ISSN 0044-4537

Том 80, Номер 3

Март 2006

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 80 № 3 2006 Март

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 3, 2006

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термохимические характеристики испарения и образования органических производных трехкоординированного мышьяка
Е. В. Сагадеев, Ю. Г. Сафина 391

Метастабильные состояния в системе твердых сфер
Г. Н. Саркисов 396

Термодинамические свойства биядерных ацетатов и пивалатов редкоземельных элементов
Ж. В. Доброхотова, И. Г. Фомина, М. А. Кискин, М. А. Быков, Г. В. Белов, В. М. Новоторцев 400

Термодинамические свойства четырех трифенилсилановых ацетиленовых пероксидов
В. Н. Дибривный, Г. В. Мельник, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, А. П. Ювченко 408

Экспериментальное исследование и моделирование термодинамических свойств силикатов магния
А. И. Зайцев, Н. А. Арутюнян, Н. Г. Шапошников, Н. Е. Зайцева, В. Т. Бурцев 413

Физико-химические свойства тройной системы $LiCl–CeCl_3–H_2O$
Л. П. Сафонова, А. М. Колкер, Ю. А. Фадеева 424

Статистическое исследование кинетики фазового разделения жидкокристаллической смеси
А. Г. Насонов, С. В. Бронников, И. Диркинг 427

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика реакции окисления пентоксила гипохлорит-ионами
В. П. Хейдоров, Ю. А. Ершов, О. А. Зябкина 432

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпии растворения и сольватации глицина в смешанных растворителях вода–формамиды при 298.15 K
В. И. Смирнов, В. Г. Баделин 436

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Компьютерный анализ упорядочивания в *n*-этоксибензилиден-*n*-бутиланилине методами квантовой механики с учетом межмолекулярных сил
Дурга Прасад Оджха 440

Квантово-химическое моделирование реакции отрыва водородных атомов сульфатным анион-радикалом
С. Л. Хурсан, Д. Г. Семесько, Р. Л. Сафиуллин 445

Неэмпирические расчеты электронных свойств новых графиноподобных нанотрубок нитрида бора
В. В. Ивановская, А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский 451

Супрамолекулярная модель гидрофобных взаимодействий в водных растворах аценов
Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Е. Я. Давыдов, Ю. А. Ершов 460

Моделирование методом Монте-Карло радиационной электропроводности неупорядоченных твердых тел
В. Л. Клочихин, И. В. Посошков, Д. Н. Садовничий 471

Исследование структуры и поверхности потенциальной энергии дибензолхрома и его алкилпроизводных методом функционала плотности
И. П. Глориозов, А. Ю. Васильков, Ю. А. Устынюк 476

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

О капиллярной конденсации адсорбата в цилиндрических каналах мезопористого материала МСМ-41
Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов, Д. В. Еремич 488

Поверхностное натяжение на границе растворов гелий–аргон и неон–аргон в интервале температур 108–140 K
А. М. Каверин, В. Н. Андбаева, В. Г. Байдаков 495

Влияние пироуглеродной модификации на физико-химические характеристики поверхности пор и транспортные свойства неорганических мембран
А. П. Солдатов, И. А. Родионова, О. П. Паренаго 500

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Экспериментальное обоснование метода относительного анализа удерживания в ВЭЖХ
В. И. Дейнека 507

Карта хроматографического разделения и инкрементные зависимости в методе относительного анализа удерживания в ВЭЖХ
В. И. Дейнека 511

Хроматографическое удерживание некоторых производных адамантана в высокоэффективной жидкостной хроматографии
Н. Ю. Шумская, С. В. Курбатова, О. Г. Ларионов 517

Термодинамическая интерпретация элементарного акта разделения эквимолярной бинарной смеси жидкостной экстракцией
В. П. Чижков, В. Н. Бойцов 523

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Влияние дальних взаимодействий на поверхностное натяжение
Е. А. Корочкова, Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков 528

Температурная зависимость электропроводности расплавленных бинарных смесей хлоридов щелочных и редкоземельных металлов
А. В. Ковалевский, В. И. Шишалов 532

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фоторефрактивные композиты ИК-диапазона на основе полиимида и тетра-15-краун-5-фталоцианината рутения(II) с аксиально-координированными молекулами триэтилендиамина
А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Ю. Г. Горбунова, Ю. Ю. Енакиева, Т. В. Кривенко, В. В. Савельев, А. Ю. Цивадзе 537

О механизме тушения O_2 ($^1\Delta_g$) тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианином эрбия
Е. А. Венедиктов 545

Магнетокалорический эффект и теплоемкость ферримагнитных наносистем. Магнитные жидкости и суспензии на основе магнетита
В. В. Королев, А. С. Романов, И. М. Арефьев 548

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кинетическая модель электронного и протонного транспорта в хлоропластах с неоднородным распределением белковых комплексов в мембранах тилакоидов
А. В. Вершубский, В. И. Приклонский, А. Н. Тихонов 552

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Особенности формирования гибридных нанокомпозитов металл – поли-*п*-ксилилен
С. А. Завьялов, Е. И. Григорьев, А. Н. Пивкина 560

Протолитические свойства кремнезема,
модифицированного малеинизированным льняным маслом
К. А. Кузьмина, Т. И. Тихомирова, С. Х. Исаева, П. Н. Нестеренко 564

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Об упругости сетки водородных связей в водных растворах диаминов,
диолов и аминоспиртов
М. Н. Родникова, Т. М. Вальковская, Йозеф Бартел, Д. Б. Каюмова 568

Реакционная способность и сродство к водороду заряженных
оксокластеров молибдена в газовой фазе
В. Б. Гончаров 571

Газохроматографическое разделение фенолов, спиртов
и алкилбензолов на адсорбционных слоях ализаринатов меди и никеля
Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко 574

Contents

Vol. 80, No. 3, 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 Thermochemical Characteristics of Vaporization and Formation of Organic Three-Coordinate Arsenic Derivatives
E. V. Sagadeev and Yu. G. Safina 391

Metastable States in the System of Hard Spheres
G. N. Sarkisov 396

The Thermodynamic Properties of Rare-Earth Metal Binuclear Acetates and Pivalates
Zh. V. Dobrokhotova, I. G. Fomina, M. A. Kiskin, M. A. Bykov, G. V. Belov, and V. M. Novotortsev 400

The Thermodynamic Properties of Four Triphenylsilane Acetylene Peroxides
V. N. Dibrivnyi, G. V. Mel'nik, Yu. Ya. Van-Chin-Syan, and A. P. Yuvchenko 408

Experimental Study and Modeling of the Thermodynamic Properties of Magnesium Silicates
A. I. Zaitsev, N. A. Arutyunyan, N. G. Shaposhnikov, N. E. Zaitseva, and V. T. Burtsev 413

The Physicochemical Properties of the LiCl–$CeCl_3$–H_2O Ternary System
L. P. Safonova, A. M. Kolker, and Yu. A. Fadeeva 424

A Statistical Study of the Kinetics of Phase Separation for a Liquid Crystalline Mixture
A. G. Nasonov, S. V. Bronnikov, and I. Dierking 427

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Kinetics of Pentoxyl Oxidation by Hypochlorite Ions
V. P. Kheidorov, Yu. A. Ershov, and O. A. Zyabkina 432

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Enthalpies of Solution and Solvation of Glycine in Mixed Water–Formamide Solvents at 298.15 K
V. I. Smirnov and V. G. Badelin 436

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A Computational Analysis of Ordering in 2O.4 Based on Quantum Mechanics and Intermolecular Forces
D. P. Ojha 440

Quantum-Chemical Modeling of the Detachment of Hydrogen Atoms by the Sulfate Radical Anion
S. L. Khursan, D. G. Semes'ko, and R. L. Safiullin 445

Nonempirical Calculations of the Electronic Properties of New Boron Nitride Graphyne-like Nanotubes
V. V. Ivanovskaya, A. N. Enyashin, and A. L. Ivanovskii 451

A Supramolecular Model of Hydrophobic Interactions in Aqueous Solutions of Acenes
Yu. A. Mikheev, L. N. Guseva, E. Ya. Davydov, and Yu. A. Ershov 460

A Monte Carlo Simulation of Radiation-Induced Conductivity of Disordered Solids
V. L. Klochikhin, I. V. Pososhkov, and D. N. Sadovnichii 471

A Density Functional Study of the Structure and Potential Energy Surface of Dibenzenechromium and its Alkylated Derivatives
I. P. Gloriozov, A. Yu. Vasil'kov, and Yu. A. Ustynyuk 476

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Capillary Condensation of an Adsorbate in the Cylindrical Channels of MSM-41 Mesoporous Adsorbent
Yu. K. Tovbin, A. G. Petukhov, and D. V. Eremich 488

Surface Tension at the Boundaries of Helium–Argon and Neon–Argon Solutions
A. M. Kaverin, V. N. Andbaeva, and V. G. Baidakov 495

The Influence of Pyrocarbon Modification on the Physicochemical Characteristics of the Surface of Pores and Transport Properties of Inorganic Membranes
A. P. Soldatov, I. A. Rodionova, and O. P. Parenago 500

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Experimental Substantiation of a Method of Relative Analysis of Retention in HPLC
V. I. Deineka 507

Chromatographic Separation Map and Incremental Relationships in the Method of Relative Analysis of Retention under HPLC Conditions
V. I. Deineka 511

Chromatographic Retention of Adamantane Derivatives in High-Performance Liquid Chromatography
N. Yu. Shumskaya, S. V. Kurbatova, and O. G. Larionov 517

Thermodynamic Interpretation of the Elementary Act of Separation in the Liquid Extraction of an Equimolar Binary Mixture
V. P. Chizhkov and V. N. Boitsov 523

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Effect of Long-Range Interactions on the Surface Tension
E. A. Korochkova, G. Sh. Boltachev, and V. G. Baidakov 528

Temperature Dependence of Electric Conductivity of Molten Binary Mixtures of Alkali and Rare-Earth Metals Chlorides
A. V. Kovalevskii and V. I. Shishalov 532

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Photorefractive IR-Spectrum Composites Prepared from Polyimide and Ruthenium(II) Tetra-15-crown-5-phthalocyanate with Axially Coordinated Triethylenediamine Molecules
A. V. Vannikov, A. D. Grishina, Yu. G. Gorbunova, Yu. Yu. Enakieva, T. V. Krivenko, V. V. Savel'ev, and A. Yu. Tsivadze 537

Mechanism of the Quenching of O_2 ($^1\Delta_g$) by Erbium Tetra(4-*tert*-butyl)Phthalocyanine
E. A. Venediktov 545

Magnetocaloric Effect and Heat Capacity of Ferrimagnetic Nanosystems: Magnetite-Based Magnetic Liquids and Suspensions
V. V. Korolev, A. S. Romanov, and I. M. Aref'ev 548

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Kinetic Model for Electron and Proton Transport in Chloroplasts with a Nonuniform Distribution of Protein Complexes in Thylakoid Membranes
A. V. Vershubsky, V. I. Priklonskii, A. N. Tikhonov 552

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Specifics of the Formation of Metal–Poly-*p*-xylylene Hybrid Nanocomposites
S. A. Zav'yalov, E. I. Grigor'ev, and A. N. Pivkina 560

Protolytic Properties of Silica Modified with Maleated Linseed Oil
K. A. Kuz'mina, T. I. Tikhomirov, S. Kh. Isaeva, and P. N. Nesterenko 564

SHORT COMMUNICATIONS

On the Elasticity of the H-Bond Network in the Aqueous Solutions of Diamines, Diols, and Amino Alcohols
M. N. Rodnikova, T. M. Val'kovskaya, J. Barthel, and D. B. Kayumova 568

Reactivity and Hydrogen Affinity of Charged Molybdenum Oxoclusters in the Gas Phase
V. B. Goncharov 571

Separation of Phenols, Alcohols, and Alkylbenzenes by Gas Chromatography on Adsorption Layers of Copper and Nickel Alizarinates
Yu. G. Slizhov and M. A. Gavrilenko 574

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 391–395

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11+547.26'118

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО МЫШЬЯКА

© 2006 г. Е. В. Сагадеев, Ю. Г. Сафина

Казанский государственный технологический университет

E-mail: sagadeev@list.ru

Поступила в редакцию 15.02.2005 г.

Собраны и проанализированы экспериментальные данные по энтальпиям испарения и образования более 30 производных трехкоординированного мышьяка различного строения. Вычислены групповые вклады мышьяксодержащих фрагментов в энтальпии испарения и образования, что обеспечивает возможность расчета по аддитивной схеме фундаментальных термохимических характеристик широкого ряда производных As(III).

Органические производные трехкоординированного мышьяка проявляют ярко выраженную биологическую активность и широко применяются в качестве лекарственных препаратов в медицине и ветеринарии, а также в других областях [1–3]. Однако экспериментально термохимические свойства соединений этого класса изучены достаточно слабо, главным образом, вследствие их легкой окисляемости и димеризации на воздухе, а также гидролиза в присутствии следов влаги [3–5]. В этой связи для получения термохимических характеристик испарения и образования производных As(III) все большее значение приобретает применение различных эмпирических подходов и, в первую очередь, основанных на аддитивной схеме.

В настоящей работе в продолжение исследований термохимии элементоорганических соединений [6–8] предпринята попытка применения аддитивного подхода (метод групповых вкладов) для систематического изучения термохимии испарения и образования широкого ряда органических производных трехкоординированного мышьяка различного строения: алкил(арил)арсинов, диарилхлорарсинов, арилдихлорарсинов, алкиларсенитов, алкил(арил)хлорарсенитов и алкилдихлорарсенитов. В табл. 1, 2 представлены все указанные производные As(III), для которых удалось найти соответствующие экспериментальные данные: $(CH_3)_3As$ (1), $(C_2H_5)_3As$ (2), (*изо*-$C_4H_9)_2AsC_2H_5$ (3), (*изо*-$C_5H_{11})_3As$ (4), $(C_2H_5)_2AsC_6H_5$ (5), $(C_6H_5)_2AsC_2H_5$ (6), [(*о*-$C_6H_4)_2O$]$AsCH_3$ (7), [(*о*-$C_6H_4)_2O$]AsC_4H_9-*н* (8), [(*о*-$C_6H_4)_2O$]AsC_6H_{13}-*н* (9), [(*о*-$C_6H_4)_2O$]AsC_8H_{17}-*н* (10), $(C_6H_5)_3As$ (11), [(*о*-$C_6H_4)_2O$]AsCl (12), (*о*-$C_6H_4)_2AsCl$ (13), $C_6H_5AsCl_2$ (14), *п*-$C_6H_5C_6H_4AsCl_2$ (15), (*о*-$C_6H_4)_2AsBr$ (16), $(CH_3O)_3As$ (17), $(C_2H_5O)_3As$ (18), (*н*-$C_3H_7O)_3As$ (19), (*н*-$C_4H_9O)_3As$ (20), (*изо*-$C_4H_9O)_3As$ (21), $[O(CH_2)_2O]AsCl$ (22), $[OCH(CH_3)CH_2O]AsCl$ (23), $[OCH(CH_3)CH(CH_3)O]AsCl$ (24), $[OC(CH_3)_2C(CH_3)_2O]AsCl$ (25), $[O(CH_2)_3O]AsCl$ (26), $[OCH(CH_3)(CH_2)_2O]AsCl$ (27), [O(*о*-C_6H_4)O]AsCl (28), CH_3OAsCl_2 (29), $C_2H_5OAsCl_2$ (30), *н*-$C_3H_7OAsCl_2$ (31), *н*-$C_4H_9OAsCl_2$ (32).

Экспериментальные значения энтальпий испарения и образования мышьякорганических соединений, использовавшиеся для расчета по аддитивной схеме As-содержащих групповых вкладов в $\Delta_v H°$ и $\Delta_f H°$, отмечены в табл. 1, 2 знаком "*". Большинство экспериментальных данных по энтальпиям испарения органических производных трехкоординированного атома мышьяка получены либо по уравнению Клапейрона–Клаузиуса (на основе давления пара) [9–15], либо по уравнению Соломонова [16] с использованием данных по энтальпиям растворения соединений в инертных органических растворителях и молекулярной рефракции [5].

Рассчитанные групповые вклады (инкременты) в энтальпию испарения производных As(III) представлены в табл. 3. Обозначения инкрементов даны согласно символике групповых вкладов, предложенной в [18], распространенной нами на мышьякорганические соединения. Так, например, символ $As–(C)_3$ обозначает атом мышьяка в триалкиларсинах, а запись $As–(C_B)(Cl)_2$ – атом мышьяка, связанный с ароматическим углеродом и двумя атомами хлора в арилдихлорарсинах и т.д. В табл. 3 для каждого инкремента приведены статистические параметры (число реперных точек n и стандартное отклонение σ) их определения.

При анализе энтальпий испарения близких по строению мышьякорганических соединений в процессе расчета групповых вкладов в $\Delta_v H°$ учитывались только те значения инкрементов, которые

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные энтальпии испарения и образования производных трехкоординированного мышьяка при 298, кДж/моль

№	$\Delta_v H°$		$-\Delta_f H°$(г)		$-\Delta_f H°$(ж)	
	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
			Третичные алкил(арил)арсины			
1	28.9 ± 1.3 [9]	43.4	−11.7 ± 10.5* [10]	−11.7	16.3 ± 10.0 [10]	31.7
2	43.1 ± 4.2 [11]	52.6	−56.1 ± 17.6 [11]	95.0	−13.0 ± 16.7 [11]	147.6
3	66.6*	67.7	–	195.2	–	262.9
4	90.6*	89.5	–	307.5	–	397.0
11	98.3 ± 8.4 [12] 123.6* [5]	123.6	−491.6 ± 18.8* [12]	−491.6	−393.3 ± 16.7 [12]	−368.0
			Алкиларсениты			
17	42.3 ± 1.2 [14]	51.3	548.5 ± 1.7* [14]	551.9	590.8 ± 1.3 [14]	603.2
18	50.6 ± 4.2 [14] 59.9* [5]	60.5	656.1 ± 4.6* [14]	658.6	706.7 ± 1.2 [14]	719.1
19	58.6 ± 8.4 [14] 74.8*	74.9	726.7 ± 10.0* [14]	720.7	785.3 ± 5.0 [14]	795.6
20	89.8*	89.2	–	782.9	–	872.1
21	86.5	83.1	–	809.0	–	892.1
			Алкил(арил)хлорарсениты			
22	60.4	57.2	497.0 ± 8.0*	495.0	557.4	552.2
23	59.8*	59.3	528.9 ± 7.3*	530.9	588.7	590.2
24	61.0*	61.5	581.0 ± 7.6	566.8	642.0	628.3
25	97.3	67.2	630.6 ± 12.1	647.8	727.9	715.0
26	62.0*	61.9	503.4 ± 8.3	536.6	565.4	598.5
27	59.4	64.1	543.4 ± 7.4	572.5	602.8	636.6
28	125.8*	125.8	331.4 ± 10.0*	331.4	457.2	457.2
			Алкилдихлорарсениты			
29	43.8*	44.1	490.8 ± 8.1	470.8	534.6	514.9
30	47.1*	47.2	511.6 ± 9.8*	506.4	558.7	553.6
31	52.2*	51.9	521.8 ± 10.5*	527.1	574.0	579.0
32	55.7	56.7	535.1 ± 12.0	547.8	590.8	604.5

Примечание. Значения $\Delta_v H°$ для соединений 3, 4 и 19–32, а также величины $\Delta_f H°$ для соединений 22–32 взяты из [5].

обеспечивали наименьшую величину стандартного отклонения усредненных значений групповых вкладов в табл. 3. Так, например, инкремент As–(C)$(C_B)_2$, равный 22.4 кДж/моль, был получен исходя из энтальпий испарения трех ариларсинов (7, 8, 10 в табл. 2).

С использованием рассчитанных нами (табл. 3) и литературных [17] групповых вкладов в энтальпию испарения по программе Enthalpy [6] были рассчитаны значения $\Delta_v H°$ соединений 1–32. При анализе экспериментальных значений энтальпий испарения производных As(III), имеющих существенное расхождение с расчетными значениями $\Delta_v H°$, прослеживается определенная закономерность. Так, первые представители рядов третичных алкиларсинов (1, 2) и триалкиларсенитов (17) имеют заниженные экспериментальные значения энтальпий испарения по сравнению с соответствующими расчетными (табл. 1), причем $\Delta_v H°$ всех указанных производных As(III) были получены на основе давления пара. В то же время следующие представители гомологических рядов этих же классов соединений (соответственно 3, 4 и 20, 21) проявляют вполне удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных значений $\Delta_v H°$ (полученных в работе [5] по уравнению Соломонова, табл. 1). Для трифениларсина (11), триэтиларсенита (18) и трипропиларсенита (19) существуют по два экспериментальных значения энтальпий испарения: 98.3 и 123.6, 50.6 и 59.9, 58.6 и 74.8 кДж/моль

соответственно, причем в каждом случае первое, явно заниженное значение, получено на основе давления пара, а второе – по уравнению Соломонова.

В том случае если энтальпии испарения мышьякорганических производных были получены на основе давления пара, то внутри рядов соединений с ростом температур кипения происходит постепенное снижение значений вкладов As-содержащих групп в $\Delta_v H°$. В то же время групповые вклады в $\Delta_v H°$, рассчитанные из энтальпий испарения, полученных по уравнению Соломонова, достаточно однородны в рядах мышьякорганических соединений.

Таким образом, в рядах производных трехкоординированного атома мышьяка с ростом температур кипения соединений происходит постепенное занижение значений их энтальпий испарения, полученных на основе давления пара (по сравнению с полученными по уравнению Соломонова), что находит соответствующее отражение в величинах вкладов мышьяксодержащих групп в $\Delta_v H°$. Следовательно, значения последних могут использоваться в качестве критерия оценки точности определения энтальпий испарения мышьякорганических производных в рядах соединений. В связи с этим заниженные значения групповых вкладов в энтальпию испарения производных As(III), для которых величины $\Delta_v H°$ были получены на основе давления пара, не учитывались при итоговом расчете усредненных мышьяксодержащих инкрементов в энтальпию испарения в табл. 3. Поэтому для соединений 1, 2, 17 именно расчетные значения энтальпий испарения, приведенные в табл. 1, следует считать наиболее надежными. Отметим, что аналогичного рода картина ранее была получена для энтальпий испарения производных трехкоординированного атома фосфора [7].

Несоответствие экспериментальных значений энтальпий испарения диарилхлорарсина (13) и арилдихлорарсина (15) по сравнению с расчетными (в табл. 2) может быть, по-видимому, объяснено плохой растворимостью этих соединений в ксилоле, что привело к занижению их энтальпий испарения, полученных в работе [5] по уравнению Соломонова.

В случае алкилхлорарсенита (25), для которого величина $\Delta_v H°$ была также получена в работе [5], завышенное экспериментальное значение по сравнению с расчетным (табл. 1) может быть объяснено характерными для тетраметилзамещенных пятичленных циклических структур конформационными превращениями в процессе перехода соединений из конденсированной фазы в раствор [19]. Это приводит к искажениям экспериментальных значений $\Delta_v H°$ производных при определении их энтальпий испарения по уравнению Соломонова [16] (на основе данных по теплотам растворения соединений в гексане). Такая же ситуация в случае аналогичных циклических производных наблюдалась ранее для фосфорорганических соединений [6, 8]. Поэтому для соединения 25 именно расчетное значение энтальпии испарения в табл. 1 следует считать наиболее достоверным.

В табл. 1 в большинстве случаев наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями энтальпий испарения производных As(III). В числе прочих были

Таблица 2. Экспериментальные [5] и рассчитанные значения $\Delta_v H$, кДж/моль, для соединений 5–10 и 12–16 при 298 K

Соединение	Опыт	Расчет
5	69.0*	69.0
6	86.3	91.8
7	81.6*	82.0
8	95.6*	94.6
9	106.2	104.1
10	113.0*	113.7
12	90.8*	90.8
13	85.8	123.3
14	58.4* [13]	58.4
15	95.4	109.7
16	90.7*	90.7

Таблица 3. Групповые вклады X_i для расчета энтальпии испарения соединений (кДж/моль), число экспериментальных точек (n) и стандартное отклонение (σ)

Групповой вклад	X_i	n	σ
$As–(C)_3$	24.3	2	0.36
$As–(C)_2(C_B)$	20.1	1	–
$As–(C)(C_B)_2$	22.4	3	0.21
$As–(C_B)_3$	33.7	1	–
$As–(C_B)_2(Cl)$	37.6	1	–
$As–(C_B)(Cl)_2$	28.5	1	–
$As–(C_B)_2(Br)$	4.9	1	–
$C–(C)(As)(H)_2$	(3.1)	–	–
$C_B–(C_B)_2(As)$	(3.4)	–	–
$O–(C_B)_2$	–9.3	2	0.02
$3(O–(C)(As)) + As–(O)_3$	32.2	3	0.15
$2(O–(C)(As)) + As–(O)_2(Cl)$	44.5	3	0.12
$2(O–(C_B)(As)) + As–(O)_2(Cl)$	91.3	1	–
$O–(C)(As) + As–(O)(Cl)_2$	37.7	3	0.07
$\Delta_5 = \Delta_6$	6.44 [17]	–	0.16

Примечание. В скобках – результаты расчета по данным [17]: кислород заменен на мышьяк, Δ_5 и Δ_6 – поправки на цикличность.

Таблица 4. Групповые вклады X_i для расчета энтальпии образования соединений в газовой фазе (кДж/моль), число экспериментальных точек (n) и стандартное отклонение (σ)

Групповой вклад	X_i	n	σ
$As–(C)_3$	138.2	1	–
$As–(C_B)_3$	307.1	1	–
$C–(C)(As)(H)_2$	(–35.6)	–	–
$C_B–(C_B)_2(As)$	(–7.5)	–	–
$3(O–(C)(As)) + As–(O)_3$	–425.4	3	1.24
$2(O–(C)(As)) + As–(O)_2(Cl)$	–449.0	2	0.68
$2(O–(C_B)(As)) + As–(O)_2(Cl)$	–396.7	1	–
$O–(C)(As) + As–(O)(Cl)_2$	–428.6	2	1.78

Примечание. В скобках – результаты расчета по данным [21]: кислород заменен на мышьяк. Поправки на цикличность $\Delta_5 = 25.1$ [21], $\Delta_6 = 4.2$ [6].

также вычислены энтальпии испарения соединений 6, 9, 21, 22, 27, 32, не принимавшиеся во внимание при расчете групповых вкладов. Абсолютная ошибка определения в этом ряду соединений составляет –5.5–3.4 кДж/моль, относительная ошибка –5.4–6.3% (табл. 1, 2).

Большинство экспериментальных данных по энтальпиям образования производных As(III) получены либо методом сжигания в стационарной или вращающейся калориметрической бомбе [15, 20], либо методом реакционной калориметрии [5]. С использованием немногочисленных экспериментальных данных в табл. 1 были рассчитаны соответствующие групповые вклады As-содержащих фрагментов в энтальпию образования (табл. 4). Полное отсутствие экспериментальных данных по энтальпиям образования производных 3–10, 12–16 сделало невозможным расчет соответствующих групповых вкладов в $\Delta_f H°$.

Необходимо отметить, что вследствие разброса значений группового вклада $As–(C)_3$ в $\Delta_f H°$ в ряду третичных алкиларсинов (обусловленного погрешностью их экспериментального определения) этот инкремент был рассчитан только исходя из $\Delta_f H°$ триметиларсина (1). Таким образом, расчетные данные по теплотам образования третичных алкиларсинов 2–4 в табл. 1, по-видимому, следует рассматривать как оценочные. Отсутствие соответствия расчетных и опытных значений энтальпий образования соединений 1, 2 в конденсированном состоянии может быть объяснено, по-видимому, неточностью экспериментального определения их значений $\Delta_f H°$.

С использованием рассчитанных нами (табл. 4) и литературных [21, 22] групповых вкладов в энтальпию образования по программе Enthalpy [6] были рассчитаны значения $\Delta_f H°$ большинства соединений из табл. 1.

Из табл. 1 следует хорошее соответствие между экспериментальными данными и полученными расчетными значениями энтальпий образования мышьякорганических соединений. В числе прочих были также вычислены энтальпии образования соединений 24–27, 29, 32, не принимавшиеся во внимание при расчете групповых вкладов. Абсолютная ошибка определения в этом ряду соединений составляет –20.0–33.2 кДж/моль, относительная ошибка –4.1–6.6% (табл. 1). Некоторое занижение опытных значений $\Delta_f H°$ соединений 26, 27 по сравнению с расчетными данными, по-видимому, объясняется неточностью их экспериментального определения в работе [5] методом реакционной калориметрии.

