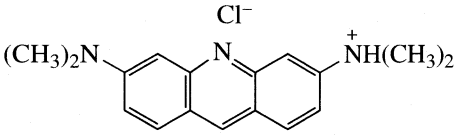
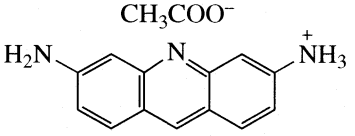
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались красители акридиновый желтый (ЛАБТЕХ) и акридиновый оранжевый (РЕАХИМ). Профлавин ацетат был синтезирован[1] по методу [12] и имел спектральные характеристики $\lambda_{max}$(этанол) = 459 нм, $\lg \varepsilon_{max} = 4.57$. Для фиксации pH среды использовали буферные растворы с pH 1.68 (тетраоксалат калия $KHC_2O_4 \cdot 2H_2O$, 0.05 М), 4.01 (калий фталевокислый кислый $KC_8H_5O_4$), 6.86 и 8.3 (фосфатный буфер), 9.18 (боратный буфер $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) и 10.03 (карбонатный буфер). Для приготовления растворов с pH 9.3 и pH 11 использовали NaOH.

Фотолиз осуществляли в присутствии кислорода воздуха, концентрация красителя изменялась от $1 \times 10^{-5}$ до $6 \times 10^{-4}$ моль/л. Образцы облучали в кюветах с толщиной оптического слоя 0.5–10 мм монохроматическим светом ($\lambda$ = 436 нм),

[1] Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории проф. Лукьянца Е.А. – Марининой Л.Е. и Алексеевой В.И. за синтез и предоставление нам в аналитически чистом виде образца профлавина ацетата.

Спектральные характеристики и квантовые выходы фотодеструкции акридиновых красителей в воде

| Краситель | Структура | $\lambda_{max}$, нм | $\varepsilon_{max}$ | $\Phi \times 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| Акридиновый желтый |  | 444 | 39000 | 1.8 |
| Акридиновый оранжевый |  | 489 | 31000 | 1.5 |
| Профлавин ацетат |  | 443 | 28000 | 1 |

выделенным из спектра ртутной лампы СВД–120А комбинацией стеклянных светофильтров ЖС-11 + СС15. Расходование красителя контролировали спектрофотометрически по изменению оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения (таблица).

Для определения светового потока использовали актинометр на основе ферриоксалата калия [13]. Квантовые выходы фотодеструкции рассчитывали по начальному, линейному участку кинетической кривой при конверсии 15–20% по формуле:

$$\Phi = \frac{\Delta D V N_A}{l(\varepsilon - \varepsilon_{эф}) S I A t},$$

где $\Delta D$ – изменение оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения красителя за время облучения $t$, $V$ – объем облучаемого раствора; $N_A$ – постоянная Авогадро, $l$ – длина оптического пути, $\varepsilon$ – молярный коэффициент экстинкции красителя в воде на аналитической длине волны ($\lambda_{max}$, таблица), $\varepsilon_{эф}$ – эффективная экстинкция фотопродуктов на аналитической длине волны, $I$ – световой поток, $S$ – площадь облучения, $A$ – доля возбуждающего света с длиной волны 436 нм, поглощенного образцом.

Ошибка измерения квантового выхода составляет ~15%. Регистрацию электронных спектров поглощения производили на спектрофотометре Hewlett Packard 8453.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические кривые фотодеградации акридинового желтого, акридинового оранжевого и профлавина ацетата в кислородсодержащих водных растворах приведены на рис. 1. Можно видеть, что все красители достаточно быстро обесцвечиваются в водном растворе, индукционный период на кинетических кривых отсутствует. Значения квантовых выходов фотодеструкции красителей при облучении их водных растворов с концентрацией $2 \times 10^{-5}$ моль/л монохроматическим светом с длиной волны 436 нм приведены в таблице. Из данных таблицы следует, что квантовые выходы фотодеструкции исследуемых красителей в воде в присутствии кислорода достаточно высоки и изменяются от $1 \times 10^{-3}$ для профлавина ацетата до $1.8 \times 10^{-3}$ для акридинового желтого. Различия квантовых выходов невелики и свидетельствуют о незначительном влиянии на них наличия метильных заместителей в аминогруппах и ароматическом ядре. Наблюдается тенденция к некоторому снижению фотостабильности акридиновых красителей с увеличением количества метильных заместителей в молекуле.

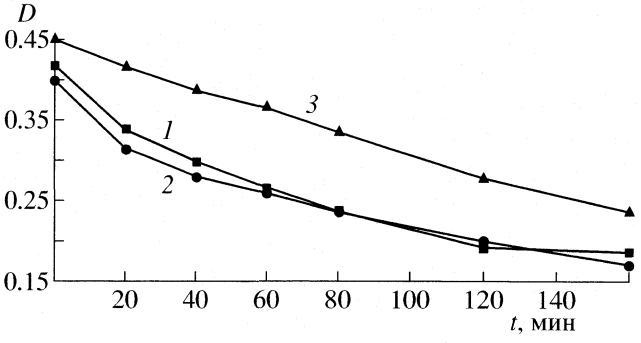



**Рис. 1.** Кинетические кривые фотодеградации: *1* – акридинового желтого, *2* – акридинового оранжевого, *3* – профлавина ацетата.

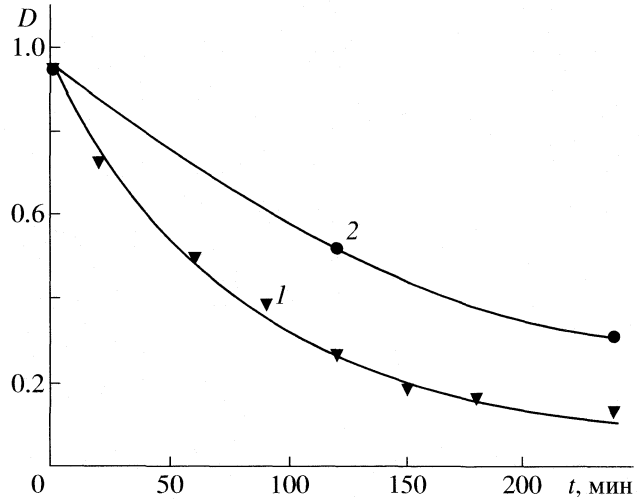



**Рис. 2.** Кинетические кривые фотодеградации акридинового желтого в воде: *1* – в присутствии кислорода, *2* – в инертной атмосфере.

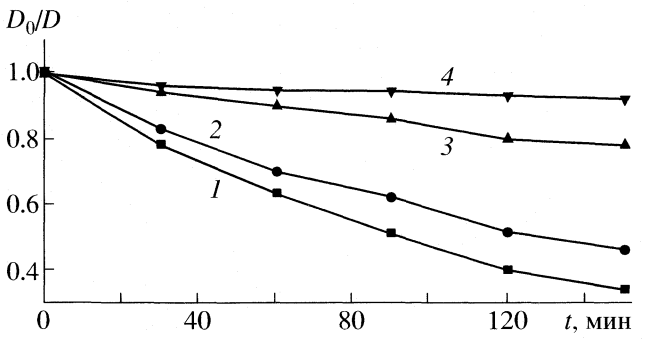



**Рис. 3.** Кинетические кривые фотодеградации акридинового желтого в воде (*1*) и в присутствии 10 (*2*), 30 (*3*) и 50–100% этанола (*4*).

С целью выяснения механизма фотодеградации акридиновых красителей в воде на примере акридинового желтого мы исследовали влияние кислорода на скорость исследуемого превращения. На рис. 2. сопоставлена кинетика фотодеструкции акридинового желтого в насыщенном кислородом воздуха водном растворе с кинетикой соответствующего раствора, насыщенного гелием. Можно видеть, что в присутствии кислорода акридиновый желтый при облучении расходуется гораздо быстрее. Эти данные подтверждают для исследованных в настоящей работе красителей окислительный механизм фотодеструкции в кислородсодержащих водных растворах, установленный ранее для акрифлавина [7].

Вывод об окислительной природе фотодеструкции акридиновых красителей в воде подтверждается также влиянием восстановителя на скорость превращения. В качестве восстановителя использовали этанол, который вводили в количестве 10, 30 и 50% по объему. Данные рис. 3 демонстрируют ингибирование этанолом фотодеструкции акридинового желтого в воздушно-насыщенном водном растворе.

Учитывая окислительный механизм фотодеструкции, мы сочли целесообразным протестировать роль синглетного кислорода в исследуемом фотопревращении. В качестве теста на участие синглетного кислорода было использовано влияние известного тушителя синглетного кислорода – азида натрия. Установлено, что азид натрия в концентрации $5 \times 10^{-3}$ моль/л влияния на скорость процесса не оказывает. Следовательно, синглетный кислород не участвует в окислении акридинового желтого в водной среде в отсутствие сенсибилизаторов. Такое поведение объясняется тем, что акридиновый желтый синглетный кислород генерирует крайне неэффективно ($\Phi_\Delta \sim 0$)[2]. Нами установлено, что при наличии синглетного кислорода, т.е. в условиях сенсибилизированного фотолиза (сенсибилизатор – метиленовый голубой, $\lambda_{обл} > 550$ нм) акридиновый желтый активно окисляется, причем процесс тормозится азидом натрия, подтверждая участие синглетного кислорода.

Таким образом, синглетный кислород не участвует в фотоокислении акридинового желтого в водной среде в отсутствие сенсибилизаторов. В этом случае фотоокисление, по-видимому, протекает с участием молекулярного кислорода по радикальному механизму. В радикальных реакциях в присутствии кислорода обычно образуются пероксидные соединения. Фотопродукты пероксидной природы были обнаружены нами методом иодной пробы при облучении всех исследованных красителей в низких концентрациях.

*Зависимость фотодеструкции акридиновых красителей от концентрации* исследовалась на примере профлавина ацетата, который, в отличие от акридинового желтого и акридинового оранжевого, растворим в воде в широком диапазоне концентраций и сохраняет при этом мономерное состояние. Было обнаружено, что с изменением концентрации профлавина спектральная картина фотопревращения меняется. Так, на рис. 4 приведены в качестве примера изменения электронных спектров поглощения профлавина при его облучении светом с длиной волны 436 нм для двух концентраций – $1 \times 10^{-5}$ и $2.5 \times 10^{-4}$ моль/л. Можно видеть, что при $c = 1 \times 10^{-5}$ моль/л облучение приводит к снижению интенсивности полосы поглощения профлавина с $\lambda_{max} = 441$ нм и появлению поглощения фотопродукта с $\lambda_{max} = 341$ нм (ФП 341). Фотопродукт ФП 341 может сохраняться в растворе в течение 1–2 недель, однако через ~1 месяц оптическая плотность в максимуме его

[2] Мы благодарим проф. А.А. Красновского мл. за оценку $\Phi_\Delta$ для акридинового желтого в воде по интенсивности люминесценции синглетного кислорода.

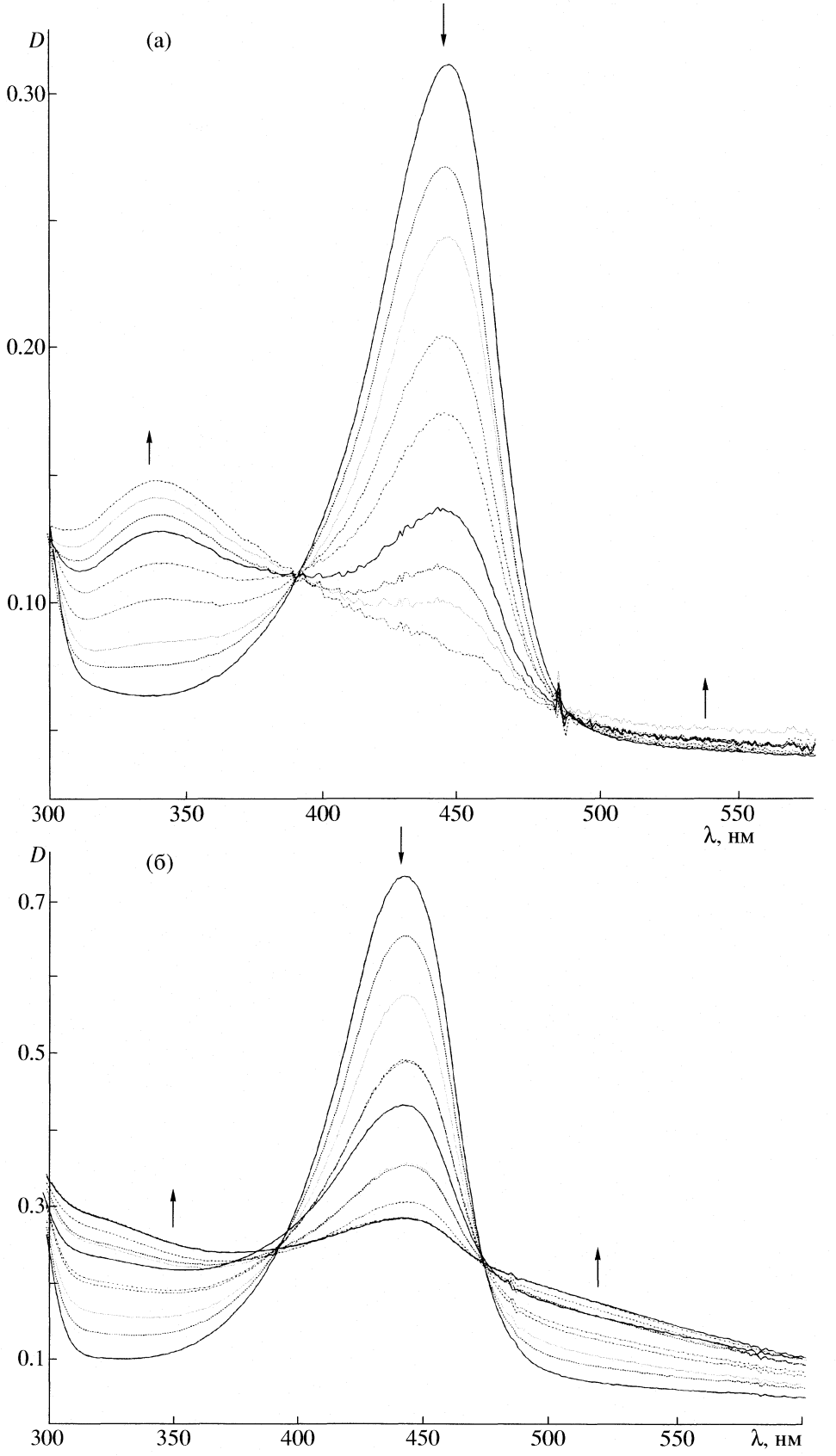



**Рис. 4.** Изменение электронного спектра поглощения профлавина ацетата при облучении его водного раствора с концентрацией: а – $1 \times 10^{-5}$ моль/л ($l$ = 1 см) и б – $2.5 \times 10^{-4}$ моль/л ($l$ = 0.1 см) монохроматическим светом с длиной волны 436 нм.

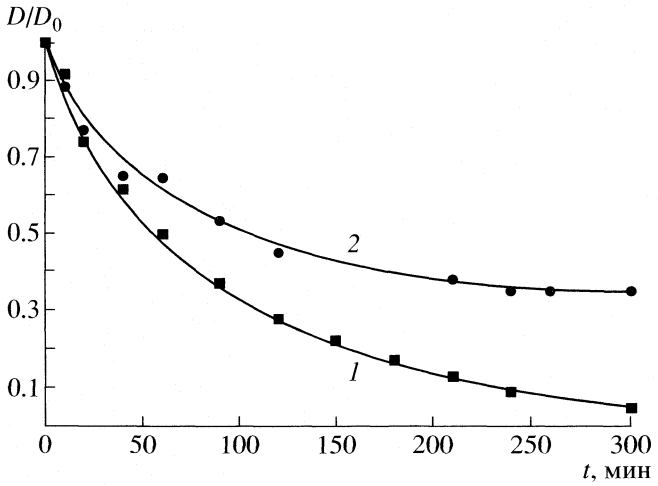



**Рис. 5.** Кинетические кривые фотодеструкции профлавина ацетата в воде при концентрации $1 \times 10^{-5}$ (*1*), $2.5 \times 10^{-4}$ моль/л (*2*).

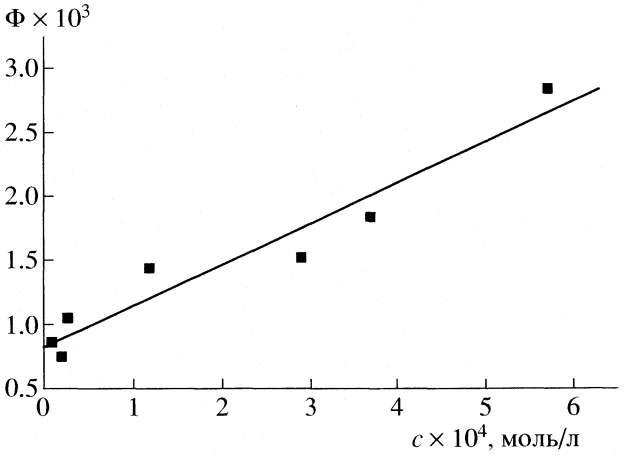



**Рис. 6.** Зависимость квантового выхода фотодеструкции профлавина ацетата в воде (pH ~ 5.6) в присутствии кислорода от концентрации.

поглощения заметно (до 2 раз) снижается, максимум постепенно смещается в коротковолновую область.

При увеличении концентрации профлавина до $2.5 \times 10^{-4}$ моль/л выраженный максимум фотопродукта уже не обнаруживается. В этом случае при облучении наблюдается рост поглощения в длинноволновой области ($\lambda > 480$ нм), отсутствующий при $c = 1 \times 10^{-5}$ моль/л. Длительное облучение раствора профлавина с концентрацией $2.5 \times \times 10^{-4}$ моль/л приводит к спектру с монотонным убыванием оптической плотности в длинноволновую область, характерному для сложной смеси продуктов, и свидетельствует об отсутствии в этом случае селективности фотопревращения.

Кинетические кривые изменения оптической плотности в максимуме основной полосы поглощения профлавина (441 нм) для двух его концентраций – $1 \times 10^{-5}$ и $2.5 \times 10^{-4}$ моль/л – приведены на рис. 5. В соответствии с вышеизложенными спектральными изменениями, при $c = 1 \times 10^{-5}$ моль/л оптическая плотность в максимуме снижается до величины, близкой к 0. В случае же с концентрацией $2.5 \times 10^{-4}$ моль/л, оптическая плотность в максимуме полосы поглощения профлавина снижается только до уровня, соответствующего ~35% первоначальной величины, который далее изменяется крайне медленно. Этот уровень оптической плотности отражает поглощение на аналитической длине волны первичных, относительно устойчивых фотопродуктов. Различия спектральных изменений, сопровождающих фотодеструкцию разбавленных и концентрированных растворов профлавина, указывают на образование разных фотопродуктов, и, следовательно, на изменение механизма фотолиза при изменении концентрации красителя.

В соответствии с полученной нами зависимостью квантового выхода фотодеструкции профлавина (Ф) от его концентрации в водном растворе (рис. 6) величина Ф при изменении концентрации от $1 \times 10^{-5}$ до $6 \times 10^{-4}$ моль/л увеличивается от $0.7 \times 10^{-3}$ до $2.7 \times 10^{-3}$, т.е. примерно в 4 раза. Зависимость величины Ф от с является линейной. Отрезок, отсекаемый ею на оси ординат ($0.7 \times 10^{-3}$), соответствует квантовому выходу фотоокисления профлавина кислородом до фотопродукта с максимумом поглощения 341 нм (ФП 341) в разбавленном растворе.

Для выяснения природы ФП 341 его экстрагировали хлороформом, экстракт сушили безводным $Na_2SO_4$ и упаривали при комнатной температуре. Остаток при хроматографировании на силуфоле смесью этанол : хлороформ = 1 : 5 дает пятно бледно-лилового цвета с $R_f = 0.8$. Это пятно на силуфоле со временем желтеет, при элюировании спиртом дает несколько пятен продуктов. Недостаточная устойчивость фотопродукта затрудняет его выделение и очистку для анализа. Обработка на хроматограмме пятна, соответствующего ФП 341, KI в среде уксусной кислоты дает красно-коричневое окрашивание, характерное для $I_2$. Выделение молекулярного йода указывает на пероксидную природу ФП 341. Данные рис. 7 демонстрируют спектральные изменения, сопровождающие окисление $I^-$ до $I_2$ фотопродуктом ФП 341. Видно (рис. 7), что после введения под аргоном 1 капли насыщенного водного раствора KI в раствор ФП 341 в уксусной кислоте, поглощение ФП

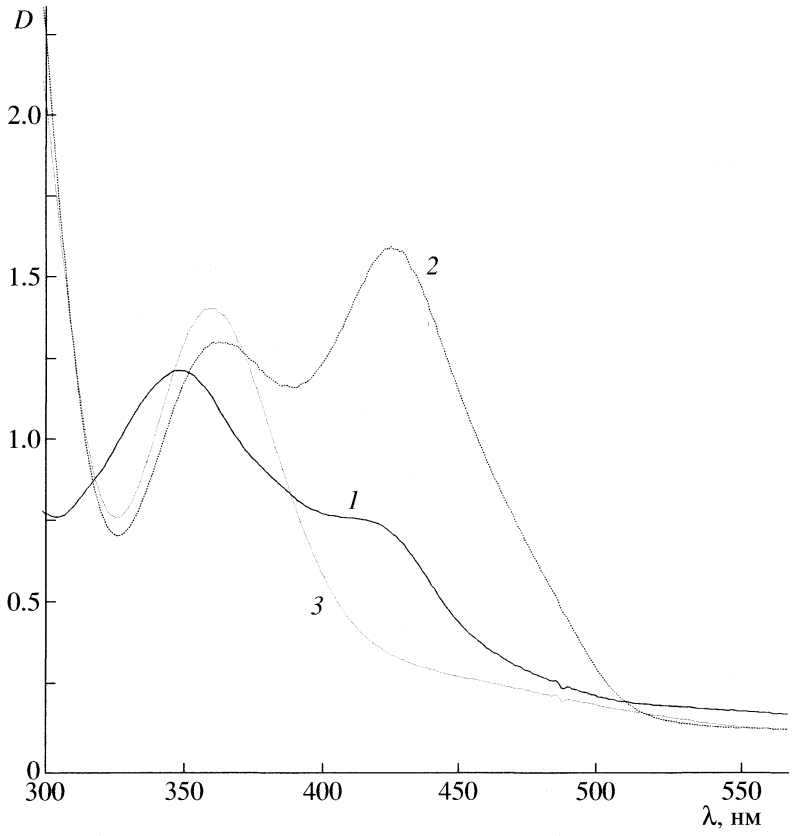
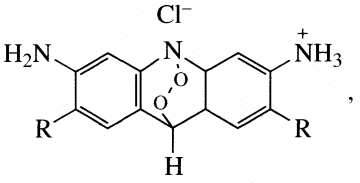


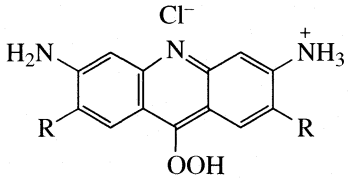

**Рис. 7.** Электронные спектры поглощения в уксусной кислоте продуктов фототрансформации акридинового желтого до (*1*) и после введения KI (*2*), а также $I_2$ (*3*).

341 исчезает, вместо него появляются две новые полосы, одна из которых относится к $I_2$ ($\lambda_{max}$ = 360 нм), другую, с максимумом 425 нм, можно отнести к поглощению продукта, образующегося из ФП 341 в его реакции с $I_2$.

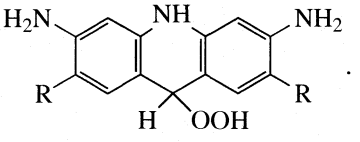
Таким образом, свойства ФП 341 однозначно указывают на наличие в его структуре пероксидной функциональной группы. В литературе нет данных о первичном продукте фотоокисления акридиновых красителей пероксидной природы. Однако известно, что фотопревращения акридинов идут по положению 9 [8, 9]. Учитывая это обстоятельство, для исследуемого пероксида можно предположить три структуры, а именно, эндопероксид (1) и гидропероксиды (2) и (3), причем два последних различаются степенью восстановления. Из них для образования гидропероксида (3) кроме окисления необходима также стадия восстановления, что противоречит ингибированию исследуемого превращения спиртом. По нашему мнению, для фотопродукта наиболее вероятна структура эндопероксида (1), нарушение системы сопряжения в которой объясняет существенный (100 нм) гипсохромный сдвиг полосы поглощения по сравнению с поглощением исходного красителя




(1)




(2)




(3)

Очевидно, что пероксид ФП 341 образуется при фотоокислении акридиновых красителей молекулярным кислородом по Кр*–О механизму [1].

При переходе же к высоким концентрациям появляется новый канал фотодеструкции, инициируемый взаимодействием возбужденной и невозбужденной молекул красителя (механизм Кр*–Кр [1]). Переход от механизма Кр*–О в разбавленных растворах к механизму Кр*–Кр при увеличении концентрации красителя наглядно иллюстрируется зависимостью квантового выхода фотодеструкции профлавина от его концентрации, приведенной на рис. 6. Как уже было отмечено выше, состав фотопродуктов при переходе от Кр*–О- к Кр*–Кр-механизму изменяется, процесс теряет селективность. При высоких концентрациях профлавина образуется сложная смесь фотопродуктов, не поддающихся разделению и идентификации. В то же время хорошо известно [1, 14], что Кр*–Кр-взаимодействие молекулы красителя в относительно долгоживущем триплетном возбужденном состоянии с молекулой красителя в основном состоянии приводит к фотопереносу электрона, образовавшиеся при этом первичные радикалы в цепи темновых реакций со средой и кислородом превращаются в необратимые продукты фотолиза. Учитывая изложенное, можно предложить следующую схему первичных процессов, протекающих при фотовозбуждении концентрированных растворов акридиновых красителей в воде:

$$A \xrightarrow{h\nu} {}^1A^* \xrightarrow{k_{ST}} {}^3A^*, \quad (0)$$

$${}^3A^* \xrightarrow{k_1} A, \quad (1)$$

$${}^3A^* + O_2 \xrightarrow{k_2} A + O_2, \quad (2)$$

$${}^3A^* + O_2 \xrightarrow{k_3} P_1, \quad (3)$$

$${}^3A^* + A \xrightarrow{k_4} A + A, \quad (4)$$

$${}^3A^* + A \xrightarrow{k_5} A^{+\cdot} + A^{-\cdot} \xrightarrow{O_2} P_2, \quad (5)$$

где A, $^1A^*$ и $^3A^*$ – молекула акридинового красителя в основном, синглетном возбужденном и триплетном состояниях, $P_1$ и $P_2$ – фотопродукты, образующиеся в стадиях (3) и (5), соотношение вкладов которых зависит от концентрации красителя в растворе.

Общепринято, что в результате тушения триплетного состояния кислородом (2) происходит образование синглетного кислорода. Однако акридиновые красители, как уже было отмечено, синглетный кислород не генерируют. По-видимому, в случае исследуемых соединений действует иной механизм тушения триплетных возбужденных состояний кислородом, например, тушение с переносом электрона. В схеме отсутствуют процессы Т–Т-взаимодействия, которые возможны только при высоких концентрациях триплетных молекул, что не реализуется в условиях нашего эксперимента.

Применив метод стационарного состояния к реакциям (0)–(5), получаем выражение (6) для квантового выхода продуктов $P_2$:

$$\Phi_{P_2} = \frac{\varphi_{ST} k_5 [A]}{k_1 + k_2[O_2] + k_3[O_2] + k_4[A] + k_5[A]}, \quad (6)$$

где $\varphi_{ST}$ – квантовый выход триплетных возбужденных состояний.

Из выражения (6) следует, что зависимость $\Phi_{P_2}$ от [A] может быть линейной при условии $k_1 + k_2[O_2] + k_3[O_2] \gg k_4[A] + k_5[A]$. Тогда его можно упростить до выражения (7) и оценить величину $k_5$ из значения тангенса угла наклона зависимости $\Phi_{P_2}$ от [A], учитывая, что физическое тушение возбужденных триплетных молекул кислородом (2) обычно контролируется диффузией и в воздушно-насыщенных растворах по эффективности существенно превосходит все прочие процессы дезактивации триплетных состояний

$$\Phi_{P_2} = \frac{\varphi_{ST} k_5 [A]}{k_1 + k_2[O_2] + k_3[O_2]}. \quad (7)$$

Данные о величине $\varphi_{ST}$ для профлавина отсутствуют. В первом приближении можно принять, что $\varphi_{ST}$ для профлавина того же порядка, что и для акридинового оранжевого (0.10 в этаноле + + 0.01 M HCl [15]). При $k_{диф} = 6.5 \times 10^9$ л/(моль с) [16] и $[O_2]$ в воде $2.65 \times 10^{-4}$ моль/л [17], получаем $k_5 \sim 4 \times 10^7$ л/(моль с). Согласно литературным данным величина суммарной константы скорости самотушения триплетных возбужденных состояний $k_{TS}$ для акридиновых красителей составляет $\sim 10^8$ л/(моль с) [14]. Таким образом, величины $k_{TS}$ и $k_5$ сопоставимы. Это свидетельствует о том, что значительная часть столкновений молекул акридиновых красителей в триплетном состоянии с молекулами в основном состоянии приводит к химическому взаимодействию – переносу электрона и последующему образованию из первичных радикалов стабильных продуктов $P_2$.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют различия, как по механизму протекания, так и по составу образующихся фотопродуктов, процессов фотоокисления акридиновых красителей при концентрациях менее и более $\sim 1 \times 10^{-5}$ моль/л.

*Влияние pH раствора на квантовый выход фотоокисления акридиновых красителей* исследовали на примере профлавина ацетата в диапазоне pH от 1.68 до 11. При pH > 11 профлавин полностью переходит в форму основания, электронный спектр поглощения которого перекрывается со спектром фотопродуктов, что осложняет определение квантового выхода фотопревращения.

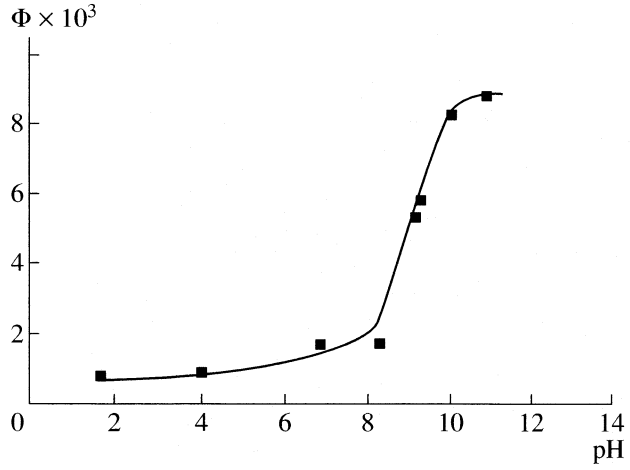



**Рис. 8.** Зависимость квантового выхода фотодеструкции профлавина в воде от pH.

Полученная зависимость квантового выхода фотоокисления (Ф) профлавина от pH представлена на рис. 8. В диапазоне pH от 1.68 до pH ~ 8 величина Ф изменяется слабо и составляет ~$0.8 \times 10^{-3}$, что соответствует квантовому выходу фотоокисления монокатиона профлавина при концентрации $3 \times 10^{-5}$ моль/л (см. рис. 6). При повышении pH от ~8 до 11 квантовый выход резко (более чем на порядок) возрастает. Кривая изменения величины Ф от pH в этом диапазоне имеет *S*-образную форму с точкой перегиба при pH ~ 9.45 (рис. 8), что соответствует $pK_a$ перехода между монокатионом и основанием профлавина. Зависимость Ф от pH свидетельствует о том, что основание профлавина обладает гораздо более низкой фотостабильностью в кислородсодержащих водных растворах, чем монокатион. Квантовый выход фотоокисления основания более чем на порядок превышает квантовый выход фотоокисления профлавина в форме монокатиона.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кричевский Г.Е.* Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. М.: Химия, 1986.
2. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. Л.: Химия, 1976.
3. *Степанов Б.И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1971.
4. *Dean A.C.R.* // The Chemistry of Heterocyclic Conpounds. N. Y.: Interscience-Wiley, 2-nd Edition, 1973. V. 9. P. 789.
5. *Wainwright M., Phoenix D.A., Marland J. et al.* // J. Antimicrobial Chemotherapy. 1997. V. 40. P. 587.
6. *Georghiou S.* // Photochem. Photobiol. 1977. V. 26. P. 59.
7. *Mathur K.G., Bhatnagar S.S.* // Indian J. Phys. 1928. V. 3. P. 37.
8. *Zanker V., Schmid P.* // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1958. B. 17. S. 11.
9. *Zanker V., Erhardt E., Mader F., Thies Y.* // Z. Natuporshg. 1966. B. 216. S. 101.
10. *Teuchner K., Bornowski B., Becker W., Dahne S.* // Z. Chem. 1976. B. 16. S. 449.
11. *Коробов В.Е., Чибисов А.К.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 1. С. 43.
12. *Лушина О.Т., Прянишников А.А., Герман М.И.* Реактивы и особо чистые вещества. М.: ИРЕА, 1977.
13. *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. М.: Мир, 1968.
14. *Чибисов А.К., Коробов В.Е.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 1169.
15. *Soep B., Kellmann A., Martin M., Lindquist L.* // Chem. Phys. Letters. 1972. V. 13. P. 241.
16. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера. Л.: Химия, 1976. 372 с.
17. *Murov S.* Handbook of Photochemistry. N.Y.: Marcel Dekker, INC, 1973. P. 89.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 344–349*

## БИОХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

*УДК 616.64:69;615.422.03*

# ВЛИЯНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСМОТИЧЕСКУЮ МИГРАЦИЮ АНИОНОВ АНТИБИОТИКОВ ЧЕРЕЗ БАРЬЕР МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ

**© 2006 г. В. В. Мазур, А. И. Варакин, Ю. В. Серянов**

*Саратовский государственный технический университет*

*E-mail: ccd@sstu.saratov.su, 13trava@list.ru*

Поступила в редакцию 16.12.2004 г.

Исследовано влияние температуры и СВЧ-излучения на перенос анионов антибиотиков через биологические барьеры мышечных тканей in vitro. Построена математическая модель СВЧ стимулированного осмоса антибиотиков в мышечных тканях. Показано, что ускоряющий эффект СВЧ-излучения на осмотический перенос антибиотиков в мышечных тканях имеет нетепловую природу. Установлена отчетливая корреляция между эффектами осмотической СВЧ-миграции и дипольными моментами молекул и анионов антибиотиков.

Применение электромагнитных полей КВЧ-, СВЧ-, ИК-диапазонов длин волн широко известно в физиотерапии, поскольку эти излучения способны вызывать локальный нагрев тканей организма с различной глубиной поглощения электромагнитной энергии и термическое ускорение очень широкого спектра ферментативных биоэлектрохимических реакций, отвечающих за жизнедеятельность. Существует целый пласт работ, посвященных исследованиям влияния электромагнитных волн миллиметрового диапазона и КВЧ-излучения на живые организмы, мембраны и растворы [1]. В ряде работ отмечена возможность и нетеплового влияния электромагнитных полей на организмы [2], в частности, малоизученная СВЧ-стимуляция транспорта лекарственных препаратов, например антибиотиков, в патологические органы при химиотерапии [3].

Поскольку весьма часто инфицированные органы-мишени дислоцированы скрытно и глубоко, то нам представлялось целесообразным исследовать влияние СВЧ-излучения на транспорт антибиотиков через тонкие срезы поперечно-полосатых мышц, которые являются моделью биологического барьера при внутримышечных инъекциях лекарственных препаратов.

Ранее нами с помощью метода PM3 (Parametric Method №3) было проведено квантово-химическое моделирование молекул антибиотиков [4], в том числе левомицетина, бензилпенициллина и оксациллина, в результате чего установлена возможность их водной диссоциации по схеме:

$$AH_{aq} = A^-_{aq} + H^+_a, \qquad (1)$$

предусматривающей образование однозарядных гидратированных анионов $A^-_{aq}$ с примерно одинаковыми энергиями протонного сродства. Кроме этого, были рассчитаны дипольные моменты молекул и анионов антибиотиков, величины которых представлены в табл. 1.

СВЧ-излучение вызывает в биологических барьерах изменение их потенциалов электрической асимметрии [3]:

$$\varphi_{aem} = \varphi_a + \Delta\varphi_{aem}, \qquad (2)$$

где $\varphi_a$ – собственный потенциал асимметрии барьера и $\Delta\varphi_{aem}$ – сдвиг этого потенциала под действием СВЧ-поля.

Потенциал электромагнитной асимметрии $\varphi_{aem}$ индуцирует в барьере протекание тока $J_{aem}$, величина которого может быть определена с помощью приближения Гольдмана [3]:

$$J_{aem} = \frac{(U_{Na^+} + U_{Cl^-})\Delta\varphi_{aem}}{\lambda RT} \times \frac{c_{Na^+}(0) + c_{Cl^-}(0) - [c_{Na^+}(\lambda) + c_{Cl^-}(\lambda)]e^{-\frac{F\Delta\varphi_{aem}}{RT}}}{1 - e^{-F\Delta\varphi_{aem}/RT}}, \qquad (3)$$

где $\lambda$ – толщина биологического барьера, $U_{Na^+}$ и $U_{Cl^-}$ – подвижности ионов $Na^+$ и $Cl^-$, являющихся

**Таблица 1.** Дипольные моменты молекул и анионов антибиотиков по данным метода PM3 (D)

| Антибиотик | Молекула | Анион |
|---|---|---|
| Левомицетин | 9.1 | 5.4 |
| Бензилпенициллин | 4.7 | 18.2 |
| Оксациллин | 4.4 | 19.7 |

основными носителями тока в биологических системах, $c_{Na^+}(0)$ и $c_{Cl^-}(0)$ – предбарьерные концентрации ионов $Na^+$ и $Cl^-$, $c_{Na^+}(\lambda)$ и $c_{Cl^-}(\lambda)$ – барьерные концентрации ионов $Na^+$ и $Cl^-$, $T$ – абсолютная температура, $R$ = 8.314 Дж/(моль K) и $F$ = = 96500 Кл/моль.

Если барьер разделяет два одинаковых изотонических NaCl электролита, в одном из которых растворен $A^-_{aq}$, то СВЧ-излучение индуцирует осмотическую миграцию $A^-_{aq}$ через барьер согласно следующей модификации классического уравнения Гельмгольца–Смолуховского [5]:

$$\xi = \frac{\eta\chi m_0}{\varepsilon\varepsilon_0 M c_0 J_{aem}} \frac{\partial(c_\lambda/c_0 - c_\lambda)}{\partial\tau}, \qquad (4)$$

где $m_0$ – масса антибиотика, первоначально растворенного в предбарьерном изотоническом электролите 0.15 M NaCl, $M$ – молекулярная масса $A^-_{aq}$, $c_0$ и $c_\lambda$ – исходная предбарьерная и текущая забарьерная концентрации $A^-_{aq}$, $\xi$ – потенциал плоскости скольжения в диффузионной части двойного электрического слоя (ДЭС), распределенного в каналах барьерной проводимости, $\eta$, $\chi$, $\varepsilon$ – вязкость, удельная электропроводность, относительная диэлектрическая проницаемость электролита, $\varepsilon_0$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, $\tau$ – время СВЧ-осмоса.

Подставляя в (4) значение $J_{aem}$ из (3) получаем новое СВЧ осмотическое уравнение Гельмгольца–Смолуховского–Гольдмана (ГСГ) в виде:

$$\xi = \frac{\eta\chi m_0 \lambda RT(1 - e^{-F\Delta\varphi_{aem}/RT})}{\varepsilon\varepsilon_0 M c_0 (U_{Na^+} + U_{Cl^-})\Delta\varphi_{aem}} \times$$

$$\times \left\{ c_{Na^+}(0) + c_{Cl^-}(0) - \right.$$

$$\left. - [c_{Na^+}(\lambda) + c_{Cl^-}(\lambda)] e^{-F\Delta\varphi_{aem}/RT} \right\}^{-1} \times \qquad (5)$$

$$\times \frac{\partial(c_\lambda/c_0 - c_\lambda)}{\partial\tau},$$

Отсюда следует, что $\xi$ – потенциал ДЭС в барьере определяется экспериментальными измеряемыми величинами $\Delta\varphi_{aem}$ и $\partial c_\lambda(c_0 - c_\lambda)^{-1}/\partial\tau$.

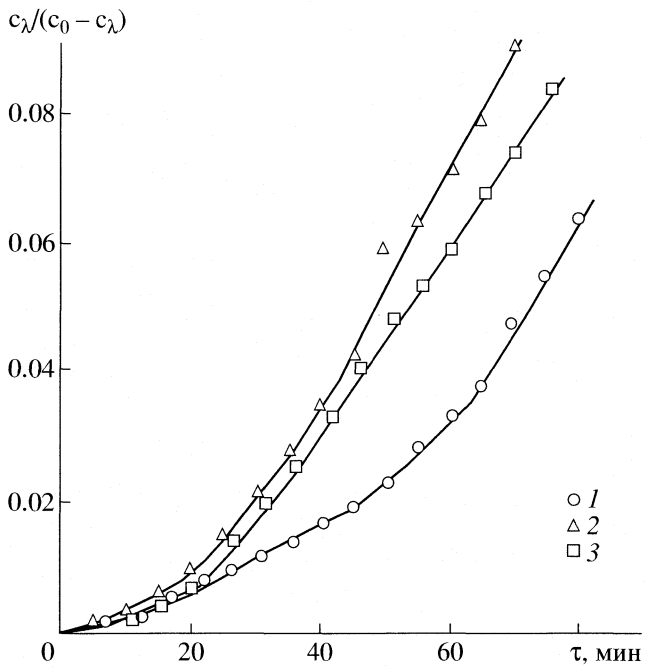



**Рис. 1.** Кинетика СВЧ-стимулированной миграции анионов антибиотиков через мышечный барьер: *1* – левомицетин, *2* – бензилпенициллин, *3* – оксациллин.

Нами ранее были проведены исследования влияния малоамплитудных физических полей: электрического, теплового, магнитного и вибро-акустического на миграцию анионов антибиотиков [6–9]. Приготовление препаратов мышц и экспериментальные методики исследований детально описаны в [6]. Для определения концентраций антибиотиков использовался спектрофотометрический метод. В качестве источника СВЧ-излучения использовалась микроволновая электропечь модели M1719 фирмы "Samsung" с рабочей частотой 2450 МГц и диапазоном выходной мощности 100–800 Вт. Облучения проводились периодически с суммарной дозой до 500 Дж/см$^3$. Измерялась температура рабочего электролита, и выходные концентрации антибиотиков как функции времени СВЧ-осмотической миграции и дозы облучения. Полученные результаты подвергались статистической обработке. Об истинности значений концентраций антибиотика прямых и косвенных измерений судили по $t$-критерию Стьюдента при 10%-ном уровне значимости (в пределах одного эксперимента $t$-критерий с 5%-ным уровнем значимости).

Как это видно по данным рис. 1 при малых временах $\tau$ величины относительной выходной концентрации $c_\lambda/(c_0 - c_\lambda)$ линейно увеличиваются со

временем, что соответствует результату интегрирования (5) при $\xi = \xi_0 = \text{const}$:

$$\frac{c_\lambda}{c_0 - c_\lambda} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 M c_0 (U_{Na^+} + U_{Cl^-})\Delta\varphi_{aem}\xi_0\tau}{\eta\chi m_0 \lambda RT(1 - e^{-F\Delta\varphi_{aem}/RT})} \times$$
$$\times \left\{ c_{Na^+}(0) + c_{Cl^-}(0) - [c_{Na^+}(\lambda) + c_{Cl^-}(\lambda)]e^{-F\varphi_{aem}/RT} \right\}, \quad (6)$$

При больших временах СВЧ-осмос также протекает в условиях приблизительного постоянства установившегося $\xi$ – потенциала, равного $\xi_\infty$. Его кинетика достаточно удачно аппроксимируется выражением модели "рыхлого квазикристалла" [3]:

$$c_\lambda/(c_0 - c_\lambda) = e^{-\lambda^2/2D\tau} e^{-F\varphi_{aem}/RT}, \quad (7)$$

причем интегрирование (5) приводит при этом к СВЧ осмотическому уравнению Гельмгольца–Смолуховского–Гольдмана–Ходжкиной–Катца (ГСГХК), которое в полулогарифмической форме имеет вид:

$$\ln\frac{c_\lambda}{c_0 - c_\lambda} = \frac{2\Delta H_{Cl^-}}{RT} - \frac{\lambda^2}{2D\tau} +$$
$$+ \ln\frac{\varepsilon\varepsilon_0 M c_0 \xi_\infty \Delta\varphi_{aem}(U_{Na^+} + U_{Cl^-})c_{K^+}(0)c_{K^+}(\lambda)[c_{Na^+}(0) + c_{Cl^-}(0) - c_{Cl^-}(\lambda)e^{-F\Delta\varphi_{aem}/RT}]}{\eta\chi m_0 \lambda RT c_{Cl^-}^2(0)(1 - e^{-F\Delta\varphi_{aem}/RT})}, \quad (8)$$

где $c_{K^+}(0)$ и $c_{K^+}(\lambda)$ – предбарьерная и барьерная концентрации $K^+$, $\Delta H_{Cl}^-$ – изменение энтальпии при вытеснении $Cl^-$ из барьера. Приняты дополнительные допущения влияния концентрационных потенциалов Доннана при $c_{Na}^+(\lambda) = 0$ и удерживания $K^+$ в барьере за счет существования связывающих центров на молекулах миозина мышц [10, 11].

**Таблица 2.** Параметры термоосмоса антибиотиков через мышечный барьер

| $t$, °C | $\varphi_{aT}$, мВ | $\Delta H_{Cl^-}$, кДж/моль | $D \times 10^6$, см$^2$/с | $\Delta\varphi_{aT}$, мВ | $K_y$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Левомицетин | | | | | |
| 31 | 85.0 | 8.6 | 3.07 | –0.5 | 1.06 |
| 35 | 87.0 | 8.5 | 1.95 | –1.1 | 1.03 |
| 37 | 89.5 | 8.4 | 1.89 | 6.0 | 1.00 |
| 40 | 90.0 | 8.4 | 1.82 | 1.8 | 0.93 |
| 42 | 92.0 | 8.3 | 1.25 | 3.5 | 0.88 |
| Бензилпенициллин | | | | | |
| 31 | 84.0 | 9.3 | 2.20 | –3.5 | 1.12 |
| 35 | 84.5 | 9.1 | 2.05 | –1.5 | 1.06 |
| 37 | 87.0 | 9.1 | 1.90 | 0.0 | 1.00 |
| 40 | 89.0 | 9.0 | 1.86 | 2.0 | 0.93 |
| 42 | 91.0 | 8.9 | 1.78 | 4.0 | 0.86 |
| Оксациллин | | | | | |
| 31 | 88.0 | 10.7 | 2.80 | –5.5 | 1.23 |
| 35 | 93.0 | 10.7 | 2.30 | –0.5 | 1.02 |
| 37 | 93.5 | 10.5 | 2.05 | 0.0 | 1.00 |
| 40 | 94.0 | 10.4 | 1.75 | 0.5 | 0.98 |
| 42 | 96.0 | 10.3 | 1.64 | 2.5 | 0.91 |

Действительно, экспериментальные данные при больших временах отвечают спрямлению в координатах $\ln c_\lambda/(c_0 - c_\lambda) - \tau^{-1}$ (рис. 2), причем сопоставление с результатами термостатирования показывают, что обнаруженный эффект влияния СВЧ-излучения имеет нетепловую природу, поскольку величины относительных выходных концентраций антибиотиков $c_\lambda/(c_0 - c_\lambda)$ закономерно уменьшаются с ростом температуры нагрева.

Влияние термического нагрева и СВЧ-воздействий на кинетику миграции $A_{aq}^-$, через мышечные барьеры при больших временах оценивалось по коэффициентам ускорения $K_y$ из соотношений:

$$K_y = e^{-F\Delta\varphi_{aT}/RT}, \quad (9)$$

$$K_y = e^{-F\Delta\varphi_{aem}/RT}, \quad (10)$$

где $\Delta\varphi_{aT}$ – термический, а $\Delta\varphi_{aem}$ – СВЧ-сдвиг потенциала электрической асимметрии мышечной мембраны. Полученные результаты представлены на рис. 3 и в табл. 2, 3. Из этих данных следует, что величины термических сдвигов $\varphi_{aT}$ малы и соответствуют уменьшению $K_y$ с температурой барьера в пределах от $K_y = 1.23$ для $T - 273 = 31$°C (оксациллин, табл. 2) до $K_y = 0.86$ для $T - 273 = 42$°C (бензилпенициллин, табл. 3).

Эти величины $K_y$ соответствуют небольшим снижениям коэффициентов диффузии $A_{aq}^-$ с ростом $T$ в пределах от $D = 3.07 \times 10^{-6}$ см$^2$/с до $D = 1.25 \times 10^{-6}$ см$^2$/с (левомицетин, табл. 2). Термическое понимание коэффициентов диффузии ве-

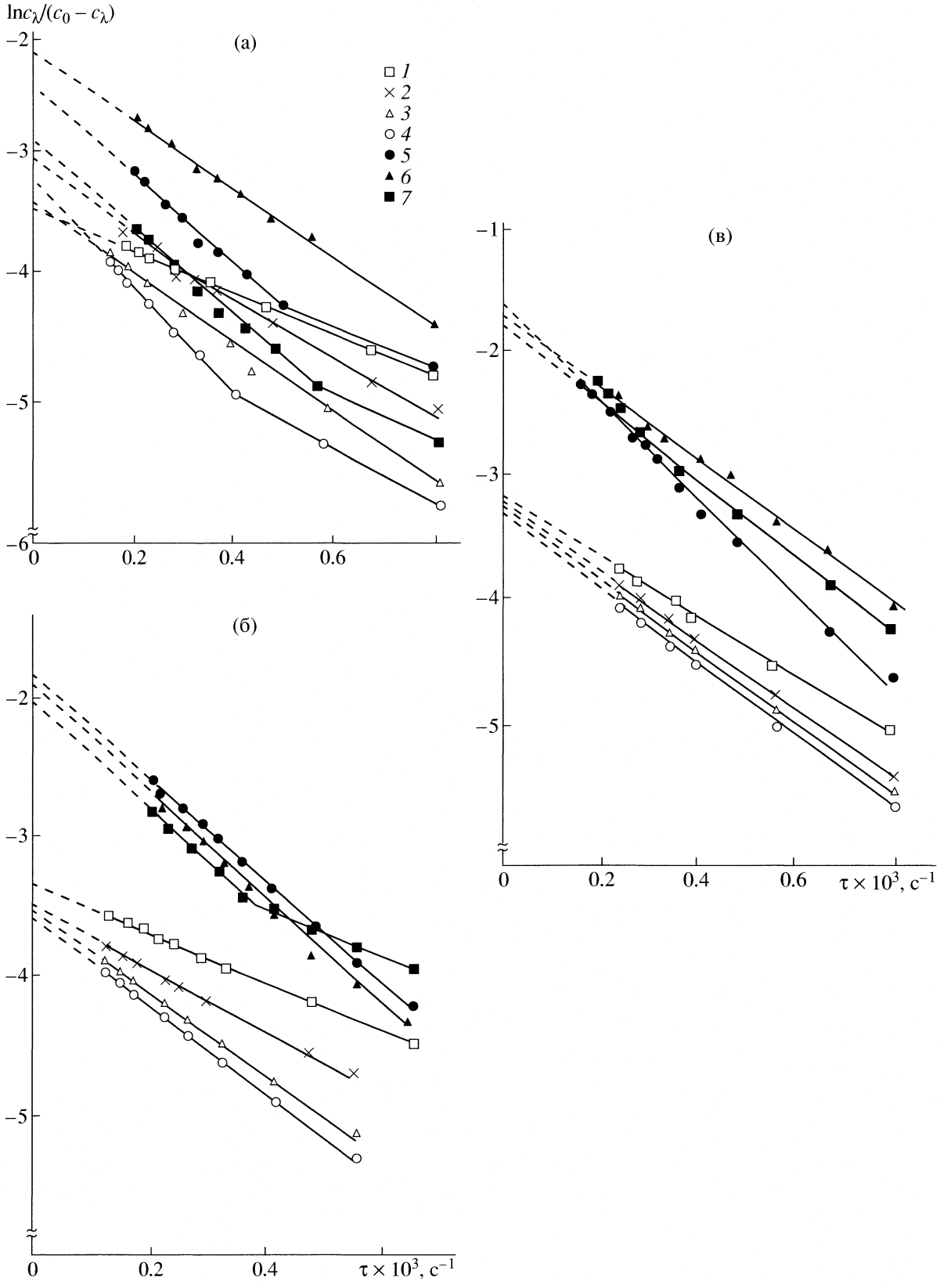



**Рис. 2.** Кинетика осмотической миграции анионов левомицетина (а), бензилпенициллина (б) и оксациллина (в) через мышечный барьер при больших временах: *1* – 31; *2* – 35 (а), 37 (б); *3* – 40; *4* – 42°C; *5–7* – СВЧ-воздействия при дозах 120–260 (а), 60–120 (б) и 108–216 Дж/см$^3$ (в).