Используемый в работе аддитивный метод групповых вкладов позволяет производить расчет энтальпий испарения и образования широкого ряда органических производных трехкоординированного атома мышьяка самого различного строения. Таким образом, создается возможность расчета термохимических характеристик модельных, гипотетических или перспективных мышьякорганических соединений, для которых либо отсутствуют соответствующие экспериментальные данные, либо их получение связано с большими трудностями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Камай Г., Чернокальский Б.Д.* // Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1964. Т. 13. С. 7–126.
2. *Гамаюрова В.С.* Мышьяк в экологии и биологии. М.: Наука, 1993. 208 с.
3. *Dub M.* Organometallic compounds. Methods of synthesis, physical constants and chemical reactions. V. III. Compounds of arsenic, antimony and bismuth. Berlin. 1972. 613 p.
4. *Фрейдлина Р.Х.* Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М,; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 178. с.
5. *Макеева Т.Б.* Термохимия циклических и ациклических алкил(арил)арсинов и хлорангидридов алкил(алкилен)мышьяковистой кислоты. Дис...канд.хим. наук. Казань, 1996. 104 с.
6. *Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г.* // Журн. физической химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1565.
7. *Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г.* // Там же. 2004. Т. 78. № 12. С. 2147.
8. *Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г.* // Там же. 2005. Т. 79. № 3. С. 427.
9. *Rosenbaum E.J., Sandberg C.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 6. P. 1622.
10. *Long L.H., Sackman J.F.* // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. № 9. P. 1201.
11. *Lautsch W., Trober F., Zimmer W. et al.* // Z. Chem. 1963. B. 3. № 11. S. 415.
12. *Birr K.H.* // Z. Anorg. Allge. Chem. 1961. B. 311. № 1–2. S. 92.

13. *Redemann C.E., Chaikin S.W., Fearing R.B., Benedict D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 2. P. 639.
14. *Charnley T., Mortimer C.T., Skinner H.A.* // J. Chem. Soc. 1953. № 4. P. 1181.
15. *Cox J.D., Pilcher Y.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N.Y.: Acad. Press, 1970. 643 p.
16. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 1. С. 45.
17. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 215 с.
18. *Benson S.W., Buss J.H.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 546.
19. *Сафина Ю.Г., Малкова Г.Ш., Черкасов Р.А.* // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 3. С. 620.
20. *Тельной В.И., Рабинович И.Б.* // Успехи химии. 1980. Т. 59. № 7. С. 1137.
21. *Cohen N., Benson S.W.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 7. P. 2419.
22. *Cohen N.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 6. P. 1411.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 396–399

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ СФЕР

© 2006 г. Г. Н. Саркисов

Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино Московской области

E-mail: s_gary@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.03.2005 г.

Приближенные уравнения теории жидкостей применены для анализа особенностей структурного поведения системы твердых сфер в метастабильных состояниях в области плотностей, при которых стабильны кристаллы. Найдены корреляционные функции жидкого метастабильного состояния. Приведены также корреляционные функции кристаллоподобных метастабильных состояний, которые могут существовать при тех же условиях, что и жидкие метастабильные состояния. Достоверность результатов подтверждена термодинамическим сравнением с данными аналитических уравнений состояния.

Система твердых сфер является самой простой, но весьма важной, модельной системой в теории конденсированных сред, в том числе и в теории жидкостей. Во-первых, она служит основой для построения различных теорий возмущения, учитывающих притяжение между молекулами, а во-вторых, для проверки и использования различных приближенных уравнений теории жидкостей, наряду с леннард-джонсовской системой и некоторыми другими. Помимо этих теоретических задач, система твердых сфер пригодна для описания таких физических систем, как система коллоидных суспензий, коллоидных материалов и т.д., где основные вклады в свойства систем определяются главным образом силами отталкивания.

Хорошо известно, что обычные системы, которые описываются как силами притяжения, так и силами отталкивания, например леннард-джонсовская система, обнаруживают два фазовых перехода первого рода, а именно переход газ–жидкость и переход жидкость–твердое тело. При кажущейся похожести эти два перехода физически принципиально различны. Первый определяется силами притяжения, его фазовая диаграмма характеризуется областями равновесных однофазных состояний газа и жидкости, линиями бинодалей (линиями фазовых равновесий), линиями спинодали (линии абсолютной устойчивости однофазных состояний), а также областями газовых и жидкостных однофазных метастабильных состояний и областью равновесных двухфазных состояний. Линии бинодали и спинодали сходятся в критической точке, выше которой существует область состояний однофазного флюида.

Фазовый переход жидкость–кристалл определяется именно силами отталкивания и эффектами упаковки молекул в кристаллических состояниях. Область фазового перехода не содержит спинодалей и критической точки, а область метастабильных жидких состояний за линией кристаллизации перекрывает полностью двухфазную область жидкость–кристалл и частично совпадает с областью однофазных равновесных кристаллических состояний. С другой стороны, по крайней мере, теоретически существует область метастабильных кристаллических состояний за линией плавления. Таким образом, возникает ситуация, когда при одной и той же плотности могут существовать два типа метастабильных состояний разной структуры [1].

Именно система твердых сфер в чистом виде содержит фазовый переход данного типа и не содержит ни перехода газ–жидкость, ни критическую точку. Фазовая диаграмма флюида твердых сфер приведена на рис. 1. Существование фазового перехода жидкость–кристалл (беспорядок–порядок) было четко установлено в компьютерных экспериментах еще в 1968 г. [2], точка (плотность) замерзания (кристаллизации) $\rho^* = (N/V)\sigma^3 = 0.943$. σ – диаметр сферы, $\rho = N/V$ – численная плотность или в терминах объемной доли $\eta = (\pi/\sigma)\rho^* = 0.494$ (точка F на рис. 1). Точка M ($\eta = 0.545$) соответствует плотности плавления кристалла, а точка R ($\eta = 0.64$) – так называемой случайной плотной упаковке (random close packing- RPC) [3]. Плотной упаковке FCC (гранецентрированная кубическая решетка) соответствует значение $\eta = \sqrt{2}\pi/6 = 0.7405$. При этом сплошная кривая соответствует стабильным однофазным состояниям флюида и кристалла, а пунктирные линии – жидким и кристаллическим метастабильным состояниям. Здесь важно следующее обстоятельство. Было показано [4], что существует переход и в аморфное состояние (стекло) при быстром замораживании или сжатии, причем он может происходить

при любой плотности между точками M и R, т.е. в метастабильном интервале. Неясно, однако, является ли данный переход фазовым в термодинамическом смысле или это просто непрерывное динамическое изменение, связанное с ростом плотности [3].

В термодинамическом отношении проблема описания метастабильных состояний все еще остается неясной. Действительно, бесконечная цепочка интегродифференциальных уравнений ББИКГ (Боголюбов – Борн – Ивон – Кирквуд – Грин) эквивалентна распределению Гиббса в термодинамическом пределе $N \longrightarrow \infty$, $V \longrightarrow \infty$, $\rho = \text{const}$, может быть преобразована для одно- и двухчастичной функций распределения в замкнутую систему соответствующих интегральных уравнений в случае, если энергия в системе может быть представлена в аддитивном виде [5]

$$U = \sum \Phi_i + \sum \Phi_{ij} \qquad (1)$$

(Здесь Φ_i – энергия частицы во внешнем поле, Φ_{ij} – энергия парного взаимодействия.):

$$\omega_1(r_1) = \rho \int g_2(r_2) C_{12}^1(r_1, r_2) dr_2 + \beta\mu^*, \qquad (2)$$

$$h_{12}(r_1, r_2) = C_{12}^2(r_1, r_2) + \rho \int g_3(r_3) C_{13}^2(r_1, r_3) h_{23}(r_2, r_3) dr_3. \qquad (3)$$

В уравнениях (2) и (3) прямые корреляционные функции C_{12}^1 и C_{12}^2 содержат в себе бридж-функционалы B_{12}^1 и B_{12}^2, представляющие собой бесконечные ряды неприводимых диаграмм. Корреляционные функции имеют вид

$$g_1(r_1) = \exp(-\Phi_1(r_1)/kT + \omega_1(r_1)), \qquad (4)$$

$$g_{12}(r_1, r_2) = g_1 g_2 (1 + h_{12}) = g_1(r_1) g_2(r_2) \times \times \exp(-\Phi_{12}(r_1, r_2)/kT + \omega_{12}(r_1, r_2)). \qquad (5)$$

Система уравнений (2) и (3) описывает равновесные свойства в состояниях, когда $\omega_i \neq 0$, $g_i \neq 1$: состояния в двухфазной области фазовой диаграммы газ–жидкость или равновесные состояния кристалла. В случае пространственно однородных систем $\omega_i = 0$, $g_i = 1$, и при условии $\Phi(r_i, r_j) = \Phi(|r_i - r_j|) = \Phi(r_{ij})$ уравнение (3) превращается в обычное уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ) для парной корреляционной функции $h_{12}(r)$

$$\gamma(r) = h(r) - C(r) = \rho \int C(|r - t|) h(t) dt, \qquad (6)$$

а уравнение (2) вырождается в определение избыточного химического потенциала [5]. Уравнение ОЦ строго описывает свойства систем в равновесных однофазных состояниях, таких как газ, жидкость или, как в данном случае, флюид твердых сфер. В такой интерпретации в термодинамическом пределе метастабильных состояний вообще не существует.

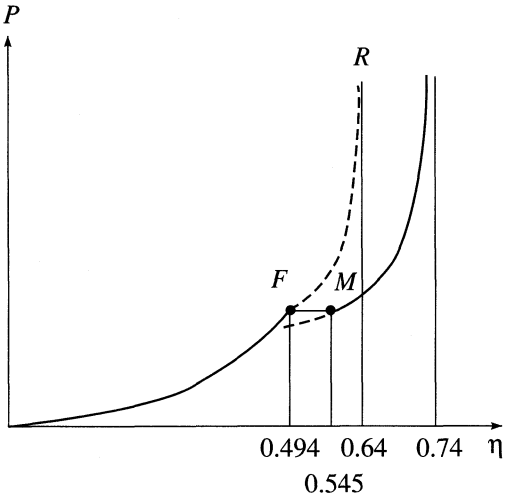


Рис. 1. Фазовая диаграмма флюида твердых сфер; P – давление, η – объемная доля. F – точка кристаллизации, M – точка плавления. Пунктирные линии соответствуют метастабильным состояниям.

С другой стороны, метастабильные состояния не могут быть описаны и аппаратом неравновесных функций распределения, содержащих в качестве аргумента не только расстояния, но и время. Весь опыт использования аппарата уравнений ОЦ, однако, показывает, что они могут иметь смысл и решения и в метастабильной области, причем продолжение решений из стабильной области в метастабильную не сопровождается появлением каких-либо особенностей ни в функциях распределения, ни в соответствующих термодинамических параметрах.

Некоторую ясность здесь вносит следующее обстоятельство. Как отмечено в [6], для конечной системы существуют два распределения: каноническое (распределение Гиббса) и неканоническое, причем с ростом размеров системы вероятность канонического распределения растет, а неканонического – уменьшается. В термодинамическом пределе вероятность реализации неканонического распределения равна нулю. Каноническое распределение для двухфазной системы и для кристалла соответствует их стабильным равновесным состояниям. В работе [1] было сформулировано представление о том, что неканоническое распределение соответствует именно метастабильным состояниям, причем если некоторая область равновесных стабильных состояний описывается связанной системой уравнений (2) и (3), то уравнение ОЦ соответствует в этой области неканоническому распределению и, следовательно, описывает однофазные метастабильные состояния.

Термодинамические параметры флюида твердых сфер

ρ	η	КС[7]			ОЦ			Кристалл
		Z	μ^*/kT	χ^{-1}	Z	μ^*/kT	χ^{-1}	Z
0.1	0.0524	1.2399	0.4641	1.5131	1.2394	0.4631	1.5132	
0.5	0.2618	3.2624	3.8068	7.5912	3.2330	3.760	7.6372	
0.9	0.4712	10.743	14.102	43.530	10.422	14.262	41.720	
0.943	0.4938	12.468	16.322	53.739	12.037	16.593	50.785	
0.9931	0.52	14.918	19.425	69.178	14.309	19.884	64.171	10.12
1.0313	0.54	17.199	22.275	84.458	16.366	22.887	76.890	11.02
1.0409	0.545	17.837	23.063	88.867	16.942	23.742	80.527	
1.0795	0.5652	20.731	26.621	109.63	19.545	27.671	97.323	12.43
1.1786	0.6171	31.403	39.447	195.24	29.109	43.255	163.61	17.61
1.2223	0.64	38.311	47.583	257.05	35.578	54.989	211.32	

Таким образом, для описания метастабильных жидких состояний в кристаллической области значений плотности мы будем использовать уравнение ОЦ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для потенциала твердых сфер

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & r \le \sigma, \\ 0, & r \ge \sigma \end{cases} \qquad (7)$$

существуют классические аналитические выражения для термодинамических функций [7]. Например, фактор сжимаемости (уравнение состояния) имеет вид

$$Z = \frac{P}{\rho kT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1-\eta)^3}, \qquad (8)$$

избыточный химический потенциал

$$\frac{\mu^*}{kT} = \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1-\eta)^3}, \qquad (9)$$

обратная приведенная сжимаемость

$$1/\chi = \frac{1}{kT}\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right) = \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + 1. \qquad (10)$$

Эти формулы были получены из точных значений первых шести вириальных коэффициентов и оказались весьма близки к данным численных экспериментов вплоть до точки кристаллизации. Более того, как указано в работе [8], приведенные формулы весьма достоверны и в метастабильной области выше плотности кристаллизации. С этими результатами мы сравниваем данные, полученные из уравнения ОЦ в предположениях, сделанных выше. Уравнение (6) является незамкнутым, так как содержит две неизвестные функции h и C. Если записать h как [5]

$$h = \exp(-\Phi/kT + h - C + B), \qquad (11)$$

то замыкание уравнения (6) сводится к поиску бридж-функционала B, выбор которого определяет то или иное приближение ОЦ. В данной работе мы используем замыкание [9], которое для твердых сфер принимает вид

$$B = \operatorname{sign}|(1+2\gamma)|^{1/2} - \gamma - 1. \qquad (12)$$

Здесь знак sign означает знак выражения $1 + 2\gamma$.

Ранее было показано [10], что первоначальная версия этого замыкания

$$B = -\frac{1}{2}\omega^2, \quad \omega = \gamma + B, \qquad (13)$$

пригодная для описания стабильного флюида твердых сфер, очень точно предсказывает структуру флюида и обладает высокой термодинамической согласованностью.

В таблице дано сравнение термодинамических параметров, полученных как из уравнений (8)–(10), так и с помощью уравнения ОЦ с замыканием (12):

$$Z = 1 - \frac{\rho}{6}\int_0^\infty r\frac{d\Phi(r)}{dr}g(r)4\pi r^2 dr = 1 + \frac{2}{3}\pi\rho g(\sigma), \qquad (14)$$

$$\chi^{-1} = 1 - 4\rho\pi\int_0^\infty C(r)r^2 dr, \qquad (15)$$

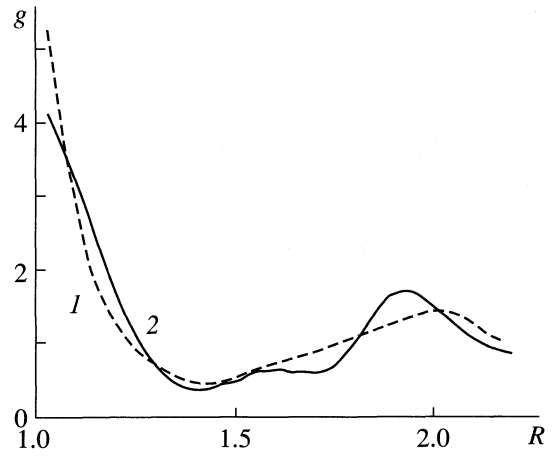


Рис. 2. Корреляционные функции флюида твердых сфер в разных метастабильных состояниях (*1* – жидкое, *2* – кристаллическое) при одной и той же плотности $\eta = 0.52$.

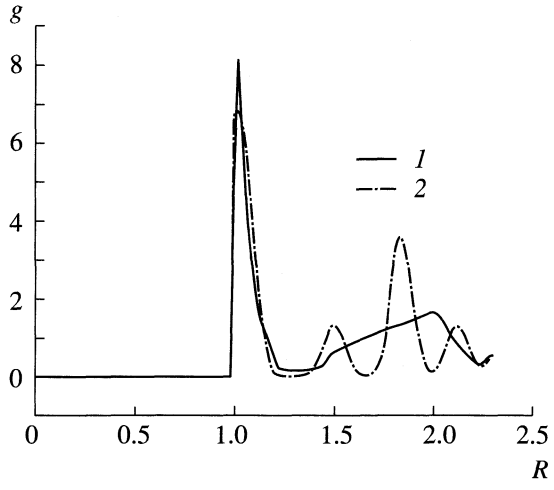


Рис. 3. Корреляционные функции флюида твердых сфер в жидком метастабильном состоянии (*1*) и кристалле (*2*) при $\eta = 0.6171$ [11].

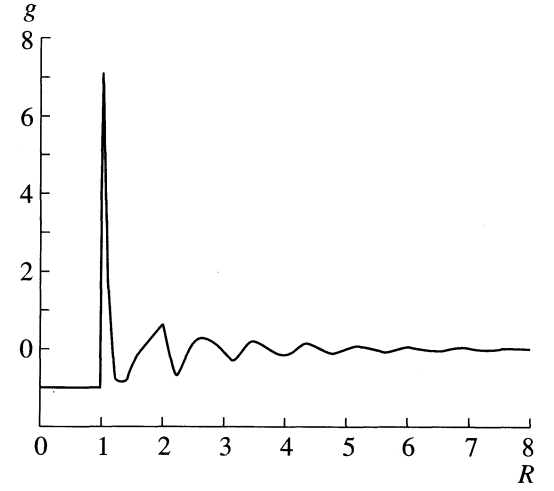


Рис. 4. Полная корреляционная функция флюида твердых сфер в жидком метастабильном состоянии при $\eta = 0.6171$.

$$\frac{\mu^*}{kT} = -4\pi\rho\int_0^\infty \left[h - \omega - \frac{h}{2}\left(\omega + \frac{B}{3}\right)\right] r^2 dr. \qquad (16)$$

Уравнения ОЦ решались по методу, описанному в работе [11], который сочетает прямые итерации и процедуру Ньютона–Рафсона, что гарантирует сходимость во всем интервале плотностей существования как стабильных, так и метастабильных жидких состояний. В таблице приведены также данные для кристалла, согласно [12]. Отметим, что плотности $\eta = 0.52$ и 0.54 соответствуют метастабильным состояниям как для жидкой фазы, так и для твердой. Это означает возможность существования метастабильных состояний двух разных типов при одних и тех же параметрах.

На рис. 2 представлены корреляционные функции системы в метастабильных состояниях при $\eta = 0.52$ [1]. Видно, что одна кривая содержит явно кристаллические мотивы. Более четко различия видны на рис. 3, где даны корреляционная функция в жидкостном метастабильном состоянии и корреляционная функция кристалла. Важно отметить следующее. В близкой (до $1.5\ R = r/\sigma$) области структура в жидком метастабильном состоянии весьма близка к структуре кристалла (первый пик и первый минимум), далее следует переходной слой вплоть до $R \approx 2.5$. Далее корреляционная функция в метастабильном состоянии приобретает черты обычной радиальной корреляционной функции (рис. 4). Таким образом, возникает структурный образ метастабильного состояния как близкого кристаллического и дальнего жидкостного порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саркисов Г.Н.* // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. № 6. С. 647.
2. *Hoover W.G., Ree F.H.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 8. P. 3609.
3. *Rintol M.D., Torquato S.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 20. P. 4198.
4. *Speedy R.J.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 9. P. 6684.
5. *Martynov G.A.* Fundamental Theory of Liquids: Method of Distribution Functions. Bristol: A.Hilger, 1992
6. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
7. *Carnahan N.F., Starling K.E.*// J. Chem. Phys. 1968. V. 51. № 2. P. 635.
8. *Maeso M.J., Solana J.R., Amoros J., Vilar E.* // Ibid. 1991. V. 94. № 1. P. 551.
9. *Sarkisov G.N.* // Ibid. 2003. V 119. № 1. P. 373.
10. *Martynov G.A., Sarkisov G.N.* // Mol. Phys. 1983. V. 49. № 6. P. 1495.
11. *Labik S., Malijevsky A., Vonka P.* // Ibid. 1985. V. 56. № 3. 709.
12. *Wess J.J.* // Ibid. 1974. V. 28. № 1. P. 187.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 400–407

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ АЦЕТАТОВ И ПИВАЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2006 г. Ж. В. Доброхотова*, И. Г. Фомина*, М. А. Кискин*, М. А. Быков, Г. В. Белов**, В. М. Новоторцев***

**Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва*

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

E-mail: zhdobro@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.03.2005 г.

Методом ДСК получены зависимости теплоемкости от температуры для биядерных ацетатов $M_2(\eta^1,\eta^2\text{–}OOCCH_3)_2(\eta^2\text{–}OOCCH_3)_4(H_2O)_4 \cdot xH_2O$ (M = La(**1**), Sm(**2**), Eu(**3**), Tm(**4**)) (113–330 K), биядерных пивалатов $M_2(\mu_2\text{–}OOCCMe_3)_4(OOCCMe_3)_2(HOOCCMe_3)_4 \cdot HOOCCMe_3$ (M = La(**5**), Sm(**6**), Eu(**7**)) (113–320 K) и промежуточных продуктов их термодеструкции $M_2(OOCCH_3)_6$ (113–330 K) и $M_2(OOCCMe_3)_6$ (113–500 K), а также величины изменения энтальпий на конкретных стадиях процесса их термораспада. Экспериментально установлен состав твердой фазы продуктов разложения. Получен полный набор термодинамических данных – $C_p(T)$, $S°(298)$, $\Delta_fH°(298)$ и $\Delta_fG°(298)$ – для изучаемых биядерных ацетатов и пивалатов лантаноидов. Проведен расчет состава газовой фазы продуктов разложения пивалатов, что позволило предложить результирующую схему процесса термодеструкции пивалатов, показана ее достоверность.

Известно, что комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) являются перспективными молекулярными предшественниками для получения различного рода материалов, например, сверхпроводников, магнетиков, катализаторов или люминофоров [1–4]. В этом плане среди комплексных соединений *f*-элементов следует выделить моно- и полиядерные карбоксилаты. Данные соединения привлекают особое внимание из-за относительной легкости удаления карбоксилатного лиганда при твердофазном термолизе. Предполагается также, что для них характерна сравнительно высокая летучесть [5, 6], поэтому они весьма перспективны для применения в качестве молекулярных предшественников при получении оксидов.

Для эффективного прогноза путей синтеза неорганических материалов из комплексных соединений возможно использование результатов термодинамического анализа процессов разложения, что в ряде случаев позволит избежать проведения достаточно трудоемкого и дорогостоящего эксперимента. А для проведения корректных термодинамических расчетов необходимы термодинамические характеристики образования данных соединений.

Цель настоящей работы – определение термодинамических свойств биядерных ацетатов (La, Sm, Eu и Tm) и пивалатов (La, Sm и Eu) с использованием экспериментальных и расчетных методов термодинамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами [7] сообщалось об изучении подходов к синтезу биядерных ацетатов и пивалатов некоторых лантаноидов (La, Sm, Eu, Tm), их структур, магнитных свойств, а также путей термического разложения в твердой фазе в инертной атмосфере.

Объектами исследования в настоящей работе являлись структурно охарактеризованные биядерные ацетаты

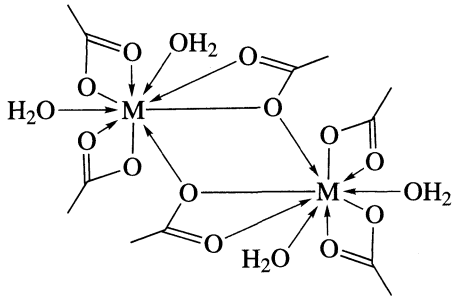
$$M_2(\eta^1,\eta^2\text{–}OOCCH_3)_2(\eta^2\text{–}OOCCH_3)_4(H_2O)_4 \cdot xH_2O$$

(M = La(**1**), Sm(**2**), Eu(**3**), Tm(**4**)), в которых два атома металла имеют к.ч. = 9 и связаны между собой двумя тридентатными хелатно-мостиковыми ацетатными группами, и пивалаты

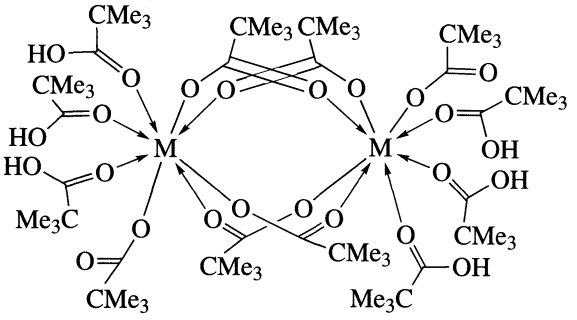
$$M_2(\mu_2\text{–}OOCCMe_3)_4(OOCCMe_3)_2(HOOCCMe_3)_4 \cdot HOOCCMe_3$$

(M = La(**5**), Sm(**6**), Eu(**7**)), в которых два атома металла имеют к.ч. = 8 и связаны между собой четырьмя мостиковыми триметилацетатными группами.

Ниже приведено строение биядерных ацетатов (а) и пивалатов (б) РЗМ:



(а)



(б)

Для рассматриваемых исходных соединений и промежуточных продуктов их разложения [$M_2(OOCCH_3)_6$ (безводных ацетатов) и $M_2(OOCCMe_3)_6$ (*трис*-пивалатов)] методом дифференциальной сканирующей калориметрии на модуле DSC-30 термоанализатора TA-4000 фирмы "Меттлер" в интервале 113–330 K (ацетаты и безводные ацетаты)), 113–320 K (пивалаты) и 113–500 K (*трис*-пивалаты) были определены температурные зависимости теплоемкости (табл. 1–4).

Определение теплоемкости на термоанализаторе проводятся в два этапа. Первый состоит в записи базовой линии ДТА-кривой при нагревании двух пустых контейнеров близкой массы. При этом отклонение базовой кривой от нулевой линии обусловлено разностью теплоемкостей контейнеров и элементов самого датчика. Второй этап включает проведение опыта с изучаемым веществом. Отклонение наблюдаемой кривой от базовой линии уже связано с теплоемкостью исследуемого вещества. Расчет теплоемкости (с учетом базового эксперимента) проводится на процессоре PC-11 (программа предоставлена фирмой).

Для проведения эксперимента изучаемые вещества помещаются в алюминиевые контейнеры одноразового использования объемом 40 мкл и герметично закрываются с помощью специального приспособления. Для достижения хорошего термического контакта образца с термопарным датчиком необходимо, чтобы все дно контейнера было равномерно заполнено исследуемым веществом. Для единичного опыта используют достаточно малые навески от 10 до 50 мг. Взвешивание выполняется с точностью 2×10^{-5} г.

Измерения проводятся при нагревании со скоростью 2–5 K/мин. Температурный интервал для каждого отдельного эксперимента составляет не более 100°C, причем следующий эксперимент захватывает примерно на 40°C предыдущий температурный интервал. Для каждого образца проводится три–пять серий измерений (с разными навесками). Для оценки возможной систематической ошибки в измерениях проводится исследование теплоемкости хорошо изученных соединений. Отклонение полученных значений теплоемкости корунда (по данным пяти серий) от приводимых Национальным Бюро Стандартов США составляют в интервале температур 300–850 K ±1.5%, а в интервале 120–270 K – ±2%.

Определение фазового состава твердых продуктов разложения на воздухе ацетатов и пивала-

Таблица 1. Зависимость теплоемкости (C_p (±2%), Дж/(K моль)) от температуры ацетатов $M_2(\eta^1,\eta^2\text{–}OOCCH_3)_2(\eta^2\text{–}OOCCH_3)_4(H_2O)_4 \cdot xH_2O$ (M = La (**1**), Sm (**2**), Eu (**3**), Tm (**4**))

T, K	**1**	**2**	**3**	**4**
	$x = 0.5$	$x = 4$		
113	345.3	438.0	451.1	446.2
120	372.5	463.6	474.9	470.3
130	401.6	492.4	505.0	498.4
140	428.0	523.3	537.8	535.9
150	453.1	561.0	580.3	573.0
160	485.2	594.0	609.2	602.8
170	512.4	625.1	642.4	637.9
180	544.3	654.2	672.5	663.8
190	573.7	687.7	700.7	695.1
200	604.0	723.5	737.8	732.0
210	636.5	751.0	770.6	763.4
220	662.4	779.4	799.0	789.0
230	688.0	802.8	823.4	815.2
240	708.0	827.1	848.1	839.0
250	733.5	851.9	872.0	866.4
260	758.5	873.9	889.9	884.5
270	780.2	892.2	906.3	901.5
280	797.6	904.8	918.4	915.4
290	816.7	915.3	927.5	925.3
298	831.4	927.0	939.0	933.7
310	851.5	939.5	951.4	947.6
320	862.5	949.5	962.3	956.6
330	877.1	956.2	971.2	964.0

тов выполнялось методами рентгенофазового анализа и калориметрии. Рентгенофазовый анализ продуктов разложения проводили с помощью камеры-монохроматора FR-552 ($CuK_{\alpha 1}$-излучение) с использованием германия в качестве внутреннего стандарта (рентгенограммы промеряли на компараторе ИЗА-2 с точностью ±0.01 мм). Для полученных твердых продуктов разложения было проведено измерение теплоемкости в интервале температур 300–500 K (табл. 5).