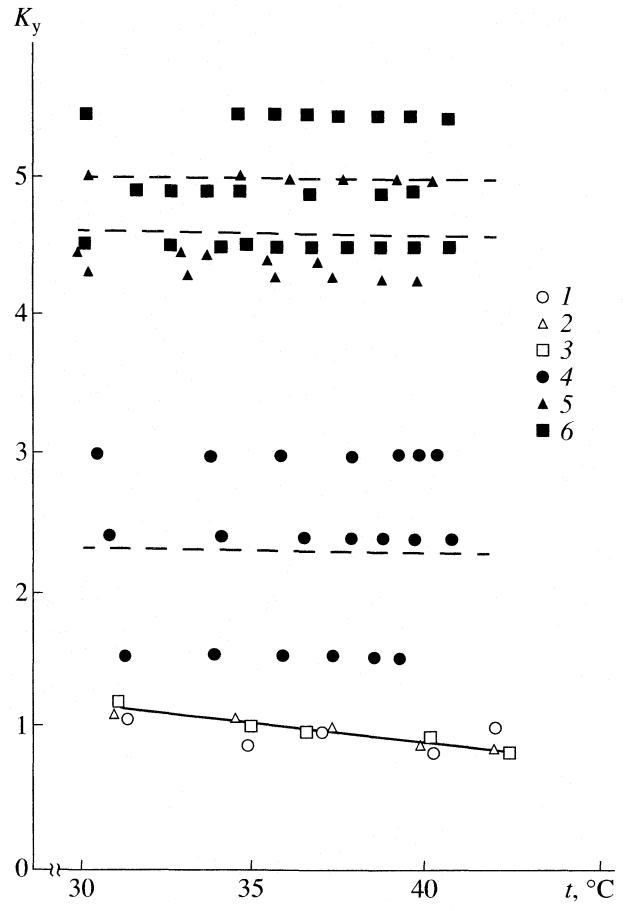



**Рис. 3.** Зависимости $K_y$–$T$ для осмотической миграции анионов антибиотиков через мышечный барьер при термостатическом нагреве: *1* – левомицетин, *2* – бензилпенициллин, *3* – оксациллин; при воздействии СВЧ; *4* – левомицетин, *5* – бензилпенициллин, *6* – оксациллин. Пунктирные линии – средние уровни коэффициентов СВЧ-ускорения.

роятнее всего связано с набуханием надмолекулярных структур миофибрилл мышечного барьера и сопровождается уменьшением положительных сдвигов энтальпии вытеснения $Cl^-$ от величины $\Delta H_{Cl^-}$ = 10.7 кДж/моль (оксациллин, табл. 2) до $\Delta H_{Cl^-}$ = 8.30 кДж/моль (левомицетин, табл. 2). При этом значения $\varphi_{aT}$ немного нарастают с повышением $T$.

Заметим, что при $\Delta H_{Cl^-} > 0$ обнаруженные термические эффекты хорошо описываются теоретическим уравнением ГСГХК (8), предсказывающим уменьшение $\ln c_\lambda/(c_0 - c_\lambda)$ с ростом $T$ ($\Delta\varphi_{aem}$ в уравнении ГСГХК следует заменить при этом на $\Delta\varphi_{aT}$).

Совершенно иначе ведут себя мышечные барьеры при СВЧ-осмосе $A^-_{aq}$. Как это видно по данным рис. 3 и табл. 3 СВЧ-осмос анионов антибиотиков протекает с достаточно большими коэффициентами ускорения, варьирующимися в пределах от $K_y$ = 1.54 (левомицетин) до $K_y$ = 5.46 (оксациллин), что вызывается значительными сдвигами потенциалов асимметрии мышечных барьеров в диапазоне – от $\Delta\varphi_{aem}$ = –11.5 до –45.5 мВ (оксациллин) и энтальпией связи $Cl^-$ в барьерах – от $\Delta H_{Cl^-}$ = –15.1 кДж/моль (левомицетин) до $\Delta H_{Cl^-}$ = = –59.3 кДж/моль (оксациллин). Ускоряющие эффекты не зависят от температуры СВЧ-нагрева объема ячеек (рис. 3), а определяются структурными особенностями мембран мышечных барьеров, химической природой переносимых антибиотиков и коррелируют с поглощенной СВЧ-энергией (табл. 3).

Коэффициенты диффузии $A^-_{aq}$ в мышечных барьерах под влиянием СВЧ-облучения существенно понижаются (табл. 3) до величин $D = 1.2 \times 10^{-6}$ (оксациллин) и $1.9 \times 10^{-6}$ см$^2$/с (левомицетин), причем средние коэффициенты диффузии коррелируют с молекулярной массой $A^-$. Имеющий наибольшую молекулярную массу анион оксациллина с $M$ = 386 г/моль диффундирует в мышечном барьере при среднем значении $D = 1.28 \times 10^{-6}$ см$^2$/с, анион бензилпенициллина с $M$ = 333 г/моль имеет средний $D = 1.55 \times 10^{-6}$ см$^2$/с и анион левомицетина с $M$ = 323 г/моль – средний $D = 1.65 \times 10^{-6}$ см$^2$/с.

Согласно данным табл. 4 наиболее отчетливая корреляция наблюдается между эффектами ускорения осмотической СВЧ-миграции и приведенными выше дипольными моментами молекул и анионов антибиотиков.

Корреляция по относительному дипольному моменту молекулы левомицетина (а не аниона) с представленными в табл. 4 параметрами объясняется тем, что левомицетин является очень слабой кислой (p$K_a$ = 11.03 [12]), дающей незначительное число диссоциированных молекул, в отличие от полностью диссоциирующих натриевых солей бензилпенициллина и оксациллина. По-видимому, переориентация дипольных молекул левомицетина, анионов бензилпенициллина и оксациллина электрическим вектором СВЧ-поля создает в мышечном барьере центры связывания анионов $Cl^-$, изменяя его пропускающие свойства, что и является не тепловой причиной отрицательного сдвига потенциала электрической асимметрии и СВЧ-ускорения осмотической миграции.

Таким образом, обнаруженное нетепловое стимулирующее воздействие СВЧ является перспективным для применения в приборах антибиотической физиотерапии с целью повышения проницае-

**Таблица 3.** Параметры СВЧ-осмоса антибиотиков через мышечный барьер

| № серии экспери-ментов | $Q_\Sigma$, Дж/см$^3$ | $\varphi_{aem}$, мВ | $\Delta H_{Cl^-}$, кДж/моль | $D \times 10^6$, см$^2$/с | $-\Delta\varphi_{aem}$, мВ | $K_y$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Левомицетин | | | | | | |
| 1 | 180 | 55.0 | –30.7 | 1.47 | –23.5 | 2.4 |
| 2 | 260 | 59.0 | –38.5 | 1.57 | –29.5 | 3.00 |
| 3 | 120 | 77.0 | –15.1 | 1.90 | –11.5 | 1.54 |
| Бензилпенициллин | | | | | | |
| 1 | 120 | 44.0 | –56.0 | 1.26 | –43.0 | 4.98 |
| 2 | 90 | 47.0 | –52.1 | 1.72 | –40.0 | 4.45 |
| 3 | 60 | 48.0 | –50.9 | 1.67 | –39.0 | 4.29 |
| Оксациллин | | | | | | |
| 1 | 216 | 48.0 | –59.3 | 1.33 | –45.5 | 5.46 |
| 2 | 152 | 51.0 | –55.4 | 1.20 | –42.5 | 4.88 |
| 3 | 108 | 53.0 | –52.9 | 1.30 | –40.5 | 4.53 |

**Таблица 4.** Корреляция СВЧ-ускорения осмотической миграции антибиотиков через мышечные барьеры

| Анти-биотик | Δφ, мВ | $\Delta H_{Cl^-}$, кДж/моль | $K_y$ | $D$, D |
|---|---|---|---|---|
| I | 1 | 1 | 1 | 1 |
| II | 1.89 | 1.89 | 1.98 | 2 |
| III | 1.99 | 1.99 | 2.16 | 2.16 |

Обозначения: I – левомицетин/левомицетин, II – бензилпенициллин/левомицетин, III – оксациллин/левомицетин, Δφ – сдвиг потенциала асимметрии, $\Delta H_{Cl^-}$ – прирост энтальпии связывания $Cl^-$, $K_y$ – коэффициент ускорения, $D$ – дипольный момент (в случае I – по молекуле, II и III – по аниону).

мости мышечных барьеров по отношению к анионам антибиотиков.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Тамбиев А.Х., Кирикова Н.Н.* // Биомедицинская электроника. 2000. № 1. С. 23.
2. *Бецкий О.В., Казаринов К.Д., Путвинский А.В., Шаров В.С.* Конвективный перенос растворенных в воде веществ как возможный механизм ускорения мембранных процессов под действием миллиметрового излучения. Эффекты нетеплового воздействия миллиметрового излучения на биологические объекты. М.: ИРЭ АН СССР, 1983.
3. *Райгородский Ю.М., Серянов Ю.В., Лепилин А.В.* Форетические свойства физических полей и приборы для оптимальной физиотерапии в урологии, стоматологии и офтальмологии. Саратов: Изд-во Сарат. гос. ун-та, 2000. 268 с.
4. *Варакин А.И., Большаков Л.А., Серянов Ю.В.* // Сб. ст. по материалам Всерос. конф. "Современные электрохимические технологии". Саратов: Изд-во Сарат. гос. техн. ун-та, 2002. С. 182.
5. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, Ленинградское отд-ние, 1974. 351 с.
6. *Варакин А.И., Лясников В.Н.* // Изв. ВУЗов. Сер. химия и химическая технология. 2003. Т. 46. Вып. 8. С. 130.
7. *Варакин А.И.* // Там же. 2004. Т. 47. Вып. 1. С. 72.
8. *Варакин А.И., Серянов Ю.В.* // Там же. 2004. Т. 47. Вып. 1. С. 150.
9. *Варакин А.И., Мазур В.В., Серянов Ю.В.* // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. Вып. 1. С. 77.
10. *Elliott G.F.* // J. Mechanochem. Cell Motil. 1973. №2. P. 83.
11. *Бендолл Дж.* Мышцы, молекулы и движение. М.: Мир, 1970. 310 с.
12. *Perrin D.D., Dempsey B., Serjeant E.P.* pKa Prediction for Organic Acids and Bases. L.: Chapman and Hall Publishers, 1981.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 350–356*

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*УДК 548.33:547.416*

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМОРФНОГО ПЕРЕХОДА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ε-ГЕКСАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНЕ

**© 2006 г. Н. В. Чуканов, В. В. Дубихин, А. В. Раевский, Н. И. Головина, Б. Л. Корсунский, В. В. Неделько, С. М. Алдошин**

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

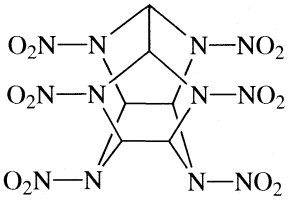
*E-mail: chukanov@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 28.02.2005 г.

С использованием методов оптической и электронной микроскопии, калориметрии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа изучен полиморфный переход ε ⟶ γ в поликристаллическом гексанитрогексаазаизовюрцитане. Установлено, что кинетика процесса носит крайне сложный характер, обусловленный морфологическими особенностями и дефектами отдельных кристаллов в поликристаллическом образце. Обнаружено предельное явление, заключающееся в резком торможении процесса при некоторой критической температуре. Сделан вывод, что "спусковым крючком" полиморфного превращения является процесс дегидратации, определяемый наличием в кристалле примесной воды. Обоснована важная роль дислокаций в исследованном процессе.

Кинетика полиморфных превращений в молекулярных кристаллах изучена явно недостаточно. Отсутствуют общие представления о кинетических законах полиморфных превращений и о физическом смысле кинетических параметров. Одна из причин такого положения – скудость накопленного к настоящему времени экспериментального материала: число веществ, кинетика полиморфных переходов в которых изучалась, исчисляется буквально единицами [1].

В настоящей работе представлены данные по кинетике и механизму полиморфных превращений ε ⟶ γ в гексанитрогексаазаизовюрцитане (I).



(I)

Это вещество имеет пять кристаллических модификаций – α, β, γ, ε и ζ. Хотя диаграмма состояния I изучалась неоднократно [2, 3], отсутствует единая точка зрения на то, какая модификация, γ или ε, термодинамически наиболее устойчива в нормальных условиях. Впрочем, исследовать полиморфные переходы в I при температурах, близких к комнатным, нереально ввиду неизмеримо малой скорости процесса. С другой стороны, недоступны и высокие температуры из-за возможности протекания химического процесса термического разложения [4]. Поэтому наиболее удобен температурный интервал вблизи 140–170°C. При этих температурах противоречий в вопросе о термодинамически наиболее устойчивой фазе уже нет – ею является γ-форма. Если α-, β- или ε-форму I нагревать при упомянутых выше температурах и нормальном давлении, все они переходят в γ-модификацию.

Основной задачей, которую ставили перед собой авторы, было установление факторов, влияющих на кинетику полиморфных переходов в I. При этом имелось в виду, что аналогичные факторы могут оказаться существенными и для других молекулярных кристаллов.

Весьма привлекательно изучать полиморфные переходы, используя монокристалл. К сожалению, далеко не для каждого вещества удается вырастить подходящий монокристалл, к тому же достаточно совершенный. Следует также иметь в виду, что, изучая монокристалл, мы получаем количественную информацию только для данного монокристалла. Небольшие изменения его дефектности и морфологических особенностей, как будет видно из дальнейшего, чрезвычайно сильно влияют на наблюдаемые закономерности. Поскольку на практике очень часто приходится иметь дело с поликристаллическим веществом, где возможно усреднение по свойствам, не менее желательно исследование полиморфных превращений в поликристаллических веществах. Как будет показано ниже, поликристалличность весьма специфически влияет на кинетику полиморфных переходов. Следует отметить, что I – мощное взрывчатое вещество и имеет перспективы практического ис-

пользования [5]. В настоящей работе мы исследовали поликристаллическую ε-форму I.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиморфные переходы изучались методами калориметрии, ИК-спектроскопии, оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа. Калориметрические измерения проводили с использованием дифференциального калориметра конструкции Института проблем химической физики РАН (Черноголовка). Микроскопические наблюдения при комнатной температуре выполняли на оптическом микроскопе NU-2 (Карл Цейсс, Иена). При этом применяли проходящий обыкновенный и поляризованный свет. Морфологические особенности твердого продукта распада изучали с помощью электронного микроскопа HU-125E. Спектральные измерения выполняли с использованием ИК-спектрофотометра Specord 75 IR. Рентгеновские исследования проводили на приборе KM-4 ("KUMA-DIFFRACTION", Польша) методом ω/2θ-сканирования.

Для изучения полиморфных переходов использовали три поликристаллических образца ε-формы I.

Образец 1. Мелкокристаллический (с субмикроскопическим размером частиц, производитель – Технологический университет Пардубице).

Образец 2. Крупнокристаллический (средний размер монокристальных частиц ~150 мкм) производства Thiocol Corporation (США). Основную массу этого образца составляли друзы (размером от 20 до 350 мкм), в которых отдельные кристаллы имели тесные контакты или были произвольно объединены слоями поликристаллического материала. Помимо друз, в образце присутствовали отдельные бесцветные кристаллы ромбоэдрического габитуса с размерами до 350 мкм (верхний предел) при преобладающих размерах ~150 мкм. В отдельных кристаллах можно было наблюдать кристаллоидные включения с размерами 10–15 мкм, имевшие произвольную ориентировку.

Образец 3. Крупнокристаллический образец отечественного производства (СКТБ "Технолог") представляет собой отдельные прозрачные бесцветные кристаллы, одинаковые по форме (пирамидальные призмы с усеченными вершинами) и размерами от 100 мкм до 1 мм в длину. Наиболее часто встречались кристаллы длиной 300–500 мкм. Кристаллы имели ровную поверхность, не содержали в объеме заметных дефектов роста и посторонних включений (в отличие от образца 2) и в поляризованном свете демонстрировали синхронное погасание. Для небольшой части кристаллов не удается добиться полного погасания при вращении вокруг оптической оси, перпендикулярной системе поляризатор–анализатор микроскопа, что

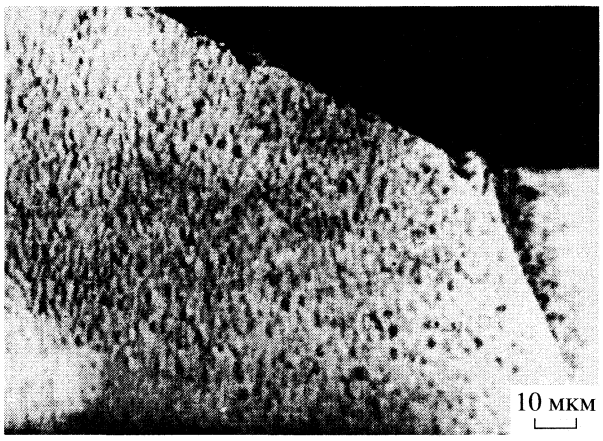



**Рис. 1.** Сетка дислокаций на поверхности кристалла ε-модификации I (образец 3).

может быть связано с разориентировкой микроблоков, образующих кристалл. Несмотря на высокое качество кристаллов образца 3, в целом они содержат большое количество ростовых дислокаций, которые отчетливо вскрываются ямками травления на поверхности граней. Дислокации образуют трехмерную сетку в объеме кристаллов с концентрацией $\sim 1.25 \times 10^7$ см$^{-2}$ (рис. 1). Глубина ямок травления и их форма указывают на большую мощность дислокаций [6].

ИК-спектроскопическое исследование показало, что даже хорошо высушенные ε-кристаллы I содержат небольшие (~0.1%) количества воды. Весьма вероятно, что, по крайней мере, часть воды находится внутри дислокаций. При полиморфном превращении ε ⟶ γ изменяется конформация молекул: происходит инверсия аминного атома азота, и коллинеарные неподеленные электронные пары у атомов азота становятся разноориентированными. Это способствует менее плотной упаковке молекул в γ-кристалле по сравнению с ε-модификацией. Барьер инверсии пирамиды достаточно высок (>10 ккал/моль).

Исследование температурного поведения кристаллов образцов 2 и 3 вели в нагревательном столике оптического микроскопа как в сканирующем (интервал 130–220°C, скорость нагрева 2 K/мин), так и в изотермическом (150°C) режимах в масляной иммерсии и без нее. Во всех случаях картина процесса была одинаковой, отличаясь только величинами скоростей. Поэтому ниже дается описание характерных особенностей процесса в общем виде.

1. Индукционный период показал различные значения для разных кристаллов в одной пробе. Так, при 150°C он имел разброс от 10 до 96 мин. Иногда можно было наблюдать одинаковые значения у нескольких кристаллов (одновременное начало процесса). В сканирующем режиме это выражалось в разбросе температуры начала ре-

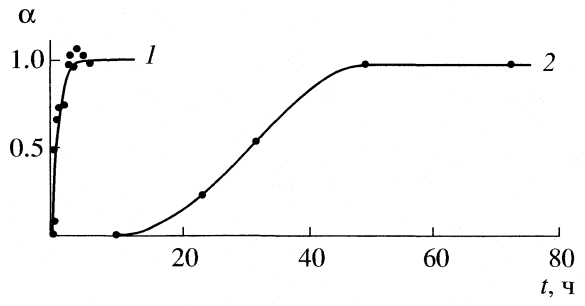



**Рис. 2.** Кинетические кривые (по данным ИК-спектроскопии) полиморфного превращения для образца 1 при 145 (*1*) и 152.5°C (*2*); α – глубина превращения.

акции у разных кристаллов, составлявшем десятки градусов.

2. Процесс начинался вблизи дефектов роста в объеме и вблизи поверхности и завершался за десятки секунд – за время значительно меньше индукционного периода.

3. Развитие процесса проходило в виде зоны реакции по типу волны фазового превращения, отличаясь выраженной размытостью фронта зоны, не имеющей четкой границы, шириной порядка десятков мкм. В головной части зоны реакции можно было наблюдать область деформации (в поляризованном свете), указывающую на напряженное состояние материала.

4. В ходе процесса наблюдалось заметное газовыделение (дегидратация). Объем газа был примерно равен объему кристалла (потеря массы ~0.1%). Слабое пожелтение иммерсионного масла указывает на то, что одновременно с дегидратацией проходил термический распад соединения на малую глубину.

5. Превращение проходило по типу твердое тело ⟶ твердое тело + газообразные продукты. Твердый продукт – γ-фаза I без абсорбированной воды. После быстрой дегидратации начинался более медленный термический распад материала, сопровождавшийся газовыделением и изменением цвета твердого продукта в ряду желтый ⟶ ⟶ коричневый ⟶ черный (карбонизация).

6. Морфология твердого продукта соответствовала пористому состоянию с уплощенными элементами (размером ~50 нм).

Описанные особенности приводят к однозначному выводу о дислокационном механизме процессов дегидратации и фазового превращения.

Было также изучено температурное поведение отобранного рентгеновским методом ε-кристалла (образец 3) с аномально высокой рентгеновской плотностью (2.062 г/см$^3$) при 162°C в изотермическом режиме. Оказалось, что все особенности процесса, описанные выше, сохранились. Это указывает на присутствие малых количеств воды и в кристаллах с максимальной рентгеновской плотностью.

ИК-спектральное исследование кинетики полиморфного превращения ε ⟶ γ для мелкокристаллического образца 1 проведено при 145 и 152.5°C методом отбора проб с последующей регистрацией спектра в области деформационных колебаний ONO. Степень превращения α определяли из отношения характеристических полос двух модификаций I с максимумами при 765 и 733 см$^{-1}$ по методике, аналогичной описанной в [7]. Как видно из рис. 2, в относительно узком температурном интервале (145–152.5°C) происходит резкое изменение не только скорости процесса, но и формы кинетической кривой, что свидетельствует о смене механизма полиморфного превращения.

По-видимому, смена механизма перехода ε ⟶ γ для образцов 2 происходит при ~150°C, так как при этой температуре имеет место сильная невоспроизводимость кинетики процесса [8].

Следует отметить, что воспроизводимость результатов спектральных измерений невысока. Кинетические зависимости изменяются от образца к образцу, хотя качественные характеристики процесса сохраняются.

Типичные кинетические кривые фазового перехода при 145°C, полученные калориметрическим методом, представлены в дифференциальном виде на рис. 3. Кривая *1* характеризует фазовый переход в образце массой 20 мг. Характерно, что фазовый переход осуществляется чрезвычайно нерегулярно. В сущности, кинетическая кривая представляет собой последовательный набор эндотермических пиков на фоне плавного экзотермического процесса. Кривая *2* на том же рисунке получена для образца массой 100 мг. На ней виден набор слабо разрешенных эндотермических пиков. Спектральные измерения показали, что эти пики не связаны с образованием промежуточных фаз и соответствуют фазовым переходам ε ⟶ γ.

На рис. 4 представлены кинетические кривые эндо- и экзотермических процессов для образца 3 (навеска 100 мг) в дифференциальном виде. Учитывая чрезвычайную сложность кинетического закона процесса, представленного на рис. 4, в качестве кинетической характеристики было выбрано время ($t$, с) достижения максимальной скорости теплопоглощения. Как видно из рис. 5, зависимость $\ln(10^4 t^{-1})$ от $T^{-1}$ имеет линейный (т.е. аррениусовский) характер в интервале 143–161.5°C с эффективной энергией активации 54.2 ± 1.1 ккал/моль. Однако вблизи 143°C наблюдалось предельное явление: при дальнейшем понижении температуры процесс резко замедляется (две "выпавшие" точки на рис. 5).

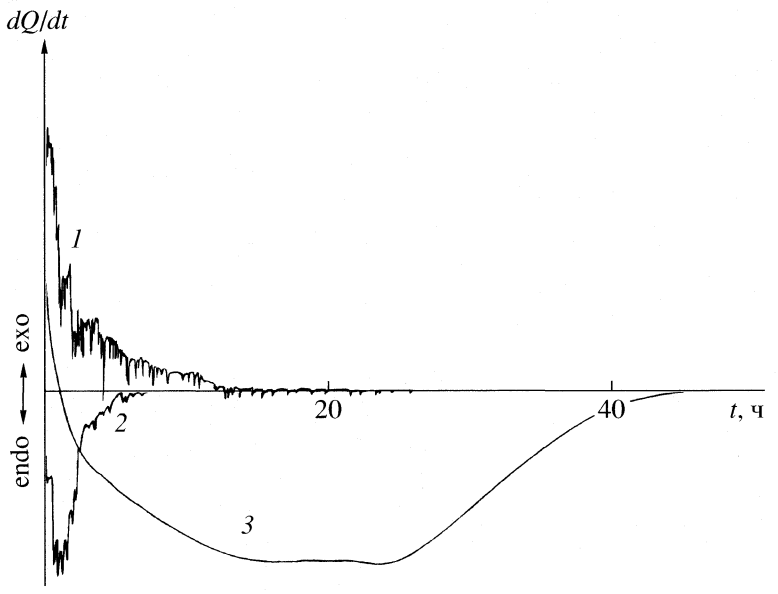



**Рис. 3.** Дифференциальные кинетические кривые (по данным калориметрии) для полиморфного превращения образца 2, навеска 20 мг (*1*); образца 2, навеска 100 мг (*2*) и образца 1, навеска 100 мг (3).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно классическим представлениям [9], фазовый переход начинается с образования зародыша. Когда зародыш достигает критических размеров, он уже не может "рассосаться", фазовое превращение происходит необратимо и завершается образованием новой фазы. В случае гомогенного зародышеобразования в газах (конденсация) и жидкостях (кипение, кристаллизация) зародыши образуются по флуктуационному механизму. Теория этого явления достаточно хорошо разработана [10, 11]. В то же время для полиморфных превращений остается неясным ни то, как образуются зародыши, ни то, по какому механизму они в дальнейшем образуют новую фазу (см. [12]).

Из рис. 4, в частности, видно, что переход $\varepsilon \longrightarrow \gamma$ имеет индукционный период и происходит с самоускорением. По-видимому, именно в индукционном периоде происходит зародышеобразование, а затем начинается рост новой фазы путем линейного распространения фронта, чему соответствует почти постоянная скорость на рис. 4.

Из полученных данных следует, что отдельные кристаллы в поликристаллическом образце в значительной степени ведут себя независимо друг от друга. Это связано с тем, что кинетика фазового перехода существенно зависит от морфологии кристалла, в частности, от его дефектности. В то же время нельзя считать, что все кристаллы совершенно независимы друг от друга. Действительно, образец массой 20 или 100 мг содержит несколько тысяч кристаллов, тогда как число эндотермических пиков на приведенных выше кривых составляет несколько десятков. По-видимому, здесь имеет место проявление кооперативного эффекта, заключающегося в том, что фазовый переход в одном кристалле индуцирует соответствующее превращение в соседних кристаллах. В результате фазовому переходу подвергается целый кластер, состоящий из значительного числа кристаллов. Подобное явление наблюдается, например, при фазовых переходах в олове [12].

Вывод о кооперативном характере полиморфного перехода был подтвержден в специальном опыте, когда образец ε-ГНИВ разбавляли измельченным стеклом. Такое измельчение должно было затруднить проявление кооперативного эффекта, что и произошло в действительности: на кинетической кривой фазового перехода число эндотермических пиков стало больше, а сами пики – меньше. Несмотря на проявление кооперативного эффекта, определенная степень независимости в поведении отдельных кристаллов сохраняется, процесс носит вероятностный характер, чем и объясняется упомянутая выше плохая воспроизводимость результатов.

Возникает вопрос: почему полиморфный переход в поликристаллическом веществе носит ярко выраженный дискретный характер (см. рис. 3, 4 и результаты микроскопических наблюдений), тогда как этого не наблюдается в обычных химических реакциях термического разложения твердых веществ? Конечно, химическое поведение твердых тел также зависит от морфологии кристаллов. Однако эти эффекты неизмеримо слабее обсуждаемых. Согласно классическим представлениям [10, 11], зародышеобразование представля-

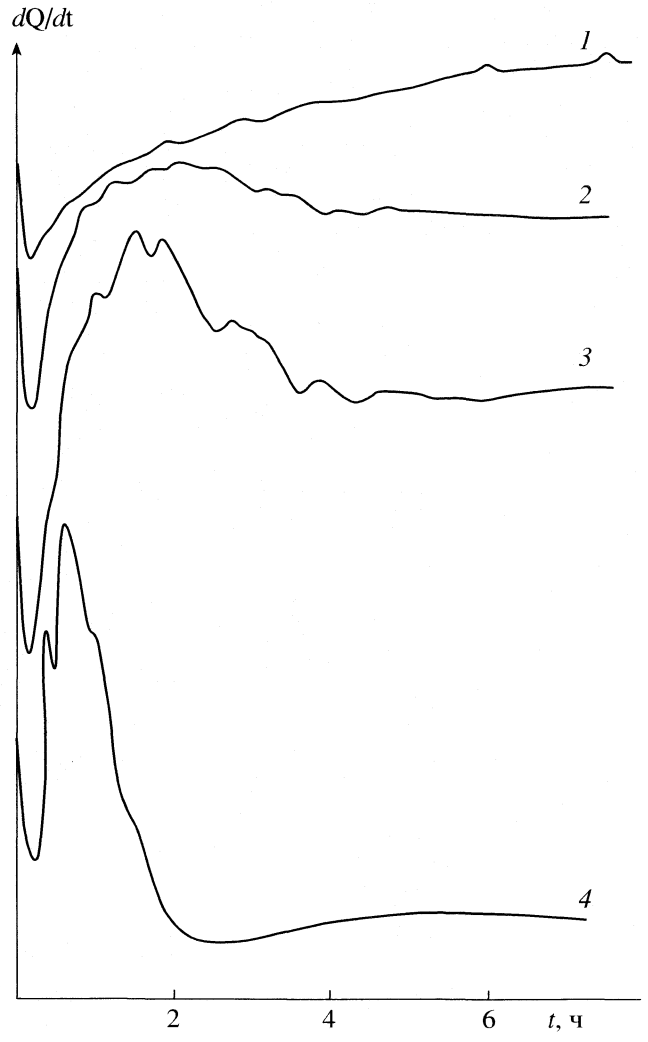



**Рис. 4.** Дифференциальные кинетические кривые (по данным калориметрии) для полиморфного превращения образца 3, навеска 100 мг, при 141 (*1*), 143 (*2*), 145 (*3*) и 152°C (*4*).

ет собой набор большого числа последовательных элементарных актов. В каждом акте к растущему зародышу добавляется одна молекула. Все стадии этого процесса равновесны. Тогда константа равновесия образования критических зародышей представляет собой произведение констант равновесия указанных элементарных актов. Соответственно тепловой эффект образования указанных зародышей равен сумме тепловых эффектов элементарных актов роста зародыша. Морфология и реальная структура кристалла, в частности, различные дефекты влияют на каждое слагаемое и в результате – на концентрацию и размер критических зародышей, а через них – на скорость полиморфного перехода, что может обеспечить экспериментально наблюдаемую дискретность.

В [13] было показано, что эндотермический эффект, наблюдаемый при термическом анализе и

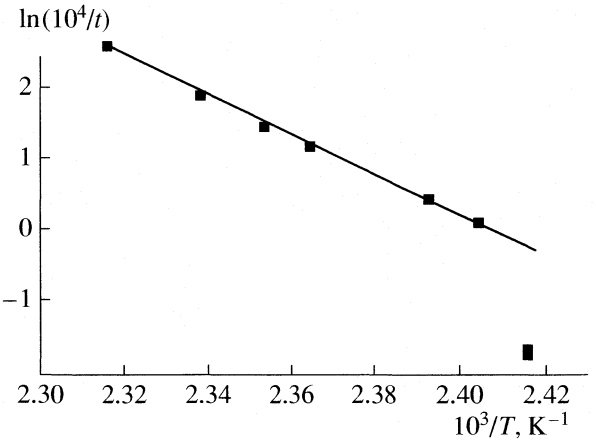



**Рис. 5.** Аррениусовская зависимость для полиморфного превращения в образце 3.

соответствующий переходу ε ⟶ γ, состоит из целого набора пиков. Авторы объяснили это образованием промежуточных метастабильных фаз. Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что и в данном случае речь должна идти не об образовании промежуточных метастабильных фаз, а о последовательности фазовых переходов ε ⟶ γ, причем сама эта последовательность обусловлена упомянутой выше дискретностью.

Несколько неясным остается вопрос о природе сопутствующего экзотермического эффекта $Q_{экзо}$, тем более что его величина, зависит от навески $m_0$ (для образца 2:

| $m_0$, мг | 100 | 20 | 17 |
|---|---|---|---|
| $Q_{экзо}$, кДж/моль | 0 | 3.7 | 4.2 |

и возрастает до 8.1 кДж/моль при смешивании 20 мг I с избытком толченого стекла. Возможно, экзотермический эффект обусловлен параллельным протеканием термического разложения как исходного I, так и имеющейся в образце примеси. О протекании термического разложения однозначно свидетельствуют приведенные выше данные микроскопических наблюдений. Степень превращения I при термическом разложении очень низка, поскольку этот процесс протекает в узкой зоне фронта полиморфного перехода и, кроме того, за весьма малые времена. Поскольку, однако, тепловой эффект химической реакции термического разложения значительно больше теплового эффекта полиморфного перехода, вклад экзотермического процесса в суммарный тепловой баланс может оказаться весьма значимым. Что же касается термического разложения примеси, то кинетические данные, представленные на рис. 3 (кривая *1*), показали, что при 145°C происходит разложение примеси по закону первого порядка с константой скорости $5 \times 10^{-4}$ $с^{-1}$. При этой темпе-

ратуре I разлагается с константой скорости $7 \times \times 10^{-9}$ $с^{-1}$.

Зависимость экзотермического эффекта от величины навески может быть связана с тем, что увеличение количества вещества при постоянном объеме реакционного сосуда приводит к увеличению давления образующихся газов, которые подавляют побочные экзотермические процессы. Однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Характер протекания полиморфных переходов (разброс индукционного периода от кристалла к кристаллу, особенности газовыделения, образование микропористых продуктов фазовых переходов, малое по сравнению с индукционным периодом время протекания процесса "дегидратация – фазовый переход") позволяет сделать вывод о дислокационном механизме развития процесса. Как отмечалось выше, ε-кристаллы I содержат большое количество дислокаций. Для кристаллической решетки I, образованной крупными молекулами, дислокации могут иметь вектор Бюргерса ~10 Å. Это создает условия для образования дислокационного ядра значительных размеров (десятки и сотни ангстрем). Как известно, энергия дислокации разделена на две части между зоной деформации прилегающего вещества и ядром дислокации. Избыточная по сравнению с идеальным молекулярным кристаллом энергия для ядра может достигать 5–10 ккал/моль. В эту величину могут вносить вклад изменения взаимного расположения соседних молекул и их конформационного состояния. В частности, в ядре дислокации ε-кристалла I могут находиться молекулы в конформации γ-фазы.

Таким образом, ядро дислокации является областью, где наиболее вероятны полиморфные превращения и химическое разложение, но одновременно и активным адсорбирующим каналом как для примесей (в том числе, молекул воды), так и для продуктов терморазпада. Наблюдавшаяся картина развития процесса указывает на то, что уже в индукционном периоде исходные ростовые дислокации являются местами скопления продуктов распада и паров воды под давлением, что создает локальные градиенты механических напряжений. Ускорение фазового превращения начинается с того момента, когда в зонах градиентов напряжений после достижения ими пороговых значений начинаются движение и размножение дислокаций. Этот процесс приводит к образованию центров и после их слияния – зоны превращений, распространяющейся по кристаллу.

Как на исходных дислокациях, так и на вновь образующихся в зоне распространяющегося фронта превращений идут три взаимозависимых процесса: выделение примесной воды, частичный термический распад вещества с выделением газообразных продуктов и механостимулированное полиморфное превращение. С ростом температуры изменяются относительные скорости и роль этих процессов вплоть до смены лимитирующей стадии. Более того, лимитирующая стадия меняется и по ходу самого процесса полиморфного превращения. При относительно низких температурах основной процесс – дегидратация. По-видимому, он имеет наименьшую энергию активации. Затем к нему присоединяется частичный терморазпад материала (в ядре дислокации) в присутствии паров воды под давлением (оно может достигать нескольких десятков атмосфер [14]) с энергией активации, обычной для химических процессов. В этом случае возможно механостимулированное полиморфное превращение, но и здесь лимитирующей стадией будут процессы дегидратации и терморазпада как генераторы механических напряжений. Картина меняется при начале ускорения процесса, связанного с образованием зоны движущихся и размножающихся дислокаций. В этом случае движение головного участка дислокационного фронта проходит по исходному материалу ε-фазы, а весь процесс лимитируется условиями движения и размножения дислокаций. В зоне дислокационного фронта происходит разделение процессов: в головной части фронта превалируют процессы, сопровождающиеся газовыделением, в то время как процесс полиморфного превращения с самого начала ускорения протекает в центральной части фронта, где механические напряжения максимальны.

Из сопоставления кинетических данных и микроскопических наблюдений следует, что процессы, протекающие при температурах >143°C для образца 3 и >150°C для образца 2 и имеющие относительно высокие эффективные энергии активации (десятки ккал/моль), лимитируются движением и размножением дислокаций. При этом движение дислокаций происходит в неразрушенной решетке, а газообразные продукты не могут представлять существенных барьеров для продвижения дислокаций. При низких температурах, вероятно, вновь возникающие дислокации приобретают точки закрепления, связанные с появлением внутри дислокационного ядра твердотельных кластеров – либо твердого продукта терморазпада, либо γ-фазы I. В этом случае энергия активации лимитирующей стадии резко возрастает, так как требуется большое число последовательных стадий для преодоления дислокацией многих центров закрепления, возникших в ее ядре. Температурный интервал, в котором появляются точки твердотельного закрепления дислокаций, может быть очень узким, если он связан с критическим явлением типа фазового перехода в дислокационном ядре. Соответственно при низких температурах эффективная энергия активации процесса может быть аномально высокой (как это имеет место для образца 3 в интервале

141–143°C). Этим и объясняется описанное выше предельное явление.

Поскольку создание градиентов механических напряжений зависит от расположения, концентрации и мощности дислокаций в исходном кристалле, то и величина индукционного периода будет зависеть от указанных неконтролируемых факторов. Это могло бы служить причиной разброса величин индукционного периода между кристаллами, но не объясняет наблюдаемого в калориметрическом эксперименте дискретного распределения по величине индукционного периода, когда за короткое время фазовый переход происходит в нескольких десятках кристаллов. Можно также допустить механическое взаимодействие между группами плотно уложенных кристаллов, происходящее в разное время.

Быстропротекающий процесс "дегидратация – фазовый переход" начинается с момента, когда величина градиентов механических напряжений, возникших при накоплении продуктов десорбции или распада, станет достаточной для того, чтобы вызвать движение и размножение дислокаций (критический порог). По-видимому, десорбция воды служит только спусковым механизмом процесса. Основным моментом в поддержании размножения дислокаций в развитом процессе является то, что возникающая при этом γ-фаза имеет больший фазовый объем. В результате создается постоянный градиент механических напряжений. Возникшая волна фазового перехода в дислокационном фронте быстро продвигается по кристаллу, ведя перед собой зону деформации, хорошо наблюдаемую в поляризованном свете, в случае если процесс развивается в "погашенном" кристалле. В иммерсионном препарате вокруг выделившихся при прохождении фронта фазового перехода пузырей газообразных продуктов можно было наблюдать появление желтоватого слоя, что могло означать присутствие в газовой фазе продуктов распада основного вещества. Это не противоречит тому, что, как отмечено выше, термическое разложение I протекает значительно медленнее полиморфного перехода.

Хотя механостимулированное термическое разложение действительно имеет место в волне фазового перехода, суммарная скорость этого процесса значительно меньше скорости полиморфного превращения. О механостимулированном термораспаде, протекающем во фронте полиморфного превращения, свидетельствуют и отмечавшиеся выше пониженные значения теплового эффекта превращения $\varepsilon \longrightarrow \gamma$ для крупнокристаллических образцов вследствие наложенного процесса химического разложения. Как видно из рис. 3, 4, вклад экзотермического процесса в суммарную кинетику, несмотря на, несомненно, малое количество разлагающейся примеси, весьма значителен. Это связано, во-первых, с тем, что тепловой эффект химического процесса разложения заведомо выше теплоты полиморфного перехода. Во-вторых, скорость этого процесса велика вследствие высокой локальной температуры во фронте полиморфного превращения.

Образование дислокационного фронта (движущиеся дислокации) снимает вопрос о существенных барьерах, необходимых для совершения фазовых переходов, поскольку дополнительная энергия берется из механической деформации, а сам процесс облегчается "взламыванием" кристаллической решетки при прохождении дислокационного фронта. С некоторыми модификациями процесс аналогичен изученному в случае перхлората аммония, бихромата аммония, бромистого калия и других соединений [11, 12, 14].

Необходимо отметить роль движущихся дислокаций, ведущих за собой зону вакансий и обладающих повышенной реакционной способностью. В описанном процессе создается максимальная (для данных условий) плотность дислокаций. При этом возникает соответствующая пористость материала. Образовавшаяся при низких температурах γ-фаза является устойчивой, так как она сформировалась в бездефектном материале и сама бездефектна.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Flandrois S.* // J. Chim. Phys. 1974. V. 71. № 6. P. 979.
2. *Russell T.P., Miller P.J., Piermarini G.J.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 9. P. 1993.
3. *Foltz M.F., Coon C.L., Garcia F., Nichols A.L.* (III) // Propel., Expl., Pyrot. 1994. V. 19. P. 19.
4. *Корсунский Б.Л., Неделько В.В., Чуканов Н.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 5. С. 815.
5. *Simpson R.L., Urtiev P.A., Ornellas D.L. et al.* // Propel., Expl., Pyrot. 1997. V. 22. № 5. P. 249.
6. *Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967. 643 с.
7. *Чуканов Н.В., Кумпаненко И.В., Казанский К.С., Энтелис С.Г.* // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18А. № 8. С. 1793.
8. *Chukanov N.V., Raevskii A.V., Golovina N.I. et al.* // Reports of the 33rd Int. Ann. Conf. of ICT. Karlsrue, 25–28 June 2002. P. 105/1.
9. *Вест М.* Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 1. М.: Мир, 1988. 558 с.
10. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 208 с.
11. *Зельдович Я.Б.* // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 11–12. С. 525.
12. *Стыркас А.Д.* // Природа. 1996. № 11. С. 33.
13. *Foltz M.F., Coon C.L., Garcia F., Nichols A.L.* (III) // Propel., Expl., Pyrot. 1994. V. 19. P. 133.
14. *Раевский А.В.* // Механизм термического разложения перхлората аммония. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1981. С. 30.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 357–359*

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

*УДК 541.51:546.77.6*

# ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАННЫХ Fe–Mo-ОКСОКЛАСТЕРОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

**© 2006 г. В. Б. Гончаров**

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

Поступила в редакцию 11.10.2004 г.

Методом ионного циклотронного резонанса исследованы реакции кислородсодержащих кластеров молибдена $Mo_xO_y$ ($x$ = 1–3, $y$ = 1–9) с ионами карбонилов железа $Fe(CO)_n^+$ ($n$ = 1–3). Обнаружено образование смешанных Fe–Mo-оксокластеров $Mo_xO_yFe^+$ ($x$ = 2, 3; $y$ = 5.6, 8.9).

Газофазные исследования реакционной способности небольших кластерных ионов оксидов металлов в настоящее время доступны для масс-спектрометрических методик, таких как тандемная масс-спектрометрия (или метод ионных пучков), спектрометрия ионного циклотронного резонанса (ИЦР) и ряд других [1, 2]. Реакции в газовой фазе могут рассматриваться как простейшие модели взаимодействия активных центров оксидных катализаторов с молекулами субстратов. Особый интерес представляют реакции ионных кластеров оксида молибдена, поскольку они в значительной степени могут моделировать взаимодействие молекул с фрагментами поверхности оксидных катализаторов. Несмотря на широкое использование оксидов молибдена в конденсированной фазе, газофазная химия ионов молибдена и его оксидов практически не исследована. Причина этого в том, что семь основных изотопов молибдена дают очень сложные масс-спектры, особенно кластерные ионы.

В работах [3–9] мы исследовали процессы получения кластерных ионов оксида молибдена $Mo_xO_y^+$ ($x$ = 1–5, $y$ = 1–15) в газовой фазе, их строение, энергию связи кислорода $D^0(Mo_xO_{y-1}^+–O)$ и реакции с малыми молекулами. В данной работе нами предпринята попытка получения в газовой фазе ионов оксокластеров молибдена смешанного состава $Mo_xO_yFe^+$.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на масс-спектрометре ИЦР CMS-47 фирмы Bruker-Spectrospin с криомагнитом вертикального типа Oxford Instruments 4.7 Тл, снабженном кубической ячейкой (33 мм) удержания ионов. Кластеры оксидов молибдена генерировали испарением триоксида молибдена из кварцевой ячейки Кнудсена в присутствии паров $Fe(CO)_5$, давление $Fe(CO)_5$ составляло $2 \times 10^{-7}$ мбар. Триоксид молибдена марки (В/О "Изотоп") был обогащен на 97% изотопом $^{98}Mo$. Применение моно изотопного образца (природное содержание изотопов молибдена $^{92}Mo$ (61.5%), $^{94}Mo$ (38.3%), $^{95}Mo$ (65.9%), $^{96}Mo$(39.6%), $^{98}Mo$ (100.0%), $^{100}Mo$ (39.9%)) позволило упростить масс-спектры и повысило на порядок чувствительность метода по тяжелым ионам. Более детально методика эксперимента изложена в [3–9].

Для исследования механизмов ион-молекулярных реакций в газовой фазе использовали методику двойного резонанса, которая позволяет удалять в начале каждого эксперимента исходные ионы с заданным соотношением массы к заряду. Наблюдаемые при этом изменения в ИЦР-спектре дают информацию о протекающих реакциях. Методику двойного резонанса также использовали для столкновительно индуцированной диссоциации ионных продуктов (СИД). При этом исходный ион разгоняется до сотен электронвольт и сталкивается с нейтральным газом (Ar), регистрируемые ионные фрагменты от материнского иона позволяют делать выводы об исходной структуре иона на уровне брутто-состава.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез смешанных кластеров оксидов молибдена проводили следующим образом. В вакуумную систему ИЦР-спектрометра при работающем эффузионном источнике напускали пары пентакарбонила железа, далее следовал электронный удар (70 эВ), приводящий к ионизации всех нейтральных молекул в объеме ИЦР-ячейки. Вслед за этим импульсами двойного резонанса удаляли все молибденсодержащие ионы, оставались только ионы $Fe(CO)_n^+$ ($n$ = 1–5). При этом протекают следующие реакции:

$$Mo_xO_y + Fe(CO)_n^+ \longrightarrow Mo_xO_yFe^+ + nCO, \qquad (1)$$

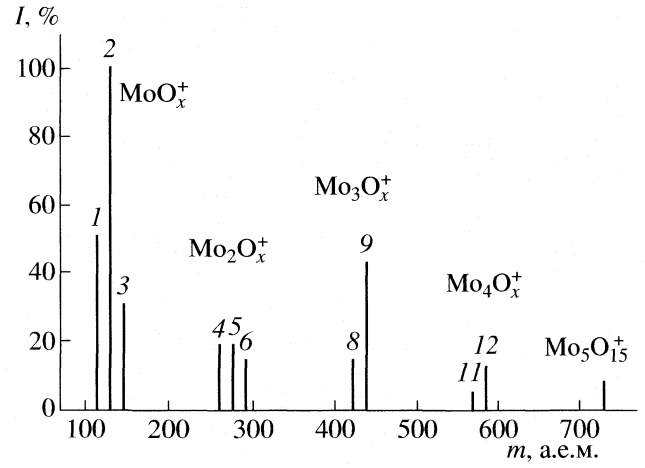



**Рис. 1.** Масс-спектр положительных ионов оксидов молибдена, полученных при испарении $^{98}MoO_3$ из эффузионного источника Кнудсена, 600 K.

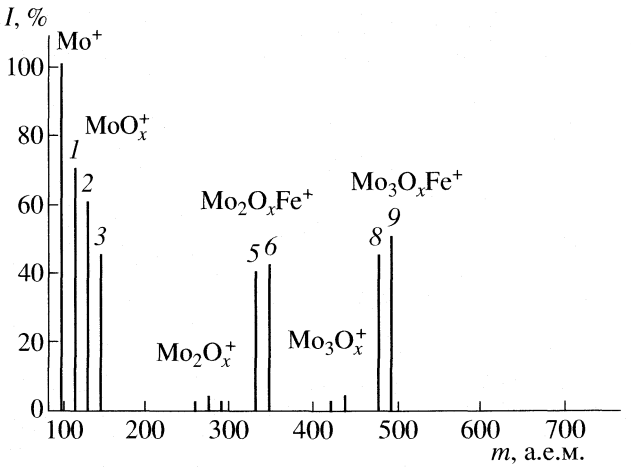



**Рис. 2.** Масс-спектр положительных ионов оксидов молибдена, полученных в присутствии $Fe(CO)_5$, давление $Fe(CO)_5$ составляло $2 \times 10^{-7}$ мбар.

$$Mo_xO_y + Fe(CO)_n^+ \longrightarrow Mo_xO_{y-1}Fe^+ + (n-1)CO + CO_2, \quad (2)$$

где $x = 2, 3$; $y = 5, 6, 8, 9$.

Протекание реакций по данному маршруту было подтверждено с помощью методики двойного резонанса.

На рис. 1 представлен масс-спектр ионов оксидов молибдена (70 эВ), полученных при испарении триоксида молибдена $^{98}MoO_3$ при 600 K. Видно, что образуются ионы кластеров оксидов молибдена $Mo_xO_y^+$, содержащих различное число атомов металла и кислорода.

В результате реакций (1) и (2) образуются ионы $Mo_2O_5Fe^+$, $Mo_2O_6Fe^+$, $Mo_3O_8Fe^+$ и $Mo_3O_9Fe^+$ (рис. 2), также наблюдается значительное перераспределение ионов оксидов молибдена. Причина этого – деструкция $Fe(CO)_5$ на горячих частях эффузионного источника с образованием монооксида углерода, который способен реагировать с ионами оксидов с образованием кислороддефицитных оксидов и $CO_2$.