Возможность использования методов термического разложения для определения энтальпий образования координационных соединений по энтальпиям разложения известна [9, 10]. С этой целью были определены изменения энтальпий на отдельных стадиях процесса разложения изучаемых соединений (табл. 6). Терморазпад соединений на воздухе был изучен методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии на модулях DSC-20 и TG-50 термоанализатора TA-3000 фирмы "Mettler". Для каждого соединения проводили по четыре эксперимента методом дифференциальной сканирующей калориметрии и три – методом термогравиметрии. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводили также постадийное изучение процесса терморазпада, что предполагало разбиение всей температурной области исследования на отдельные интервалы. Величина и число этих интервалов определялись после получения общих картин изменения массы и энергии при разложении. Определение изменения энтальпии на отдельных стадиях проводили как в сканирующем (298–773 K), так и изотермическом режимах. Точность определения аномальных точек и величин тепловых

Таблица 2. Зависимость теплоемкости (C_p (±2%), Дж/(K моль)) от температуры безводных ацетатов $M_2(OOCCH_3)_6$ (M = La (**1**), Sm (**2**), Eu (**3**), Tm (**4**))

T, K	1	2	3	4
113	275.5	305.9	347.3	326.5
120	310.2	333.8	373.3	355.5
130	338.3	365.2	404.5	386.4
140	369.9	394.4	436.7	415.2
150	400.9	423.0	474.2	447.8
160	426.8	452.0	500.9	477.8
170	456.0	486.0	537.0	508.9
180	488.4	521.1	562.0	543.1
190	520.3	555.7	595.1	577.1
200	544.5	585.2	624.4	604.3
210	571.7	611.5	649.0	628.3
220	605.5	634.6	670.3	651.5
230	629.4	659.2	695.4	676.8
240	652.0	682.4	716.3	701.9
250	678.1	705.0	740.8	723.0
260	705.3	730.1	761.7	746.6
270	726.2	752.1	778.9	767.0
280	750.8	773.0	803.0	789.2
290	766.1	786.2	818.2	800.4
298	784.4	801.2	831.1	817.0
310	800.2	817.3	847.5	832.7
320	815.2	834.6	864.5	849.1
330	830.0	847.5	876.4	862.0

Таблица 3. Зависимость теплоемкости (C_p (±2.5%), Дж/(K моль)) от температуры пивалатов $[M_2(\mu_2\text{-}OOCCMe_3)_4(OOCCMe_3)_2(HOOCCMe_3)_6] \cdot HOOCCMe_3$ (M = La (**1**), Sm (**2**), Eu (**3**))

T, K	1	2	3
113	1016	1047	1080
120	1058	1099	1143
130	1126	1162	1215
140	1185	1222	1273
150	1248	1292	1343
160	1307	1350	1404
170	1376	1421	1481
180	1442	1491	1552
190	1503	1554	1611
200	1561	1620	1678
210	1640	1701	1764
220	1705	1764	1817
230	1759	1822	1885
240	1820	1891	1947
250	1898	1950	2019
260	1957	2023	2072
270	2017	2085	2145
280	2073	2136	2196
290	2125	2177	2251
298	2156	2218	2287
310	2209	2271	2336
320	2232	2304	2389

эффектов на термограммах составляла ±1°C и ±0.5% соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет термодинамических функций образования

Экспериментальные зависимости $C_p(T)$ для изучаемых соединений **1–7** и промежуточных продуктов термодеструкции были экстраполированы до 0 K с применением метода аппроксимации, аналогичного [11], и затем использованы для расчета значений абсолютных энтропий при 298 K (табл. 7).

Оказалось, что разложение биядерных комплексов **1–4** идет стадийно (рис. 1а,б). Первая стадия разложения – отщепление сольватационной воды. Второй стадией является потеря координированной воды. Образовавшиеся безводные ацетаты термически стойкие в достаточно широком температурном интервале, выше предельной температуры устойчивости имеет место их термическое разложение.

Анализ состава твердых продуктов разложения показал, что для всех соединений **1–7** (в пределах точности РФА) продукты разложения однофазны – M_2O_3. На основании экспериментальных результатов и с учетом исследования термического разложения ацетата железа [12] результирующие схемы процессов распада на воздухе для биядерных ацетатов могут быть представлены в виде:

$$M_2(OOCCH_3)_6 \cdot xH_2O \longrightarrow M_2O_3 + \\ + 3CH_3COCH_3\uparrow + 3CO_2\uparrow + xH_2O\uparrow. \quad (1)$$

С использованием полученных значений изменения энтальпий процессов разложения (табл. 6) и энтальпий образования продуктов разложения [8, 13] (по закону Гесса) были рассчитаны энтальпии образования ацетатов и безводных ацетатов РЗМ при 743 и 298 K (табл. 8). Для расчетов также были использованы зависимости теплоемкостей от температуры продуктов разложения [8, 13] и исходных соединений. Энтропии образования ($\Delta_f S°$) были рассчитаны с использованием данных по абсолютным энтропиям исследуемых соединений и простых веществ [8], что дало возможность рассчитать энергию Гиббса образования этих соединений (табл. 8). Таким образом, для биядерных ацетатов получен полный набор термодинамических данных: $C_p(T)$, $S°(298)$, $\Delta_f H°(298)$ и $\Delta_f G°(298)$.

Разложение **5–7** также протекает стадийно (рис. 1в,г). Первой стадией разложения является отщепление внешнесферной пивалиновой кислоты. Второй стадией термолиза является удаление координированной на металле пивалиной кислоты, что приводит к образованию термически стабильных в достаточно широком температурном интервале *трис*-пивалатов. Затем имеет место разложение *трис*-пивалатов. Установить схему термораспада пивалатов РЗМ не представилось возможным, так как анализ состава газовой фазы при разложении пивалатов не проводился, поэтому мы выполнили оценку их энтальпий образования.

Оценка проводилась следующим образом. Прежде всего, мы рассмотрели связь между эн-

Таблица 4. Зависимость теплоемкости (C_p (±2.5%), Дж/(K моль)) от температуры *трис*-пивалатов $M_2(\mu_2\text{-}OOCCMe_3)_6$ (M = La (**1**), Sm (**2**), Eu (**3**))

T, K	1	2	3
113	495	523	553
120	528	554	597
130	570	605	654
140	625	660	712
150	675	707	763
160	715	755	810
170	762	801	863
180	805	847	919
190	858	901	971
200	903	959	1018
210	951	998	1067
220	985	1044	1101
230	1053	1094	1158
240	1097	1138	1197
250	1138	1179	1232
260	1172	1215	1274
270	1203	1248	1305
280	1236	1272	1337
290	1258	1301	1363
298	1279	1320	1383
310	1304	1352	1406
330	1346	1391	1442
350	1387	1428	1484
370	1429	1467	1523
390	1464	1505	1565
400	1489	1536	1581
420	1530	1574	1614
440	1568	1610	1652
460	1615	1652	1693
480	1657	1687	1734
500	1696	1737	1776

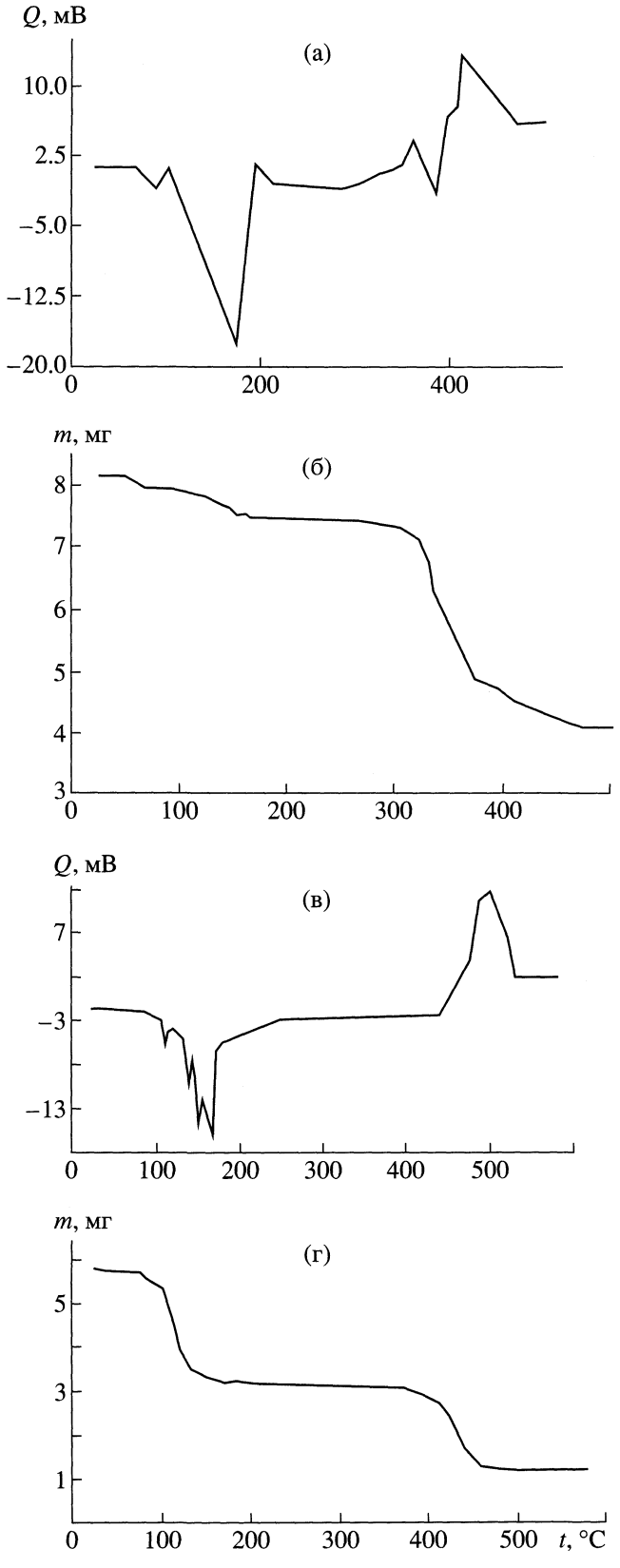


Рис. 1. Характеристики термораспада ацетата (а, б) и пивалата (в, г) La: а, в – зависимость теплового потока от температуры, б, г – изменение массы от температуры.

тальпиями образования безводных ацетатов (наши данные) и карбонатов [8]. Для элементов цериевой подгруппы (La, Sm, Eu) разность энтальпий образования практически постоянна (408 ± 1). Также проведено сравнение энтальпий образования стандартных растворов формиатов и ацетатов [8], разность между данными величинами в пределах экспериментальной погрешности также остается постоянной для солей рассматриваемых элементов (356.0 ± 3.0). Это явилось основанием для предположения, что энтальпия образования *трис*-пивалатов и безводных ацетатов также различаются на некоторую константу. Величина данной константы была определена в предположении возможности использования метода расчета по аддитивности инкрементов связей, предложенного В.М. Татевским для углеводородов [14], и составила 199 кДж/моль, что позволило рассчитать энтальпии образования *трис*-пивалатов (табл. 9). Энтропии образования ($\Delta_f S°$) были рассчитаны с использованием данных по абсолютным энтропиям исследуемых соединений (табл. 7) и простых веществ [8], что дало возможность рассчитать энергию Гиббса образования этих соединений (табл. 8).

Энтальпии образования биядерных пивалатов рассчитывались из оценочных значений энтальпий образования *трис*-пивалатов, энтальпии образования пивалиновой кислоты [15] и суммарного теплового эффекта на первых двух стадиях процесса разложения (I стадия – удаление сольватной пивалиновой кислоты, II стадия – удаление координированной пивалиновой кислоты) (табл. 6). Изменение энтропии процесса образования ($\Delta_f S°$) были рассчитаны с использованием данных по абсолютным энтропиям исследуемых соединений (табл. 7) и простых веществ [8]. Это дало возможность рассчитать энергию Гиббса образования биядерных пивалатов (табл. 8).

На основании полученных термодинамических данных рассмотрена термодинамическая стабильность *трис*-пивалатов $M_2(OOCCMe_3)_6$ (M = = La, Sm и Eu) (рис. 2). Результаты согласуются с полученными нами экспериментальными данными по термораспаду указанных соединений [7].

Установление возможной суммарной схемы термораспада выполнялось с использованием программы ИВТАНТЕРМРО для расчета равновесного состава многокомпонентной гетерогенной системы [8]. Возможные продукты в газовой фазе были предложены на основании анализа результатов работы [5]:

C_4H_8 – 2-метилпропен,

$C_9H_{18}O$ – 2,2,4,4-тетраметилпентанон-3,

CH_2O – формальдегид,

$C_5H_{10}O$ – 2,2-диметилпропаналь.

Таблица 5. Теплоемкость (C_p (±2%), Дж/(К моль)) твердых продуктов разложения соединений **1–7**

T, K	La_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Tm_2O_3	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
	[8]				Наши данные						
300	109.0	114.8	121.9	129.0	110.1	113.5	120.6	129.5	108.5	114.0	120.7
320	111.1	117.5	123.8	131.3	110.7	115.8	122.9	130.6	109.7	116.7	122.7
340	112.9	119.8	125.4	133.5	112.5	118.0	124.5	132.9	110.9	118.9	124.0
360	114.4	121.8	126.8	135.4	113.7	120.6	125.7	134.3	112.5	120.6	125.3
380	115.8	123.5	128.1	137.2	114.8	122.9	127.2	136.7	113.8	122.9	127.4
400	117.0	125.1	129.3	138.8	116.2	125.3	128.4	138.0	115.1	124.5	128.6
420	118.1	126.5	130.4	140.3	117.7	126.8	129.3	139.4	117.2	125.7	129.5
440	119.0	127.8	131.4	141.8	118.6	128.0	130.8	140.5	118.4	127.1	131.0
460	119.9	128.9	132.3	143.2	119.4	129.4	131.5	142.5	119.3	128.8	132.0
480	120.7	130.0	133.2	144.5	120.5	130.5	132.9	144.0	120.1	130.7	133.5
500	121.4	131.0	134.1	145.8	121.3	132.0	134.0	145.1	120.9	131.6	134.6

Таблица 6. Изменения энтальпии (кДж/моль) при разложении ацетатов и пивалатов РЗМ на воздухе

Металл	$-\Delta_{разл}H$ (A)		ΔH (B)	ΔH (C)	$-\Delta_{разл}H$ (D)	$-\Delta_{разл}H$ (E)
	743 K	298 K	443 K	433 K	750 K	750 K
La	65.0 ± 3.2	42.6 ± 7.0	164.0 ± 7.5	558.5 ± 6.0	454.8 ± 10.5	438
Sm	116.7 ± 3.5	90.0 ± 8.5	317.5 ± 8.4	529.2 ± 6.5	480.7 ± 12.0	501
Eu	118.5 ± 3.5	93.0 ± 8.2	307.2 ± 8.2	739.3 ± 6.8	485.5 ± 13.0	503
Tm	156.6 ± 4.1	119.5 ± 9.0	277.5 ± 8.8			

Обозначения: A, B, C, D, E – изменения энтальпии: безводных ацетатов, дегидратации и деаквотации ацетатов, для пивалатов на I и II стадиях, *трис*-пивалатов (эксперимент), *трис*-пивалатов (расчет) соответственно.

Суммарная схема может быть записана так:

$$M_2(\mu_2\text{–}OOCCMe_3)_6 \longrightarrow M_2O_3 + CO_2 + \text{возможные органические продукты разложения.} \quad (2)$$

Необходимые для расчета термодинамические данные как для твердых, так и предполагаемых газообразных продуктов терморазпада были взяты из [8, 13, 16, 17]. Расчет проведен при температуре 750 K и давлении 1.01×10^5 Па (табл. 9). На основании результатов расчета схема терморазпада *трис*-пивалатов может быть представлена в виде:

$$M_2(\mu_2\text{-}OOCCMe_3)_6 \longrightarrow M_2O_3 + 3CO_2\uparrow + 3C_9H_{18}O\uparrow. \quad (3)$$

Для проверки достоверности выполненной оценки энтальпий образования и корректности расчета равновесного состава газовой фазы при разложении *трис*-пивалатов был проведен расчет $\Delta_{разл}H$(750 K) (табл. 6) с использованием данных по энтальпиям образования исходных соединений (табл. 8) и продуктов разложения [8, 13, 16]. Видно, что имеет место удовлетворительное согласие. Таким образом, на основании экспериментальных зависимостей теплоемкости от температуры и энтальпий процессов разложения получен полный набор термодинамических данных – $C_p(T)$, $S°(298)$, $\Delta_fH°(298)$ и $\Delta_fG°(298)$ – для биядерных ацетатов (La, Sm, Eu, Tm) и пивалатов (La, Sm, Eu), предложена резуль-

Таблица 7. Стандартная энтропия ($S°(298)$, Дж/(К моль)) (I) ацетатов $[M_2(\eta^1,\eta^2\text{–}OOCCH_3)_2(\eta^2\text{–}OOCCH_3)_4(H_2O)_4] \cdot x H_2O$, безводных ацетатов (II) $M_2(OOCCH_3)_6$ (M = La (**1**), Sm (**2**), Eu(**3**), Tm(**4**)), пивалатов (III) $[M_2(\mu_2\text{-}OOCCMe_3)_4(OOCCMe_3)_2(HOOCCMe_3)_6] \cdot HOOCCMe_3$ и *трис*-пивалатов (IV) $M_2(\mu_2\text{-}OOCCMe_3)_6$ (M = La (**5**), Sm (**6**) и Eu (**7**))

Металл	I	II	III	IV
La	841 ± 15	708 ± 13	2192 ± 32	1045 ± 38
Sm	1011 ± 14	730 ± 14	2285 ± 34	1097 ± 34
Eu	1024 ± 11	743 ± 14	2401 ± 37	1147 ± 35
Tm	969 ± 12	725 ± 12		

Примечание. Для ацетатов в случае M = La величина $x = 0.5$, в остальных случаях $x = 4$.

Таблица 8. Термодинамические функции образования биядерных ацетатов и пивалатов (кДж/моль)

M	$-\Delta_f H°(298)$	$-\Delta_f G°(298)$	$-\Delta_f H°(298)$	$-\Delta_f G°(298)$	$-\Delta_f H°(298)$	$-\Delta_f G°(298)$	$-\Delta_f H°(298)$	$-\Delta_f G°(298)$
	I		II		III		IV	
La	5136 ± 31 (6313)*	4302 ± 56	3683 ± 21	3123 ± 25	7153	4918	3892	2700
Sm	6259 ± 33	5225 ± 65	3671 ± 24	3111 ± 36	7170	4935	3870	2708
Eu	6030 ± 33	4996 ± 67	3514 ± 24	2951 ± 37	6803	4598	3713	2551
Tm	6388 ± 34	5340 ± 71	3704 ± 26	3138 ± 38				

Примечание. В скобках приведено оцененное значение для биядерного ацетата состава $M_2(\eta^1,\eta^2\text{–}OOCCH_3)_2(\eta^2\text{–}OOCCH_3)_4(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$. Обозначения см. табл. 7.

Таблица 9. Расчет равновесного состава (моль) продуктов разложения *трис*-пивалатов при 750 K

M	$[M_2C_{30}O_{12}H_{54}]$	$[M_2O_3]$	[ГФ]	$[CO_2]$	$[C_9H_{18}O]$	$[C_4H_8]\times10^{-3}$	$[H_2CO]\times10^{-3}$	$[C_5H_{10}O]\times10^{-3}$
La	0.00000	1.00000	6.0079151	3.00000	2.99547	7.91820	3.39133	1.13561
Sm	0.00000	1.00000	6.0079152	3.00000	2.99547	7.91826	3.39133	1.13561
Eu	0.00000	1.00000	6.0079151	3.00000	2.99547	7.91820	3.39133	1.13561

Обозначения. ГФ – газовая фаза.

тирующая схема процесса термодеструкции пивалатов, и показана ее достоверность. Полученные результаты будут являться базой для разработки стратегии синтеза из карбоксилатных молекулярных предшественников смешанно-оксидных неорганических материалов.

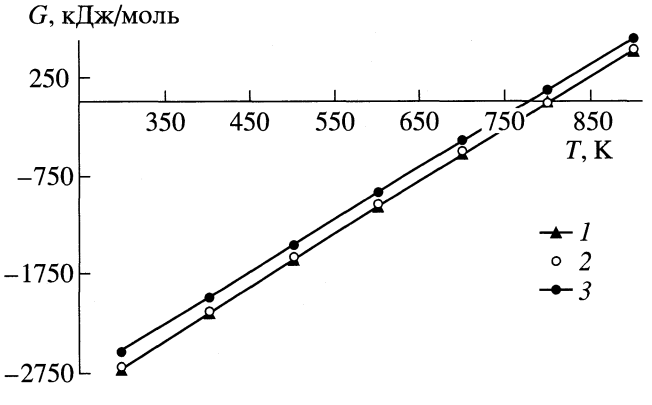


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса образования от температуры пивалатов $M_2(OOCCMe_3)_6$, M = La (*1*), Sm (*2*) и Eu (*3*).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32794, 04-03-32880, 05-03-08203) и Целевой программы фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ma L., Evans O.R., Foxman B.M., Lin W.* // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 5837.
2. *Seo J.S., Whang D., Lee H., Jun S.I. et al.* // Nature. 2000. V. 404. P. 982.
3. *Wang S., Pang Z., Smith K.D.L., Wagner M.J.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994. P. 955.
4. *Кауль А.Р., Горбенко О.Ю., Каменев А.А.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 932–953.
5. *Кузьмина Н.П., Мартыненко Л.И., Зоан Ань Ту и др.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 4. С. 538.
6. *Tu A Zoan, Kuzmina N.P., Florovskaya S.N. et al.* // J. All. Compound. 1995. V. 225. P. 396.
7. *Фомина И.Г., Кискин М.А., Мартынов А.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 9. С. 1463–1474.

8. ИВТАНТЕРМО – база данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ и комплекс программ для термодинамического моделирования. Версия 3.0. Термоцентр им. В.П. Глушко РАН.
9. *Connor J.A., Skinner H.A. et al.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1972. V. 68. № 9. P. 1754.
10. *Connor J.A., Skinner H.A., Virmani Y.* //J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. № 7. P. 1218.
11. *Цагарейшвили Д.Ш.* Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977. 263 с.
12. *Jewur S.S., Kuriacose J.C.* // Thermochimica Acta 1977. V. 19. № 2. P. 201.
13. NIST Chemistry WebBook – база данных по термодинамическим свойствам органических соединений.
14. *Киреев В.А.* // Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. С. 231.
15. *Singh N.B., Glicksman M.I.* // Thermochim. Acta. 1990. V. 159. P. 93.
16. *Васильев И.А., Петров В.М.* // Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений. Ленинград: Химия, 1984. 238 с.
17. *Seller P.* // J. Chem. Thermodyn. 1970. V. 2. P. 211.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 408–412

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕТЫРЕХ ТРИФЕНИЛСИЛАНОВЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПЕРОКСИДОВ

© 2006 г. В. Н. Дибривный*, Г. В. Мельник*, Ю. Я. Ван-Чин-Сян*, А. П. Ювченко**

**Национальный университет "Львовская политехника"*
E-mail: vdibriv@polynet.Lviv.UA
***Академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск*

Поступила в редакцию 04.03.2005 г.

Определены энтальпии образования четырех ацетиленовых трифенилсилановых пероксидов в конденсированном и газообразном состояниях. Рассчитаны три кремнийсодержащих фрагмента для аддитивной схемы Бенсона и энтальпии образования трех радикалов, образующихся при диссоциации соединений по O–O-связи.

Кремнийорганические соединения широко используются при производстве современных материалов и композиций. Кремнийсодержащие пероксиды благодаря высокой термостойкости, гидрофобности и стабильности при хранении также нашли широкое применение в качестве инициаторов различных свободнорадикальных процессов, например, при высокотемпературном (до 600 K) инициировании полимеризации, модификации полимеров, вулканизации эластомеров и отвердении лаковых композиций. В то же время данные по определению термодинамических свойств кремнийсодержащих пероксидов практически отсутствуют. Это объясняется сложностью получения образцов кремнийорганических пероксидов с чистотой, необходимой для прецизионных термодинамических исследований (более 99% основного компонента), и еще бóльшими сложностями самих исследований.

В работе [1] мы впервые определили энтальпии образования семи жидких метилсилильных ацетиленовых пероксидов. Использовали методику сжигания пероксидов со взрывом в калориметре с изотермической оболочкой. Вещества герметизировали в териленовых ампулах для одновременного поджигания всей поверхности образца и повышения температуры в зоне контакта, что обеспечило максимальную полноту сгорания. Териленовые ампулы изготавливали двойными для предотвращения диффузии молекул вещества сквозь пленку.

В представленной работе впервые приведены результаты экспериментального определения энтальпий образования четырех ацетиленовых трифенилсилановых пероксидов: 3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-трифенилсилил-1-бутина

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C{\equiv}CSi(C_6H_5)_3, \quad (I)$$

3-метил-3-*трет*-амилперокси-1-трифенилсилил-1-бутина

$$CH_3CH_2(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C{\equiv}CSi(C_6H_5)_3, \quad (II)$$

3-метил-3-*трет*-гексилперокси-1-трифенилсилил-1-бутина

$$CH_3(CH_2)_2(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C{\equiv}CSi(C_6H_5)_3, \quad (III)$$

4-метил-4-*трет*-бутилперокси-1-трифенилсилокси-2-пентина

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C{\equiv}CCH_2OSi(C_6H_5)_3. \quad (IV)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–III получали реакцией взаимодействия 3-метил-3-*трет*-алкилперокси-1-бутинов с бутиллитием и последующим взаимодействием образованных пероксиацетиленидов лития с трифенилхлорсиланом [2] по схеме:

$$ROOCMe_2C{\equiv}CH \xrightarrow{BuLi} ROOCMe_2C{\equiv}CLi \xrightarrow{Ph_3SiCl} \xrightarrow{Ph_3SiCl} ROOCMe_2C{\equiv}CSiPh_3.$$

Схема синтеза соединения IV [3]:

$$ROOCMe_2C{\equiv}CH \xrightarrow{BuLi} ROOCMe_2C{\equiv}CLi \xrightarrow{+CH_2O} \xrightarrow{+CH_2O} ROOCMe_2C{\equiv}CCH_2OLi \xrightarrow{Ph_3SiCl} \xrightarrow{Ph_3SiCl} ROOCMe_2C{\equiv}CCH_2OSiPh_3.$$

Очистку кристаллического соединения I проводили низкотемпературной перекристаллизацией из гексана. Жидкие вещества II, III очищали удалением летучих примесей вакуумированием в течение 3–4 ч при 323 K и 0.3 кПа, а жидкое соединение IV – вакуумированием в течение 2–3 ч при 303–313 K и 0.4 кПа.

Для идентификации синтезированных образцов проводили элементный анализ на содержание углерода, водорода, кремния и активного кисло-

рода, определяли молекулярную массу криоскопическим методом а также снимали ИК-, УФ- и ЯМР-спектры. Индивидуальность соединений подтверждали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254. Чистоту соединений определяли методом жидкостной хроматографии высокого давления с помощью системы, состоявшей из насоса, УФ- и рефрактометрического детекторов, колонки Separon SGX CN (длина 150 мм, диаметр 3.3 мм, размер частиц 7 мкм). Элюент: смесь гептан–изопропанол в соотношении 98 : 2 (по объему). Содержание основного компонента составляло не менее 99.2 мас. % для всех исследованных соединений. Природу примесей установить не удалось.

Температурные зависимости давления насыщенного пара соединений и их энтальпии испарения определяли интегральным эффузионным методом Кнудсена. Результаты такого определения соединений I–III, конструкция экспериментальной установки, надежность ее работы, особенности методики проведения эксперимента приведены в [4].

Давление насыщенного пара соединения IV определяли в серии из 18 опытов экстраполяцией давления пара в камере (диаметр отверстия в мембране 0.5903 мм) на "нулевую" площадь отверстия с использованием поправочного множителя 1.14. Вакуумная система установки обеспечивала достижение разрежения 0.1 Па за 45 ± 10 с. Массу эффундировавшего вещества Δm определяли взвешиванием эффузионной камеры с точностью $\pm 5 \times 10^{-6}$ г. Точность поддерживания температуры термостатирования, а также точности определения температуры опыта T и общего времени эффузии τ составляли ±0.1 K, ±0.05 K и ±1 с соответственно. Эффективное время эффузии (расчетное время в стационарном режиме, при котором масса эффундировавшего вещества равна таковой в нестационарном режиме) составляло 105 с.

Результаты эффузионных измерений вещества IV, включая давление насыщенного пара p и давление пара в камере $p_к$, представлены в табл. 1. Уравнение температурной зависимости давления насыщенного пара имеет вид

$$\ln p = (27.3 \pm 1.2) - (105.3 \pm 4.5) \times 10^2/T,$$

коэффициент корреляции уравнения $\rho = 99.98$, энтальпия испарения средняя в исследованном интервале температур $\Delta_v H = 87.6 \pm 3.7$ кДж/моль.

Сжигание исследованных соединений проводили в модернизированном калориметре В-08 МА, оснащенном изотермической (±0.003 K) оболочкой. Модернизация осуществлена для уменьшения потерь и колебаний теплоты. Отверстия термометров сопротивления максимально уплотняли пенопластовыми втулками. К нагревателям

Таблица 1. Результаты экспериментального определения температурной зависимости давления насыщенного пара IV

№	τ, с	$\Delta m \times 10^3$, г	T, K	$p_к$, Па	p, Па
1	4866	0.400	353.5	0.066	0.075
2	7266	1.320	362.7	0.149	0.170
3	7266	1.350	362.7	0.152	0.173
4	5466	1.565	367.8	0.236	0.269
5	5466	1.550	367.8	0.234	0.267
6	5466	1.515	367.8	0.228	0.260
7	5466	1.600	367.8	0.241	0.275
8	5467	1.875	371.6	0.284	0.324
9	5467	1.900	371.6	0.288	0.328
10	3668	1.870	376.0	0.425	0.485
11	3668	1.950	376.0	0.443	0.505
12	4566	2.610	379.4	0.479	0.546
13	4566	2.700	379.4	0.495	0.564
14	3666	3.025	382.5	0.693	0.790
15	3666	3.150	382.5	0.722	0.823
16	3666	2.905	382.9	0.666	0.759
17	3666	3.050	382.9	0.699	0.797
18	3666	3.745	386.0	0.862	0.983

системы термостатирования оболочки в опытах последовательно подключали сопротивление для уменьшения колебаний температуры оболочки. Трансформатор накаливания проволоки, поджигающей образец, заменяли набором конденсаторов. Энергия накаливания составила всего 1.3 ± ± 0.3 Дж в калибровочных и рабочих опытах и была исключена из расчетов. Энергетический эквивалент калориметрической системы (W = = 14930.5 Дж/В) определяли с точностью ±0.056% в серии из 10 опытов сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-1 (содержание основного компонента 99.995 мол. %). Теплота сгорания бензойной кислоты с учетом фактора Джессупа составляла 26426.9 Дж/г. Начальное давление кислорода, предварительно очищенного от горючих примесей, углекислого газа и воды, составляло 2.94×10^6 Па. Начальная температура главного периода во всех экспериментах составляла 298.15 K.

Твердый пероксид перед сжиганием таблетировали. Жидкие вещества II–IV герметизировали в двойных териленовых ампулах по методике [1]. Для уменьшения сажеобразования сжигание проводили в платиновом тигле. Незначительное количество сажи, образующейся на стенках платинового тигля, определяли взвешиванием с точностью $\pm 5 \times 10^{-6}$ г. После каждого сжигания проводили количественный анализ продуктов сгорания на присутствие моно- и диоксида углерода, сажи и азотной кислоты. Массу сгоревшего в опыте вещест-

ва определяли по количеству образовавшегося углекислого газа [5], точность определения $\pm 1 \times 10^{-4}$ г. Надежность газового анализа подтверждена в калибровочной серии экспериментов по сжиганию стандартной бензойной кислоты. Количество углекислого газа, образовавшегося при сжигании 1 г пленки и 1 г хлопчатобумажной нити, определенное экспериментально, составляло 2.2872 и 1.6284 г соответственно. Содержание монооксида углерода в продуктах сгорания не превышало чувствительности метода ($\pm 1 \times 10^{-6}$ г) определения CO. Количество азотной кислоты, образовавшейся в результате опыта, определяли титрованием 0.1 н. раствором NaOH. При таком способе подготовки исследованных веществ и проведения опыта полнота сгорания (k) находилась в пределах 99.05–99.97%, что вполне приемлемо для соединений столь сложного строения.

Для учета количества энергии (Дж/г), выделяющейся в опыте за счет побочных процессов, вводили поправки: на сгорание териленовой ампулы $Q_а$ = 22944.2 [6] и хлопчатобумажной нити $Q_н$ = 16704.2 [7], образование сажи $Q_с$ = 32800 [8] и раствора азотной кислоты $Q_к$ = 59 кДж/моль [5]. Результаты определения энергии сгорания соединений I–IV представлены в табл. 2, в которой кроме указанных введены обозначения: m – масса сгоревшего вещества, Q_Σ – общее количество выделившейся энергии, ΔT – исправленный подъем температуры в опыте, ΔU – энергия сгорания вещества в условиях бомбы при начальной температуре опыта. Значение энтальпий сгорания соединений отнесены к реакции:

$$C_aH_bO_cSi_d(ж, тв) + (a + b/4 - c/2 + d)O_2(г) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow aCO_2(г) + (b/2)H_2O(ж) + dSiO_2(ам, гидр). \quad (1)$$

При расчете стандартных энергий сгорания $\Delta U°(298.15\ K)$, энтальпий сгорания $\Delta_cH°(298.15\ K)$ и образования $\Delta_fH°(298.15\ K)$ исследованных пероксидов в конденсированном состоянии (табл. 3) учитывали поправку Уошберна π, поправку на работу расширения ΔnRT (Δn – изменение количества молей газа в реакции (1)) и использовали следующие справочные данные $\Delta_fH°(298.15\ K)$, кДж/моль: –393.514 ± 0.046 (CO_2(г)), –285.830 ± 0.042 (H_2O(ж)) [9], –939.39 ± 0.52 (SiO_2, ам.гидрат.) [10]. Стандартное отклонение среднего значения энергии сгорания вычислено с учетом коэффициента Стьюдента для 5%-ного уровня значимости. В табл. 3 представлены также стандартные энтальпии образования исследованных пероксидов в газовой фазе $\Delta_fH°$(г, 298.15 K), определенные с использованием энтальпий испарения соединения IV и соединений I–III, составляющих: 115.9 ± 3.2, 120.3 ± 5.8 и 126.3 ± 3.0 кДж/моль [1] соответственно, а также с использованием энтальпии плавления соединения I, равной 41 ± 1 кДж/моль [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединения I–III представляют гомологический ряд, каждый из последующих членов которого увеличивается на CH_2-группу. Вклад группы $C–(C)_2(H)_2$ в энтальпию образования соединений в жидком и газообразном состояниях[1], а также в энтальпию испарения, согласно схемам Бенсона [11], Кизина–Дворкина [12] и Лебедева–Мирошниченко [13], соответственно составляет –24, –20 и 4.8 кДж/моль.

Изменения энтальпиий образования соединений I–III в жидком и газообразном состояниях и их энтальпий испарения соответственно составляют –30 и –31, –26 и –25, а также 4.4 и 6.0 кДж/моль и в пределах точности определения совпадают с соответствующим вкладом CH_2-группы. Это свидетельствует об аддитивном характере изученных энтальпийных свойств соединений. Попарное сравнение строения соединений I–III с таковыми из [1] показывает, что одни из других можно получать формальной заменой триметилсиллильной и трифенилсиллильной групп. При этом различия энтальпий образования сравниваемых соединений в газовой фазе составляют 492; 481; 471 кДж/моль, совпадают в пределах точности их определения и подтверждают аддивнный характер энтальпийных свойств.

Указанное обстоятельство позволяет рассчитать вклады групп, содержащих кремний, неизвестные в аддитивных схемах. Такие вклады удалось определить только в энтальпию образования соединений в газовой фазе для схемы Бенсона, в которой наиболее полно представлены вклады групп, входящих в состав исследованных соединений. Кроме них в расчетах использовали величины инкрементов (кДж/моль): O–(C)(O) –19.32; $C–(O)(C)_2(C_т)$ –9.55, $C–(Si)(H)_3$ –42.17. Инкременты рассчитывали из энтальпий образования, надежно определенных для достаточно больших количеств соединений [14–16]. Подстановка групповых вкладов в энтальпии образования соединений I–III привела к получению переопределенной системы из трех уравнений, решение которой позволило определить вклад фрагмента $(C_т)\equiv CSi(C_б)_3$ равный 128 кДж/моль. Вклад группы $Si–(O)(C_б)_3$, равный –211 кДж/моль, определяли подстановкой соответствующих групповых вкладов в энтальпию образования соединения IV.

[1] Скобки в групповых вкладах обозначают окружение центрального атома, а подстрочные индексы – количество атомов данного вида в окружении; $C_т$ – атом C у тройной связи, $C_б$ – в бензольном кольце.

Таблица 2. Результаты экспериментального определения энергий сгорания исследованных соединений

m, г	ΔT, В	Q_Σ, Дж	$Q_н$, Дж	$Q_а$, Дж	$Q_к$, Дж	$Q_с$, Дж	k, %	$-\Delta U$, Дж/г
$(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C{\equiv}CSi(C_6H_5)_3$								
0.127610	0.3306	4936.2	49.36	965.95	2.95	6.56	99.76	38413.3
0.11690	0.3022	4512.1	46.90	971.34	2.36	6.70	99.80	38319.5
0.221580	0.5733	8559.9	49.44	948.63	1.77	6.89	99.86	38486.4
0.208400	0.5365	8010.5	47.52	921.09	4.72	7.87	99.82	38312.3
0.223425	0.5760	8600.3	51.20	930.27	3.54	10.99	99.55	38476.9
0.173020	0.4463	6663.7	37.58	1078.72	2.95	9.84	99.82	38411.7
0.155925	0.4020	6002.3	37.58	987.40	0.89	6.56	99.73	38390.8
$CH_3CH_2(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C{\equiv}CSi(C_6H_5)_3$								
0.128565	0.3998	5969.4	47.61	965.95	2.95	11.97	99.48	38815.9
0.117135	0.3692	5512.5	36.75	971.34	2.36	10.50	99.59	38675.8
0.123600	0.3856	5757.4	42.01	948.63	1.77	15.58	99.84	38735.6
0.166170	0.4937	7371.4	41.18	921.09	4.72	20.17	99.95	38677.4
0.127825	0.3945	5890.3	42.60	930.27	3.54	18.20	99.46	38794.9
0.129925	0.4106	6130.7	42.26	1078.72	2.95	12.30	99.63	38774.0
0.128450	0.4110	6136.6	43.60	987.40	0.89	9.68	99.65	38792.3
$CH_3(CH_2)_2(CH_3)_2COOC(CH_3)_2C{\equiv}CSi(C_6H_5)_3$								
0.102105	0.3360	5016.8	50.11	1000.71	1.18	11.97	99.80	39018.5
0.107570	0.3503	5230.3	49.61	1012.07	0.59	7.87	99.58	38981.5
0.11290	0.3594	5366.2	49.95	1001.06	0.59	13.45	99.63	39032.7
0.120710	0.3820	5703.6	51.28	955.74	0.59	9.68	99.83	39044.2
0.119675	0.3841	5735.0	48.02	1040.75	0.59	6.89	99.95	38897.9
0.122320	0.3870	5778.3	37.42	992.22	1.18	10.99	99.82	38977.3
0.121305	0.3836	5727.5	45.69	966.52	2.36	10.99	99.97	38951.2
$(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C{\equiv}CCH_2OSi(C_6H_5)_3$								
0.107365	0.3301	4928.7	57.96	950.46	1.18	7.87	99.56	36731.9
0.150230	0.4364	6515.9	62.47	973.52	1.18	7.05	99.58	36669.9
0.152825	0.4441	6630.9	73.08	1017.80	1.18	10.82	99.05	36655.1
0.145165	0.4227	6311.3	59.38	963.77	0.59	9.51	99.52	36662.3
0.144890	0.4280	6390.5	57.71	1042.47	1.77	6.23	99.52	36720.3
0.155300	0.4489	6702.5	58.80	971.46	0.59	14.92	99.52	36791.2
0.146095	0.4283	6394.9	45.85	1012.18	1.18	7.71	99.25	36844.5
0.118120	0.3626	5414.0	49.69	1045.68	1.18	10.33	99.74	36725.1
0.141610	0.4156	6205.3	50.20	994.63	1.18	11.97	99.75	36603.0
0.108865	0.3351	5003.4	46.86	983.27	1.18	8.36	99.81	36624.9
0.120600	0.3622	5408.0	47.36	974.33	1.18	10.00	99.52	36622.9

Для расчета энергии пероксидной связи составляли систему реакций гомолитического разложения пероксидов и соответствующую им систему термохимических уравнений:

$$R_1OOR_2 \longrightarrow R_1O^{\bullet} + R_2O^{\bullet},$$

$$D(O{-}O) = \Delta_f H^\circ(R_1O^{\bullet}) + \Delta_f H^\circ(R_2O^{\bullet}) - \Delta_f H^\circ(I);$$

$$R_3OOR_2 \longrightarrow R_3O^{\bullet} + R_2O^{\bullet},$$

$$D(O{-}O) = \Delta_f H^\circ(R_3O^{\bullet}) + \Delta_f H^\circ(R_2O^{\bullet}) - \Delta_f H^\circ(II);$$

$$R_4OOR_2 \longrightarrow R_4O^{\bullet} + R_2O^{\bullet},$$

$$D(O{-}O) = \Delta_f H^\circ(R_4O^{\bullet}) + \Delta_f H^\circ(R_2O^{\bullet}) - \Delta_f H^\circ(III);$$

$$R_1OOR_5 \longrightarrow R_1O^{\bullet} + R_5O^{\bullet},$$

$$D(O{-}O) = \Delta_f H^\circ(R_1O^{\bullet}) + \Delta_f H^\circ(R_5O^{\bullet}) - \Delta_f H^\circ(IV),$$

Таблица 3. Стандартные энтальпии сгорания и образования ацетиленовых пероксидов, кДж/моль

Соединение	$-\Delta U°$ (298.15 K)	π	$-\Delta nRT$	$-\Delta_c H°$ (298.15 K)	$\Delta_f H°$ (конд., 298.15 K)	$\Delta_f H°$ (г, 298.15 K)	
						опыт	расчет
I	15914 ± 26	8	19	15933 ± 26	81 ± 26	238 ± 27	233
II	16603 ± 23	8	20	16623 ± 23	92 ± 23	212 ± 23	212
III	17250 ± 21	9	21	17271 ± 21	61 ± 21	187 ± 21	192
IV	16305 ± 21	9	19	16324 ± 21	–207 ± 21	–119 ± 21	–119

где $R_1O^{\cdot}$ = $Me_3CO^{\cdot}$, $R_2O^{\cdot}$ = $Ph_3SiC{\equiv}CCMe_2O^{\cdot}$, $R_3O^{\cdot}$ = t-$C_5H_{11}O^{\cdot}$, $R_4O^{\cdot}$ = t-$C_6H_{13}O^{\cdot}$, $R_5O^{\cdot}$ = = $(Ph)_3SiOCH_2C{\equiv}CCMe_2O^{\cdot}$.

При этом известные энтальпии образования $\Delta_f H°$ радикалов, образующихся при диссоциации соединений по пероксидной связи, составляют: –96.2 для $Me_3CO^{\cdot}$ [17] и –121.3 для t-$C_5H_{11}O^{\cdot}$ [18]. Этих данных оказалось недостаточно для решения системы уравнений. Однако если учесть схожесть строения соединений I–III и соединений в [1], а также тот факт, что отличия в строении соединения IV от остальных начинаются только с атомов, находящихся в четвертом окружении от пероксидной связи, то можно вполне строго воспользоваться энергией пероксидной связи [1], равной 148 кДж/моль. В результате решения системы уравнений определены энтальпии образования $\Delta_f H°$ радикалов: $Ph_3SiC{\equiv}CCMe_2O^{\cdot}$, $(Ph)_3SiOCH_2C{\equiv}CC(CH_3)_2O^{\cdot}$ и $CH_3(CH_2)_2(CH_3)_2CO^{\cdot}$, равные 482, 125 и –147 кДж/моль соответственно. Энтальпия образования последнего радикала, полученная из [1], равна –131 кДж/моль. Поэтому следует использовать среднюю величину (–139 кДж/моль).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дибривный В.Н., Мельник Г.В., Кочубей В.В., и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 232.
2. *Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А. и др.* // Журн. орган. химии. 1993. Т. 63. № 1. С. 143.
3. *Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Гуринова Е.С. и др.* // Там же. 1994. Т. 64. № 8. С. 1692.
4. *Дибривный В.Н., Луцив Г.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2254.
5. Experimental Thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N.Y., L.: Intersci. Publ., 1956. V. 2. 326 p.
6. *Пименова С.М.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 16 с.
7. *Мельник Г.В.* Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львов: ЛНУ им. І. Франко, 2000. 18 с.
8. *Попов М.М.* Термометрия и калориметрия. М.: Изд-во МГУ, 1954. 944 с.
9. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977. // J. Chem. Thermodyn. 1978. № 10. P. 903.
10. *Воронков М.Г., Ключников В.А., Данилова Т.Ф., Корчагина А.Н. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 9. С. 1970.
11. *Benson S.* Thermochemical kinetics. Inc., N.Y.; L.; Sydney: John Wiley & Sons. 1971. 308 p.
12. *Кизин А.Н., Дворкин П.Л., Ригова Г.Л., Лебедев Ю.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 372.
13. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
14. *Мосин А.Н.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 3. С. 866.
15. *Ван-Чин-Сян Ю.Я.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1986. 32 с.
16. *Рабинович И.Б., Кипарисова Е.Г., Александров Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 200. С. 1116.
17. *Ван-Чин-Сян Ю.Я., Качурина Н.С., Павловский Ю.П. и др.* // Органические пероксиды и гомолитические реакции с их участием. Межвуз. сб. научн. трудов. Волгоград: ВПИ, 1989. С. 69.
18. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 413–423

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛИКАТОВ МАГНИЯ

© 2006 г. А. И. Зайцев*, Н. А. Арутюнян, Н. Г. Шапошников*, Н. Е. Зайцева*, В. Т. Бурцев*****

**Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва*

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

****Российская академия наук, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва*

E-mail: aizaitsev@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 04.03.2005 г.

Методом кнудсеновской масс-спектрометрии исследованы термодинамические свойства всех фаз системы $MgO–SiO_2$ в широком интервале температур (1571–1873 K) и полном диапазоне составов. Использован подход, основанный на генерировании летучих продуктов взаимодействия в результате протекания реакций восстановления оксидных компонентов. В качестве восстановителя использованы Nb, Ta, Mo. По найденным величинам отношения интенсивностей ионных токов $I(Mg^+)/I(SiO^+)$ рассчитаны активности, парциальные термодинамические функции компонентов в жидких и кристаллических смесях $MgO–SiO_2$, а также интегральные термодинамические функции образования *орто-* и *мета*-силиката магния. Впервые получены прямые и достоверные сведения о термодинамических свойствах всех фаз системы при высоких температурах. На основе полученных результатов с привлечением всех имеющихся сведений о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе $MgO–SiO_2$ разработана статистико-термодинамическая модель жидких силикатов магния, которая базируется на представлениях о них как об ассоциированной жидкости. Параллельно решена задача получения взаимосогласованных данных о термодинамических функциях всех фаз и условиях их равновесия. Установлено существование в жидких смесях $MgO–SiO_2$, кроме полимерных кремнекислородных структур произвольной величины и пространственной конфигурации, гетеромолекулярных комплексов вида MS, M_2S, M_3S ($S = SiO_2$, $M = MgO$). Адекватность полученных результатов подтверждена как практически полным совпадением найденных расчетом величин термодинамических свойств и условий равновесия фаз с данными экспериментальных определений, так и общими закономерностями, существующими для двойных силикатных систем.

Силикаты магния являются составной частью значительного числа минералов – поэтому представляют исключительный интерес для наук о Земле, планетологии, космологии. Они находят применение во многих областях промышленности, техники, строительства. Для прогнозирования природных явлений, оптимизации технологических параметров широкого круга процессов и производств, разработки новых керамических, металлокерамических материалов, стекол, флюсов, шлаков и шлакообразующих смесей необходимы как достоверные данные о термодинамических свойствах силикатов магния при высоких температурах, так и адекватные модельные представления их температурно-концентрационных зависимостей.

Однако до настоящего времени такого рода сведения практически отсутствуют. Результаты экспериментального определения термодинамических свойств расплава [1, 2] находятся в противоречии с существующей информацией о диаграмме состояния [3]. Описание термодинамических характеристик промежуточных фаз базируется, в основном, на данных низкотемпературных измерений и экстраполяции температурных зависимостей теплоемкости [4]. Модельное описание термодинамических свойств расплава $MgO–SiO_2$ [4, 5] основано на концепции Темкина [6] ионных растворов или подрешеток [4] и квазихимических представлениях [5]. Отмеченные подходы имеют ряд ограничений, в частности, они фактически пренебрегают ключевым явлением – полимеризацией кремний-кислородных группировок в силикатных расплавах [7–9]. В результате достигаемый уровень описания температурно-концентрационных зависимостей термодинамических свойств, а также условий равновесия фаз характеризуется ограниченной точностью. При переходе к трактовке с упомянутых позиций ряда наиболее важных для конструирования шлаков и шлакообразующих смесей физико-химических свойств, таких как вязкость, поверхностное натяжение, стеклообразующая способность, расхождение с опытом сильно возрастает [9, 10].

Цель настоящей работы – определение термодинамических свойств всех фаз системы $MgO–SiO_2$

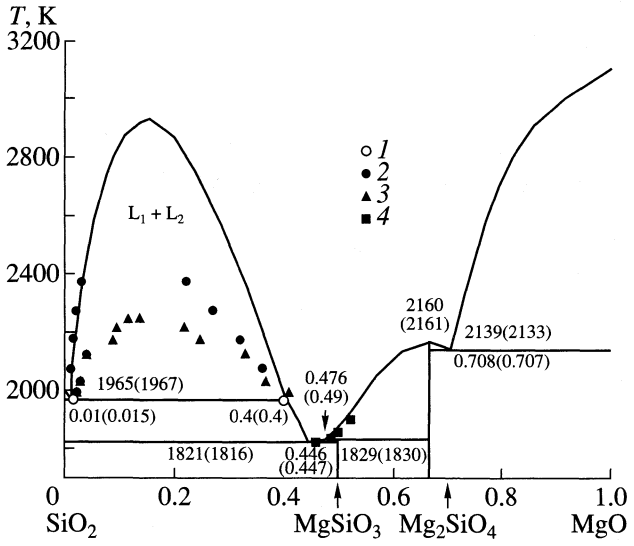


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $MgO–SiO_2$. Линии и значения без скобок – результат настоящего расчета, величины в скобках – данные [3], точки – экспериментальные данные: *1* – [21, 22], *2* – [23], *3* – [24], *4* – [26].

для широкого интервала температур (1571–1873 K) и полного диапазона составов, разработка на основе полученных результатов адекватной статистико-термодинамической модели расплава, позволяющей описывать с точностью не хуже экспериментальной температурно-концентрационные зависимости термодинамических характеристик, условия равновесия фаз, прогнозировать физико-химические свойства и структурное состояние жидких композиций $MgO–SiO_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения осуществляли методом кнудсеновской масс-спектрометрии с использованием подхода [11], основанного на генерировании летучих продуктов взаимодействия в результате протекания реакций восстановления оксидных компонентов. При взаимодействии смесей $MgO–SiO_2$ с восстановителем R, которым служил материал самой эффузионной ячейки (R = Ta, Nb, Mo) или специально вводимые добавки порошков указанных металлов, протекают следующие реакции:

$$n\mathrm{MgO(тв., ж)} + \mathrm{R(тв.)} = \mathrm{RO}_n\mathrm{(г)} + n\mathrm{Mg(г)}, \quad (1)$$

$$n\mathrm{SiO_2(тв., ж)} + \mathrm{R(тв.)} = \mathrm{RO}_n\mathrm{(г)} + n\mathrm{SiO(г)}. \quad (2)$$

Выполненные расчеты и предварительные эксперименты показали, что при изучении как жидких, так и кристаллических смесей $MgO–SiO_2$ реализуются оба процесса (1) и (2). Поэтому определение термодинамических свойств компонентов может базироваться на исследовании равновесия реакции:

$$\mathrm{SiO_2(тв., ж)} + \mathrm{Mg(г)} = \mathrm{MgO(тв., ж)} + \mathrm{SiO(г)}, \quad (3)$$

Композиции $MgO–SiO_2$ синтезировали из MgO и SiO_2 марки "ос.ч.", предварительно просушенных при нагревании в вакууме. Часть образцов получали непосредственно в эффузионной камере, другую – приготавливали путем предварительного сплавления компонентов в закрытых молибденовых тиглях в вакууме не хуже 10^{-4} Па и последующего длительного гомогенизирующего отжига. Выборочный химический и рентгенофазовый анализ образцов после проведения опытов показал, что во время выполнения измерений не происходит ни сколько-нибудь существенного растворения оксидов Nb, Ta, Mo, ни изменения стехиометрии MgO, SiO_2 по кислороду, т.е. конфигурационная точка состава образца не выходит за пределы квазибинарного разреза $MgO–SiO_2$ системы Mg–O–Si. На рентгенограммах присутствовали только линии, соответствующие сочетаниям равновесных фаз системы $MgO–SiO_2$. Аппаратурное оформление и методика проведения измерений подробно описаны ранее [11, 12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В масс-спектрах насыщенного пара над $MgO–SiO_2$ были зарегистрированы ионы Mg^+, SiO^+, MoO^+, MoO_2^+, MoO_3^+, NbO^+, NbO_2^+, TaO^+, TaO_2^+, которые образуются в результате ионизации молекул Mg, SiO, MoO, MoO_2, MoO_3, NbO, NbO_2, TaO, TaO_2. Наиболее интенсивные линии соответствовали Mg^+, SiO^+, MoO_2^+, NbO_2^+, TaO_2^+.

В кристаллическом состоянии системы $MgO–SiO_2$ (рис. 1) существуют две промежуточные фазы: *мета*-($MgSiO_3$) и *орто*-силикатного (Mg_2SiO_4) составов [3]. Определение отношения интенсивностей ионных токов $I(Mg^+)/I(SiO^+)$ для всех гетерогенных смесей позволило с использованием выражения для константы равновесия реакции (3) выразить парциальную энергию Гиббса MgO и SiO_2 в двухфазной области $MgSiO_3 + Mg_2SiO_4$, следующим образом:

$$\Delta G''(\mathrm{MgO}) = \frac{RT}{3}\left\{\ln\frac{I''(\mathrm{Mg^+})}{I''(\mathrm{SiO^+})} - \ln\frac{I'(\mathrm{Mg^+})}{I'(\mathrm{SiO^+})}\right\}, \quad (4)$$

$$\Delta G''(\mathrm{SiO_2}) = \frac{RT}{2}\left\{\ln\frac{I'''(\mathrm{Mg^+})}{I'''(\mathrm{SiO^+})} - \ln\frac{I''(\mathrm{Mg^+})}{I''(\mathrm{SiO^+})}\right\}, \quad (5)$$

где величины с индексом (') соответствуют гетерогенному полю $MgO + Mg_2SiO_4$, (") – $MgSiO_3 + Mg_2SiO_4$, (''') – $MgSiO_3 + SiO_2$.