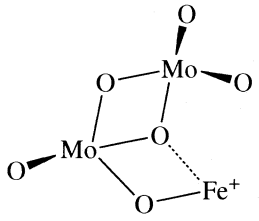
По нашим оценкам реакции (1), (2) являются сильно экзотермическими. Типичное значение энергии связи $D^0(M^+–CO)$ для ионов переходных металлов составляет 20–40 ккал/моль [10], энергия отрыва атома кислорода в молекуле $CO_2$ $D^0(CO–O) = 127$ ккал/моль, $D^0(Mo_xO_{y-1}^+–O) > 56$ ккал/моль [3–8], $D^0(Fe^+–O) > 81$ ккал/моль [11]. Таким образом, тепловой эффект реакций (1), (2) составляет не менее 80–100 ккал/моль, т.е. ионы смешанных кластеров образуются сильно возбужденными. Термализация ионов происходит путем отщепления одной или нескольких молекул CO. С использованием метода двойного резонанса было показано, что реакционная способность ионов карбонилов железа снижается в ряду $Fe(CO)^+ > Fe(CO)_2^+ > Fe(CO)_3^+$. Ионы $Fe^+$, $Fe(CO)_4^+$ и $Fe(CO)_5^+$ нереакционноспособны, иону $Fe^+$ не хватает запаса экзотермичности, в ионах $Fe(CO)_4^+$ и $Fe(CO)_5^+$ пространственно экранирован металлический центр. Следует отметить, что реакции (1), (2) аналогичны реакциям протонирования кислородсодержащих ионов молибдена газофазными основаниями [3]:

$$ROH_2^+ + Mo_xO_y \longrightarrow ROH + Mo_xO_yH^+, \quad (3)$$

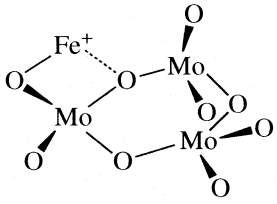
где R – алкильный остаток спирта. Роль протона в нашем случае играет ион железа.

Индивидуальные ионы $Mo_2O_5Fe^+$, $Mo_2O_6Fe^+$, $Mo_3O_8Fe^+$ и $Mo_3O_9Fe^+$ были выделены импульсами двойного резонанса и подвергнуты столкновительно индуцированной диссоциации с атомами аргона ($p_{Ar} = 2 \times 10^{-5}$ мбар). Наблюдаемыми продуктами диссоциации ионов смешанных Fe–Mo-оксокластеров были ионы $Fe^+$ (~90%) и $FeO^+$ (~10%).

В структурах димеров и тримеров триоксида молибдена более прочно связанными являются (мостиковые) атомы кислорода уголковых групп Mo–O–Mo, именно на них сосредоточена наибольшая электронная плотность вследствие менее сильного обратного $d_\pi$–$p_\pi$-взаимодействия. Считается, что эти же атомы служат центрами локализации внешних протонов в гетерополикислотах [12]. Предположительно структура ионов $Mo_2O_6Fe^+$ и $Mo_3O_9Fe^+$ описывается следующими интермедиатами:




(I)




(II)

Наблюдаемые продукты реакций представляют особый интерес для исследования, поскольку оксиды, содержащие несколько металлов в своем составе, являются катализаторами различных процессов окисления (см., например, [12]). Изучение реакционной способности ионов смешанных оксидов в газовой фазе также позволит определить роль каждого металла при взаимодействии с различными реагентами.

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

Автор выражает благодарность А.В. Кихтенко, Е.Ф. Фиалко за помощь в проведении экспериментов и полезные дискуссии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parent D.C., Anderson S.L.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. № 3. P. 1541.
2. *Smith D., Adams N.G.* Gas-Phase Ion Chemistry / Ed. by M. Bowers. N. Y.: Academic Press, 1979. V. 1.
3. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 681.
4. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Там же. 2001. Т. 75. № 5. С. 854.
5. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 5. С. 839.
6. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1606.
7. *Гончаров В.Б.* // Там же. 2004. Т. 78. № 10. С. 1798.
8. *Гончаров В.Б.* // Там же. 2004. Т. 78. № 11. С. 1986.
9. *Smith G.D.* // Polyhedron. 1988. V. 7. № 16–17. P. 1605.
10. *Fisher E.R., Elkind J.L.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 2676.
11. *Казанский Л.П.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 141.
12. *Марголис Л.Я.* Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 360–362

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНКИ БИОПАГА, АДСОРБИРОВАННОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2006 г. К. М. Ефимов*, Г. А. Григорьев**, П. А. Гембицкий*, Н. А. Поликарпов*, Н. В. Алов***

*Институт эколого-технологических проблем, Москва

**Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова,

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

E-mail: grigoriev.ga@relcom.ru

Поступила в редакцию 22.12.2004 г.

Методом РФЭС обнаружена тонкая полимерная пленка полимера Биопага (полигексаметиленгуанидин – хлорида, изготовленного по ТУ 9392–020–41547288–02 Института эколого-технологических проблем) на поверхности алюминия, никеля и керамики после обработки 1% водным раствором. Проведена оценка элементного состава пленки и исследовано его изменение при длительной выдержке образца на воздухе. Проведены микробиологические тесты и определена минимальная подавляющая концентрация для бактерий типа Pseudomonas aeruginosa. Показано, что пленка Биопага сохраняет до 84% первоначальной активности даже после выдержки в течение 6 месяцев.

Институтом эколого-технологических проблем в последнее десятилетие разрабатывается новый класс полимерных антимикробных препаратов. Особенностью таких препаратов является высокая бактерицидная стабильность и продолжительный эффект бактерицидного действия [1]. Все это связано с хорошей адсорбируемостью и длительным удерживанием полимеров на поверхности твердого тела.

В настоящей работе поставлена задача обнаружения прямым методом присутствие адсорбционной пленки Биопага на поверхности различных материалов после обработки их достаточно разбавленными (до 1%) растворами дезинфицирующего препарата Биопага, оценки элементного состава пленки и изменения последнего при длительном хранении обработанного материала на воздухе при температуре ~20°C и в условиях, препятствующих осаждению пыли (в стеклянных бюксах). Адсорбция Биопага на поверхности металла, керамики и стекла до настоящего времени специально не изучалась. Обнаружить адсорбат (Биопаг) на твердой поверхности с малой удельной поверхностью (1–2 $см^2/г$) после обработки в 1% растворе химическими методами практически невозможно, тем более определить его элементный состав.

Из всех известных физических методов (методов зондирования поверхности) наиболее подходящим является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), иногда называемый методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА). Метод РФЭС является неразрушающим методом исследования поверхности и поэтому он позволяет снять спектры и проследить изменение состава в случае деструкции адсорбционной пленки при ее длительном хранении на одном и том же образце.

Для исследования в качестве подложки использовали никелевую и алюминиевую фольгу и керамическую плитку. Поверхность образцов обезжиривалась хромпиком, спиртом и ацетоном. Образцы выдерживались сутки в 1% растворе ПГМГ и затем высушивались в вакуумном сушильном шкафу при 30°C и сохранялись в стеклянных бюксах. Для контроля использовалась чистая поверхность никелевой фольги, на остальных образцах была после обработки поверхности в 1% растворе получена адсорбционная пленка.

Измерение РФЭ-спектров проводили на электронном спектрометре Leybold LHS-10 (Германия) в режиме постоянного относительного энергетического разрешения электростатического полусферического анализатора энергий. В качестве источника возбуждения РФЭ-спектров использовали рентгеновское излучение Al $K_\alpha$ с энергией $h\nu$ = 1486.6 эВ. Точность измерения кинетических энергий ($E_{кин}$) и энергий связи ($E_{св}$) фотоэлектронов 0.1 эВ. Глубина отбора аналитической информации – 3–5 нм. Вакуум в камере спектрометра $2 \times 10^{-8}$ Торр.

В РФЭ-спектрах адсорбционной пленки на подложках из никеля, алюминия и керамики обнаружены спектральные линии с $E_{кин}$ = 956.2, 1088, 1201.5 и 1286.1 эВ. С помощью уравнения Эйнштейна [2]

$$h\nu = E_{кин} + E_{св} \quad (1)$$

рассчитаны энергии связи ($E_{св}$) фотоэлектронов, которые оказались равными 200.5, 285.1, 398.6 и 530.4 эВ. Согласно табличным данным [3, 4] эти значения $E_{св}$ относятся к уровням Cl 2*p*, C 1*s*, N 1*s* и O 1*s* соответственно.

Расчет количественного содержания элементов в пленке проводят по формуле

$$c_i = (Y_i/\sigma_{phi})/\sum_{j=1}^{n} Y_j/\sigma_{phj}, \quad (2)$$

где $Y$ – интенсивность спектральной линии внутреннего уровня элемента, $\sigma_{ph}$ – сечение фотоионизации внутреннего уровня элемента, $c_i$ – концентрация $i$-го элемента. В расчетах использовали следующие значения сечений фотоионизации $\sigma_{ph}$ [2]: 2.37, 1.0, 1.78 и 2.85.

На контрольном образце (чистой поверхности никелевой фольги) присутствие азота и хлора – составных элементов пленки – не обнаружено. На обработанных образцах никеля, алюминия и керамики, согласно расчетам по формуле (2), элементный состав пленки включал все основные элементы, присутствующие в ПГМГ, кроме водорода. Водород методом РФЭС не определяется. Таким образом, методом РФЭС было установлено, что в результате адсорбции из 1 мас. % раствора полимера ПГМГ на поверхности различных материалов (никеля, алюминия, керамики) можно непосредственно обнаружить присутствие адсорбционной пленки ПГМГ и оценить ее элементный состав.

Представляло интерес также установить, что происходит с адсорбционной пленкой на поверхности при длительном хранении образцов на воздухе при температуре ~20°C, но в условиях, препятствующих осаждению пыли. Для этого один из образцов керамики выдерживали в этих условиях в течение 1, 3, 6 месяцев и при этом по идентичной методике снимали РФЭ-спектры, наблюдали за изменением элементного состава пленки при ее длительном хранении. Обобщенные результаты исследования приведены в табл. 1.

Наибольший интерес представляет наблюдение за изменением состава по азоту и хлору, которые в камере спектрометра и подложке не содержатся, тем более, что азот входит в состав физиологически активных гуанидиновых группировок полимера, которые придают ему антимикробную активность.

**Таблица 1.** Результаты исследования элементного состава пленки (ат. %)

| Элемент | $x$ | $x'$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | IV |
| Cl | 4.0 | 6.1 | 5.9 | 2.7 | 0.0 |
| C | 26.0 | 78.6 | 79.6 | 91.6 | 93.6 |
| N | 11.0 | 15.3 | 14.5 | 5.7 | 6.4 |
| H* | 59.0 | – | – | – | – |
| | (0.4 ± 0.1) | (0.4 ± 0.1) | (0.4 ± 0.1) | (0.4 ± 0.1) | (0.0) |

Обозначения: $x$ – элементный состав мономера, $x'$ – элементный состав пленки по данным РФЭС после ее хранения 0 (I), 30 (II), 90 (III) и 180 суток (IV). В скобках – отношение содержания хлора к азоту при разном времени хранения. Водород определяли в соответствии со структурной формулой мономера, входящего в состав ПГМГ.

Как следует из табл. 1, адсорбционная пленка при хранении на воздухе подвергается медленной деструкции. За 1 месяц хранения ее состав практически не изменяется, при хранении в течение 3 и 6 месяцев содержание азота убывает приблизительно в 2.5 раза, хлор полностью исчезает за 6 месяцев. Это дает основание полагать, что деструкция пленки происходит при хранении на воздухе за счет паров воды, содержащихся в воздухе. При этом происходит частичный гидролиз ПГМГ-хлорида с удалением хлора в виде HCl. Убыль азота также совместима с гидролизом гуанидиновых группировок в мочевинные, не способные эффективно удерживать HCl.

Поскольку установлено, что пленка ПГМГ-хлорида присутствует на твердой поверхности даже после 6 месяцев хранения на воздухе, параллельно этим экспериментам по специальной методике было исследовано, как меняются за этот период ее бактерицидные свойства. Испытания антимикробных свойств обработанных 3% раствором полигексаметиленгуанидин хлорида (ПГМГ) образцов проводили на тест-объектах из стекла размером 2.5 на 7.5 см. Часть образцов подвергли однократной обработке методом протирания, часть не обрабатывали и использовали в качестве контроля. Образцы в период испытаний хранили в чашках Петри.

На обработанные 3% раствором ПГМГ образцы через 1, 3 и 6 месяцев хранения, наносили 0.1 мл суспензии тест-микроорганизма вида Pseudomonas aeruginosa. Суспензию равномерно распределяли по поверхности образца при помощи шпателя. Через 30 мин контакта "микроб – полимер" образцы помещали в емкость с 10 мл стерильной воды. Жидкость с образцами тщательно ресуспензировали и делали ее высев на плотные питательные среды. Питательные сре-

**Таблица 2.** Исследование антимикробных свойств поверхностей образцов материалов после однократной обработки 3% раствором ПГМГ в сопоставлении со сроками их хранения (КОЕ на 18.7 $см^2$)

| 4–5 ч | 1 месяц | 3 месяца | 6 месяцев |
|---|---|---|---|
| | | A | |
| $6.4 \times 10^5$ | $2.82 \times 10^5$ | $1.2 \times 10^5$ | $1.1 \times 10^5$ |
| | | B | |
| не обнаружено | $2.0 \times 10^3$ | $1.0 \times 10^4$ | $1.8 \times 10^4$ |
| | | α, % | |
| 100 | 99.3 | 91.7 | 84 |

Обозначения: A – контроль. Число бактерий вида P. aeruginosa после 30-минутного контакта с поверхностью контрольного (необработанного) образца; B – опыт. Число бактерий после 30-минутного контакта с поверхностью образца, обработанного 3% раствором ПГМГ; α – эффективность подавления роста тест-микроорганизмов, %.

ды помещали в термостат на 24–48 ч при температуре 37°C. После истечения указанного срока подсчитывали число выросших колоний в опыте и контроле и по этому показателю судили об антимикробной активности полимерной микропленки. Данные по исследованию антимикробных свойств приведены в табл. 2.

Кроме того, было проведено исследование антимикробной активности самого препарата ПГМГ-хлорида в отношение бактерий вида Pseudomonas aeruginosa, которое показало, что минимальная подавляющая концентрация (МПК) составляет 0.047 мг/мл и сохраняется неизменной при хранении препарата в течение 15 лет.

Следует отметить, что сохранность бактерицидного действия в обычных помещениях медицинского назначения, как показано в [1], лимитируется запылением поверхности. В связи с этим, дезинфицирующие свойства обычно сохраняются без повторного нанесения в течение 1.0–1.5 месяцев.

Таким образом, впервые методом РФЭС непосредственно обнаружена пленка ПГМГ полимера на поверхности различных материалов (алюминия, никеля, керамики), которая образуется после обработки разбавленным (≈1 мас. %) водным раствором полимера. Проведена оценка элементного состава пленки и его изменения при длительной выдержке в атмосферных условиях при комнатной температуре. Показано, что при длительном хранении пленка частично изменяет свой состав, но сохраняет, по крайней мере, до 6 месяцев до 84% эффективности подавления роста тест-микроорганизмов. Установлена предельная подавляющая концентрация (МПК) ПГМГ-хлорида для бактерий вида Pseudomonas aeruginosa, равная 0.047 мг/мл, показано, что препарат ПГМГ-хлорид сохраняет бактерицидные свойства в течение ряда лет.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ефимов К.М., Гембицкий П.А., Снежко А.Г.* // Журн. дезинфекционное дело. 2000. № 4. С. 32.
2. Методы анализа поверхностей / Под ред. А. Зандерны. М.: Мир, 1979. 582 с.
3. *Wagner C.D., Riggs W.M., Devis L.E. et al.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perker-Elmer Corp., Phys. Electronics Division, 1978.
4. Анализ поверхности методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 363–364

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

# ОБ ЭМИССИИ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА С НАНЕСЕННОГО ОКСИДА ВИСМУТА

© 2006 г. А. Н. Емельянов*, Н. В. Щербаков*, М. В. Вишнецкая*, Д. П. Шашкин**, Ю. Н. Руфов**

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

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

E-mail: iov314@list.ru

Поступила в редакцию 23.12.2004 г.

Исследованы особенности эмиссии синглетного кислорода с нанесенного оксида висмута. Найдены зависимости интенсивности эмиссии синглетного кислорода от концентрации оксида висмута. Обнаружено, что наибольшие количества синглетного кислорода десорбируются с образца, обладающего кристаллической структурой. Доказано, что с нанесенных оксидов висмута десорбируется именно синглетная форма молекулярного кислорода.

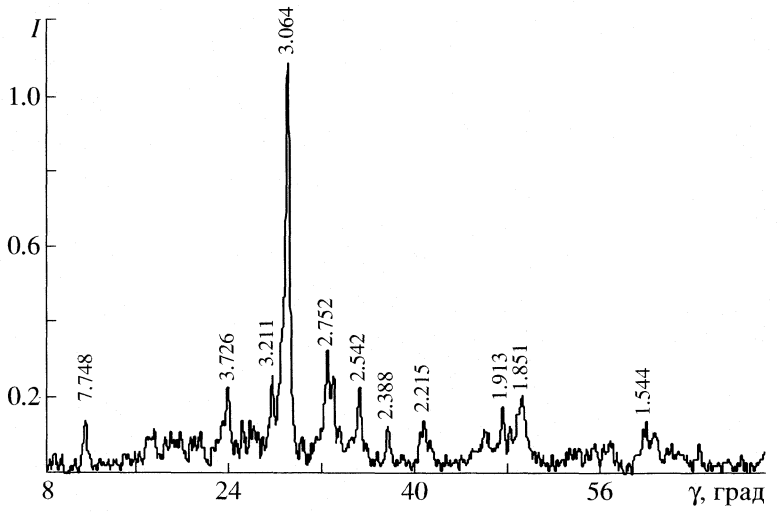
Оксид висмута входит в состав селективных катализаторов парциального окисления непредельных и ароматических углеводородов [1–3]. В связи с этим большой интерес вызывает генерация активных форм кислорода оксидом висмута. В работах [4, 5] обнаружено, что с массивного оксида висмута при температурах 470–520°C десорбируется атомарный кислород, который далее (в газовой фазе) рекомбинирует в озон. Нами поставлен ряд экспериментов по исследованию подобных процессов для нанесенного оксида висмута. Анализ концентрации синглетной формы молекулярного кислорода в газовой фазе осуществлялся по методике приведенной в [6]. Для эксперимента приготовили образцы оксида висмута, нанесенные на силикагель ($S_{уд}$ = 120 м$^2$/г): 6% $Bi_2O_3/SiO_2$, 3% $Bi_2O_3/SiO_2$ 1.5% $Bi_2O_3/SiO_2$ (концентрации даны в ат. %: отношение количества атомов Bi к общему количеству атомов). Силикагель предварительно прокалили при 500°C в течение 2 ч с целью удаления воды. Методика приготовления образцов заключается в нанесении нитрата висмута из раствора на силикагель с последующим прокаливанием образца (более детально данная методика приведена в [3]). Для определения присутствия озона в газовой фазе использовали методику [7], аналогичную методике [6], но с использованием в качестве детектора эозина, который при реакции с озоном дает высокий квантовый выход. Сочетание двух селективных методик [6, 7] определения активных форм кислорода позволило определить, что данные образцы показали эмиссию именно синглетного кислорода. Присутствия других активных форм нами не обнаружено. Анализ кристалличности образцов производился при помощи РФА на установке ДРОН-3 (Cu$K_\alpha$-излучение). Регистрацию ЭПР спектров проводили на спектрометре ЭПР-В в X-диапазоне. В качестве эталона использовали $CuSO_4 \cdot 5H_20$ и хлорид $Mn^{2+}$–MgO.

Все образцы показали два вида эмиссии синглетного кислорода. Первые неравновесные количества синглетного кислорода выявились при температурах 350–375°C. Причем отмечена зависимость между количеством $^1\Delta_gO_2$ и концентрацией нанесения оксида висмута. Первая неравновесная концентрация (выделение с образца сверхравновесных количеств синглетного кислорода) наблюдается в виде одного пика, вторая же напротив – в виде нескольких. Наблюдение второй неравновесной концентрации производилось при одинаковой для всех образцов температуре – 480°C. В ходе эксперимента установлено, что вторая десорбция $^1\Delta_gO_2$ начинается только при 480°C. Данные по зависимости десорбции синглетного кислорода от количества нанесенного оксида висмута представлены в таблице (количества синглетной формы молекулярного кислорода приведены из расчета на грамм образца).

Десорбция синглетного кислорода с нанесенных на силикагель оксидов висмута в различной концентрации

| $[Bi_2O_3]$, % | $t$(I), °C | $^1\Delta_gO_2$(I) × $10^{-15}$, молек/г | $^1\Delta_gO_2$(II) × $10^{-15}$, молек/г |
|---|---|---|---|
| 1.5 | 373 | 1.3 | 1.71 |
| 3 | 359 | 1.83 | 3.17 |
| 6 | 351 | 5.73 | 5.85 |

Обозначения: $t$(I) – температура максимума первой десорбции, $^1\Delta_gO_2$(I) и $^1\Delta_gO_2$(II) – концентрация синглетного кислорода при первой и второй десорбции соответственно. Температура второй десорбции 480°C.




Дифрактограмма нанесенного на силикагель оксида висмута (6 ат. %): $I$ – приведенная интенсивность, $\gamma$ – угол.

При проведении РФА получены следующие данные. Образцы с содержанием нанесенного оксида висмута 1.5 и 3 ат. % согласно спектрам рентгенофазового анализа не имеют кристаллической структуры. Образец с 6% нанесенного оксида висмута напротив обладает четко разрешенной дифрактограммой (рисунок).

Таким образом, при концентрации нанесенного оксида висмута 6% наблюдается образование поверхностного соединения $SiBi_2O_5$ в тетрагональной или ромбоэдрической структуре, которому соответствует приведенная на рисунке дифрактограмма. По данным РФА переход $\beta Bi_2O_3 \longrightarrow \alpha Bi_2O_3$ не наблюдается. Поэтому можно считать установленным, что на образцах силикагеля с нанесенным оксидом висмута не происходит образование атомарного кислорода, связанного с фазовой перестройкой $\beta Bi_2O_3 \longrightarrow \alpha Bi_2O_3$ [4, 5].

Попытки обнаружить образование $O_2^-$ по спектрам ЭПР при различных обработках поверхности не увенчались успехом. Вероятно, можно исключить из рассмотрения и возможность образования $^1\Delta_g O_2$ через $O_2^-$, так как в спектрах ЭПР его сигнал не обнаружен. По-видимому, образование синглетной формы молекулярного кислорода на силикагеле с нанесенными ионами висмута можно объяснить структурными перестройками в поверхностных соединениях висмута при температурах ~480°C, при которой поверхностные ионы приобретают определенную подвижность. Образование синглетного кислорода при 350°C–370°C имеет, возможно, другую природу и связано с трансформацией $^3\Sigma_g^- O_2$ в $^1\Delta_g O_2$ в электрическом поле иона висмута.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (код проекта № 04-03-32513).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Batist P.A., Kapteijns C.J., Lippens B.C, Schuit G.C.A.* // J. Catal. 1967. V. 7. P. 33.
2. *Peacock J.M., Ashmore P.G., Parker A.J. et al.* // J. Catal. 1969. V. 15. P. 398.
3. *Yoshida H., Murata C., Hattoriy T.* // Ibid. 2000. V. 194. P. 364.
4. *Романов А.Н., Фаттахова З.Т., Руфов Ю.Н., Шашкин Д.П.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. С. 306.
5. *Удалова О.В., Романов А.Н., Руфов Ю.Н. и др.* // Там же. 2002. Т. 43. С. 89.
6. *Romanov A., Rufov Y., Korchak V.* // Mendeleev Commun. 2000. P. 116.
7. *Романов А.Н., Руфов Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 171.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 365–367

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.623-31:541.18.03:541.12.036

# АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

© 2006 г. А. Г. Аптикашева*, А. А. Ламберов*, В. А. Шустов**, С. Р. Егорова*, О. В. Левин***

*Казанский государственный университет

**Российская академия наук, Казанский научный центр, Казанский физико-технический институт

***Инжиниринговый центр ЗАО "ЮКОС РМ", Самара

E-mail: ahmatsha@rambler.ru, alfina@ngs.ru

Поступила в редакцию 19.01.2005 г.

Количественный фазовый анализ исследуемого гидроксида проведен методом подбора и оптимизации параметров кристаллических фаз, основанным на удовлетворительном описании экспериментальной рентгенограммы. Установлено, что наиболее достоверно предположение о существовании системы, включающей кристаллические структуры гиббсита (Гб) и двух псевдобемитных форм (Пб1 и Пб2).

Активный оксид алюминия широко применяется в качестве носителя для катализаторов и адсорбента во многих процессах нефтепереработки. Его получают путем терморазложения гидроксида, преимущественно псевдобемитной природы. Известно [1], что кристаллическая структура псевдобемита нерегулярна вследствие присутствия в ней избыточной межслоевой воды. Поэтому экспериментальная дифракционная картина рассеяния рентгеновских лучей от реального псевдобемита существенно отличается от идеальной. По этой причине точное определение количественного содержания его в смеси затруднено. Ранее [2] с помощью программы RIETQUAN 2.3 нами была предпринята попытка описать дифракционную картину гидроксидов алюминия, полученных в условиях промышленного синтеза, для достаточно достоверного количественного фазового анализа. Необходимо отметить, что данная программа не позволяет учитывать анизотропию размеров кристаллитов и микронапряжений, что значительно ограничивает ее применение.

Цель данной работы – определение количественного содержания соответствующих фаз в многофазной системе с применением более совершенной методики расчета, позволяющей проводить математическую обработку с достаточно высокой степенью достоверности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Съемки кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей проводили на приборе ДРОН-2 с использованием излучения $CuK_\alpha$ с графитовым монохроматором. Диапазон углов съемки 2θ составлял от 5 до 100 град. Режим записи дифрактограмм – 30 кВ, 15 мА. Точность определения параметров элементарной ячейки фаз гидроксидов составляла ±0.003 Å.

Обработку дифрактограмм проводили с помощью пакета программ "Material Analysis Using Diffraction" (MAUD) [3, 4], позволяющего подгонять параметры элементарной ячейки, размеры кристаллитов, величину микронапряжений и относительное содержание каждой фазы. Степень достоверности математической обработки оценивали суммой квадратов разностей $W$ [3, 4]. В качестве объекта исследования был выбран исходный гидроксид алюминия, полученный периодическим переосаждением по сульфатной технологии в условиях промышленного синтеза.

Поставленную задачу количественного определения фазового состава исследуемого гидроксида решали методом подбора и оптимизации параметров известных кристаллических фаз. В соответствии с наличием в спектре дифракционных линий рассматривали сочетания фаз, с помощью которых удалось получить наименьшее значение $W$, т.е. достаточно хорошо описать рентгенограмму (таблица).

На дифрактограмме исходного образца гидроксида алюминия наблюдаются узкие характеристические рефлексы тригидроксида с межплоскостными расстояниями $d/I_{(002)}$ = 4.835 и $d/I_{(110)}$ = = 4.343 Å. Присутствие псевдобемитной фазы идентифицируется на дифрактограммах в виде пиков высокой интенсивности с соответствующими межплоскостными расстояниями (Å): $d/I_{(020)}$ = = 6.709, $d/I_{(120)}$ = 3.335 и $d/I_{(140)}$ = 2.522, $d/I_{(200)}$ = 1.925, а также $d/I_{(002)}$ = 1.378.

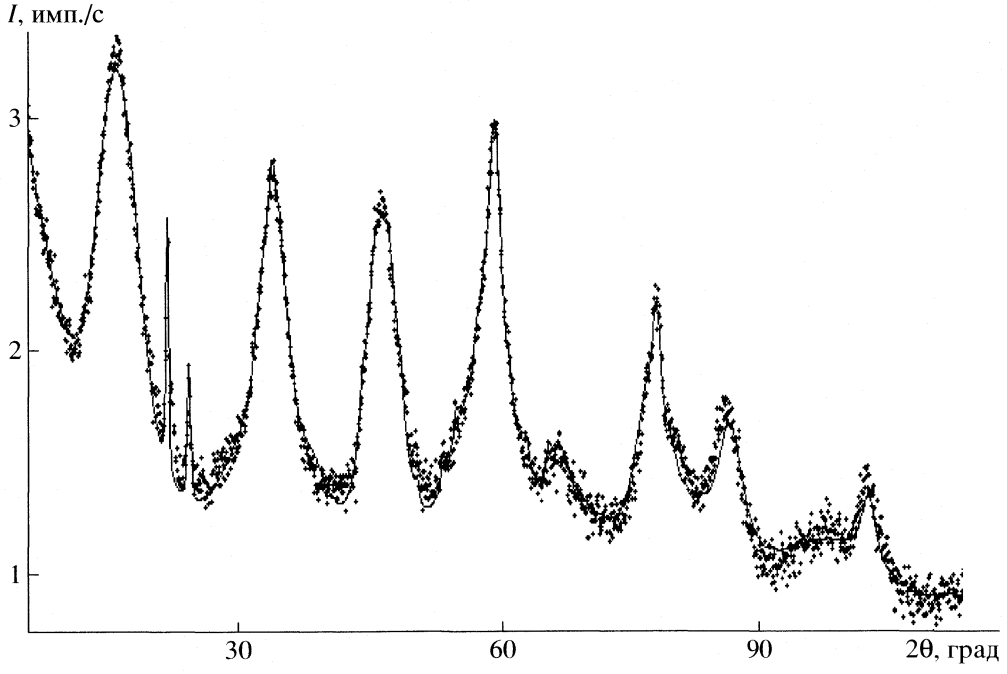
Способы расчета экспериментальной дифрактограммы исходного гидроксида алюминия

| Образец | Состав | | Пб | | $h$, Å | $W$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | фаза | % | $b$, Å | $n$ | | |
| 1 | Пб | 99 | 12.33 | 1.12 | 41 | 9522 |
| | Ба | 1 | | | 500 | |
| 2 | Пб | 94 | 12.36 | 1.15 | 41 | 8063 |
| | Гб | 6 | | | 1040 | |
| 3 | Пб | 94 | 12.34 | 1.13 | 22 | 7606 |
| | Гб | 5 | | | 950 | |
| | Ба | 1 | | | 500 | |
| 4 | Пб1 | 53 | 12.08 | 0.89 | 6 | 3958 |
| | Пб2 | 44 | 12.91 | 1.63 | 660 | |
| | Гб | 3 | | | 700 | |
| 5 | Пб1 | 70 | 12.07 | 0.89 | 13 | 3450 |
| | Пб2 | 25 | 12.90 | 1.63 | 845 | |
| | Гб | 5 | | | 765 | |

Обозначения: Пб – псевдобемит, Гб – гиббсит, Ба – байерит, $h$ – размер кристаллита вдоль направления [010], $W$ – сумма квадратов разностей, $n$ – число молей $H_2O$/моль $Al_2O_3$; образец 5 обработан кислотой.

Как показывают расчеты, сочетание таких кристаллических структур, как байерит (Ба) и псевдобемит (Пб) не приводит к наименьшему значению $W$ (таблица, образец № 1), что обусловлено недостаточно хорошим совпадением экспериментальных пиков тригидроксида с расчетными. Поэтому было сделано допущение о наличии в осадке окристаллизованного гиббсита (Гб), что позволило удовлетворительно описать четко выраженные характеристические пики тригидроксида, присутствующие на рентгенограмме, о чем свидетельствует явное уменьшение величины $W$ (таблица, образец № 2). Однако при таком подходе не удается достаточно хорошо сопоставить экспериментальную кривую Пб с расчетной, для описания которой в качестве основных линий профиля выбраны (020), (200) и (002). Поэтому было сделано предположение о более сложном фазовом составе осадка, а именно о наличии в осадке кристаллических структур Пб, Гб и Ба. Расчет показывает некоторое уменьшение значения $W$ (таблица, образец № 3), но при этом хорошо описать рассеяние рентгеновских лучей от Пб не удается.

Наилучшим образом диффузную составляющую дифракционной картины Пб удалось описать путем подбора и оптимизации двух псевдобемитных форм (Пб1 и Пб2) (рисунок), отличающихся друг от друга в основном размерами кристаллитов. Только при таком сочетании кристаллических структур достигается наименьшее значение $W$ (таблица, образец № 4). При этом экспериментальный пик Пб описывается суперпозицией двух расчетных линий Пб1 и Пб2. Как следует из таблицы, для Пб2 значение параметра $b$ достаточно велико, что, очевидно, обусловлено содержанием значи-




Сопоставление экспериментальной (сплошная линия) и расчетной (точки) дифракционных кривых исходного гидроксида алюминия, Cu$K_\alpha$.

тельно большего количества межслоевой воды в кристаллической решетке. Это может свидетельствовать о более лабильной природе кристаллической решетки Пб2.

Для подтверждения изложенного выше предположения был проведен дополнительный эксперимент. Так, образец исходного гидроксида алюминия, представляющего собой систему, в которой содержание Пб1, Пб2 и Гб составляет 53, 44 и 3 мас. % соответственно, подвергали кислотной обработке и тщательной отмывке осадка. Анализ дифрактограммы данного гидроксида показывает, что соотношение фаз Пб1 и Пб2 существенно изменяется: содержание Пб1 увеличивается на 17 мас. % на фоне уменьшения доли Пб2 на 19 мас. % (таблица, образец № 5). При этом количество Гб в осадке изменяется незначительно.

Совокупность полученных результатов позволяет заключить, что наиболее достоверно предположение о существовании трехкомпонентной системы, включающей кристаллические структуры Гб, а также Пб в виде двух четко выраженных фракций (Пб1 и Пб2). Содержание каждой из фаз Пб1 и Пб2 в осадке достаточно велико – 53 и 44 мас. % соответственно. Отметим, что расчет при участии других фаз в системе не приводит к удовлетворительным результатам.

Из приведенных данных следует, что помимо размеров кристаллитов Пб1 и Пб2 также отличаются друг от друга значением параметра элементарной ячейки моногидроксида по оси $b$. Так, для Пб1 размер $b$ составляет не более 12.08 Å, что обусловлено содержанием 0.89 молей воды на 1 моль $Al_2O_3$ в межслоевом пространстве, тогда как для Пб2 величина $b \geq 12.91$ Å и характерно избыточное количество структурной воды (1.63 моль/моль $Al_2O_3$).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир, 1973. 653 с.
2. *Романова Р.Г., Ламберов А.А., Шмелев И.Г. и др.* // Заводск. лаб. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 3. С. 22.
3. *Wenk H.-R., Matthies S., Lutterotti L.* // Mater. Sci. Forum. 1994. V. 157. P. 473.
4. *Ferrari M., Lutterotti L.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76 (11). P. 7246.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 368–370*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

*УДК 539.216.2:621.315.592*

# СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ PbTe, ЛЕГИРОВАННЫХ ГАЛЛИЕМ, И КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИХ ВЫРАЩИВАНИЯ

**© 2006 г. Я. П. Салий**

*Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, Ивано-Франковск*

*E-mail: freik@pu.if.ua*

Поступила в редакцию 08.02.2005 г.

Рассмотрены квазихимические модели легирования галлием монокристаллов PbTe, выращенных из расплава. Получены уравнения, связывающие константы равновесия образования электрически активных атомных дефектов и экспериментально определяемую концентрацию носителей заряда. На основании сопоставления расчетных и экспериментальных результатов найдены константы равновесия реакций. Определен размер кластера атомов Ga, входящего в подрешетку металла.

Увеличение в последнее время количества надежных экспериментальных данных о свойствах легированных оптоэлектронных материалов группы $A^{IV}B^{VI}$ повысило интерес к разработке точных теоретических описаний механизмов и энергетики процесса легирования, что имеет практическое значение для создания физико-химических основ направленного синтеза кристаллов. Концентрация носителей заряда и тип проводимости кристаллов PbTe определяются дефектами, связанными с нестехиометричностью состава и легирующими примесями [1–3]. Определение условий выращивания монокристаллов с заданными свойствами базируется на знании констант равновесия реакций образования и взаимодействия собственных атомных дефектов и легирующих примесей. Поэтому корректная, теоретически и экспериментально обоснованная модель термодинамического равновесия точечных дефектов при получении из расплава легированных полупроводниковых кристаллов чрезвычайно важна.

Экспериментальные результаты исследования легирования PbTe галлием интерпретировались по-разному: например, в [4] – с точки зрения переменной валентности атомов Ga в решетке матрицы, в [5] – с помощью модели примесного уровня, который может быть расположен на фоне спектра разрешенных энергий и т.п.

В данной работе на основе модели квазихимических реакций исследованы образование и взаимодействие атомных дефектов в кристаллах PbTe, легированных галлием в процессе выращивания слитков по методу Чохральского. Достаточно широкий интервал изменения концентрации Ga в кристаллах позволил получить кристаллы как *p*-типа с малой концентрацией дырок, так и *n*-типа. Значение $N_{Ga}$, определяемое химико-спектральным анализом, изменялось в пределах $3 \times 10^{16}$–$1 \times 10^{20}$ см$^{-3}$ [3].

Для описания физико-химических процессов выращивания кристаллов теллурида свинца из жидкой фазы и их легирования в процессе роста при фиксированных концентрациях галлия использовали квазихимический метод Крегера [6], ранее примененный нами в [7]. Согласно основной гипотезе, предполагалось, что концентрация носителей заряда определяется двухкратно ионизированными акцепторными вакансиями свинца, донорными вакансиями теллура и нейтральным кластером в виде гантели из двух (в силу их малого диаметра) примесных атомов галлия, замещающим собственный дефект решетки – вакансию Pb, а при больших содержаниях галлия – атомы Pb, что возможно вследствие обменной реакции. Влияние междоузельных атомов свинца, образующихся в процессе собственного разупорядочивания или при внедрении из жидкой фазы свинца, считали несущественным в силу того, что избыточным компонентом в расплаве являлся теллур [3]. В выбранной модели процесс легирования при выращивании кристаллов описывается системой следующих квазихимических реакций и уравнений:

$$2Ga + V''_{Pb} \longleftrightarrow (2Ga)_{Pb} + 2e', \quad K_1 = n^2/([V''_{Pb}]N^2_{Ga}), \tag{1}$$

$$2Ga \longleftrightarrow (2Ga)_{Pb} + V^{\bullet\bullet}_{Te} + 2e', \quad K_2 = [V^{\bullet\bullet}_{Te}]n^2/N^2_{Ga}, \tag{2}$$

$$\text{“0”} \longleftrightarrow e' + h^{\bullet}, \quad K_3 = np, \tag{3}$$

$$2[V''_{Pb}] + n = 2[V^{\bullet\bullet}_{Te}] + p, \tag{4}$$

с четырьмя неизвестными: $[V''_{Pb}]$, $[V^{\bullet\bullet}_{Te}]$, $n$, $p$, где, согласно символике Крегера–Винка, $V''_{Pb}$, $V^{\bullet\bullet}_{Te}$ – дефекты в подрешетке свинца и теллура соответственно, двукратно ионизированная отрицательно заряженная вакансия свинца и двукратно ионизированная положительно заряженная вакансия теллура. Зарядовое состояние, как принято в квазихимическом методе, отсчитывается относительно основного компонента подрешетки двукратно заряженного положительного иона свинца $Pb^{2+}$ или двукратно заряженного отрицательного иона $Te^{2-}$ соответственно. Константы равновесия реакций в общем виде зависят от температуры выращивания и определяются выражением:

$$K = K^0 \exp[-\Delta H/kT].$$

Соотношения (1)–(3) описывают равновесие ионизированных дефектов, свободных носителей заряда в кристаллах и легирующей примеси в жидкой фазе при температуре выращивания, (4) – условие электронейтральности. Концентрация электронов рассчитывается из уравнения четвертой степени

$$(K_3 + 2K_2N_{Ga}^2/n)/n = n(1 + 2n/(K_1N_{Ga}^2)) \qquad (5)$$

методом итераций.

Экспериментально концентрация носителей $n_H$ измерялась по эффекту Холла, с расчетными значениями $p$ и $n$ она связана соотношением

$$n_H = n - p. \qquad (6)$$

Из условия $n_H = 0$ можно найти выражение для концентрации галлия, задаваемой в процессе роста кристаллов и соответствующей переходу от выращивания кристаллов $p$-типа проводимости к выращиванию кристаллов $n$-типа проводимости:

$$N_{Ga,\,inv} = (K_3/K_1K_2)^{1/4}. \qquad (7)$$

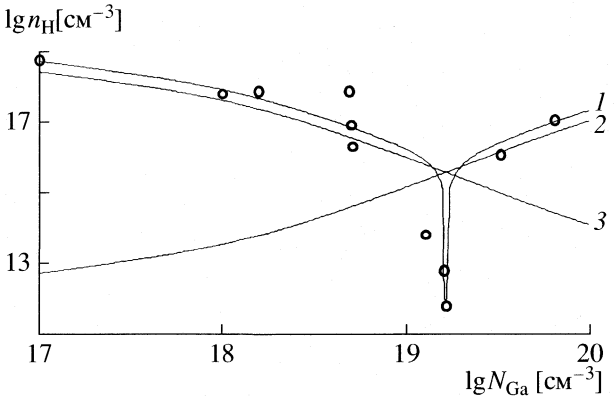
Константы $K_1 = 1 \times 10^{-18}$ см$^3$, $K_2 = 1 \times 10^{13}$ см$^{-3}$ и $K_3 = 1 \times 10^{36}$ см$^{-6}$ определялись аппроксимацией экспериментальных холловских концентраций $n_H$ (рисунок) функциональной зависимостью $n_H(N_{Ga})$, полученной из соотношения (6) и решения уравнения (5).

Кроме представленной модели, проверялась альтернативная гипотеза о вхождении одного атома галлия в вакансию свинца и замещения свинца, что соответствовало смене реакций и уравнений (1)–(2) на следующие:

$$Ga + V''_{Pb} \longleftrightarrow (Ga)_{Pb} + 2e', \quad K'_1 = n^2/([V''_{Pb}]N_{Ga}), \qquad (1')$$

$$Ga \longleftrightarrow (Ga)_{Pb} + V^{\bullet\bullet}_{Te} + 2e', \quad K'_2 = [V^{\bullet\bullet}_{Te}]n^2/N_{Ga}. \qquad (2')$$

Выбор модели кластера легирующего галлия производился по минимальному отклонению от




Зависимости холловской концентраций носителей тока $n_H$ (*1*), концентраций вакансий теллура (*2*) и свинца (*3*) в пленках PbTe от концентрации галлия. Сплошные линии – расчет, точки – эксперимент.

экспериментальных данных, а также по близости констант к имеющимся в других источниках. Наименьшее отклонение, характеризующее погрешность определяемых констант, наблюдалось для основной модели двухатомного нейтрального кластера Ga. Для сравнения, константа $K_3 = n_i^2$, рассчитанная для 700 K, согласно [8] с учетом вклада зоны тяжелых дырок, равна $1 \times 10^{36}$ см$^{-6}$, что совпадает с полученной нами. Величины констант $K_1$ и $K_2$ определены нами, по-видимому, впервые.

Соответствие расчетных концентраций носителей заряда экспериментальным проиллюстрировано на рисунке. Видно (кривая *1*), что с повышением концентрации галлия наблюдается первоначальное уменьшение концентрации дырок, при некотором значении $N_{Ga,\,inv}$ происходит инверсия типа проводимости, и в дальнейшем растет концентрация электронов. Это соответствует тому, что с ростом $N_{Ga}$ уменьшается концентрация акцепторных электрически активных вакансий свинца, и увеличивается концентрация донорных вакансий теллура. Концентрация вакансий теллура (кривая *2*) в широкой области изменений концентрации атомов галлия изменяется по квадратичному закону $[V^{\bullet\bullet}_{Te}] \sim N_{Ga}^2$, а вакансий свинца (кривая *3*) – по закону: $[V''_{Pb}] \sim N_{Ga}^{-2}$. Согласно альтернативной модели, показатель степени равен $\pm 1$ соответственно, однако, из рисунка видно, что модуль показателя мог бы быть даже выше 2, что привело бы к лучшему согласованию зависимостей экспериментальной и рассчитанной холловской концентрации носителей тока в области инверсии типа проводимости. Для физической модели это соответствует увеличению количества атомов галлия, заполняющего в кластере вакансию свинца.

Подтверждением модели вхождения атомов галлия в металлические узлы может служить уменьшение параметра решетки PbTe с ростом содержания примеси [3], обусловленное меньшим значением ионного радиуса Ga по сравнению с таковым для Pb.

Таким образом, проведен квазихимический расчет равновесия собственных атомных дефектов и легирующей примеси Ga при выращивании из расплава для различных концентраций легирующего галлия. Определена модель нейтрального двухатомного кластера галлия. Рассчитаны три константы равновесия квазихимических реакций, одна из которых оказалась равной ранее известной. Константы внедрения кластера галлия в катионную подрешетку определены, по-видимому, впервые.

Автор благодарен Д.М. Фреику за участие в обсуждении результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
2. *Lischka K.* // Physica Status Solidi (b). 1986. V. 133. № 1. P. 17.
3. *Лакеенков В.М., Тетеркин В.В., Сизов Ф.Ф. и др.* // Укр. физ. журн. 1983. Т. 28. № 4. С. 757.
4. *Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Драбкин И.А. и др.* // Физика и техника полупроводников. 1977. Т. 11. № 10. С. 1874.
5. *Weiser K.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. № 6. P. 2741.
6. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
7. *Салий Я.П.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1060.
8. *Сидоров Ю.Г., Сабинина И.В.* // Там же. 1985. Т. 59. № 11. С. 2723.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 371–373

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

# ВРАЩЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ *n*-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗОНИТРИЛА В ПРОЦЕССЕ РЕЛАКСАЦИИ

**© 2006 г. В. И. Томин, К. Хубиш**

*Институт физики Померанского педагогического университета в Слупске, Польша*

*E-mail: tomin@if.pap.edu.pl*

Поступила в редакцию 11.04.2005 г.

Обнаружен временной стоксовский сдвиг мгновенных спектров люминесценции *n*-диметиламинобензонитрила в глицерине при возбуждении на длинноволновом склоне поглощения. Измерены кинетики анизотропии свечения и установлено их различие по спектру испускания. Объяснение основано на учете преобразования в процессе превращения энергии межмолекулярного взаимодействия в тепловую. На основании рассчитанных в рамках гидродинамической модели вращающихся объемов сделан вывод о реализации в растворе граничных условий "прилипания" ближайших молекул растворителя при вращении возбужденных молекул люминофора.

*n*-Диметиламинобензонитрил (I) представляет собой прототип молекулярных объектов с двумя широкими полосами в спектре спонтанного излучения [1]. Хорошо известно, что молекула I за время жизни возбужденного состояния сильно изменяет распределение электронной плотности [2] вследствие внутреннего переноса заряда (ПЗ). В полярных растворах такой люминофор с учетом его малых размеров (~0.45 нм) демонстрирует хорошую чувствительность к сольватохромным эффектам и легко обнаруживает неоднородное уширение спектров, обусловленное влиянием микроокружения [3–5]. Действительно, в [6–8] представлена и изучена методами стационарной спектроскопии аномальная спектральная неоднородность электронных полос I в полярных растворах. Механизм неоднородности связан с влиянием на электронные переходы микроокружения молекулы люминофора в полярном растворе, а также существованием набора различных конформеров I.

В данной работе представлены результаты изучения межмолекулярной релаксации и вращения I в глицерине при возбуждении импульсным излучением длительностью 65 пс полупроводникового лазера на длине волны 403 нм.

Объектами исследования были растворы I ("ч.д.а.", Lancaster Synthesis) в глицерине (осушенный, спектральной степени чистоты из отпаянных ампул) концентрации $10^{-4}$ М. Температура опыта – комнатная (295 K). Изучение временных свойств и анизотропии свечения выполнено импульсной методикой, описанной в [9].

На рис. 1 показаны спектры поглощения и люминесценции в глицерине при различных длинах волн возбуждения. Видно, что стандартное возбуждение свечения в максимуме поглощения ведет к появлению двух разделенных полос свечения: локального возбуждения с максимумом около 350 нм и полосы ПЗ с длинноволновым максимумом при 490 нм (кривая *2*). Люминесценция наблюдается и при сильном уменьшении энергии квантов возбуждения (*3–5*), при этом остается только одна бесструктурная полоса, смещенная в сторону красных волн и близкая к полосе ПЗ при достаточно длинноволновом облучении раствора 410 нм (кривая *5*). Лазерное излучение 403 нм возбуждает свечение со спектром, близким к представленному кривой *5*, и, следовательно, в таких условиях селективно возбуждаются сольватированные формы люминофора, близкие к состояниям с ПЗ. Это позволяет исключить кинетики реакций ПЗ и их влияние на изучаемые процессы.

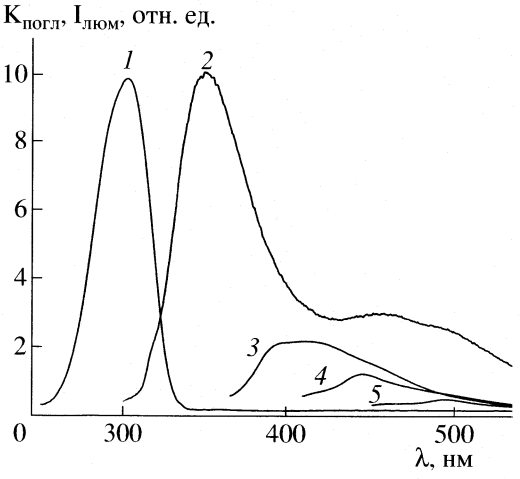



**Рис. 1.** Спектры поглощения (*1*) и люминесценции (*2–5*) I в глицерине при различных длинах волн возбуждения: *2* – 290; *3* – 300; *4* – 390; *5* – 410 нм.

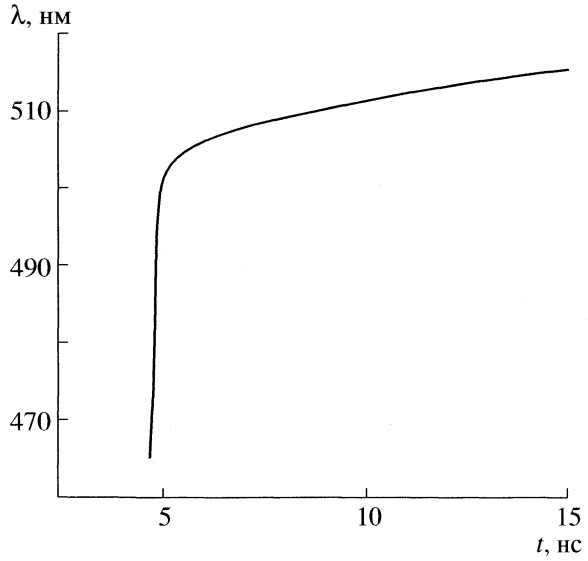



**Рис. 2.** Зависимость положения максимума мгновенного спектра люминесценции I в глицерине от времени.

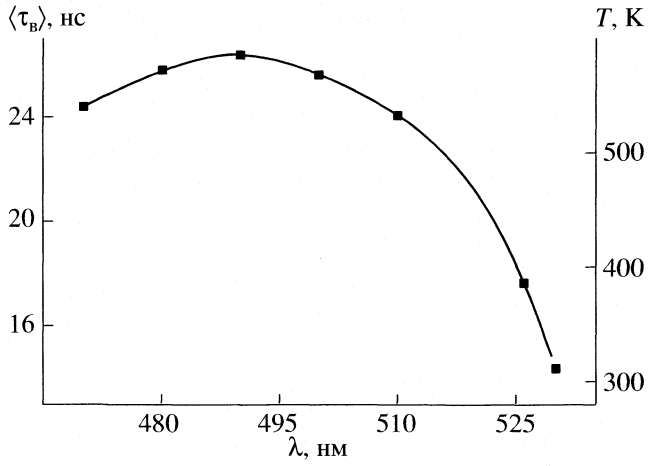



**Рис. 3.** Средние времена $\langle\tau_в\rangle$ вращательной деполяризации анизотропии по спектру свечения I в глицерине.

Длительность импульса люминесценции I лежит в диапазоне нескольких наносекунд и существенно зависит от длины волны регистрации. Вычисленные средние величины длительности $\langle t\rangle$ растут от ~2.7 до ~3.4 нс с длиной волны в спектре свечения в диапазоне 450–530 нм. Можно полагать, что это связано с временно́й релаксацией спектра излучения.