Для каждой из областей сосуществования двух кристаллических фаз было исследовано несколько образцов разного состава. Измеренные в различных экспериментальных условиях (материал эффузионной камеры, диаметр эффузионного от-

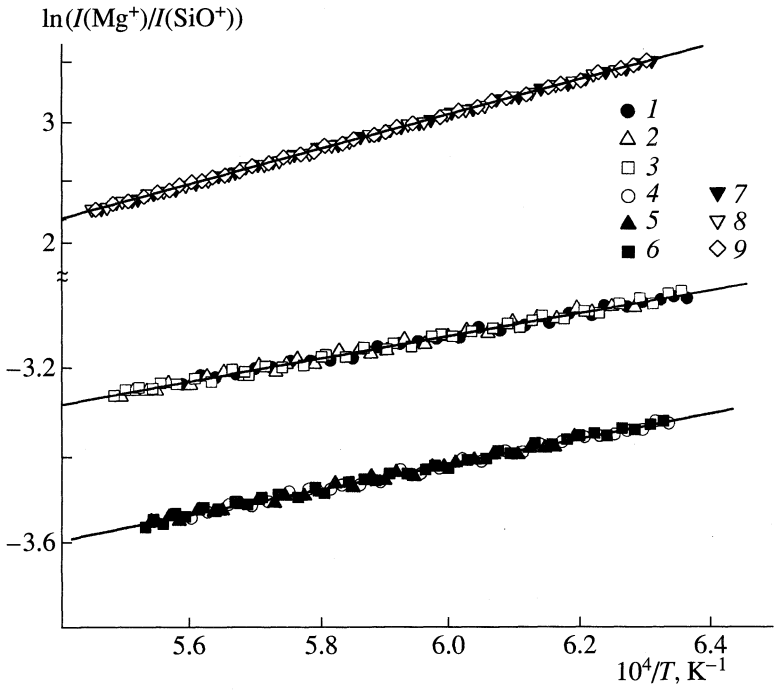


Рис. 2. Температурные зависимости $\ln\{I(Mg^+)/I(SiO^+)\}$ найденные при исследовании кристаллических смесей MgO–SiO_2 разного состава в различных экспериментальных условиях ($x(SiO_2)$, материал эффузионной ячейки, диаметр эффузионного отверстия, $d_{эф}$, мм): *1* – 0.498, Nb, 0.162; *2* – 0.486, Ta, 0.190; *3* – 0.403, Mo, 0.284; *4* – 0.605, Nb, 0.154; *5* – 0.563, Ta, 0.181; *6* – 0.528, Mo, 0.232; *7* – 0.678, Nb, 0.129; *8* –0.745, Ta, 0.157; *9* – 0.811, Mo, 0.201.

верстия) отношения интенсивностей токов ионов Mg^+ и SiO^+ были хорошо воспроизводимы (рис. 2). Максимальное расхождение не превышало погрешность определения (~1%), что позволило произвести их совместную обработку. На основании найденных методом наименьших квадратов коэффициентов температурных зависимостей $\ln\{I(Mg^+)/I(SiO^+)\} = A/T + B$ (табл. 1) рассчитана согласно уравнениям (4), (5) парциальная энергия Гиббса MgO и SiO_2 в гетерогенном поле $MgSiO_3$ + + Mg_2SiO_4 относительно кристаллического MgO и β-кристобалита (в Дж/моль):

$$\Delta G''(MgO) = -(32144 \pm 245) + (2.15 \pm 0.16)T, \quad (6)$$

$$\Delta G''(SiO_2) = (1302 \pm 332) + (2.01 \pm 0.24)T. \quad (7)$$

Определение парциальных термодинамических характеристик обоих компонентов в гетерогенной смеси *мета-* и *орто*-силиката магния позволило вычислить интегральные термодинамические функции их образования (в Дж/моль):

$$\Delta_f G(MgSiO_3) = -(30842 \pm 413) + (0.14 \pm 0.29)T, \quad (8)$$

$$\Delta_f G(Mg_2SiO_4) = -(62986 \pm 592) + (2.19 \pm 0.40)T. \quad (9)$$

Зависимость x(MgO) от $\ln\{I(Mg^+)/I(SiO^+)\}$, полученная при исследовании расплава MgO–SiO_2, имеет сложный вид (рис. 3). Наблюдаемые изломы соответствуют положению границ стабильности жидкой фазы. Выполненные вычисления привели к значениям $x^l(SiO_2) = 0.488$ и 0.563 ($T = 1873$ K) для координат ликвидуса со стороны ортосиликата магния и кремнезема соответственно, что практически совпадает с данными о диаграмме состояния $x^l(SiO_2) = 0.494$ и 0.562 ($T = 1873$ K) [3]. Активности компонентов в жидкой фазе находили путем

Таблица 1. Параметры температурных зависимостей отношения интенсивностей ионных токов $\ln\{I(Mg^+)/I(SiO^+)\} = A/T + B$ над кристаллическими смесями MgO–SiO_2

Фазовое поле	T, K	n	$A \pm \Delta A$	$-B \pm \Delta B$
MgO + Mg_2SiO_4	1584–1835	95	14190 ± 68	5.455 ± 0.040
$MgSiO_3$ + Mg_2SiO_4	1571–1824	95	2592 ± 56	4.680 ± 0.040
$MgSiO_3$ + SiO_2	1578–1808	92	2905 ± 57	5.164 ± 0.040

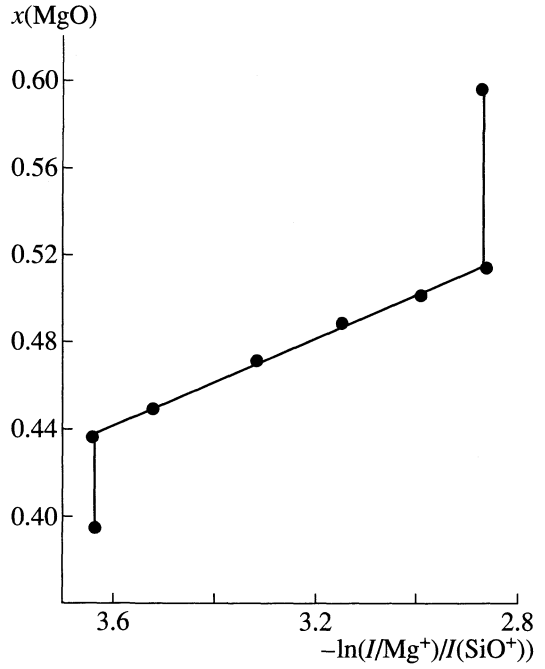


Рис. 3. Зависимость x_{MgO} от $\ln\{I(Mg^+)/I(SiO^+)\}$ при 1873 K.

интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема, записанного через отношение интенсивностей ионных токов. Например, активность MgO в расплаве $MgO–SiO_2$ вычисляли по соотношению:

$$\ln a(\mathrm{MgO}) = \\ = -\int_{x(\mathrm{MgO})=x^{\mathrm{I}}(\mathrm{MgO})}^{x(\mathrm{MgO})} x(\mathrm{SiO_2})\,d\ln\frac{a(\mathrm{SiO_2})}{a(\mathrm{MgO})} = \\ = -\int_{x(\mathrm{MgO})=x^{\mathrm{I}}(\mathrm{MgO})}^{x(\mathrm{MgO})} x(\mathrm{SiO_2})\,d\ln\left(\frac{I(\mathrm{Mg^+})}{I(\mathrm{SiO^+})}\right). \qquad (10)$$

Исходное значение a(MgO) в области равновесия расплава с Mg_2SiO_4 рассчитывали с использовани-

Таблица 2. Активности компонентов расплава $MgO–SiO_2$ относительно β-кристобалита и кристаллического MgO при 1873 K

$x(SiO_2)$	$a(SiO_2)$	a(MgO)	$x(SiO_2)$	$a(SiO_2)$	a(MgO)
0.486*	0.693	0.181	0.528	0.865	0.144
0.498	0.737	0.171	0.550	0.951	0.129
0.511	0.797	0.158	0.563	1.0	0.122

* Область сосуществования расплава и Mg_2SiO_4.

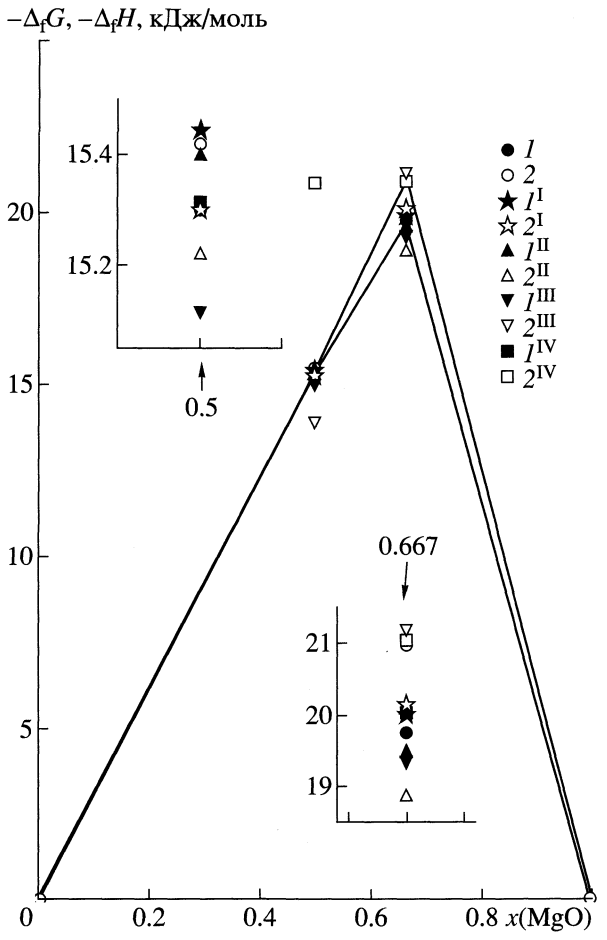


Рис. 4. Термодинамические функции (*1*–*1*"" – Δ_fG, *2*–*2*"" – Δ_fH) образования силикатов магния (T = 1700 K) из β-кристобалита и кристаллического MgO по результатам настоящих измерений (*1*, *2*), расчета (*1*', *2*') и данным других авторов: *1*", *2*" – [4], *1*"", *2*"" – [5], *1*"", *2*"" – [13]. Величины представлены в предположении: 1 моль = N_A молекул компонентов.

ем уравнения (9) и найденной величины $a(SiO_2)$. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Концентрационные зависимости термодинамических функций образования кристаллических композиций $MgO–SiO_2$ асимметричны (рис. 4). Их экстремумы смещены в сторону MgO и приходятся на состав форстерита (Mg_2SiO_4), что хорошо согласуется с видом диаграммы состояния $MgO–SiO_2$ (рис. 1). Для сопоставления на рис. 4 приведены величины энергии Гиббса Δ_fG и энтальпии Δ_fH образования протоэнстатита ($MgSiO_3$) и форстерита по данным справочного издания [13], а также найденные авторами [4, 5] в результате совместного анализа (оптимизации) всех имеющихся сведений о термодинамических свойствах и условиях равновесия фаз в системе $MgO–SiO_2$. Видно, что во всех работах установлены близкие значения Δ_fG, в то время как в значениях Δ_fH наблюда-

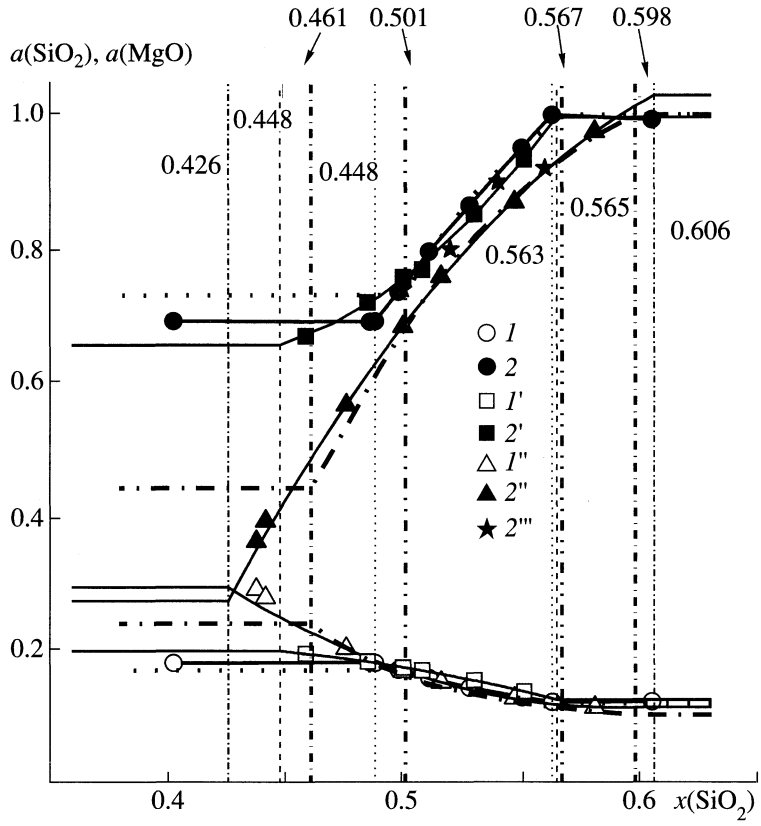


Рис. 5. Активности компонентов расплава $MgO–SiO_2$ (*1–1''* – MgO, *2–2'''* – SiO_2) по результатам настоящего исследования при 1873 K (*1*, *2*) и данным других авторов: *1'*, *2'* – при 1873 K [1]; *1''*, *2''* – при 1973 K [2], *2'''* – при 1873 K [14]. Вертикальными линиями обозначены границы стабильности жидкой фазы.

ется существенное различие. В справочнике [13] для $\Delta_f H(MgSiO_3)$ рекомендована слишком низкая величина, свидетельствующая о сопоставимости прочности химической связи в *орто-* и *мета*-силикате магния, что плохо согласуется с инконгруэнтным характером плавления последнего (рис. 1). Напротив, в работе [4] для изменения энтальпии, связанного с образованием форстерита из компонентов, найдено слишком малое значение. Отмеченные обстоятельства, по всей видимости, обусловлены отсутствием до настоящего времени прямых экспериментальных определений термодинамических функций образования силикатов магния при высоких температурах и необходимостью экстраполяции на широкий температурный интервал свойств, измеренных при относительно низких температурах.

Активности компонентов расплава $MgO–SiO_2$, найденные нами и в работах [1, 2, 14] близки (рис. 5), однако, различаются видом концентрационной зависимости. Авторами [1, 2] установлено существование значительно более широкой (расширенной в область выделения ортосиликата магния) области стабильности жидкой фазы при 1873, 1973 K, чем это следует из данных о диаграмме состояния [3]. Именно в указанной области составов наблюдается наиболее высокая предрасположенность жидких смесей $MgO–SiO_2$ к стеклообразованию [10, 15]. По всей видимости, при проведении измерений [1, 2] не удалось избежать переохлаждения расплава, что и привело к некоторому искажению концентрационных функций активности. В работе [14] активность SiO_2 в жидкой фазе найдена косвенным методом при исследовании распределения Si между сплавами Fe–Si–C насыщенными по C или SiC и расплавом $MgO–SiO_2$.

Термодинамические характеристики как жидких, так и кристаллических композиций $MgO–SiO_2$ в настоящей работе установлены при исследовании нескольких образцов одного и того же или разного состава в различных экспериментальных условиях. Во всех случаях наблюдалось совпадение в пределах ошибок опыта (~1%) искомых величин. Ни один из методов расчета не требовал привлечения сведений о сечениях ионизации газообразных молекул и константе чувствительности масс-спектрального прибора, что существенно повышало точность определения термодинамических свойств.

Детальное экспериментальное и теоретическое исследование силикатных и алюмосиликатных расплавов разной степени сложности [9–11, 16, 17] позволило разработать подход, базирующийся на представлении о них, как об ассоциированных жидкостях, который позволяет адекватно трактовать не только термодинамические характеристики, фазовые равновесия, но и структурное состояние расплава, широкий круг физико-химических свойств [9–10]. Ключевым является предположение о присутствии в жидких силикатах лишь частично диссоциированных на ионы молекулоподобных комплексов или ассоциатов, которые характеризуются определенным химическим составом и находятся в динамическом равновесии с неассоциированными мономерными частицами. В соответствии с результатами работ [9–11, 16, 17] применительно к расплаву $MgO–SiO_2$, это означает, что его основные структурные единицы – неассоциированные или мономерные молекулы компонентов, гетеромолекулярные ассоциативные комплексы MS, M_2S и полимерные структуры SiO_2. (S = SiO_2; M = MgO). Последние включают кремний-кислородные сетки различных размеров и конфигураций (S_w, $2 \le w \le \infty$). Такой выбор структурных единиц расплава обоснован результатами большого числа дифракционных и нейтронографических исследований структуры и определения концентрационных и температурных зависимостей структурно-чувствительных физико-химических свойств жидких силикатов (см., например, [18]). Сделанные предположения позволяют выразить энергию Гиббса образования расплава $MgO–SiO_2$ уравнением:

$$\Delta_f G = \sum_{I} n(I)\Delta_f G^\circ_m(I) + RT\left\{\sum_{J_1} n(J_1)\ln[x(J_1)] + \sum_{I} n(I)\ln[x(I)]\right\} - \sum_{w=2}^{\infty} n^\circ(S_w)\Delta_f G^\circ_m(S_w) - RT\sum_{w=2}^{\infty} n^\circ(S_w)\ln[x^\circ(S_w)] + \Delta_f G^E, \quad (11)$$

где I – любой ассоциативный или полимерный комплекс; J_1 – любая мономерная частица; $\Delta_f G^\circ_m(I) = -RT\ln K(I) = \Delta_f H^\circ_m(I) - T\Delta_f S^\circ_m(I)$ – мольная энергия Гиббса образования ассоциативного или полимерного комплекса I; $K(I)$ – константа равновесия соответствующей реакции ассоциации или полимеризации; $n(I)$, $x(I)$, $n(J_1)$, $x(J_1)$ обозначают количества вещества и мольные доли ассоциативных, полимерных и мономерных частиц; $n^\circ(S_w)$ и $x^\circ(S_w)$ – количества вещества и мольные доли полимерных структур в чистом жидком диоксиде кремния; $\Delta_f G^E$ – избыточная энергия Гиббса образования ассоциированного раствора, обусловленная присутствием отличных от ковалентной, ответственной за ассоциацию, компонентов химической связи, а также разностью между объемами мономерных и ассоциированных частиц. Для представления избыточного терма $\Delta_f G^E$ предложено [9–11] выражение вида:

$$\Delta_f G^E = \sum_{i,j} L_{i,j} \frac{n_M^i n_S^i}{n^{(i+j-1)}}, \quad (12)$$

где $n = n_M + n_S$, n_M и n_S – числа молей исходных компонентов; $L_{i,j}$ – параметры, зависимые от температуры. Физический смысл представления $\Delta_f G$ выражениями (11)–(12) состоит в предположении, что одна и та же молекула MgO или SiO_2 в их жидкой смеси может быть подвержена одновременно двум типам химического взаимодействия с окружающими частицами: делокализованному ионному и направленному ковалентному. В соответствии с выводами [10, 16, 17], предполагали, что константа равновесия реакции присоединения кремнекислородной группировки не зависит от величины и конфигурации полимерного комплекса. Это позволяет получить относительно простые уравнения для расчета активностей компонентов по параметрам уравнений (11), (12), которые подробно описаны в работах [9, 10]. Более того, результаты [9–11, 16, 17] однозначно свидетельствуют о независимости энтальпии $\Delta_r H$ и энтропии $\Delta_r S$ реакции самоассоциации молекул SiO_2 от химической природы жидкой смеси, в которой она происходит. Поэтому в вычислениях использовали установленные ранее [9, 10, 16, 17] значения $\Delta_r H$ = = –92575 Дж/моль, $\Delta_r S$ = –27.2 Дж/(моль K).

Термодинамические параметры реакций образования гетеромолекулярных ассоциативных комплексов, количество термов и величины коэффициентов в уравнении (12) определяли методом косвенной оптимизации. Он состоял в варьировании параметров модели и нахождении минимума суммы квадратов невязок $[(a_{эксп} - a_{расч})/a_{расч}]^2$ между рассчитанными и экспериментально найденными активностями компонентов расплава. Однако ввиду узости исследованного температурно-концентрационного диапазона жидкой фазы $MgO–SiO_2$ полученный в настоящем исследовании массив данных по активностям оказался слишком мал для точного установления искомых характеристик. Поэтому на следующем этапе для достижения поставленной цели использовали все имеющиеся сведения о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе $MgO–SiO_2$. Параллельно решали задачу получения взаимосогласованных данных о термодинамических функциях всех фаз и условиях их равновесия.

Исходными данными, кроме представленных выше результатов измерений служили сведения о термодинамических свойствах и диаграмме состояния системы $MgO–SiO_2$ [3] с учетом следующих обстоятельств. В [3] на основании выводов [19] принято, что при эвтектической температуре (2133 K) растворимость Mg_2SiO_4 в MgO достигает 11 мол. %, а MgO в Mg_2SiO_4 – 0.5 мол. %. Детальное исследование [20], выполненное методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, свидетельствует о незначительной растворимости SiO_2 в MgO, составляющей при 2123 K менее 0.34 мол. %. Исходя из существенного различия кристаллических структур SiO_2 и MgO и общих закономерностей строения диаграмм состояния двойных силикатных систем [3], можно отдать предпочтение выводам [20], что находит подтверждение в заключении авторов [5]. Поэтому в предлагаемой работе существованием первичных твердых растворов и областей однородности у промежуточных фаз пренебрегали.

Исследования [21–24] монотектического превращения $L_1 + SiO_2 = L_2$ привели к близким результатам: T = 1967 K, $x_1(SiO_2)$ = 0.985, $x_2(SiO_2)$ = 0.6 [21, 22]; T = 1973 K, $x_1(SiO_2)$ = 0.989, $x_2(SiO_2)$ = 0.6 [23]; T = 1987 K, $x_1(SiO_2)$ = 0.978, $x_2(SiO_2)$ = 0.59 [24]. Однако полученные данные о координатах купола расслоения и критической точки (рис. 1) заметно различаются как между собой, так и в существенной степени находятся в противоречии с общими закономерностями для двойных силикатных систем, свидетельствующими о расширении температурно-концентрационной области расслоения жидкости на основе SiO_2 при снижении основности второго оксида (табл. 3) [3, 11, 17, 25].

Для форстерита Mg_2SiO_4 дополнительно использовали сведения (табл.4) о температуре плавления [26], об энтальпии образования, найденные методом калориметрии растворения для 970 K [27] и 1170 K [28]; а также данные об изменении энтальпии в интервале температур 298–1808 K [29] и величинах C_p(298 K) и $S°$(298 K) [30].

Согласно [31], *мета*-силикат магния $MgSiO_3$ существует в трех полиморфных формах: клиноэнстатит (до 968.5 K), энстатит (968.5–1258 K), протоэнстатит (1258–1830 K). Для их термодинамического описания использовали результаты определения C_p(298 K) и $S°$(298 K) [32], энтальпии образования при 970 K [27] и 1170 K [33], а также величины C_p(298 K), $S°$(298 K), $\Delta_f G$(298), $\Delta_f H$(298), изменения энтальпии и теплоемкости, табулированные в работах [31, 34] (табл. 4). Для расплава дополнительно привлекали результаты экспериментального определения активностей компонентов при 1873 [1] и 1973 K [2]. В расчетах использовали только величины, соответствующие области стабильности жидкой фазы согласно [3].

Таблица 3. Температурно-концентрационные области расслоения расплавов $MeO–SiO_2$

Me	$T_{монотек}$, K	$T_{кр}$, K	$x(SiO_2)$
Ca [25]	1952	2400	0.718–0.988
Mg	1965	2924	0.6–0.985
Mn [11]	1944	2705	0.581–0.978

Примечание. В системе $Na_2O–SiO_2$ имеет место только метастабильное расслоение жидкой фазы, которое может наблюдаться только в стеклах с $T_{кр}$ = 1143 K [17].

Для реализации возможности совместного анализа и согласования сведений разных типов, а именно о термодинамических свойствах и условиях равновесия жидкой и кристаллических фаз необходимы достоверные сведения о параметрах стабильности или энергии Гиббса плавления компонентов. Как свидетельствуют результаты [11, 16, 17], указанная характеристика SiO_2 с удовлетворительной точностью может быть описана на основании сведений [35]. Данные для оксида магния отсутствуют. Использованные в работах [4, 5] выражения базируются на предположении, что теплоемкость жидкого MgO при переохлаждении остается постоянной, равной теплоемкости равновесного расплава. Ограниченность такого предположения показана в [36].

Экстраполяция зависимости C_p(ж) = const к условиям глубокого переохлаждения (что необходимо в системе $MgO–SiO_2$ (рис. 1)) при анализе процессов стеклования (аморфизации) часто приводит к физически неадекватным результатам [36]. С другой стороны, детальные исследования широкого круга стеклообразующих систем свидетельствуют о близости теплоемкостей переохлажденной жидкости и кристаллов в точке стеклования, особенно для плохо стеклообразующих веществ (см., например, [15]). Как правило температура стеклования последних составляет около половины температуры плавления (см., например, [15]).

Представленные положения использованы для описания энергии Гиббса плавления чистых металлов [37] и позволили адекватно прогнозировать поведение термодинамических и кинетических свойств широкого круга металлических расплавов в переохлажденном состоянии вплоть до температур стеклования [10, 36]. Поэтому для установления температурной функции энергии Гиббса плавления MgO предполагали C_p(MgO(ж), $1/2T_m$) ≅ ≅ C_p(MgO(кр.), $(1/2)T_m$) и выражали ее эмпирической зависимостью [38]:

$$C_p^l(T) = C_p^\alpha(T) + [C_p^l(T_m) - C_p^\alpha(T_m)](T/T_m)^6, \quad (13)$$

где α – стабильная модификация кристаллической фазы при стандартных условиях. Для C_p(MgO(ж), T_m)

Таблица 4. Сопоставление величин термодинамических свойств кристаллических фаз системы $MgO–SiO_2$, установленных настоящим расчетом, с имеющимися экспериментальными данными (G, H – Дж/моль; S, C_p – Дж/(моль K))

Фаза	Свойство	Опыт	Расчет
Клиноэнстатит $MgSiO_3$	T_{tr}, K	968.5 [31]	968.5
	$S°$(298 K)	67.86 [32]	66.95
	C_p(298 K)	82.09 [32]	82.09
	$H(T_1) - H(T_2)$: T_1 = 287.9 K, T_2 = 580 K	28107 [34]	28450
	T_1 = 287.9 K, T_2 = 766 K	48994 [34]	49040
	T_1 = 288.3 K, T_2 = 970 K	73024 [34]	72720
	T_1 = 289.6 K, T_2 = 1174 K	97280 [34]	97270
	$\Delta_f H$(970 K)	–36861 [27]	–36110
	$\Delta_f H$(1170 K)	–34978 [33]	–36130
Энстатит $MgSiO_3$	T_{tr}, K	1257.4 [31]	1257
	$S°$(298 K)	66.29 [31]	66.27
	$\Delta_f G$(298 K)	–32143 [31]	–32150
	$\Delta_f H$(298 K)	–32788 [31]	–32790
	C_p 298 K)	82.20 [31]	80.71
	$C_p(T)$: T = 400 K	96.69 [31]	98.3
	T = 600 K	112.79 [31]	112.6
	T = 800 K	121.43 [31]	119.8
	T = 1000 K	126.49 [31]	124.9
	T = 1200 K	129.53 [31]	129.2
Форстерит Mg_2SiO_4	T_m, K	2161 [26]	2160
	$S°$(298 K)	94.11 [30]	95.4
	C_p(298 K)	118.6 [30]	118.5
	$H(T) - H$(298 K): T = 398.1 K	12615 [29]	13041
	T = 489.3 K	25711 [29]	26286
	T = 606.9 K	43681 [29]	44437
	T = 707.2 K	59789 [29]	60564
	T = 813.3 K	77320 [29]	78111
	T = 913.1 K	94307 [29]	94999
	T = 1008.6 K	110876 [29]	111465
	T = 1073.3 K	122089 [29]	122778
	T = 1120.1 K	130624 [29]	131037
	T = 1213.1 K	147277 [29]	147630
	T = 1320.2 K	166691 [29]	167026
	T = 1406.4 K	183092 [29]	182855
	T = 1495.8 K	199953 [29]	199470
	T = 1595.4 K	218656 [29]	218215
	T = 1698.4 K	237609 [29]	237857
	T = 1807.6 K	258948 [29]	258960
	$\Delta_f H$(970K)	–62634 [27]	–62569
	$\Delta_f H$(1170K)	–59831 [28]	–61867
Протоэнстатит $MgSiO_3$	T_{tr}, K	1830 [31]	1829
	C_p(298 K)	79.99 [31]	76.90
	$C_p(T)$: T = 400 K	90.65 [31]	91.81
	T = 600 K	103.0 [31]	104.0
	T = 800 K	110.37 [31]	110.2
	T = 1000 K	115.39 [31]	114.6
	T = 1200 K	119.89 [31]	118.3
	T = 1400 K	121.99 [31]	121.7
	T = 1600 K	124.32 [31]	124.9
	T = 1800 K	126.24 [31]	128.1
	$\Delta_f H$(298 K)	–19976 [31]	–19976
	$\Delta_f G$(298 K)	–23914 [31]	–23882
	$S°$(298 K)	81.67 [31]	81.51

Таблица 5. Параметры реакций ассоциации и терма избыточной энергии Гиббса ассоциированного раствора (12) ($\Delta_f H$, L_{ij} – в Дж/моль, $\Delta_f S$ – в Дж/(моль K)) по результатам настоящего исследования в сопоставлении с данными для других силикатных систем (M = Na_2O, CaO, MgO, MnO)

Параметр	Na_2O–SiO_2 [17]	CaO–SiO_2 [16]	MgO–SiO_2	MnO–SiO_2 [11]
$-\Delta_f H$(MS)	322800	138700	99464	76859
$-\Delta_f H$(M_2S)	520600	270400	121604	126985
$\Delta_f S$(MS)	–32.5	0.8	1.47	2.9
$\Delta_f S$(M_2S)	–81.3	–41.3	–2.65	–12.4
L_{11}	24920	$-1070 + 11.9T$	$-532 + 23.5T$	$-28152 + 32.7T$
$-L_{22}$	119000	121900	99442.8	60070

Примечание. Значение $\Delta_f H$ = –150530 и –433200 Дж/моль, $\Delta_f S$ = –2.72 и –55.5 Дж/(моль K) для M_3S (M = MgO) и MS_2 (M = Na_2O).

была принята величина 84.0 Дж/(моль K) [35]. Использование для $\Delta_{fus}H(T_m)$ значения 77.0 [35] или 77.4 кДж/моль [39] не позволяет добиться адекватного описания параметров эвтектического превращения $L \longleftrightarrow MgSiO_3 + SiO_2$.

Следует отметить, что на настоящее время характеристики плавления оксидов щелочно-земельных металлов достоверно не установлены. Существующие сведения весьма противоречивы. В частности, для наиболее хорошо изученного оксида кальция рекомендованные величины $\Delta_{fus}H(T_m)$ изменяются в широких пределах от 52.0 [35] до 80.0 кДж/моль [39]. Детальный анализ термодинамических свойств и фазовых равновесий в широком круге систем, включающих CaO (см., например, [9, 16]), показал, что более достоверна величина $\Delta_{fus}H$(CaO, T_m) = 52.0 кДж/моль. Исходя из этого, для $\Delta_{fus}H$(MgO, T_m) было принято значение 57.65 кДж/моль [40]. В результате для энергии Гиббса плавления MgO получено выражение (в Дж/моль):

$$\Delta_{fus}G(\text{MgO}, T \le T_m) = \\ = 49618.7414 - 15.57425716T - \\ - 4.8651978 \times 10^{-22}T^7. \qquad (14)$$

Совместный согласованный анализ представленных сведений о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях с целью установления параметров уравнений (11), (12), а также корректировки (оптимизации) данных о термодинамических функциях кристаллических фаз и диаграмме состояния, выполняли с помощью общепринятой [41, 42] процедуры оптимизации путем поиска минимума функционала вида:

$$U = \sum_i^N W_i \left[\frac{A_i^{\text{эксп}} - A_i^{\text{расч}}}{\Delta A_i^{\text{точн}}} \right]^2, \qquad (15)$$

где N – общее количество анализируемых величин; W_i – весовой фактор, отражающий достоверность данного значения; $\Delta A_i^{\text{точн}}$ – среднее значение погрешности определения величины; $A_i^{\text{эксп}}$ и $A_i^{\text{расч}}$ – экспериментальное и рассчитанное значения термодинамического свойства состава, отвечающего найденному термодинамическому свойству составов находящихся в равновесии фаз.

Результаты расчета показали, что для адекватного описания термодинамических свойств и фазовых равновесий расплава MgO–SiO_2, в отличие от жидких смесей CaO–SiO_2, MnO–SiO_2, предположение о присутствии в жидком состоянии гетеромолекулярных ассоциативных группировок только двух видов MS и M_2S является недостаточным. Вследствие малых размеров катиона магния устойчива также группировка M_3S. Найденные параметры реакций ассоциации и избыточного терма (12) в табл. 5 сопоставлены с ранее установленными для расплавов SiO_2 с Na_2O, CaO и MnO, по отношению к которым оксид магния занимает промежуточное положение по основности. Видно закономерное возрастание энтальпии и энергии Гиббса эквивалентных реакций ассоциации при возрастании основных свойств оксида в ряду MnO–MgO–CaO–Na_2O. Характерно, что форма избыточного терма (12), обусловленного в преобладающей степени ионным типом химического взаимодействия между компонентами расплава остается неизменным во всем ряду исследованных оксидов, несмотря на существенное изменение их свойств. В то же время величины параметров закономерно изменяются.

Оптимизированные величины термодинамических свойств жидкой и кристаллических фаз на рис. 4, 5 и в табл. 4 сопоставлены с имеющимися данными. Из рис. 5 видно, что вычисленные для 1873 и 1973 K активности MgO и SiO_2 в жидких смесях практически совпадают с результатами

измерений, выполненных в предлагаемом исследовании и (с учетом корректировки границ стабильности расплава) в работах [1, 2]. Хорошее согласие имеет место и между установленными при оптимизации термодинамическими функциями образования промежуточных фаз из β-кристобалита и кристаллического MgO (в Дж/моль):

$$\Delta_f G(Mg_2SiO_4) = -54239 - 99.19T + 14.3851T\ln T - 0.0053247T^2 - 8.85833\times10^{-7}T^3 - 1286088/T + 1.73667\times10^{-10}T^4, \quad (16)$$

$$\Delta_f G(MgSiO_3) = -10550 - 154.69T + 20.5939T\ln T - 5.7672\times10^{-3}T^2 - 2.115\times10^{-7}T^3 - 1369674/T + 8.6833\times10^{-11}T^4 \quad (17)$$

и результатами всех экспериментальных определений (рис. 4, табл. 4). С другой стороны, наблюдается некоторое отличие от величин, рассчитанных авторами [4, 5]. Причины такого расхождения связаны с методами термодинамического моделирования жидких силикатов и обсуждены выше.

Рассчитанная диаграмма состояния системы $MgO–SiO_2$ представлена на рис. 1. Видно, что положение ликвидуса, а также координаты особых точек в наиболее хорошо изученной области фазовой диаграммы практически совпадают с данными [3, 21, 22, 26]. С другой стороны, результаты расчета свидетельствуют о распространении купола расслоения жидкой фазы до значительно более высоких температур (2924 K), чем это следует из экспериментов [23, 24].

Следует отметить, что ширина (распространенность) концентрационно-температурной области расслоения расплава на основе кремнезема (табл. 3) непосредственно связана с соотношением термодинамических характеристик формирования самоассоциативных и гетеромолекулярных комплексов SiO_2 в данной системе [9] (табл. 5). Если в жидких смесях $Na_2O–SiO_2$ купол расслоения полностью сдвинут в субсолидусную область и может наблюдаться только в стеклах [17], то в силикатах марганца он занимает значительный диапазон стабильной жидкости, распространяясь от $x(SiO_2)$ = = 0.581 до $x(SiO_2)$ = 0.978 и охватывая интервал температур 1944–2705 K [11] (табл. 3).

Таким образом, расслоение силикатных расплавов в определяющей степени контролируется процессами ассоциации SiO_2 с образованием самоассоциатов и гетеромолекулярных образований. При одинаковых значениях термодинамических параметров самоассоциации SiO_2 в жидких силикатах любой природы процессы формирования гетеромолекулярных комплексов имеют существенно различающиеся энергетические характеристики, причем для оксидов MgO и MnO они близки (табл. 5). По всей видимости, близкие очертания должны иметь и области расслоения жидкой фазы в рассматриваемых системах. С другой стороны, точное экспериментальное определение координат купола расслоения в силикатных расплавах представляет довольно сложную задачу [23, 24]. Поэтому без дополнительных исследований сложно однозначно выявить причины отмеченного противоречия между результатами эксперимента и расчета.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-08147 ОФИ-А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kambayashi S., Kato E.* // J. Chem. Thermodynamics. 1983. V. 15. P. 701.
2. *Kambayashi S., Kato E.* // J. Chem. Thermodynamics. 1984. V. 16. P. 241.
3. Атлас шлаков. Справ. изд. / Пер. с нем. М.: Металлургия, 1985. 208 с.
4. *Hillert M., Wang X.* // Calphad. 1989. V. 13. № 3. P. 253.
5. *Wu P., Eriksson G., Pelton A., Blander M.* // ISIJ International. 1993. V. 33. № 1. P. 26.
6. *Темкин М.И.* // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20. С. 111.
7. *Bottinga Y., Weill D.F., Richet P.* // Thermodynamics Minerals and Melts / Ed. by R.C. Newton et al. Berlin: Springer-Verlag, 1981. P. 207–245.
8. *Gaskell D.R.* // Canad. Met. Quart. 1981. V. 20. № 1. P. 3.
9. Зайцев А.И.., Могутнов Б.М. // Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. М.: ИКЦ "Академкнига", 2002. С. 228–246.
10. Зайцев А.И.., Зайцева Н.Е. // Изв. АН. Сер. физ. 2001. Т. 65. № 10. С. 1390.
11. *Zaitsev A.I., Mogutnov B.M.* // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. № 7. P. 1063.
12. *Зайцев А.И., Королев Н.В., Могутнов Б.М.* // ТВТ. 1989. Т. 27. №3. С. 465.
13. *JANAF Thermochemical Tables.* 3rd ed. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14.
14. *Rein R.H., Chipman J.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1965. V. 233. P. 415.
15. *Дембовский С.А., Чечеткина Е.А.* Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 279 с.
16. *Zaitsev A.I., Litvina A.D., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 17. P. 3089.
17. *Zaitsev A.I., Shelkova N.E., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 1899.
18. *Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л. и др.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 353 с.
19. *Schlaudt C.M., Roy D.M.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1965. V. 48. № 5. P. 248.
20. *Henrihsen A.F., Kingery W.D.* // Ceramurgia Int. 1979. V. 5. P. 11.

21. *Greig J.W.* // J. Amer. Sci. 5 Ser. 1927. V. 13. № 73. P. 1.
22. *Greig J.W.* // Ibid. 1927. V. 13. №74. P. 133.
23. *Ольшанский Я.И.* // Докл. АН СССР. 1951. Т. 76. № 1. С. 93.
24. *Hageman V.B.M., Oonk H.A.J.* // Phys. Chem. Glasses. 1986. V. 27. № 5. P. 194.
25. *Zaitsev A.I., Zemchenco M.A., Litvina A.D., Mogutnov B.M.* // J. Mater. Chem. 1993. V. 3. № 5. P. 541.
26. *Bowen N.L., Andersen O.* // Amer. J. Sci. 1914. V. 37. P. 487.
27. *Charlu T.V., Newton R.C., Kleppa O.J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1975. V. 39. № 11. P. 1487.
28. *Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1979. Т. 20. № 3. С. 243.
29. *Orr R.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 3. P. 528.
30. *Robia R.A., Hemingway B.S., Takei H.* // Amer. Miner. 1982. V. 67. P. 470.
31. *Robinson G.R. (Jr.), Haas J.L. (Jr.), Schafer C.M., Haselton H.T. (Jr.)* Thermodynamic and Thermophysical Properties of Mineral Components of Basalts / Ed. by L.H. Gevantman. N. Y.; L.: Pergamon Press, 1982.
32. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances out at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascal) Pressure and Higher Temperatures. U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131.
33. *Топор Н.Д., Киселева И.А., Огородова Л.П.* // Тез. докл. 8-й Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамики. Иваново: НОР, 1979. С. 19–22.
34. *Wagner V.H.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1932. B. 208. S. 1.
35. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
36. *Зайцев А.И., Шелкова Н.Е.* // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 3. С. 376.
37. *Dinsdale A.T.* // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
38. *Andersson J.-O., Guillermet A.F., Gustafson P. et al.* // Calphad. 1987. V. 11. № 1. P. 93.
39. *Barin I., Knacke O.* Thermochemical properties of inorganic substances. B.: Springer-Verlag, 1973. 512 p.
40. *Chang D.R., Howald R.A.* // High Temp. Sci. 1982. V. 15. P. 209.
41. *Lukas H.L., Hening E.Th., Zimmermann B.* // Calphad. 1977. V. 1. № 3. P. 225.
42. *Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 7. С. 1685.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 424–426

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8.03–145.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $LiCl–CeCl_3–H_2O$

© 2006 г. Л. П. Сафонова*, **, А. М. Колкер*, Ю. А. Фадеева*

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

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

E-mail: lps@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 24.03.2005 г.

Для тройной системы $LiCl–CeCl_3–H_2O$ в интервале концентраций 13–20 мас. % хлорида лития, 8–14 мас. % хлорида церия при температурах от –50 до 35°C экспериментально определены плотность, вязкость, показатель преломления, теплопроводность, теплоемкость, а также температура замерзания системы. Рассчитаны плотности и вязкости тройной системы $LiCl–CeCl_3–H_2O$ на основе свойств бинарных растворов с использованием различных методов. Полученные результаты сравнены с экспериментальными данными. Показаны возможности и недостатки каждого из рассмотренных методов.

Успешное решение многих проблем науки и техники тесно связано с уровнем знаний о природе и свойствах водных систем в широком интервале параметров. Особый интерес представляют малоизученные концентрированные и многокомпонентные растворы, которые обычно используются на практике. Изучение таких растворов имеет также большое значение для развития теории растворов, так как одним из основных источников знаний о структуре растворов и ее изменении в зависимости от состава или других параметров служат данные о физико-химических свойствах растворов.

Современный уровень теории растворов не всегда позволяет получать численные данные о физико-химических свойствах электролитных систем расчетным путем и предсказывать их зависимость от концентрации компонентов. Наиболее широко используемые аналитические теории растворов электролитов (Дебая–Хюккеля, Питцера, модель среднесферного приближения и др.) дают удовлетворительное согласие с экспериментом только для разбавленной области концентраций. Кроме того, возникают определенные трудности при описании многокомпонентных электролитных растворов. В то же время экспериментальное определение физико-химических параметров таких систем – достаточно трудоемкая задача. В связи с этим актуальна разработка теорий, позволяющих рассчитывать свойства концентрированных многокомпонентных растворов, а также методов и подходов, позволяющих предсказывать свойства многокомпонентных электролитных растворов на основе данных о бинарных системах.

В настоящей работе наряду с экспериментальным определением ряда свойств концентрированных водных растворов хлоридов лития и церия проведен расчет плотности и вязкости тройной системы $LiCl–CeCl_3–H_2O$ на основе свойств бинарных растворов с использованием различных методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плотность растворов измеряли с помощью бикапиллярного пикнометра с точностью 3×10^{-4} г/см^3. Вязкость определяли с помощью ротационного вискозиметра марки РН с погрешностью 3%. Показатель преломления измеряли на рефрактометре Пульфриха PR2 с точностью 5×10^{-5}. Источник света монохроматический с длиной волны 546.1 нм. Для определения теплопроводности растворов использовали импульсный метод [1]. Точность определения теплопроводности составляла 3%. Измерение теплоемкости проводилось на адиабатическом калориметре [2] с точностью 0.05%. Температуру замерзания растворов определяли методом дифференциальной термометрии с точностью 0.3 K.

Растворы готовили весовым методом из высококонцентрированных растворов хлоридов лития и церия (III). Растворы хлорида лития готовили из безводной соли марки "х.ч.", просушенной в токе сухого азота при 170°C. Растворы хлорида церия (III) марки "х.ч." после фильтрования подвергали количественному анализу на содержание церия (спектрофотометрическим методом) и хлора (аргентометрическим титрованием).

Плотность, вязкость, показатель преломления, теплопроводность, теплоемкость и температура замерзания изученной системы определяли в интервале концентраций 13–20 мас. % хлорида ли-

Значения коэффициентов в уравнениях (1)–(6), описывающих зависимость свойства системы LiCl–$CeCl_3$–H_2O от концентрации и температуры в интервале 13–20 мас. % LiCl (m = 3–11 моль/кг) и 8–14 мас. % $CeCl_3$ (m = 0.3–0.7 моль/кг)

Свойство	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
ρ, г/см^3	0.98793	-1.45×10^{-4}	6.507×10^{-3}	0.011747	-4.9826×10^{-6}	-8.5501×10^{-6}
η, сП	0.03455	4.547×10^{-4}	0.04289	3.279×10^{-4}		
n_D	1.333	2.142×10^{-3}	2.333×10^{-3}			
λ, Вт/(м к)	0.6392	2.079×10^{-3}	-3.976×10^{-3}	-7.086×10^{-3}	-2.7×10^{-5}	-3×10^{-5}
C_p, Дж/(г К)	4.0549	-1.015×10^{-3}	−0.04047	−0.04496	-4.1×10^{-5}	-2.5×10^{-5}
$t_{зам}$, °C	79.574	−6.025	−3.2615			

тия (m = 3–11 моль/кг), 8–14 мас. % хлорида церия (m = 0.3–0.7 моль/кг) при температурах от –50 до 35°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные описаны полиноминальными уравнениями, точность расчета по которым в интервале концентраций и температур, в которых был проведен эксперимент, лежит в пределах погрешностей определения соответствующих свойств:

$$\rho = a_0 + a_1 t + a_2 P_1 + a_3 P_2 + a_4 t P_1 + a_5 t P_2, \quad (1)$$

$$\eta = \eta_0 \exp[(a_0 + a_1 t)P_1] \exp[(a_2 + a_3 t)P_2], \quad (2)$$

$$n_D = a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2, \quad (3)$$

$$\lambda = a_0 + a_1 t + a_2 P_1 + a_3 P_2 + a_4 t P_1 + a_5 t P_2, \quad (4)$$

$$C_p = a_0 + a_1 t + a_2 P_1 + a_3 P_2 + a_4 t P_1 + a_5 t P_2, \quad (5)$$

$$t_{зам} = a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2, \quad (6)$$

где t – температура, °C; P_1 и P_2 – содержание LiCl и $CeCl_3$ соответственно, мас. %; a_i – эмпирические коэффициенты; η_0 – вязкость воды при температуре t. Значения коэффициентов приведены в таблице.

Один из наиболее распространенных методов расчета плотности многокомпонентных систем основан на методе Юнга [3], постулирующем, что кажущийся мольный объем многокомпонентного электролитного раствора при данной ионной силе может быть рассчитан из кажущихся мольных объемов соответствующих бинарных подсистем при той же ионной силе

$$V_\phi = \sum_i c_i V_{\phi,i} \Big/ \sum_i c_i, \quad (7)$$

где V_ϕ – кажущийся мольный объем многокомпонентного электролитного раствора с ионной силой I; $V_{\phi,i}$ – кажущийся мольный объем i-го компонента в соответствующих бинарных подсистемах при том же значении ионной силы, что и многокомпонентный раствор; c_i – концентрация соли в многокомпонентном растворе.

Переходя к плотности, получим

$$\rho = \sum \frac{c_i}{c_i'} \rho_i', \quad (8)$$

где ρ_i' – плотность бинарного раствора при той же ионной силе, что и многокомпонентного. Можно показать, что $c_i/c_i' = y_i$, где $y_i = Q_i c_i / I$ – ионный вклад соли i в общую ионную силу, $Q = (\nu_{+i} z_{+i}^2 + \nu_{-i} z_{-i}^2)/2$. Для LiCl и $CeCl_3$ Q значение Q = 1 и 6 соответственно, т.е.

$$\rho = \sum y_i \rho_i'. \quad (9)$$

К аналогичному выражению можно придти, исходя из следующего соотношения для плотности многокомпонентного электролитного раствора [4]:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho, \quad (10)$$

здесь $\Delta\rho = \sum y_i \Delta\rho_i'$, $\Delta\rho_i' = \rho_i' - \rho_0$ (ρ_i' – плотность раствора соли i при той же ионной силе I, что и многокомпонентного раствора)

В работе [5] предложено следующее уравнение для расчета плотности многокомпонентной смеси:

$$\Delta V = \sum_j y_j \Delta V_j', \quad (11)$$

где ΔV – изменение объема при образовании многокомпонентного раствора с ионной силой I из воды и чистых электролитов, $\Delta V_j'$ – изменение объема при образовании бинарного раствора из воды и электролита с образованием раствора с той же ионной силой I, что и многокомпонентный. Переходя к плотности, получаем

$$\rho = \sum_j \Psi_j \Big/ \sum_j \left(\frac{\Psi_j}{\rho_j'}\right), \quad (12)$$

где ρ_j' – плотность бинарного раствора электролита j при такой же ионной силе, что и многокомпонентный раствор с плотностью ρ,

$$\Psi_j = (1000y_j + m_jM_j).$$

Сравнение рассчитанных по уравнениям (9) и (12) и экспериментальных значений плотности системы $LiCl–CeCl_3–H_2O$ при 25°C показало, что лучшее описание экспериментальных данных получено на основе уравнения (12). Плотности бинарных растворов $LiCl–H_2O$ и $CeCl_3–H_2O$, использованные в расчетах, взяты из [6] и [7] соответственно.

Для описания концентрационной зависимости вязкости растворов электролитов широкое распространение нашло уравнение Джонса–Доула. В работе [8] на основании этого уравнения предложено уравнение аддитивности относительной вязкости тройной системы:

$$\eta_{mix} = \eta_0(1 + \Delta\eta_{mix}), \quad (13)$$

где

$$\Delta\eta_{mix} = \Delta\eta_1' + \Delta\eta_2', \quad (14)$$

величины $\Delta\eta_1'$ и $\Delta\eta_2'$ рассчитываются с использованием уравнения Джонса–Доула из вязкости бинарных растворов при той же концентрации электролита, что и в тройном растворе:

$$\Delta\eta_i' = \eta_i' - \eta_0 = \\ = A_ic_i^{1/2} + B_ic_i^{3/2} + D_ic_i^2 + E_ic_i^{7/2} + \ldots \quad (15)$$

При расчетах по данному уравнению мы ограничивались членом с $B_ic_i^{3/2}$.

В предположении, что кинематическая текучесть ρ/η представляет собой аддитивную величину, складывающуюся из величин кинематической текучести бинарных растворов пропорционально их объемной доли [9], получаем

$$\frac{\rho}{\eta} = \frac{\rho_2'}{\eta_2'} + \left(\frac{\rho_1'}{\eta_1'} - \frac{\rho_2'}{\eta_2'}\right)\theta_1', \quad (16)$$

здесь ρ и η – плотность и вязкость тройной системы, ρ_1', η_1' и ρ_2', η_2' – плотность и вязкость двойных систем с концентрациями, соответствующими общей концентрации тройной системы, θ' – объемная доля,

$$\theta_1' = (\rho_2' - \rho)/(\rho_2' - \rho_1').$$

Если исходить из концепции, развитой в [5] и основанной на учете вклада соли i в кинематическую вязкость многокомпонентного раствора через ионный вклад данной соли в общую ионную силу, то можно записать

$$\frac{\rho}{\eta} = \sum y_i\frac{\rho_i'}{\eta_i'}, \quad (17)$$

где ρ_i' и η_i' – плотность и вязкость бинарного раствора при той же ионной силе, что и тройного. Для расчета вязкости тройной системы использовали значения вязкости бинарного раствора $LiCl–H_2O$ из [6], вязкость раствора $CeCl_3–H_2O$ рассчитывали на основе полученных нами экспериментальных данных. Рассчитанные по уравнениям (13), (16), (17) и экспериментальные значения вязкости системы $LiCl–CeCl_3–H_2O$ при 25°C показали, что лучшее описание экспериментальных данных получено на основе уравнения (17).

Таким образом, проведенные расчеты показали, что плотность и вязкость трехкомпонентного электролитного раствора могут быть с удовлетворительной точностью рассчитаны из соответствующих свойств бинарных систем, причем лучшее согласие с экспериментом получается при использовании уравнений, основанных на учете вклада электролита в общую ионную силу раствора. Погрешность при расчете вязкости многокомпонентного раствора больше, чем при расчете плотности, что связано с неопределенностью расчета вязкости идеального раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы определения теплопроводности и температуропроводности / Под ред. А.В. Лыкова. М.: Энергия, 1973. 336 с.
2. *Вьюгин А.И., Зверев В.А., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18. С. 1974.
3. *Young T.F., Smith M.B.* // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 716.
4. *Söhnel O., Novotny P., Šolc Z.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1984. V. 49. № 9. P. 1969.
5. *Patwardhan V.S., Kumar A.* // AIChE Journal. 1986. V. 32. № 9. P. 1429.
6. *Зайцев И.Д., Асеев Г.Г.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справ. изд. М.: Химия, 1988. 416 с.
7. *Söhnel O., Novotný P.* Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances. Prague: Academia, 1985. 335 p.
8. *Hai-Lang Zhang, Geng-Hua Chen, Shi-Hun Han* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 526.
9. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. С. 167.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 427–431

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.783:536.42

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СМЕСИ

© 2006 г. А. Г. Насонов*, С. В. Бронников*, И. Диркинг**

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

***Манчестерский университет, Великобритания*

E-mail: bronnik@hq.macro.ru

Поступила в редакцию 13.04.2005 г.

С использованием поляризационной оптической микроскопии в рамках термодинамики необратимых процессов исследована кинетика роста размеров холестерической фазы при фазовом разделении изотропной жидкокристаллической смеси. Определены закономерности изменения параметров статистического распределения размеров капель холестерической фазы с течением времени. Установлено влияние толщины слоя жидкокристаллической смеси на размер образующихся капель.

Жидкие кристаллы являются анизотропными жидкостями, термодинамически расположенными между изотропными жидкостями и трехмерными кристаллами. В отличие от твердых тел жидкокристаллические (ЖК) системы имеют низкие значения упругих постоянных, поэтому они легко деформируются под действием внешних сил (электромагнитных, механических), причем их свойства сильно зависят от граничных условий. ЖК-системы имеют топологические структуры, которые могут быть обнаружены методом поляризационной оптической микроскопии [1–3].

Изучению кинетики фазового разделения изотропных систем, особенно бинарных жидкостей, уделялось большое внимание при исследовании конденсации, кристаллизации и других процессов [4, 5]. Тем не менее, нам известно лишь несколько примеров исследования кинетики фазового разделения ЖК-систем [6–8], в результате которых, в частности, установлен степенной закон роста размеров ЖК-фазы с течением времени [7, 8]. Однако, поскольку статистический анализ данных не проводился, определение размеров упорядоченной ЖК-фазы в указанных работах было недостаточно точным. Настоящая работа посвящена статистическому исследованию размеров упорядоченной ЖК-фазы в процессе фазового разделения изотропной многокомпонентной жидкости. Кроме того, в работе исследовано влияние граничных условий (толщины слоя) ЖК-системы на кинетику ее фазового разделения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали коммерческую многокомпонентную ЖК-смесь ("Merck", код продукта ZLI-5014-100), которую помещали в зазор измерительной ячейки (размеры граней 20 × 15 мм), установленной в поляризационном микроскопе Nicon Optiphot 2-Pol, снабженном нагревательным элементом Mettler FP52. Зазор между гранями ячейки (толщину слоя ЖК-смеси) d меняли в пределах от 2 до 15 мкм. Исследования проводили при температуре на 0.2 K ниже температуры просветления (170°C). Процесс роста капель во времени (от 5 с до 1 ч с момента фазового разделения) регистрировали с помощью цифровой фотокамеры Sony Hyper HAD SSC-DC38P. На каждой фотографии анализировали от 500 до 3000 капель, статистическую обработку размеров которых осуществляли с помощью программного обеспечения Image Tool 3.0 (Health Science Center, University of Texas, USA). Для описания результатов статистического анализа размеров капель использовали модель обратимой агрегации.