На основе соответствующей обработки измеренных импульсов свечения выполнено построение мгновенных спектров испускания. Зависимость положения их максимумов λ от времени представлена на рис. 2. Максимум импульса возбуждения приходится на момент времени ~4 нс. Видно, что для временного сдвига свечения характерны два участка: быстрый (4.5 до 5 нс) и более медленный (от 6 до 15 нс). В целом спектр испытывает полный сдвиг на 70 нм за ~10 нс, а максимальное смещение осуществляется за ~1 нс. Эта величина позволяет сделать вывод о том, что за кинетику полосы излучения должны отвечать межмолекулярные процессы, поскольку время ориентационной релаксации глицерина при комнатной температуре [10] составляет 1 нс и соответствует времени релаксации наших спектров. Установившееся положение мгновенного спектра ~515 нм примерно соответствует стационарному спектру ~500 нм (кривая *5* на рис. 1).

В работе изучено также временно́е поведение импульса анизотропии поляризации I в глицерине по спектру испускания. Во всех случаях свечение может быть аппроксимировано с помощью трех экспонент. Начальное значение анизотропии практически не зависит от длины волны наблюдения и остается близким к 0.3. Для всех длин волн рассчитаны средние значения времени деполяризации $\langle\tau_в\rangle$, они представлены на рис. 3. В работе [11] измерены кинетики анизотропии подобного раствора при возбуждении в максимуме поглощения 295 нм и регистрации в области полосы ПЗ. Значение $\langle\tau_в\rangle$ соответствует полученным нами и составляет 17.6 нс при $T = 295$ K, начальные величины анизотропии тоже близки и в пределах точности эксперимента совпадают.

Время вращательной корреляции флуорофора $\tau_R$ зависит от вязкости η, температуры $T$ и вращающегося объема $V$ в соответствии (см., например, [12, 13]) с уравнением Дебая–Стокса–Эйнштейна

$$\tau_R = \eta V/kT. \qquad (1)$$

Обратимся к результатам анализа наших данных с помощью (1). За размеры молекулы можно выбрать величину 0.4–0.5 нм, которую приводят в работах по определению дипольных моментов I (см., например, [14]). Вязкость глицерина (14.9 П) взята по справочным данным [15]. Времена вращения в диапазоне 20–25 нс соответствуют размерам сольвата 1.1–1.3 нм, которые заметно превышают размеры молекул I. Учитывая размеры молекул глицерина, которые можно на основании независимых исследований считать равными ≈0.3 нм [16], заключаем, что вращающийся сольват ограничен размерами первой координационной сферы. Этот результат не кажется странным, поскольку дипольный момент I в состоянии с ПЗ очень большой и составляет 15–16 D [14]. Такой сильный диполь в состоянии удерживать значительное число молекул глицерина, которые тоже характеризуются достаточно большими моментами (~3.7 D).

Согласно [17], молекула флуорофора, если ее размеры соизмеримы с размерами молекул соль-

ватной оболочки, и она не связана с ними специфическими взаимодействиями, может в процессе межмолекулярной релаксации вращаться быстрее, чем в случае, когда сольват находится в равновесии, вследствие превращения избытка энергии межмолекулярных взаимодействий в кинетическую энергию молекулярного движения. Тепловыделение зависит от частот возбуждения и регистрации и может быть значительным, достигая 50–60 K в единичном акте возбуждения и релаксации. Разогревание сольвата идет в течение всего релаксационного процесса, и, следовательно, микротемпература раствора выше на длинноволновом краю спектра, куда сдвигается мгновенный спектр испускания. Более высокая температура, естественным образом, понижает микровязкость (а макровязкость при этом не изменяется существенно), и совместно оба этих фактора, согласно (1), приводят к уменьшению времени вращательной диффузии.

Таким образом, представленные данные демонстрируют ускорение врашения люминофора с большим дипольным моментом в процессе межмолекулярной релаксации, что прямо противоположно гипотезам о замедлении вращения вследствие образования сольватной шубы [12] и диэлектрического трения диполя люминофора с электронной оболочкой окружения [18 ].

Авторы выражают благодарность Померанскому педагогическому университету в Слупске за финансирование работы (проект BW 6/1239/03), П. Квеку – за измерения кинетических характеристик.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lippert E., Rettig W., Bonacic-Koutecky V. et al.* // Adv. Chem. Phys. / Ed. by I. Prigogine, S.A. Rise. 1987. V. 68. P. 1.
2. *Grabowski R., Rotkiewicz K., Rettig W.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 3899.
3. *Nemkovich N.A., Rubinov A.N., Tomin V.I.* // Topics in Fluorescence Spectroscopy, Principles / Ed. by J.R. Lakowicz. N. Y.: Plenum Press, 1991. V. 2. P. 367.
4. *Томин В.И., Рубинов А.Н.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 35. № 2. С. 237.
5. *Tomin V.I., Rubinov A.N., Bushuk B.A.* // J. Lumin. 1982. V. 26. P. 377.
6. *Томин В.И., Хубиш К.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2003. Т.70. № 5. С. 706.
7. *Tomin W.I., Hubisz K., Mudryk Z.* // Z. Naturforsch. 2003. B. 58a. S. 529.
8. *Томин В.И., Хубиш К.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 78. № 7. С. 1275.
9. *Kwiek P., Gondek G., Kowalska A. et al.* // Biochem. Pol. 2003. V. 50. № 4. P. 1.
10. *Черкасов А.С., Драгнева Г.И.* // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. № 4. С. 466.
11. *Fisz J.J., van Hoek A.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 270. P. 432.
12. *Гайсенок В.А., Саржевский А.М.* Анизотропия поглощения и люминесценции многоатомных молекул. Минск: Университетское, 1986. С. 315
13. *Лакович Дж.* Принципы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1987. С. 486.
14. *Baumann W., Bischof H., Frohling J. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1992. V. 64. P. 49.
15. Poradnik fizykochemiczny. Dział ogólny", A Praca zbiorowa, koordynator A. Dorabialska str. 190, WNT, Warszawa, 1974.
16. *Жевандров Н.Д., Николаев В.П.* // Докл. АН СССР. 1957. Т. 113. № 5. С. 1025.
17. *Nemkovich N.A., Rubinov A.N.* // J. Fluorescence. 1995. V. 5. № 3. P. 285.
18. *Lakowicz J.R.* // Biophys. Chem. 1984. V. 19. № 1. P. 13.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 374–376*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

*УДК 541.183.543.422*

# МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ ТИТАНОМ

**© 2006 г. В. И. Лыгин**

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

Поступила в редакцию 14.04.2005 г.

Сравнением экспериментальных и рассчитанных спектров моделей поверхностных структур кремнезема, модифицированного $TiCl_4$ показано образование при модифицировании дегидроксилированной поверхности только монофункциональных, а при модифицировании гидроксилированной поверхности как моно-, так и бифункциональных титаноксихлоридных структур. Установлено, что при продолжительной вакуумной или термической обработке на поверхности модифицированного кремнезема образуется фаза кристаллического диоксида титана.

Один из перспективных подходов в области направленного регулирования свойств адсорбентов и катализаторов – химическое модифицирование их поверхности [1, 2]. Большой интерес представляет синтез титансодержащих катализаторов с регулируемой структурой поверхностных наноструктур. Такой синтез может осуществляться путем реакции $TiCl_4$ с поверхностными силанольными группами кремнезема с последующим формированием каталитически активной фазы по технологии молекулярного наслаивания [3, 4].

Наиболее полная информация о строении поверхности исходных и модифицированных кремнеземов получена методами колебательной спектроскопии [5–7]. Поверхность кремнеземов (силикагелей, аэросилов, пористых стекол) покрыта свободными терминальными, геминальными и вицинальными силанольными группами [5, 6]. Часть близко расположенных связанных силанольных групп образует между собой водородную связь. При термической обработке кремнеземов в первую очередь удаляются связанные, а затем и часть свободных силанольных групп. Образующиеся при этом силоксановые группы мало активны в поверхностных реакциях [1, 6].

В соответствии с имеющимися представлениями [1, 2], при реакции $TiCl_4$ с одной свободной терминальной силанольной группой образуется монофункциональная титаноксихлоридная структура:

$$\equiv Si_{пов}–OH + TiCl_4 \longrightarrow \equiv Si_{пов}–OTiCl_3 + HCl. \quad (1)$$

При реакции с двумя свободными терминальными силанольными группами образуется бифункциональная циклическая структура:

$$\begin{matrix}\equiv Si_{пов}–OH \\ \equiv Si_{пов}–OH\end{matrix} + TiCl_4 \longrightarrow \begin{matrix}\equiv Si_{пов}–O \\ \equiv Si_{пов}–O\end{matrix}\!\!\diagdown TiCl_2 + 2HCl. \quad (2)$$

Бифункциональные циклические структуры могут образовываться также при реакции с двумя вицинальными силанольными группами:

$$\begin{matrix}\equiv Si_{пов}–OH \\ O \\ \equiv Si_{пов}–OH\end{matrix} + TiCl_4 \longrightarrow \begin{matrix}\equiv Si_{пов}–O \\ \quad O \\ \equiv Si_{пов}–O\end{matrix}\!\!\diagdown TiCl_2 + 2HCl. \quad (3)$$

Реакция с поверхностными геминальными группами не происходит, так как должна приводить к образованию сильно напряженной структуры [8].

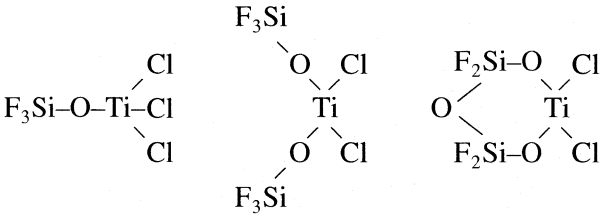
О механизме взаимодействия $TiCl_4$ с поверхностью кремнезема и образовании поверхностных соединений можно делать выводы по изменению спектра силанольных групп при модифицировании [1, 5]. Однако значительное перекрывание полос свободных, связанных и остающихся после реакции силанольных групп значительно ограничивает возможности метода [1, 4, 5].

Сведения о типе и структуре образующихся при реакции модифицирования поверхностных соединений (реакции (1)–(3)) могут быть получены из анализа их колебательных спектров. Однако наиболее информативные полосы колебаний групп Ti–Cl и Ti–O–Si в этих поверхностных структурах попадают в область сильного поглощения объема кремнезема (850–750 и 1300–1000 $см^{-1}$) и вплоть до разработки в [9, 10] метода регистрации дифференциальных спектров тонких слоев порошков кремнезема не были доступны для исследования. И только с применением этого метода в [11] изучены колебательные спектры поверхностных структур кремнезема, образующихся при модифицировании $TiCl_4$.

Значительную помощь в интерпретации спектра поверхностных структур может оказать квантово-химический расчет их молекулярных моде-

лей. Наибольшее распространение в таких расчетах получил кластерный подход [12]. При квантово-химическом расчете кластерная модель структуры как бы мысленно вырывается с поверхности и рассчитывается как молекула. Учет влияния оставшегося объема твердого тела на рассчитываемый кластер является трудной задачей. Такое влияние можно частично компенсировать путем замыкания разорванных связей кластера одновалентными псевдоатомами [8, 13].

С целью интерпретации экспериментальных колебательных спектров [11] в настоящей работе рассчитываются молекулярные модели, состоящие из кластера, включающего ограниченное количество атомов Si поверхности кремнезема и поверхностные соединения, образующиеся на поверхности кремнезеа при реакциях (1)–(3). Рассматриваемая модель I соответствует реакции (1), а модели II и III – реакциям (2) и (3). Граничные связи рассчитываемых кластеров замыкались на атомы F.



Для расчета колебательных спектров использовали метод функционала плотности (DFT) [14]. Расчеты с применением функционала PBE проводили с помощью программы PRIRODA [15]. Метод DFT применяли при расчете колебательного спектра адсорбционных комплексов в [16]. Анализ колебаний поверхностных структур проводили по программам [17]. Ранее подобный подход исследования поверхности использован при расчете методом ab initio [18] и методом DFT [19] спектра поверхностных структур, образующихся при реакции силанольных групп кремнезема с молекулами трихлорсилана.

В [11] установлено, что спектры гидроксилированных образцов кремнезема, предварительно обработанного в вакууме при 20°C и предварительно обработанного при 400°C и затем модифицированных $TiCl_4$, существенно различаются. В спектре дегидроксилированного после вакуумной обработки при 400°C образца и затем модифицированного $TiCl_4$ и имеющего в основном только свободные сравнительно далеко расположенные друг от друга силанольные группы [5, 6], наблюдается только одна полоса около 1028 $см^{-1}$.

Близость рассчитанного значения частоты валентного колебания Ti–O–Si для модели II (1046 $см^{-1}$) к экспериментальному значению указывает на принадлежность ее монофункциональной поверхностной структуре образующейся в реакции (1). Об образовании на поверхности дегидросилированного кремнезема в основном монофункциональных титаноксихлоридных структур свидетельствуют также результаты химического анализа [4, 20].

В спектре образца кремнезема, модифицированного $TiCl_4$ и предварительно обработанного в вакууме при 20°C и имеющего как далеко так и близко расположенные силанольные группы [5, 6], наблюдаются две полосы (1010 и 920 $см^{-1}$) валентных колебаний Ti–O–Si. Наличие двух полос антисимметричного и симметричного колебаний связи Ti–O–Si в рассчитанном спектре моделей структур II и III и близость значения их частот (1077 и 1017 $см^{-1}$ (модель II) и 995 и 948 $см^{-1}$ (модель III)) экспериментальным значениям (1010 и 920 $см^{-1}$) указывают на образование при реакции бифункциональных титаноксихлоридных циклических структур в соответствии с реакциями (2) и (3).

Модель структуры II предполагает отсутствие жесткой фиксации силанольных групп в структуре кремнезема и в этом смысле менее реальна, чем модель структуры III. Однако она может реализоваться на фрагментах микроструктуры поверхности кремнезема, включающей несколько силоксановых связей [8]. Изменение ориентации силанольных групп при формировании циклической титаноксихлоридной бифункциональной структуры в этом случае может быть обусловлено релаксацией кремнекислородной матрицы [7, 8, 21].

Возможное различие в строении циклических бифункциональных титаноксихлоридных структур на поверхности кремнезема (модели II и III) проявляется в уширении полос экспериментального спектра этих структур и в их изменении в процессе реакции модифицирования и последующей обработки в вакууме [11].

Наблюдаемое различие частот экспериментального и рассчитанного спектров моделей I–III может объясняться как изменением их геометрической структуры, так и несовершенством способа учета граничных условий в рассчитываемых кластерах. Так, расчет спектра одной и той же геометрической структуры (модель I), но с различными граничными атомами (H и F) дает отличающиеся значения частот (соответственно 1011 и 1046 $см^{-1}$). Поэтому следует иметь в виду, что вследствие ограниченности размеров кластеров имеет смысл анализировать не столько абсолютные значения рассчитываемых частот сколько их относительное изменение в ряду различных моделей поверхностных структур. Так, присутствие в экспериментальном и рассчитываемом спектрах одной полосы для модели монофункциональной титаноксихлоридной структуры I и двух полос для моделей циклических титаноксихлоридных бифункциональных структур II и III служит надежной характеристикой как типа образующихся при

модифицировании структур, так и исходной поверхности кремнезема.

Образованию монофункциональных структур при модифицировании дегидроксилированной поверхности и как моно-, так бифункциональных структур при модифицировании гидроксилированной поверхности соответствует изменение рассчитанных значений частот валентных колебаний связей TiCl (488 – модель I, 491 $см^{-1}$ – модель II и 501 $см^{-1}$ – модель III) и экспериментального спектра. Частота этого колебания в экспериментальном спектре модифицированных образцов изменяется от 410 до 436 $см^{-1}$.

Об образовании других типов титансодержащих поверхностных структур можно сделать вывод на основании сравнения экспериментального спектра модифицированного $TiCl_4$ кремнезема и легированного титаном кремнезема, полученного путем совместного гидролиза $Si(OC_2H_5)_4$ и $TiCl_4$ [22]. В спектре модифицированного $TiCl_4$ гидроксилированного образца кремнезема в начальной стадии вакуумной обработки наблюдается рост поглощения в области от 600 до 900 $см^{-1}$. Последующая вакуумная обработка (до 15 ч) приводит к значительному увеличению поглощения в области 550–700 $см^{-1}$ [11]. Рост поглощения на первой стадии обработки может свидетельствовать о появлении на поверхности титансиликатных структур [11], а на второй стадии – об образовании фазы $TiO_2$. Так, конгломераты кристаллической фазы $TiO_2$ в кремнекислородной матрице в спектре легированного титаном кремнезема имеют широкую полосу около 670 $см^{-1}$ [22]. Указанные процессы на гидроксилированнных кремнеземах свидетельствуют об участии остающихся после реакции с $TiCl_4$ силанольных групп в перестройке поверхностных титаноксихлоридных структур. Так, в [23] установлено, что присутствие Ti на поверхности легированных кремнеземов увеличивает скорость конденсации силанольных групп при термической обработке в 2.5 раза. Рентгеноструктурный анализ указывает на образование кристаллической фазы $TiO_2$ также при термической обработке кремнеземов модифицированных $TiCl_4$ [24].

Таким образом, на образование различных типов титаноксихлоридных поверхностных структур при модифицировании кремнезема $TiCl_4$ влияет степень гидроксилирования поверхности. При продолжительной вакуумной или термической обработке на поверхности модифицированного кремнезема образуется фаза кристаллического диоксида титана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Vansant E.F., Van der Voort P., Vrancken K.C.* Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. Amsterdam: Elsevier, 1995. 486 p.
2. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
3. *Малыгин А.А.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. С. 1585.
4. *Осипенкова О.В., Малков А.А., Малыгин А.А.* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. С. 549.
5. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
6. *Лыгин В.И.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. С. 1448.
7. *Лыгин В.И.* // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. 48. С. 12.
8. *Лыгин В.И., Пащенко К.П.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2107.
9. *Morrow B.A., Mc Farlane R.A.* // Chem. Soc. Chem. Comm. 1984. P. 1282.
10. *Tripp C.P., Hair M.L.* // Langmuir. 1991. V. 7. P. 923.
11. *Morrow B.A., Molapo D.T.* // Extended Abstracts. Silica 98. Mulhouse. France, 1998. P. 113.
12. *Дункен Х., Лыгин В.И.* Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. 286 с.
13. *Лыгин В.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1351.
14. *Koch W., Holthausen M.C.A. Chem.* Guide to Density Functional Theory. N. Y. etc.: Wiley-VCH Verlag, 2001. 293 p.
15. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
16. *Тихий Я.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 1620.
17. *Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола Л.Г.* Обратные задачи колебательной спектроскопии. М.: Изд-во МГУ, 1993. 262 с.
18. *Tripp C.P., Kazmaier P., Hair M.L.* // Langmuir. 1996. V. 12. P. 6404.
19. *Лыгин В.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1528.
20. *Malkov A.A., Sosnov E.A., Osipenkova O.V., Malygin A.A.* // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 108. P. 133.
21. *Lygin V.I., Chertichina O.I.* // Colloids and Surfaces. 1992. V. 63. P. 93.
22. *Волков А.В., Киселев А.В., Кузнецов А.И. и др.* // Коллоидн. журн. 1980. Т. 42. С. 964.
23. *Волков А.В., Киселев А.В., Кузнецов А.И. и др.* // Там же. 1980. Т. 42. С. 536.
24. *Haukka S., Kytokivi A., Lakomaa F.-L.* // Extended Abstracts. Silica 98. Mulhouse. France, 1998. P. 127.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 377–379

## МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 543.544

# ТВЕРДОФАЗНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ И ХРОМАТОГРАФИЯ ВОДНЫХ ОБРАЗЦОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**© 2006 г. А. В. Чуйкин, С. В. Григорьев, А. А. Великов**

*Российская академия наук, Институт химии нефти, Томск*

*E-mail: avct@ipc.tsc.ru*

Поступила в редакцию 21.12.2004 г.

Предложен концентратор для твердофазной микроэкстракции, используемый при исследовании ароматических соединений (бензол, толуол, этилбензол, *о*-ксилол) в водных образцах. Концентратор применен в составе хроматографа, работающего на парах воды в качестве подвижной фазы (пределы обнаружения веществ <1 мкг/л).

Одним из мощных методов используемых при пробоподготовке загрязняющих воду веществ является так называемый метод твердофазной микроэкстракции (SPME), предложенный Павлишиным и детально описанный в недавно вышедшем обзоре [1]. В отечественной литературе известны работы [2, 3] по существу копирующие игольчатый микросорбер Павлишина. Критически рассмотрев игольчатый микросорбер, В.Г. Березкин с соавторами предложил игловой концентратор [4] и дальнейшую его модификацию [5].

Из-за заторможенности процессов десорбции иногда приходится дополнительно применять методы криофокусирования [6]. В работе [5] для ускорения и полноты процессов десорбции применен своего рода микропарогенератор на основе влажного оксида алюминия в качестве источника водяного пара, десорбирующие свойства которого хорошо известны.

В нашей работе для разделения ароматических соединений применен хроматограф с парогенератором, некоторые детали которого были описаны в предыдущей публикации [7]. Отличие состояло в том, что вместо баллонов с водородом и воздухом для работы детектора использовались соответственно генератор водорода и микрокомпрессор. Таким образом, в работе использовался прибор, для поддержания функционирования которого использовались только вода, воздух и электрическая сеть. Необходимый расход газов для работы детектора (ПИД) поддерживался электронными регуляторами расхода.

Конструкция концентратора приведена на рис. 1а. Игла *9* из нержавеющей стали длиной 90 мм с наружным диаметром 0.7 мм и внутренним диаметром 0.4 мм соединена переходной втулкой и твердосплавным припоем *8* с трубкой *4* длиной 12 мм с наружным диаметром 2 мм и внутренним 1.6 мм. Внутри трубки *4* последовательно расположены слои сорбентов порапака *7* (размер зерен 0.15–0.18 мм и удельная поверхность 500 $м^2/г$) и окиси алюминия *5* (размер зерен 0.2–0.4 мм) длиной примерно по 4 мм разделенных слоями стекловаты *6*. Верхняя часть трубки *4* оканчивается резьбовой втулкой *3*, которая совместно с накидной гайкой *1* и уплотнением *2* герметизирует подготовленный концентратор перед установкой в испаритель хроматографа. Для увеличения срока службы резиновой мембраны испарителя хроматографа нижняя часть иголки *9* концентратора запаяна твердосплавным припоем и тщательно отполирована. Для выхода пробы при дозировании служит боковое отверстие *10*.

В режиме подготовки пробы концентратор показан на рис. 1б. С помощью сменных гайки *1*, резинового уплотнения *2* и трубки *13* концентратор подсоединяется к полипропиленовому шприцу *11* с помощью резиновой муфты *12*. Подготовленная проба *14* засасывается в концентратор примерно со скоростью 1 мл/мин. Относительная независимость результатов измерений от температуры концентратора в пределах 5–95°С и скорости прокачки пробы в пределах 0.5–9 мл/мин подробно исследована в [5] и нами дополнительно не оптимизировалась. После закачки пробы через концентратор пропускалось примерно 5 мл воздуха для удаления остаточной воды. Затем концентратор герметизировался и вводился в испаритель хроматографа. Возвышающаяся над испарителем трубка *4* концентратора в течение 30 с нагревалась с помощью внешнего нагревателя. Использовался регулируемый при 250°С модифицированный наконечник электрического паяльника. Адсорбированные на порапаке *7* вещества десорбировались с помощью водяного пара, образовавшегося от испарения воды, поглощенной окисью алюминия при закачке пробы.

После окончания процесса разделения, не вынимая концентратор из испарителя, сменная гайка *1* вместе с уплотнением *2* отвинчивалась. Водя-

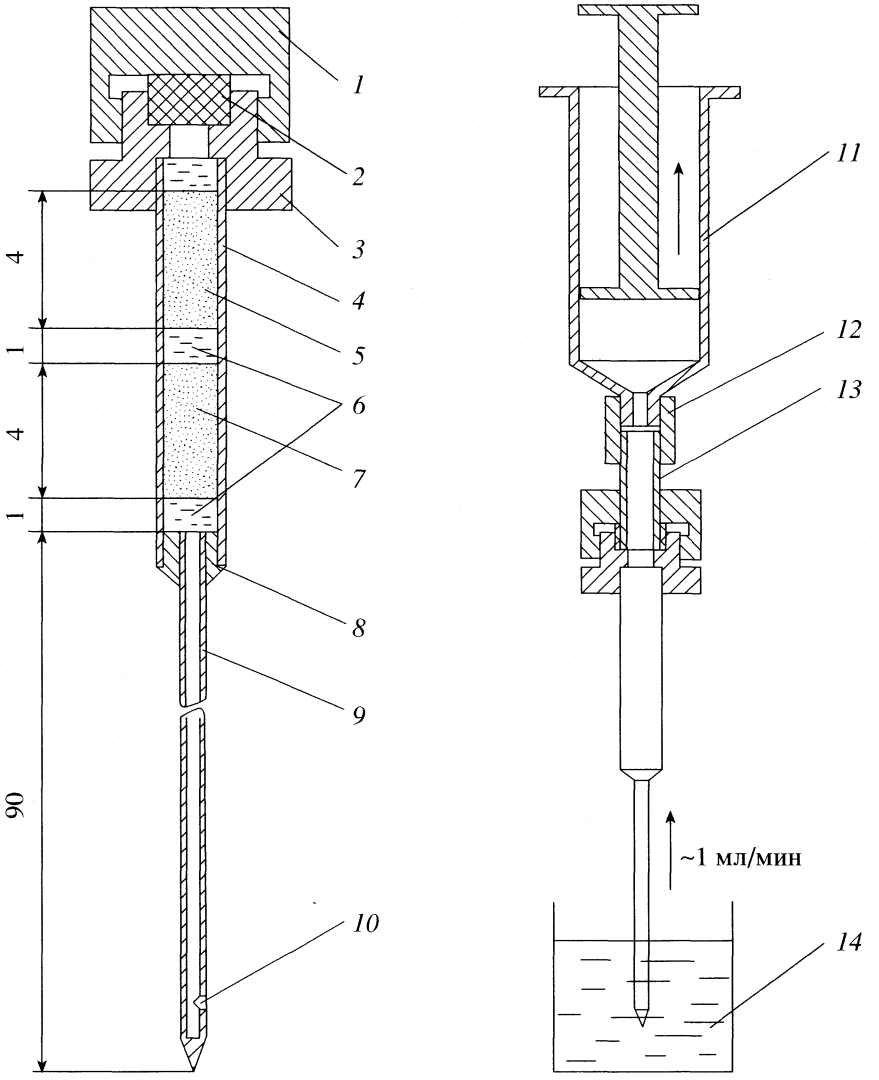



**Рис. 1.** Конструкция концентратора (а) и подготовка концентратора к анализу (б). Обозначения см. текст.

ной пар обратным потоком промывал концентратор от возможно оставшихся компонентов пробы примерно в течение 3 мин. После окончания промывки концентратор извлекали из испарителя, и процедура подготовки для очередной пробы повторялась.