МОДЕЛЬ

В модели обратимой агрегации [9, 10] предполагается, что стационарные микроструктуры образуются путем объединения идентичных структурных единиц в метастабильные кластеры – агрегаты. В жидком состоянии ансамбли агрегатов непрерывно флуктуируют под действием термических флуктуаций, создавая последовательность термодинамически эквивалентных микроструктур, которые характеризуются стационарным распределением $h(y)$ размеров y агрегатов [9, 10]:

$$h(y - y_0) = a(y - y_0)^p \exp\left[-\frac{(y - y_0)\Delta u_0}{kT}\right], \quad (1)$$

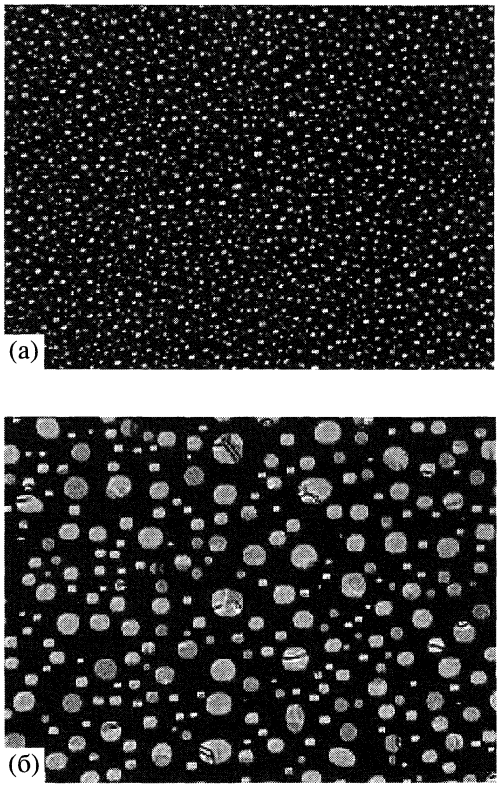


Рис. 1. Микрофотографии ЖК-смеси в поляризованном свете через 20 с (а) и 6 мин (б) с момента фазового разделения. Размеры изображений – 350 × 260 мкм.

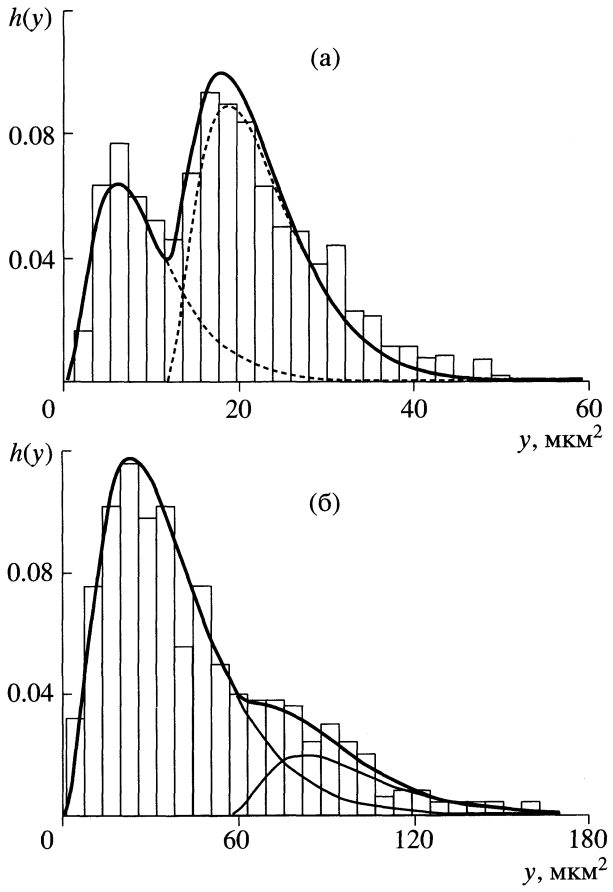


Рис. 2. Статистическое распределение площади капель ЖК-смеси через 20 с (а) и 6 мин (б) с момента фазового разделения и их аналитическое описание уравнением (2).

где a – нормирующий множитель, y_0 – размер зародышевого агрегата, Δu_0 – энергия агрегации, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, p – размерность пространства, в котором происходит агрегация.

Поскольку при исследовании ЖК-смеси эволюция капель происходила в двумерном пространстве ($p = 2$), параметр y в формуле (1) был заменен площадью s холестерической капли. Было принято во внимание также наличие нескольких статистических ансамблей в многокомпонентной ЖК-смеси. В результате выражение (1) было преобразовано к виду:

$$h(s - s_0) = \sum_{i}^{i=N} a_i (s_i - s_{0i})^2 \exp\left[-\frac{(s_i - s_{0i})\Delta u_{0i}}{kT}\right], \quad (2)$$

где N – число статистических ансамблей, s_{0i} – площадь зародышевой капли в i-м ансамбле. Из уравнения (2) можно определить среднюю площадь капли i-го ансамбля $\langle s_i \rangle$ как нормированное математическое ожидание:

$$\langle s_i \rangle = s_{0i} + \int_{s_i=0}^{\infty} a_i (s_i - s_{0i})^3 \times \exp\left[-\frac{(s_i - s_{0i})\Delta u_{0i}}{kT}\right] ds_i \Big/ \int_{s_i=0}^{\infty} a_i (s_i - s_{0i})^2 \times \exp\left[-\frac{(s_i - s_{0i})\Delta u_{0i}}{kT}\right] ds_i = s_{0i} + \frac{3kT}{\Delta u_{0i}}, \quad (3)$$

а линейный средний размер (диаметр $\langle L_i \rangle$) капли i-го ансамбля – по формуле:

$$\langle L_i \rangle = 2\left(\frac{\langle s_i \rangle + s_{0i}}{\pi}\right)^{1/2}. \quad (4)$$

Ранее модель успешно использовали для описания статистического распределения размеров структурных образований в материалах различной природы: частиц углеродной сажи в наполненных каучуках [10], кластеров золота [11], микродо-

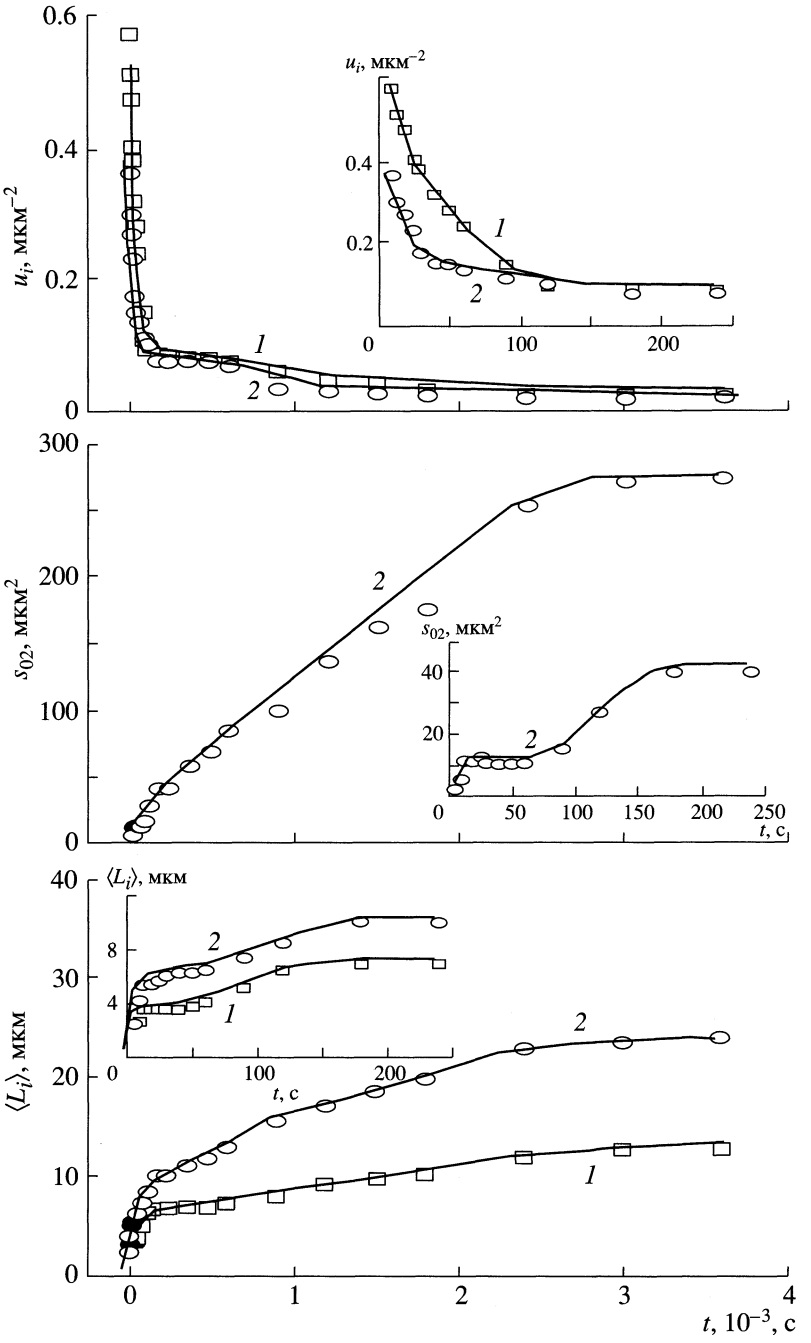


Рис. 3. Зависимости параметров распределения: приведенной энергии агрегации $u_i \equiv \Delta u_{0i}/kT$, площади зародышевой капли s_{02} и среднего диаметра капель $\langle L_i \rangle$ от времени; *1* и *2* – первый и второй статистические ансамбли.

менов в полиметилметакрилате [9, 11]; а также для описания кинетики химического превращения полиамидокислоты в полиимид [12–15] и термического отверждения олигомеров [16]. В работах [17, 18] с использованием модели впервые описано стационарное распределение капель нематической фазы в ЖК-системах в процессе фазового перехода изотропной жидкости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс образования капель холестерической ЖК-фазы при фазовом разделении изотропной жидкости в изотермических условиях при двух моментах времени (20 с и 6 мин с момента фазового разделения) иллюстрируется микрофотографиями, приведенными на рис. 1. Яркие области, имеющие форму круга, представляют упорядочен-

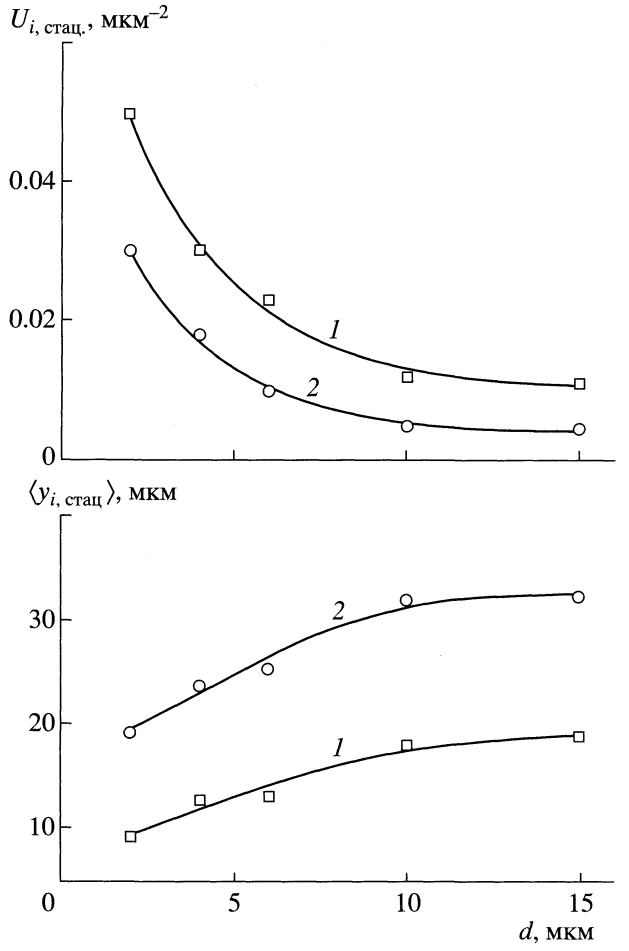


Рис. 4. Зависимости стационарных значений (t = 1 час) приведенной энергии агрегации $u_{i,\text{стац}}$ и среднего диаметра капель $\langle L_{i,\text{стац}} \rangle$ от толщины d слоя ЖК-смеси; *1* и *2* – первый и второй статистические ансамбли.

ную ЖК-фазу, темные – изотропную. Видно, что с течением времени размер ЖК-капель увеличивается, а их количество уменьшается.

Статистический анализ микрофотографий представлен на рис. 2 в виде распределения $h(s)$ площади капель s. Как видно, капли образуют два частично перекрывающихся статистических ансамбля, из чего следует, что исследуемая ЖК-смесь имеет два доминирующих компонента. Результаты компьютерных вычислений с использованием уравнения (2) представлены на рис. 2 сплошной линией; пунктирные линии соответствуют статистическим распределениям индивидуальных ансамблей. При расчетах параметры a_i, s_{0i}, $\Delta u_{0i}/kT$ использовали как свободные (подгоночные); число статистических ансамблей принимали равным двум (N = 2). Видно, что уравнение (2) адекватно описывает экспериментальные статистические распределения.

Из зависимостей параметров распределения $u_i \equiv \Delta u_{0i}/kT$, s_{02} и $\langle L_i \rangle$ (см. формулы (3) и (4)) от времени, представленных на рис. 3, следует, что кинетика роста капель имеет две стадии. В начальный момент времени ($t < 60$ с) происходят образование новых капель и рост их размеров за счет притока вещества из изотропной фазы; при бóльших значениях времени ($t > 60$ с) размеры капель увеличиваются, а их количество уменьшается за счет объединения (слияния). Области пересечения двух временных режимов проявляются на зависимостях в виде плато. Исследованные параметры достигают стационарных значений через ~1 ч с момента фазового разделения.

На первой стадии фазового разделения ($t < 60$ с) приведенные энергии агрегации u_1 и u_2 быстро уменьшаются; одновременно увеличивается эмбриональный размер s_{02} капель (s_{01} принимался равным нулю во всем временном диапазоне измерений, поэтому на рис. 3 не приводится). Эти причины вызывают более резкое увеличение $\langle L_2 \rangle$ по сравнению с $\langle L_1 \rangle$.

На второй стадии ($t > 60$ с) скорость уменьшения u_1 и u_2 замедляется, поэтому скорость возрастания $\langle L_1 \rangle$ и $\langle L_2 \rangle$ снижается; однако, за счет существенного увеличения s_{02} возрастание $\langle L_2 \rangle$ происходит с большей скоростью, чем $\langle L_1 \rangle$. Поскольку во втором временно́м режиме количество капель уменьшается, можно предположить, что основная причина роста размеров капель – их слияние (коалесценция) по диффузионному механизму [4, 7, 8] в результате броуновского движения капель. Можно полагать, что двухстадийный режим кинетики роста упорядоченной фазы характерен и для других типов ЖК-систем (смектических, нематических) [6–8].

Для изучения влияния граничных условий на кинетику фазового разделения исследования проводили при различных значениях зазора ячейки d = 2–15 мкм. При всех значениях d наблюдали два частично перекрывающихся статистических ансамбля, что подтверждает предположение о существовании двух доминирующих компонентов в исследуемом материале.

На рис. 4 представлены зависимости стационарных значений (t = 1 ч) приведенной энергии агрегации $u_{i,\text{стац}}$ и среднего диаметра $\langle L_{i,\text{стац}} \rangle$ капель обоих ансамблей от величины зазора ячейки d. По мере увеличения толщины ЖК-слоя значение $u_{i,\text{стац}}$ уменьшается, в то время как $\langle L_{i,\text{стац}} \rangle$ увеличивается. При $d \geq 10$ мкм скорость изменения обоих параметров замедляется. Подобная закономерность изменения u_i и $\langle L_i \rangle$ в зависимости от d обнаружена также в другие моменты наблюдения. Это свидетельствует о том, что при $d \geq 10$ мкм толщина слоя ЖК-смеси практически не влияет на кинетику роста размера капель ЖК-фазы.

Таким образом, статистическое изучение размеров упорядоченной фазы в процессе фазового разделения изотропной ЖК-смеси и анализ параметров распределения позволили установить два временны́х режима эволюции упорядоченной фазы: 1) при $t < 60$ с интенсивное образование новых капель и рост их размеров; 2) при $t > 60$ с размер образовавшихся капель увеличивается в результате коалесценции капель. Возрастание толщины слоя ЖК-смеси от 2 до 10 мкм приводит к увеличению размера капель; при толщине слоя свыше 10 мкм увеличения размера образующихся капель не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сонин А.С.* Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983.
2. *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
3. *Collings H.J., Hird M.* Introduction to Liquid Crystals. L.: Taylor & Francis, 1997.
4. *Ratke L., Voorhees P.W.* Growth and Coarsening. Berlin: Springer–Verlag, 2002.
5. *Bray A.J.* // Adv. Phys. 1994. V. 43. P. 357.
6. *Picken S.J., van Wijk R.J., Lichtenbelt J.W.T. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A. 1995. V. 261. P. 535.
7. *Lucchetti L., Simoni F.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. № 7. P. 3934.
8. *Dierking I.* // Appl. Phys. A. 2001. V. 72. P. 307.
9. *Kilian H.G., Metzler R., Zink B.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 8697.
10. *Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 49. P. 13575.
11. *Kilian H.G., Koepf M., Vettegren V.I.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 2001. V. 117. № 2. P. 172.
12. *Бронников С.В., Суханова Т.Е., Лайус Л.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 2002. Т. 42А. № 6. С. 940.
13. *Бронников С.В., Суханова Т.Е., Мелешко Т.К. и др.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т.76. № 5. С. 829.
14. *Бронников С.В., Суханова Т.Е., Гойхман М.Я.* // Там же. 2003. Т. 76. № 6. С. 995.
15. *Bronnikov S., Sukhanova T.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. № 19. P. 4252.
16. *Бронников С.В., Зайцев Б.А., Суханова Т.Е.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 4. С. 617.
17. *Zuev V., Bronnikov S.* // Liq. Cryst. 2002. V. 29. № 10. P. 1279.
18. *Зуев В.В., Бронников С.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 974.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 432–435

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:543.872:[547.854.4+546.13+541.132]133

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПЕНТОКСИЛА ГИПОХЛОРИТ-ИОНАМИ

© 2006 г. В. П. Хейдоров*, Ю. А. Ершов, О. А. Зябкина***

**Витебский государственный медицинский университет*

***Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова*

E-mail: heidorov@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2005 г.

Исследована кинетика окислительного превращения пентоксила (I) под действием гипохлорит-ионов в водной среде при pH 8.8 и температуре 273–298 K. Определен порядок реакции по компонентам, он равен единице. Установлено, что температурная зависимость скорости реакции подчиняется уравнению Аррениуса. Определены активационные параметры реакции: E_a = 11.08 кДж/моль, $\Delta H^{\neq}$ = 8.73 кДж/моль, $\Delta S^{\neq}$ = –200.70 Дж/(K моль), $\Delta G^{\neq}$ = 66.88 кДж/моль. Изучена стехиометрия реакции, рассмотрен химизм процесса, предложен механизм окислительного превращения I под действием OCl^-.

Данная работа продолжает исследования химических превращений биологически активных веществ под действием окислительных реагентов, содержащих высокоактивную гипохлоритгруппу [1–8]. Производные пиримидиновых оснований, в том числе пентоксил (6-метил-5-оксиметилурацил), – фармакологически важные вещества, которые находят широкое применение в медицине. Вопросы химического и биохимического превращения этих соединений [9, 10], взаимодействия их с различными реагентами продолжают обсуждаться в научной литературе [11, 12].

Представляет практический и научный интерес кинетика окислительного превращения пентоксила (I) в связи с процессами метаболизма и разработки методов контроля содержания его, а также структурных аналогов в различных объектах, в том числе биологическом материале.

Известен процесс окисления метилурацила персульфатом аммония в щелочной среде по реакции Эльбса [13–16] и гипохлоритом натрия [8], а также получения 5-гидрокси-6-метилурацила окислением метилурацила перманганатом калия в среде уксусной кислоты [17]. Кинетика и механизм реакции окислительного превращения производных пиримидиновых оснований изучены мало.

В настоящей работе исследованы кинетика и механизм реакции взаимодействия I с гипохлорит-ионами, что послужит основой и моделью дальнейших исследований кинетических закономерностей других структурных аналогов I, а также оптимизации проведения соответствующих аналитических реакций и методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы готовили на бидистиллированной воде. Гипохлорит натрия, содержащий гипохлорит-ионы OCl^- синтезировали путем пропускания хлора через водный раствор гидроксида натрия, растворы хранили в склянках темного стекла, активность OCl^- периодически проверяли йодометрически. В указанных условиях она сохраняется длительное время. Растворы I готовили растворением соответствующей навески в воде. Используемые реактивы имели квалификацию "ч.д.а.", или их подвергали соответствующей очистке.

Опыты проводили при термостатировании реакционных растворов с точностью ±0.1 K. За кинетикой следили фотометрически по продукту накопления превращения I. Для проведения реакции готовили 0.001 M исходный раствор I; значение pH 8.8 реакционной среды задавали с помощью водородфосфатного буфера. Реакцию проводили при избытке OCl^- с последующим добавлением избытка раствора фенола, который вызывал мгновенную остановку реакции, образовавшийся окрашенный продукт подвергали фотометрированию при λ = 630 нм. Стехиометрию реакции определяли по составу реакционной смеси, содержащей различные исходные концентрации I и OCl^-, через 24 ч после начала реакции при ≈20°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработку результатов осуществляли на основе кинетических данных. Реакция окисления I под действием OCl^- в условиях эксперимента протекает быстро и заканчивается за ≈2 мин (0°C). Концентрация I быстро уменьшается во времени, а концентрации продуктов увеличиваются, при-

чем кинетические кривые расходования субстрата и накопления продукта можно разделить на два участка с разными законами скорости (рис. 1). Экспериментальный характер кинетических кривых особенно ярко проявляется в первые моменты (10–15 с) реакции, когда значительное количество I (более 80%) превращается в продукты реакции.

Из анализа кинетических кривых, полученных при избытке окислителя, следует, что он, по-видимому, атакует не только I, но и образовавшийся продукт реакции, поскольку в опытах наблюдается выраженный максимум накопления продукта, концентрация которого через какое-то время начинает уменьшаться (рис. 1, кривая *2*).

Температурная зависимость скорости процесса изучалась в интервале от 273 до 298 K. Экспериментальные данные хорошо описываются в рамках уравнения Аррениуса.

Зависимость скорости реакции от концентрации I при pH 8.8 и $[OCl^-] = 1.2 \times 10^{-2}$ M и 283 K приведена ниже:

$c_I \times 10^5$, M	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
$W \times 10^6$, моль/(л с)	0.5	1.09	1.66	2.29	2.83	3.83

Приведенная зависимость в логарифмических координатах стационарная скорость – концентрация I практически линейна (рис. 2).

Зависимость скорости реакции от $[OCl^-]$ при $c_I = 5 \times 10^{-5}$ M, pH 8.8 и 283 K представлена ниже:

$[OCl^-] \times 10^3$, M	2.4	3.6	4.8	6.0	7.2	9.6	12.0
$W \times 10^6$, моль/(л с)	0.57	0.86	1.15	1.44	1.72	2.35	2.83

Она также линейна в логарифмических координатах (рис. 2). Порядок реакции по I и OCl^- равен единице.

Из приведенных данных следует, что кинетика реакции взаимодействия I с OCl^- описывается законом

$$dc/dt = kc_I[OCl^-]. \quad (1)$$

Рассчитанные по уравнению (1) значения константы скорости в пределах экспериментальных погрешностей сохраняют удовлетворительное постоянство в изученном интервале концентраций реагентов. При 283 K величина $k = 4.75 \pm 0.18$ л/(моль с).

Температурная зависимость константы скорости в интервале от 273 до 298 K (рис. 3) описывается уравнением Аррениуса

$$k = 5.25 \times 10^2 \exp(-11.08/RT),$$

где $A = 5.25 \times 10^2$ л/(моль с); энергия активации $E_a = 11.08$ кДж/моль. Параметры активированного состояния равны: энтальпия активации $\Delta H^{\neq} = 8.73$ кДж/моль, энтропия активации $\Delta S^{\neq} = -200.70$ Дж/(K моль), энергия Гиббса $\Delta G^{\neq} = 66.88$ кДж/моль.

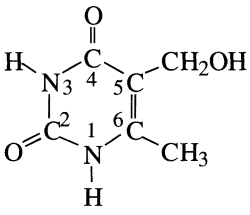
Полученные низкие значения энергии активации и предэкспоненты характерны для сложных ионно-молекулярных реакций, таких как рассматриваемая реакция.

Опыты по определению стехиометрии реакции показали, что отношение израсходованного количества OCl^- к количеству окисленного I меняется в пределах от 1 до 8 молей с увеличением исходного молярного отношения $[OCl^-]/c_I$ от 0.2 до 10.0. При избытке I окисление останавливается на промежуточных стадиях. Наоборот, при избытке OCl^- процесс идет до конечных сильно окисленных продуктов, таких как мочевина, уксусная кислота и др.

Восстановление гипохлорит-иона до хлорид-иона требует присоединения двух электронов и двух протонов. Таким образом, в согласии с проведенным экспериментом для глубокого окисления 1 моля I требуется 6 молей OCl^-:

$$6OCl^- + 12\bar{e} + 12H^+ = 6Cl^- + 6H_2O. \quad (I)$$

Соответственно реакция окисления I под действием OCl^- ионов описывается уравнением



$$+ 6OCl^- = H_2N{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 + CH_3{-}C\overset{O}{\underset{OH}{<}} + 3CO_2 + 6Cl^-. \quad (II)$$

С учетом результатов эксперимента и анализа литературных данных о превращениях пиримидиновых оснований [18] механизм реакции (II) можно представить следующим образом. Первичным продуктом взаимодействия OCl^- с I в водной среде в слабощелочном растворе является, по-видимому, 5,6-диоксипроизводное I, которое быстро подвергается дальнейшему окислению ионами OCl^- с образованием серии продуктов расщепления гетероциклического ядра [18].

Насыщение сопряженной π-электронной системы пиримидинового цикла по двойной связи $C_5{=}C_6$ приводит к быстрому исчезновению характерного ультрафиолетового поглощения в облас-

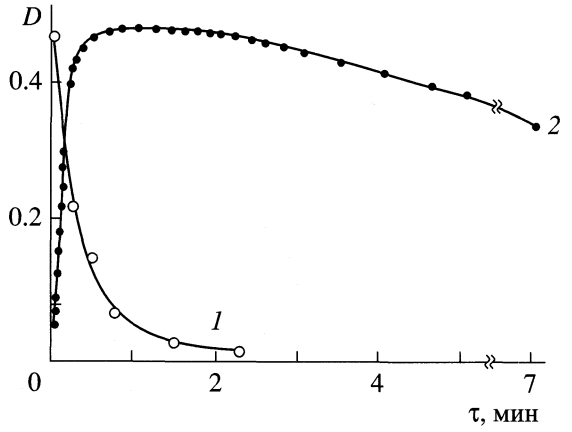


Рис. 1. Кинетические кривые убыли I (*1*) и накопления продукта реакции (II) (*2*).

ти λ = 260 нм. После образования 5,6-диолпроизводного I осуществляются последовательные стадии "разборки" пиримидинового цикла. Например, мочевина образуется при гидролитическом разрыве двух связей C_4–N_3 и C_6–N_1. Фрагмент C_4 декарбоксилируется. Выделение α,β-диоксибутанола [19–21] происходит при окислительном расщеплении по связям C_6–N_1 и C_5–C_4, под действием ионов OCl^- он превращается в α,β-дикетомасляную кислоту, затем в уксусную кислоту и щавелевую, которая окисляется до CO_2.

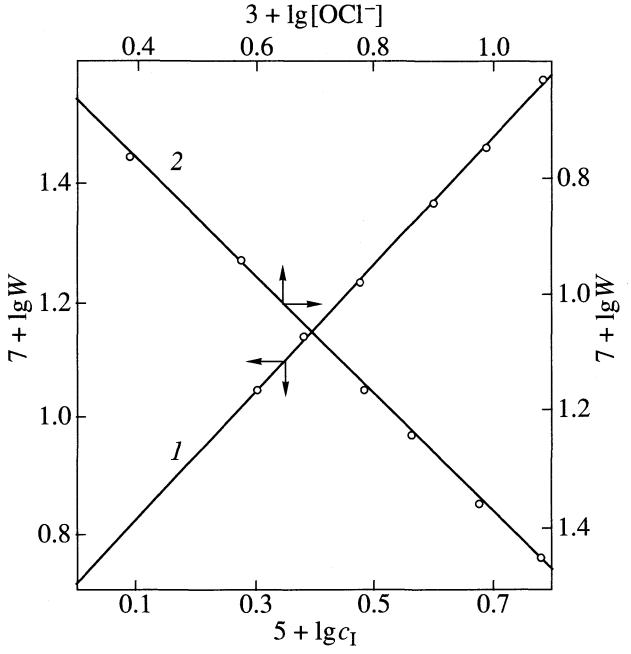


Рис. 2. Зависимости логарифма скорости накопления продукта реакции от логарифма концентрации реагентов: *1* – c_I, *2* – [OCl^-] при 283 K, pH 8.8.