Значения измеренных площадей хроматографических кривых в условных единицах ($A$) и относительные стандартные отклонения (СКО, величины в скобках)

| $c$, мкг/л | $A$, (СКО) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Бензол | Толуол | Этилбензол | *o*-Ксилол |
| 3.11 | 3.9 (1.7) | 4.9 (3.5) | 2.4 (1.7) | 3.7 (2.6) |
| 6.25 | 8.2 (0.4) | 8.5 (0.7) | 6.4 (0.6) | 8.5 (0.9) |
| 12.5 | 17.8 (0.5) | 18.3 (0.5) | 15.6 (1.6) | 18.5 (2.1) |
| 25 | 40.3 (2.3) | 42.2 (3.6) | 39.1 (2.6) | 44.8 (2.8) |
| 50 | 84.2 (5.1) | 83.9 (6.4) | 79.4 (3.5) | 85.6 (5.2) |
| 100 | 194.0 (2.4) | 183.1 (2.3) | 188.8 (1.6) | 202.1 (2.8) |

Подготовка проб воды, загрязненной исследуемыми веществами, проводилась аналогично описанной в [5]. Использовалась вода, тщательно очищенная от органических примесей. Приготовленный исходный раствор 100 мкг/л в этиловом спирте последовательно разбавлялся вдвое, образуя ряд концентраций 100, 50, 25, 12.5, 6.25 и 3.11 мкг/л. Для каждой концентрации проводилось не менее трех измерений.

В таблице приведены значения измеренных площадей хроматографических кривых в условных единицах ($A$) и относительные стандартные отклонения (СКО). Зависимость измеренных площадей для всех компонентов линейна во всем диапазоне концентраций.

Для иллюстрации возможностей метода на рис. 2 показана хроматограмма компонентов изу-

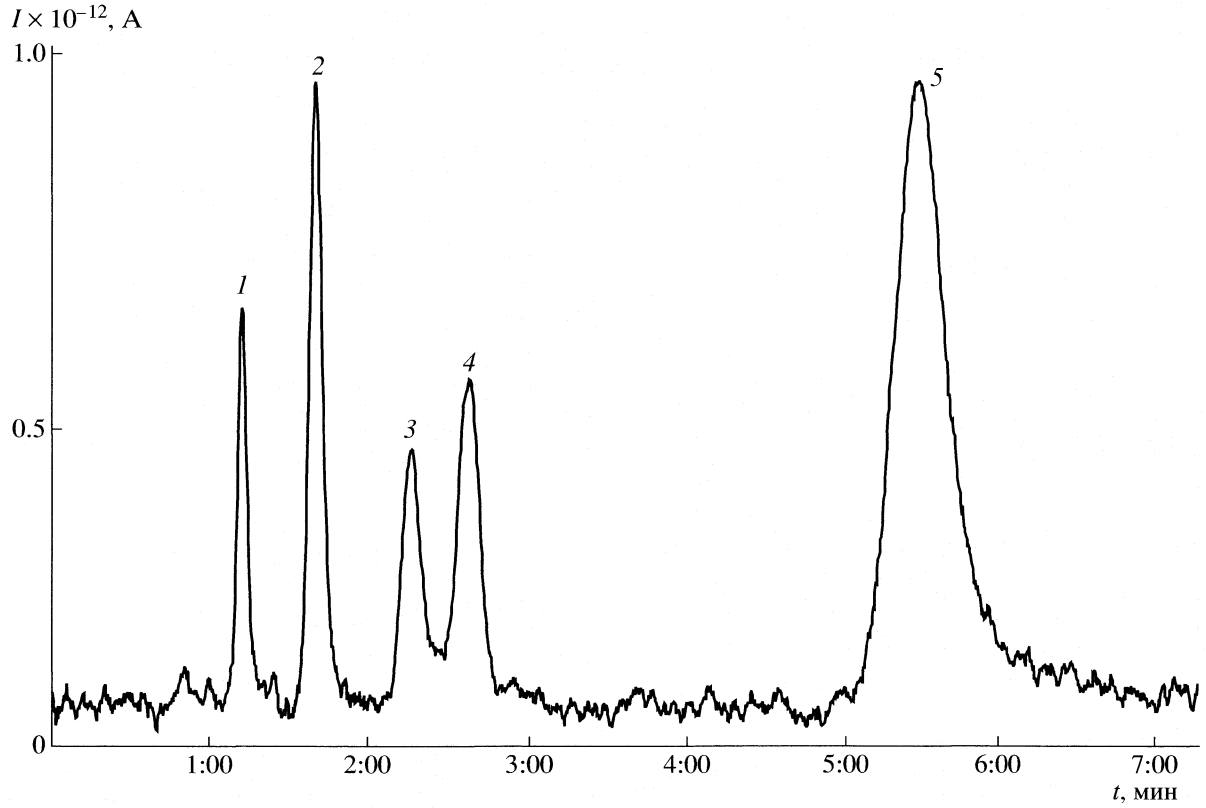



**Рис. 2.** Хроматограмма разделения искусственной смеси ароматических углеводородов: *1* – бензол, *2* – толуол, *3* – этилбензол, *4* – *о*-ксилол, *5* – этанол (растворитель). Концентрация 3.11 мкг/л; детектор – ПИД, расход $H_2$ – 36 $см^3$/мин, расход воздуха – 280 $см^3$/мин, температура колонки – 150°C, температура испарителя – 210°C, температура детектора – 200°C. Давление пара воды на входе в колонку – 0.17 МПа. Колонка – силикагель *L*, длина 0.4 м, внутренний диаметр 1.5 мм, размер частиц 0.1–0.16.

ченных соединений для концентрации 3.11 мкг/л. Видно, что предельные значения детектирования компонентов существенно меньше чем 1 мкг/л. При этом не возникает проблем со стабильностью нулевой линии хроматографа и повышенным фоном, как это отмечалось в [5].

Проведение измерений при таких концентрациях требовало лабораторного помещения, свободного от паров органических растворителей. Неоднократно замечалось, что воспроизводимость хроматограмм в существенной степени зависела от проведения работ в лаборатории с теми же растворителями, которые использовались в данной работе. Это заметно на приведенном примере хроматограммы, где пики толуола и *о*-ксилола в данном случае завышены.

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО "ТЕРМЭКС-2".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lord H., Pawliszyn J* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 885. № 1 + 2. P. 153.
2. *Столяров Б.В., Еникеева А.Г., Климова И.О. и др.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 11. С. 1805.
3. *Столяров Б.В., Бойко В.В.* // Там же. 2000. Т. 73. № 11. С. 1877.
4. *Березкин В.Г., Макаров Е.Д., Столяров Б.В.* // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 3. С. 232.
5. *Kubinec R., Berezkin V.G., Gorova R. et al.* // J. Chromatogr. B. 2004. V. 800. № 1 + 2. P. 295.
6. *Березкин В.Г., Макаров Е.Д., Столяров Б.В.* // Лабораторный журнал. 2002. № 1. С. 16.
7. *Чуйкин А.В., Григорьев С.В., Великов А.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 380.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 380–382*

## МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

*УДК 544.163.3*

# МИКРОКАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА И ТЕПЛОЕМКОСТИ В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

**© 2006 г. В. В. Королев, А. С. Романов, И. М. Арефьев**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

Поступила в редакцию 25.03.2005 г.

Описана конструкция и методика работы автоматизированной микрокалориметрической установки для определения магнетокалорического эффекта и теплоемкости суспензий и магнитных коллоидов в магнитных полях от 0 до 1 Тл в широком интервале температур.

Магнетокалорический эффект наблюдается в магнетиках, парамагнитных солях, сплавах редкоземельных металлов. Это явление возникает при воздействии магнитного поля на вещество, обладающее магнитными свойствами. При таком воздействии вследствие изменения магнитного состояния вещества и, следовательно, его внутренней энергии выделяется или поглощается тепло. Если эти изменения происходят при условии адиабатической тепловой изоляции, то их можно наблюдать по повышению или понижению температуры вещества. Таким образом, некоторое конечное изменение поля при идеальных адиабатических условиях изменяет температуру вещества [1]:

$$\Delta T = -[(T/C_н)(dM/dT)_н]\Delta H, \qquad (1)$$

где $\Delta T$ – магнетокалорический эффект (МКЭ), $T$ – температура, $C_н$ – теплоемкость при постоянном поле, $(dM/dT)_н$ – производная намагниченности по температуре , $\Delta H$ – изменение поля.

В литературе имеется достаточное количество работ посвященных изучению магнетокалорического эффекта в монокристаллических редкоземельных магнетиках [2–6], однако отсутствуют данные об этих эффектах в наносистемах – магнитных жидкостях, суспензиях, высокодисперсных порошках. Магнитные наносистемы имеют свои особенности, так как наночастицы ферримагнетика – однодоменные, имеют специфику магнитных свойств, а явления на границе раздела фаз уникальны. Магнетотепловые явления в таких системах отличаются от монокристаллических систем и ранее практически не изучались, в частности нет работ, посвященных экспериментальному изучению магнетокалорического эффекта (МКЭ), зависимости его от природы ферримагнитных наносистем, состава магнитной фазы, температуры, величины магнитного поля.

Для исследования магнетокалорического эффекта и теплоемкости магнитных коллоидов в магнитных полях от 0 до 1 Тл была сконструирована и изготовлена специальная микрокалориметрическая установка, представляющая собой калориметр с изотермической оболочкой. Конструкция калориметрической ячейки представлена на рис. 1. Она состоит из калориметрического стакана (объемом 2 мл), выполненного из нержавеющей стали. Стакан резьбовым соединением крепится к крышке *10*. Безиндукционный калибровочный нагреватель *11*, выполнен из манганиновой проволоки, пропущенной бифилярно в тонкостенный чехол из нержавеющей стали. В качестве датчика температуры использовался полупроводниковый микротерморезистор марки МТ-54"М" конструкции В.Г. Карманова, помещенный в тонкостенный чехол *6* из нержавеющей стали. Номи-

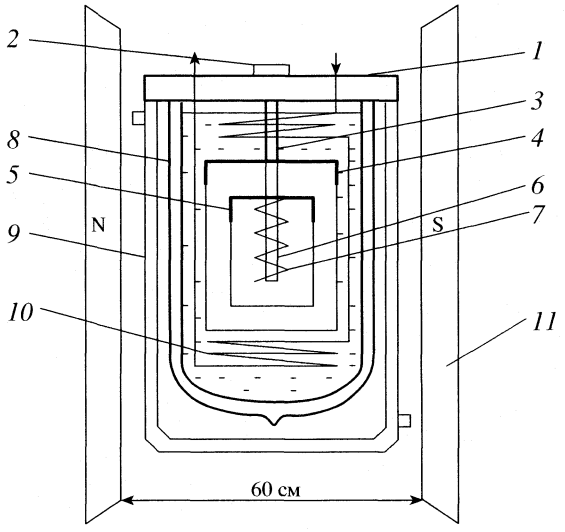



**Рис. 1.** Калориметрическая ячейка: *1* – крышка со штекерным разъемом, *2* – штекерный разъем, *3* – втулка, *4* – крышка внешнего стакана изотермической оболочки, *5* – крышка калориметрического стакана, *6* – чехол с терморезистором, *7* – чехол с калибровочным нагревателем, *8* – сосуд Дьюара, *9* – стеклянная термостатируемая рубашка, *10* – теплообменник, *11* – полюса электромагнита.

нальное электрическое сопротивление терморезистора при 20°С составляет 2281 Ом. Регистрация изменения температуры в калориметрической ячейке производилась при помощи высокоточного цифрового вольтметра Щ-31, информация с которого об изменении сопротивления термодатчика (например, 2.28102 ком), через 1 с при помощи интерфейсного блока и программного обеспечения на языке "Delphi", передавалась в ПК в порт LPT. Специально разработанное программное обеспечение позволяло в режиме реального времени отображать на экране монитора компьютера изменение сопротивления датчика температуры от времени и записывать значения сопротивления термодатчика в единицу времени в файл для дальнейшей обработки.

Для нахождения абсолютных значений температуры термодатчика производили его калибровку в специально сконструированном высокоточном термостате, снабженным стеклянным ртутным термометром для точных измерений. Зависимость изменения сопротивления термодатчика от температуры в диапазоне температур 10–50°С описывалась полиномом второй степени с коэффициентом корреляции $K = 0.999$. Калибровку повторяли каждые 10 дней.

Для более быстрого вывода калориметра на заданный тепловой режим предусмотрен теплообменник *7*, изготовленный из тонкостенной трубки из нержавеющей стали диаметром 2 мм. Калориметрическая ячейка, при проведении эксперимента, помещалась в сосуд Дъюара *8*, находящийся в термостатируемой водяной рубашке *9*, и далее в межполюсной зазор электромагнита *13*. Индукция магнитного поля в зазоре электромагнита (TIPE JM Japan Electron Optics Laboratory Co., LTD) устанавливалась от 0 до 1 Тл и регистрировалась измерителем магнитной индукции Ш-1-8 класса точности 1.5. Постоянная калориметрической ячейки $W$ определялась по свежеприготовленной бидистиллированной воде, электропроводность которой не превышала 1.77 мкСм/см:

$$W = Q_C/\Delta T - C_p q, \qquad (2)$$

где $Q_C = I^2R\tau$ – количество тепловой энергии, введенной в ячейку (Дж), $I$ – сила тока (А); $R$ – сопротивление нагревателя (Ом), $\tau$ – время с, $q$ – масса воды в калориметрическом стакане, (г), $C_p$ – теплоемкость воды, (Дж/(г К)), $\Delta T$ – разность между конечной и начальной температурами в опыте (К). Для проверки надежности работы калориметра определяли влияние магнитного поля на значение постоянной $W$ и базовой линии температурного хода микрокалориметра. С этой целью проводили многократное включение и выключение электромагнита при различных величинах магнитной индукции. Постоянную калориметра $W$ определяли в нулевом поле и в полях с различной индукцией. Оказалось, что магнитное поле не влияет на показание датчика температуры и сопротивление калибровочного нагревателя, т.е. не изменяет значение постоянной калориметра.

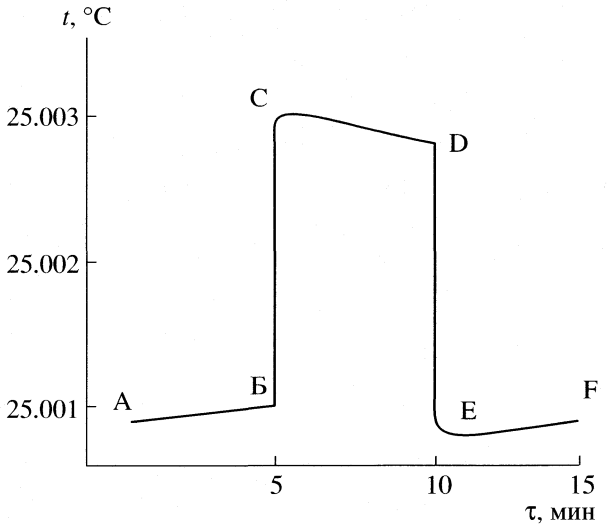



**Рис. 2.** Изменение температуры при записи магнетокалориметрического эффекта. AB и EF – базовые линии температурного хода калориметра, BC – подъем температуры при включении магнитного поля (положительный МКЭ), DE – понижение температуры при выключении магнитного поля (отрицательный МКЭ).

Значение постоянной калориметра при 25°С составляло 5.7839 Дж/К с погрешностью 1.0% и рассчитывалось по формуле

$$\sigma = \pm 2(\Sigma^n(\Delta W_i)^2/n(n-1))^{1/2}, \qquad (3)$$

где $n$ – число опытов не менее 20, $\sigma$ – случайная погрешность.

Для расчета теплоемкости использовали выражение

$$C_p = Q_C/\Delta T - W, \qquad (4)$$

где $Q$ – количество теплоты, выделившейся в калориметрическом опыте, $\Delta T$ – изменение температуры в главном периоде калориметрического опыта с учетом поправок на теплообмен в начальном и конечном периодах, $W$ – постоянная калориметра. Чувствительность установки составляла $2 \times 10^{-5}$°С, точность измерения магнетокалорического эффекта ±0.0001°С, точность измерения теплоемкости ±3%.

Исследуемые образцы суспензий и магнитных жидкостей помещались в калориметрический стакан, после чего ячейка последовательно собиралась и помещалась в термостатирующую оболочку, находящуюся в межполюсном зазоре электромагнита. После вывода калориметра на заданный тепловой режим включали магнитное поле и записывали подъем температуры в результате магнетокалорического эффекта (положительный МКЭ).

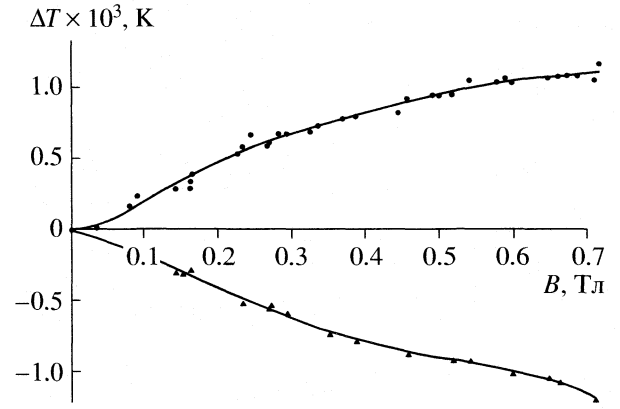



**Рис. 3.** Зависимости величины магнето-калорического эффекта суспензии магнетита в воде от величины индукции магнитного поля при 25°C. Обозначения см. текст.

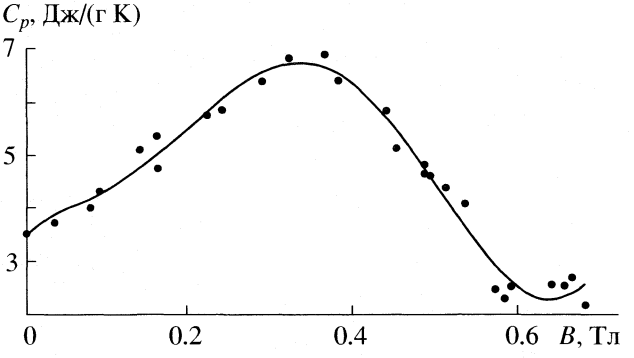



**Рис. 4.** Зависимость величины удельной теплоемкости суспензии магнетита в воде от величины индукции магнитного поля при 25°C.

Выключали магнитное поле и записывали уменьшение температуры в результате магнетокалорического эффекта с обратным знаком (отрицательный МКЭ). Абсолютные изменения температуры при наложении и снятии магнитного поля, т.е. положительный и отрицательный МКЭ, в пределах погрешности были равны по абсолютной величине (рис. 2). Для корректировки температурного хода базовой линии учитывали поправку на теплообмен [7].

На рис. 3, 4 в качестве примера приведены зависимости магнетокалорического эффекта и теплоемкости от индукции магнитного поля водной суспензии высокодисперсного магнетита при 25°C. Магнетит синтезировали по методике [8]. С ростом индукции магнитного поля значения положительного и отрицательного МКЭ (рис. 3, *1* и *2* соответственно) увеличиваются и составляют при 0.7 Тл величину $1.2 \times 10^{-3}$°C. Зависимость для отрицательного МКЭ, в пределах погрешности эксперимента, является зеркальным отражением зависимости положительного МКЭ. Зависимость удельной теплоемкости имеет экстремальный характер. В точке максимума (0.35 Тл) ее значения более чем в два раза превышают значения в нулевом поле. Затем значения $C_p$ падают и в максимальном поле (0.7 Тл) становятся меньше значений в нулевом поле. Такое поведение удельной теплоемкости указывает на образование цепочечных структур при воздействии магнитного поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32996) и программы Президиума РАН "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов" (код проекта № 0002-251/П-08/128-134/030603-455).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карлин Р.* Магнетохимия. М.: Мир, 1989. С. 400.
2. *Красовский В.П., Факидов И.Г.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1960. Т. 39. Вып. 2(8). С. 235.
3. *Никитин С.А., Талалаева У.В., Черникова Л.А.* // Там же. 1973. Т. 65. Вып. 5(7). С. 2058.
4. *Никитин С.А., Андреенко А.С., Чуприков Г.Е. и др.* // Там же. 1977. Т. 73. Вып. 1(7). С. 228.
5. *Никитин С.А., Талалаева У.В., Черникова Л.А. и др.* // Там же. 1978. Т. 74. Вып. 1. С. 205.
6. *Белов К.П., Никитин С.А.* Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. С. 400.
7. *Перелыгин И.С., Кимтис Л.Л., Чижик В.И. и др.* Экспериментальные методы в химии растворов: Спектроскопия и калориметрия. М.: Наука, 1995. С. 380.
8. *Королев В.В., Завадский А.Е., Яшкова В.И. и др.* // Докл. АН. 1998. Т. 361. № 3. С. 362.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 2, с. 383

## ХРОНИКА

# ИВАН ПАВЛОВИЧ БАЗАРОВ (1916–2005 гг.)

18 апреля 2005 г. скончался Иван Павлович Базаров – известный специалист в области термодинамики и статистической физики, доктор физико-математических наук, профессор физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, участник Великой Отечественной войны, заслуженный профессор МГУ, Заслуженный работник культуры РСФСР, Лауреат Государственной премии СССР.

И.П. Базаров родился 15 января 1916 г. в с. Секирино Скопинского района Рязанской области в шахтерской семье. После окончания Рязанского пединститута служил в армии. С начала войны и до ее окончания он находился в действующей армии. За боевые заслуги И.П. Базаров был награжден орденом Красного Знамени, медалью "За отвагу", "За оборону Сталинграда" и другими боевыми наградами.

После окончания войны И.П. Базаров поступил в аспирантуру физического факультета МГУ. С этого времени вся его жизнь связана с Московским университетом, в котором он работал с 1949 г. до последних дней своей жизни сначала на кафедре теоретической физики, а затем на кафедре квантовой статистики и теории поля. В 1949 г. И.П. Базаров защитил кандидатскую диссертацию, а в 1971 г. – диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук.

Более четверти века И.П. Базаров читал лекции по курсу "Термодинамика и статистическая физика". На основе этих лекций им создан оригинальный учебник "Термодинамика" для студентов университетов, который в течение 45 лет рекомендуется учебными программами вузов как основной и еще долго будет настольной книгой для всех, кто интересуется фундаментальными вопросами термодинамики. Учебник четырежды переиздавался в нашей стране и удостоен Государственной премии СССР. Он переведен на шесть иностранных языков и широко известен за рубежом. Впервые в учебной литературе в нем были изложены релятивистская термодинамика и термодинамическая теория критических показателей, а также проведен анализ ошибок и заблуждений в термодинамике, имеющий важное значение при ее освоении. Методологические вопросы термодинамики и статистической физики в дальнейшем были развиты И.П. Базаровым в целом ряде книг и статей и вызвали большой интерес. И.П. Базаров автор учебных пособий по равновесной и неравновесной статистической физике. В них систематически изложена статистическая физика на основе метода Гиббса и метода функций распределения Боголюбова, что позволило с единых позиций изложить равновесную и неравновесную теории.

И.П. Базаров – ученик и последователь академика Н.Н. Боголюбова. Развивая его идеи по теоретической и математической физике, он вел плодотворную научную деятельность в области физики кристаллического состояния, где впервые построил теорию в приближении мультипликативности равновесной и кинетической функций распределения при классическом и квантовом рассмотрении кристалла. В дальнейшем на основе метода Боголюбова И.П. Базаров развил статистическую физику жидких кристаллов. Много сил он отдал созданию теории неупорядоченных систем, а также теории фазовых переходов, включая полиморфные превращения. В своих исследованиях И.П. Базаров рассматривал наиболее актуальные вопросы статистической термодинамики, он – автор более 170 научных работ и 9 монографий.

И.П. Базаров известен как автор важных работ по актуальным методологическим проблемам физики. В течение многих лет он был заместителем главного редактора университетской серии "История и методология естественных наук" и научным редактором физических выпусков этой серии, являлся членом ряда специализированных советов по теоретической и математической физике. И.П. Базаров создал школу преподавания термодинамики в вузах нашей страны. Его лекции посещали многие специалисты по термодинамике и статистической физике. И.П. Базаров в течение ряда лет читал специальные курсы по актуальным вопросам термодинамики и статистической физики, которые пользовались неизменным интересом у студентов. К нему постоянно обращались за помощью и советом ученые из вузов и научных учреждений нашей страны и из-за рубежа. Им подготовлены десятки специалистов в области статистической термодинамики, среди которых – кандидаты и доктора физико-математических наук.

И.П. Базаров был бессменным членом бюро методологического семинара физического факультета, в последние годы заместитель председателя бюро семинара – органа Ученого Совета факультета. По его инициативе на семинаре обсуждались наиболее интересные и актуальные проблемы, выступали известные ученые.

Светлая память об Иване Павловиче Базарове навсегда сохранится в сердцах его учеников и коллег.

# 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.

**Авторам следует оформить Договор о передаче авторского права (текст Договора размещен на сайте Издательства "Наука" www.naukaran.ru).**

**С 2005 г. издатель английской версии журнала – компания "Плеадес Паблишинг, Инк." – заключает договоры с авторами статей. Просим Вас одновременно с рукописью направлять в редакцию договор о передаче авторского права на использование материалов в 2 экземплярах. См. сайт журнала www.maik.ru**

**Заполненные и подписанные авторские договоры должны быть переданы лично или направлены в редакцию журнала по почте.**

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.

4. Гонорар можно получать по доверенности.