Дальнейшее добавление OCl^- вызывает окисление образовавшейся мочевины:

$$H_2N\text{–}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{–}NH_2 + 2OCl^- = 2NH_2Cl + CO_3^{2-}. \quad \text{(III)}$$

Образование хлорамина обнаружено фотометрически при λ = 244 нм. Хлорамин термодинамически недостаточно устойчив, его накопление, состояние равновесия и гидролиз может характеризовать кривая *2* рис. 1. Из рис. 1 видно, что вначале происходит увеличение концентрации продукта, затем наблюдается равновесное "плато", после чего концентрация продукта реакции начинает постепенно уменьшаться.

Водные растворы в исследуемой реакционной системе содержат избыток гидроксид-ионов вследствие гидролиза OCl^-:

$$OCl^- + HOH \rightleftharpoons HOCl + OH^-. \quad \text{(IV)}$$

Термодинамическая константа равновесия реакции

$$NH_2Cl + OH^- \rightleftharpoons NH_2OH + Cl^- \quad \text{(V)}$$

в щелочной среде определяется соотношением

$$K = a_{NH_2OH}a_{Cl^-}/a_{NH_2Cl}a_{OH^-}, \quad (2)$$

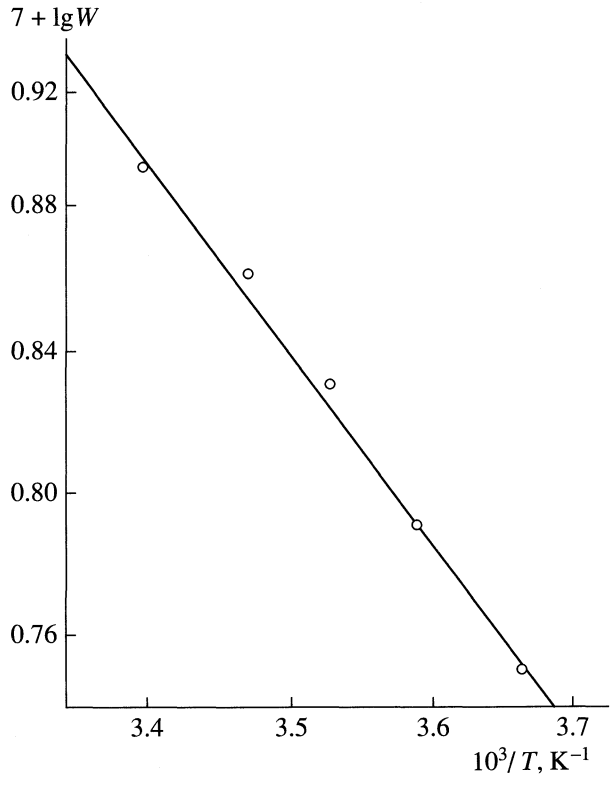


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости реакции от обратной температуры при [OCl^-] = 1.2×10^{-2} M, c_I = $= 5 \times 10^{-5}$ M, pH 8.8.

где a_{NH_2OH}, a_{Cl^-}, a_{NH_2Cl}, a_{OH^-} – активности соответствующих частиц.

В настоящей работе обнаружено, что окислительное превращение I и других производных урацила под действием OCl^- протекает относительно быстро при 273–298 K в несколько стадий, образование и состав промежуточных и конечных продуктов зависят от молярного соотношения субстрата, окислителя, их природы и условий проведения реакций.

Представляют интерес дальнейшие исследования кинетики и механизма окислительного превращения под действием гипохлорит-ионов других пиримидиновых производных, в том числе нуклеозидов и нуклеотидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ершов Ю.А., Хейдоров В.П., Машкомборов Н.Н.* // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 1. С. 38.
2. *Хейдоров В.П., Ершов Ю.А., Поленов В.А.* // Там же. 1991. Т. 32. № 5. С. 1067.
3. *Хейдоров В.П., Горбатов В.В.* // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 10. С. 2327.
4. *Хейдоров В.П., Горбатов В.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34 (П). С. 99.
5. *Хейдоров В.П., Ершов Ю.А., Зябкина О.А. и др.* А.с. 1455864. СССР. 1988.
6. *Хейдоров В.П., Боковикова Т.Н.* А.с. 1735746 СССР // Б.И. 1992. № 19.
7. *Хейдоров В.П., Ершов Ю.А., Зябкина О.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 834.
8. *Хейдоров В.П., Ершов Ю.А., Зябкина О.А.* // Там же. 2003. Т. 77. № 4. С. 648.
9. *Bardana E.J.* // J. Allergy. 1985. V. 75. № 4. P. 423.
10. *Hadden J.W., Delmontel L., Oettgen H.F.* // Immun. Potentiation. N.Y., 1985. P. 279.
11. *Ефремова Э.В., Грошева Т.А., Борзаковская Л.В., Бокшан Е.В.* А.с. 3346629/23–04. СССР // Б.И. 1983. № 23.
12. *Соломонова С.Г., Верба А.В., Петренко В.В.* А.с. 3397976/23–04. СССР // Б.И. 1983. № 35.
13. *Hurst D.T.* // Aust. J. Chem. 1983. 36. P. 1285.
14. *Кривоногов В.П., Толстиков Г.А., Муринов Ю.И. и др.* // Хим.-фарм. журн. 1993. № 2. С. 38.
15. *Кривоногов В.П., Толстиков Г.А., Муринов Ю.И. и др.* Патент РФ № 2000 298 // Б.И. 1993. № 33–36.
16. *Кривоногов В.П., Толстиков Г.А., Ахунов И.П.* // Хим.-фарм. журн. 1997. № 12. С. 36–39.
17. *Behrun R., Grunewald R.* // Ann. Chem. 1992. B. 323. S.186.
18. *Кочетков Н.К., Будовский Э.И., Свердлов Е.Д. и др.* // Органическая химия нуклеиновых кислот. М., 1970. 718 с.
19. *Benn M.H., Chatamra B., Jones A.S.* // J. Chem. Soc. 1960. P. 1014.
20. *Howgate P., Jones A.S., Tittensor J.R.* // J. Ibid. 1968. P. 275.
21. *Burten K., Riley W.T.* // Biochem J. 1996. T. 98. C. 70.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 436–439

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.565.2.:536.242

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ ГЛИЦИНА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ВОДА–ФОРМАМИДЫ ПРИ 298.15 K

© 2006 г. В. И. Смирнов, В. Г. Баделин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vis@isc–ras.ru

Поступила в редакцию 04.03.2005 г.

Методом калориметрии определены энтальпии растворения ($\Delta H^\circ_{рс}$) глицина в водных растворах формамида, N-метилформамида, N,N-диметилформамида, N,N-диэтилформамида при 298.15 K в диапазоне концентраций x_2 = 0–0.3 мол. доли. Рассчитаны энтальпии сольватации ($\Delta H^\circ_{сол}$) и переноса ($\Delta H^\circ_{пер}$) глицина из воды в смешанный растворитель. Установлено, что зависимость $\Delta H^\circ_{рс} = f(x_2)$ глицина в смесях вода–N- и N,N-замещенный амид носит экстремальный характер, а в смеси вода – формамид изменяется плавно и имеет обратный ход. Рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий глицина с молекулами амидов. Выявлена взаимосвязь энтальпийных характеристик растворения, переноса и сольватации глицина со структурой, физико-химическими свойствами растворителей и составом смеси.

Настоящая работа является продолжением проводимых нами исследований термодинамики растворения и сольватации аминокислот [1–4] и пептидов [5, 6] в индивидуальных и смешанных водно-органических растворителях. В центре внимания – изучение процессов взаимодействия глицина с амидами различной степени N-замещения (формамидом, N-метилформамидом, N,N-диметилформамидом и N,N-диэтилформамидом) в их водных растворах при изменении состава смешанного растворителя на основе термохимического эксперимента при 298.15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение интегральных теплот растворения $\Delta H^m_{рс}$ глицина в смешанных растворителях проводили при 298.15 K в калориметре с изотермической оболочкой, описанном в [1]. Погрешность измерения единичных тепловых эффектов составляла не более 0.5%. Концентрация глицина в смешанном растворителе находилась в интервале 0.005–0.015 моль/кг. Стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta H^\circ_{рс}$) глицина рассчитаны как среднее из четырех-пяти независимых измерений для каждого состава смешанного растворителя. В работе использовался глицин фирмы REANAL (Венгрия). После перекристаллизации из смеси вода–этанол его сушили под вакуумом при 60°C в течение 48 ч. Формамид (ФА) квалификации "ч." дважды перегоняли и выдерживали над молекулярными ситами 3 Å. N-метилформамид (МФА) и N,N-диметилформамид (ДМФА) марки (Fluka), N,N-диэтилформамид (ДЭФА) марки (Aldrich) очищали по стандартным методикам [7]. Содержание воды контролировали титрованием реактивом Фишера [8]. Оно не превышало 0.03 мас. %. Смешанные растворители готовили весовым методом, используя бидистиллированную воду с удельной электропроводностью 1×10^{-5} Ом$^{-1}$ см$^{-1}$.

Экспериментальные данные по $\Delta H^\circ_{рс}$ глицина в смешанных растворителях H_2O–амид и их стандартные отклонения представлены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формамид и его смеси с водой представляют собой растворители, сильно ассоциированные за счет водородных связей [9, 10]. При этом энергии Н-связей H_2O–H_2O, H_2O–ФА и ФА–ФА сопоставимы [11, 12], что находит свое отражение в низких положительных значениях энтальпий смешения H_2O–ФА во всей области составов [13]. Энтальпии смешения с диметил- и диэтилзамещенными амидами, напротив, экзотермичны, что свидетельствует о сильном межмолекулярном взаимодействии между компонентами смеси [14]. Поскольку H_2O, содержащаяся в гидратной оболочке растворенного вещества, термодинамически отличается от H_2O во всем объеме [15], любое перераспределение молекул H_2O между объемной и гидратной фазами (которое, несомненно, происходит при увеличении концентрации сорастворителя и N-, N,N-метилзамещении амида) должно оказывать существенное влияние на общую энергию

межмолекулярных взаимодействий. Вышеперечисленные особенности исследуемых бинарных смесей находят свое отражение на зависимостях энтальпий растворения, переноса (рис. 1) и сольватации глицина (рис. 2) от состава смеси.

Как следует из рис. 1, зависимость $\Delta H^\circ_{\text{пер}} = f(x_2)$ глицина в смеси H_2O–ФА существенно отличается от аналогичных в смеси вода – N- и N,N-замещенный амид. Межмолекулярные взаимодействия глицин–формамид плавно усиливаются при росте концентрации последнего, чему способствуют слабые межмолекулярные Н-связи H_2O–ФА и, напротив, сильные Н-связи глицин–ФА. В смесях H_2O–N- и N,N-замещенный амид зависимости $\Delta H^\circ_{\text{пер}} = f(x_2)$ глицина имеют экстремальный вид. Увеличение эндотермичности растворения (переноса) в ряду смесей H_2O–МФ < H_2O–ДМФА < < H_2O–ДЭФА, вероятнее всего, обусловлено усилением их гидрофобных свойств [16] и увеличением размеров углеводородных групп замещенных амидов в той же последовательности, что сопровождается большей степенью разрушения тетраэдрической сетки Н-связей, связывающей молекулы H_2O [17].

Исследованную область составов (рис. 1) можно условно разделить на три части. В области малых концентраций амида $x_2 < 0.15$ мол. доли, где глицин сольватируется преимущественно молекулами H_2O, на величину тепловых эффектов переноса существенно влияет структурная перестройка растворителя (разрушение структуры H_2O и частичная дегидратация молекул глицина и амида). В этой области концентраций важную количественную информацию об энергии взаимодействия между растворенными в H_2O неэлектролитами (в нашем случае с глицином и амидом) дают энталь-

Стандартные энтальпии растворения $\Delta H^\circ_{\text{рс}}$ (кДж/моль) глицина в смешанных растворителях H_2O–амид при 298.15 K

$m^*_{\text{р}}$	H_2O–ФА	H_2O–МФА	H_2O–ДМФА	H_2O–ДЭФА
0.7	13.88 ± 0.02	14.51 ± 0.02	14.71 ± 0.02	15.08 ± 0.02
1.4	13.58 ± 0.02	14.81 ± 0.02	15.10 ± 0.02	15.80 ± 0.02
2.2	13.26 ± 0.03	15.28 ± 0.03	15.53 ± 0.03	16.49 ± 0.03
3.1	13.01 ± 0.03	15.51 ± 0.03	16.02 ± 0.03	17.29 ± 0.03
4.2	12.61 ± 0.03	15.76 ± 0.02	16.50 ± 0.03	18.17 ± 0.02
5.4	12.39 ± 0.02	16.03 ± 0.02	16.93 ± 0.02	18.94 ± 0.02
6.9	12.08 ± 0.02	16.26 ± 0.02	17.33 ± 0.02	19.95 ± 0.02
8.4	11.94 ± 0.02	16.38 ± 0.01	17.64 ± 0.01	20.63 ± 0.01
10.4	11.79 ± 0.02	16.28 ± 0.01	17.57 ± 0.01	20.86 ± 0.01
13.3	11.69 ± 0.03	16.03 ± 0.02	17.36 ± 0.02	20.82 ± 0.02
15.6	11.65 ± 0.04	15.46 ± 0.03	16.87 ± 0.03	20.46 ± 0.03
18.9	11.68 ± 0.04	14.41 ± 0.05	15.74 ± 0.04	19.23 ± 0.04

Обозначения: $m^*_{\text{р}}$ – моляльная концентрация органического растворителя (моль/кг).

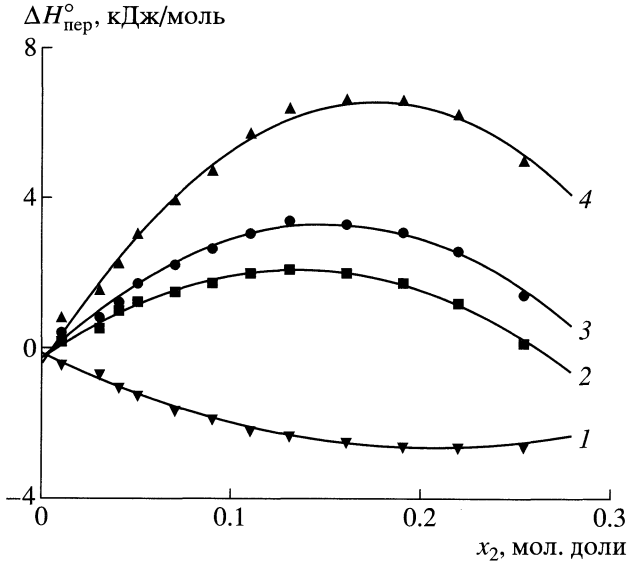


Рис. 1. Зависимости энтальпий переноса ($\Delta H^\circ_{\text{пер}}$) глицина из воды в водно-органический растворитель от мольной доли (x_2) ФА (*1*), МФА (*2*), ДМФА (*3*), ДЭФА (*4*) при 298.15 K.

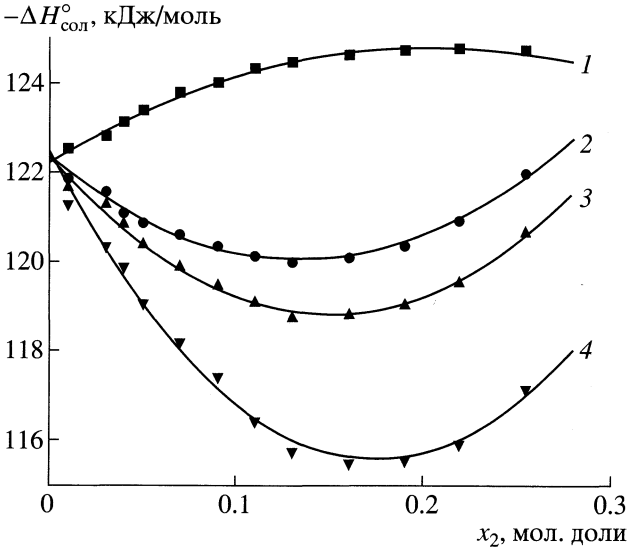


Рис. 2. Зависимости энтальпий сольватации ($\Delta H^\circ_{\text{сол}}$) глицина в водно-органическом растворителе от мольной доли (x_2) ФА (*1*), МФА (*2*), ДМФА (*3*), ДЭФА (*4*) при 298.15 K.

пийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}). Для их расчета нами проведен анализ зависимостей энтальпий растворения глицина от концентрации амида в водном растворе $\Delta H^\circ_{рс} = f(m_р)$, который показал, что они могут быть аппроксимированы полиномом третьей степени вида:

$$\Delta H^\circ_{рс} = a_0 + a_1 m_р + a_2 m_р^2 + a_3 m_р^3, \quad (1)$$

где $m_р$ – моляльная концентрация органического растворителя, a_0, a_1, a_2, a_3 – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

В результате были получены уравнения для смесей: H_2O–ФА (2), для H_2O–МФА (3), для H_2O–ДМФА (4) и для H_2O–ДЭФА (5).

$$\Delta H^\circ_{рс} = 14.20 - 0.486 m_р + 0.031 m_р^2 \ldots, \quad (2)$$
$$R = 0.998, \quad SD = 0.029, \quad N = 12,$$

$$\Delta H^\circ_{рс} = 14.22 - 0.489 m_р + 0.031 m_р^2 \ldots, \quad (2а)$$
$$R = 0.999, \quad SD = 0.028, \quad N = 18,$$

$$\Delta H^\circ_{рс} = 14.20 + 0.478 m_р - 0.026 m_р^2 \ldots, \quad (3)$$
$$R = 0.997, \quad SD = 0.048, \quad N = 12,$$

$$\Delta H^\circ_{рс} = 14.18 + 0.730 m_р - 0.040 m_р^2 \ldots, \quad (4)$$
$$R = 0.998, \quad SD = 0.048, \quad N = 12,$$

$$\Delta H^\circ_{рс} = 14.19 + 0.720 m_р - 0.041 m_р^2 \ldots, \quad (4а)$$
$$R = 0.999, \quad SD = 0.040, \quad N = 18,$$

$$\Delta H^\circ_{рс} = 14.19 + 1.205 m_р - 0.059 m_р^2 \ldots, \quad (5)$$
$$R = 0.997, \quad SD = 0.111, \quad N = 12.$$

Значения свободных членов уравнений соответствуют значениям энтальпий растворения глицина $\Delta H^\circ_{рс} = 14.25 \pm 0.32$ кДж/моль [1, 18] в чистой воде.

Уравнения (2а) и (4а) получены с привлечением соответствующих данных из работы [19]. Как свидетельствуют коэффициенты корреляции, эти данные хорошо согласуются с нашими и даже несколько улучшают корреляцию. Полученные уравнения позволили рассчитать (в рамках теории Макмиллана–Майера [20]) энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий глицин–амид (h_{xy} = –243 (–224) [11], 239, 365 (370) [11], 603 (617) [11] Дж кг/моль^2 для ФА, МФА, ДМФА и ДЭФА соответственно). Отрицательные значения h_{xy} для смеси H_2O–ФА свидетельствуют о том, что взаимодействия между молекулами глицина и молекулами ФА доминируют над процессами их дегидратации. Положительные значения h_{xy} при добавках к воде алкилзамещенных амидов показывают, что растворенные вещества хорошо гидратированы молекулами H_2O, а взаимодействия между гидратированными молекулами глицина и амида слабы. Замена атома водорода в молекуле ФА на алкильный радикал увеличивает энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий. Это свидетельствует об ослаблении взаимодействия глицина с алкил-производными амидами, что вызывает рост эндотермичности процессов растворения.

В области составов $0.15 < x_2 < 0.2$ наблюдается некоторая структурная стабилизация раствора (что характерно для трехкомпонентных растворов неэлектролитов [2–6, 21]). Здесь происходит взаимная компенсация эндотермических эффектов, вызванных разрушением структуры смешанного растворителя, дегидратацией молекул амида и глицина и экзотермическими эффектами прямых взаимодействий глицин–амид. Далее при $x_2 > 0.2$ происходит увеличение вклада от взаимодействий глицин–амид и уменьшение эффектов от структурной перестройки растворителя.

Полученные нами энтальпийные характеристики растворения глицина позволяют оценить влияние природы органического растворителя на сольватацию глицина при изменении состава смеси H_2O–амид. Для этого нами были рассчитаны стандартные значения энтальпий сольватации ($\Delta H^\circ_{сол}$) глицина

$$\Delta H^\circ_{сол} = \Delta H^\circ_{рс} - \Delta H^\circ_{субл} \quad (6)$$

(где для глицина $\Delta H^\circ_{субл}$ = 136.4 (кДж/моль) [22]), которые в графическом виде представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, как изменяется высота и положение максимумов $\Delta H^\circ_{сол} = f(x_2)$ глицина при изменении состава смеси и структуры амида. Увеличивая долю органического компонента и меняя его структуру, можно плавно усиливать сольватацию глицина (при добавлении ФА к H_2O) или ослаблять (при добавлении N- и N,N-дизамещенных амидов) при $x_2 < 0.15$ мол. доли.

В исследуемых тройных системах все компоненты способны к образованию Н-связей друг с другом, а H_2O и ФА образуют пространственные сетки Н-связей. Поэтому величина $H^\circ_{сол}$ глицина в таких системах будет определяться соотношением энергетических затрат на разрыв Н-связей в самоассоциатах и энергий, выделяемых при образовании гетерокомпонентных Н-связей. Судя по изменению $\Delta H^\circ_{сол}$, увеличение концентрации ФА $x_2 > 0.15$ мол. доли в водном растворе не вызывает усиления сольватации глицина, что связано с компенсацией энергий вновь образованных гетерокомпонентных Н-связей эндотермическими процессами, вызванными продолжающимся разрушением самоассоциатов H_2O и ФА. В отличие

от ФА, у N- и N,N-замещенных амидов отсутствуют межмолекулярные Н-связи, и они являются типичными апротонными полифункциональными растворителями. При увеличении концентрации МФА, ДМФА и ДЭФА > 0.15 мол. доли в водном растворе наблюдается усиление сольватации глицина в этих смесях. Это связано с уменьшением эндотермического вклада в $\Delta H^{\circ}_{\text{сол}}$ глицина от структурной реорганизации H_2O, формированием структуры смешанного растворителя, в котором затраты на образование полости при размещении в смеси молекул глицина уменьшаются с увеличением вклада от специфических взаимодействий (образования Н-связей) глицин–амид.

Таким образом, проведенное термохимическое исследование показало, что энтальпийные характеристики растворения, переноса и сольватации глицина в смеси H_2O–амид будут определяться: энергией образования смешанного растворителя, которая зависит от структуры амида, степени его N-замещения, числа и размеров алкильных групп. Слабые межмолекулярные взаимодействия в смеси H_2O–ФА способствуют сольватации глицина, а сильные, которые в существенной мере зависят от электронодорной способности N- и N,N-алкилзамещенных амидов [23], – ослабляют. Увеличение углеводородного радикала в молекуле N,N-диалкиламида способствует росту гидрофобной гидратации, что, в свою очередь, препятствует сольватации глицина. Увеличение концентрации N- и N,N-замещенных амидов в водном растворе $x_2 > 0.15$ мол. доли изменяет характер сольватации глицина на противоположный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1305.
2. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 803.
3. *Смирнов В.И., Баделин В.Г., Межевой И.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. В. 1. С. 90.
4. *Смирнов В.И., Баделин В.Г., Межевой И.Н.* // Там же. 2004. Т. 47. В. 8. С. 38.
5. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Биофизика. 2004. Т. 49. № 3. С. 395.
6. *Смирнов В.И., Баделин В.Г., Межевой И.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 280.
7. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.
8. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
9. *Puhovski Y.P., Rode B.M.* // Chem. Phys. 1995.V. 190. № 1. P. 61.
10. *Бушуев Ю.Г., Зайчиков А.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 10. С. 1911.
11. *Ястремский П.С., Верстаков Е.С., Кесслер Ю.М. и др.* // Журн. физ. хим. 1975. Т. 49. № 11. С. 2950.
12. *Зайчиков А.М.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. В. 2. С.185.
13. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
14. *Зайчиков А.М., Голубинский О.Е.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2132.
15. *Chalikian T.V.* // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. № 50. P. 12566.
16. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
17. *Belousov V.P., Panov M.Y.* Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Organic Substances. Florida: CRS Press, 1994. 368 p.
18. *Spink C.H., Auker M.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 8. P. 1742.
19. *Palecz B.* // J. Sol. Chem. 1995. V. 24. № 6. P. 537.
20. *McMillan W.G., Jr. and J.E. Mayer* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
21. *Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н.* // Сб. науч. тр. Термодинамика растворов неэлектролитов. Иваново: ИХНР РАН. 1989. С. 27.
22. *Kruif C.G., Voogd J., Offiringa J.C.A.* // J. Chem. Thermodin. 1979. V. 11. P. 651.
23. *Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 440–444

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192:536.7

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ УПОРЯДОЧИВАНИЯ В *n*-ЭТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*n*-БУТИЛАНИЛИНЕ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ С УЧЕТОМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

© 2006 г. Дурга Прасад Оджха

Лаборатория исследования жидких кристаллов, пост-дипломное отделение физики, Колледж Анхра Лойола, Индия
E-mail: durga_ojha@hotmail.com

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.

Проведен компьютерный анализ упорядочивания в *n*-этоксибензилиден-*n*-бутиланилине с применением методов квантовой механики с учетом межмолекулярных сил. Оценены величины зарядов на атомах и дипольных моментов на каждом атомном центре методом полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП-2). Рассчитаны энергии различных конфигураций с помощью модифицированной теории возмущений Релея–Шредингера с интервалом 1 Å для смещений и 10° для вращения. Рассмотрены возможные геометрические конфигурации молекулярной пары при различных типах взаимодействий. Установлена наиболее предпочтительная конфигурация молекулярной пары. Представлен сравнительный анализ молекулярных параметров (общей энергии, энергии связывания и суммарного дипольного момента) *n*-этоксибензилиден-*n*-бутиланилина и других нематогенов – 4,4'-дипропоксиазоксибензола и 5-(*транс*-4-этилциклогексил)-2-(4-цианофенил)-пиримидина. Результаты проанализированы с учетом экспериментальных данных, а также других теоретических заключений.

Направление в области исследования жидких кристаллов обусловлено потенциальной возможностью их практического применения. В последнее время в центре внимания – изучение новых жидкокристаллических материалов с различной химией молекул с целью их последующего технологического использования [1, 2]. Правильное понимание поведения жидкокристаллических материалов требует адекватной теоретической основы как для новых разработок, так и для оценки необычных свойств этих материалов [3]. Потенциальная энергия взаимодействия двух молекул рассматривается в качестве основного параметра при теоретических исследованиях молекулярных взаимодействий. Это взаимодействие определяет физические свойства жидких кристаллов, равно как и тип кинетики физических и физико-химических процессов, протекающих в них [4]. Моделирование поведения жидкокристаллической фазы представляет основную проблему, несмотря на значительное увеличение компьютерных возможностей [5–7].

Роль молекулярных взаимодействий в мезогенных соединениях привлекает внимание ряда исследователей, использующих теорию возмущений Релея–Шредингера [4, 8, 9]. Цель этих исследований – расчет энергии взаимодействия между парой молекул для определения зависимости энергии взаимодействия от угла и расстояния между двумя молекулами. Однако попытки авторов были направлены на описание упорядоченной структуры или, в лучшем случае, на установление корреляции между минимальной энергией и наблюдаемой кристаллической структурой. Установлено, что энергия взаимодействия для пары мезогенов указывает на предпочтительную по сравнению с другими конфигурацию.

В настоящей работе исследуется нематогенная система – *n*-этоксибензилиден-*n*-бутиланилин (2O.4). Это соединение относится к гомологичному ряду N-(*n*-алкоксибензилиден)*n*-алкиланилинов (широко известных как *n*O.*m*-соединения, где *n* и *m* – соответственно количество атомов углерода в алкокси- и алкильной цепях), которые характеризуются не только сильным и тонким жидкокристаллическим полиморфизмом при комнатной температуре, но также могут использоваться в качестве модельной системы при исследовании фазовых переходов [10–12].

Предпринята попытка интерпретации результатов расчета энергии взаимодействия в плоскости, через боковую и концевую части молекул 2O.4 для пары с расстоянием 10 Å для стэкинг-взаимодействий и 8 Å – для плоскостных. Аналогично расстояние 22 Å фиксировалось для описания терминальных взаимодействий. Выбор межмолекулярного расстояния обусловлен необходимостью обеспечить молекулам полную свободу для вращения и перемещения друг относительно друга. Представлено возможное объяснение жидкокристаллического поведения 2O.4. Результаты

обсуждаются в свете данных, полученных для других нематогенов: 4,4'-дипропоксиазоксибензола (DPAB) [13] и 5-(*транс*-4-этилциклогексил)-2-(4-цианофенил)-пиримидина (ECCPP) [14].

Несмотря на то, что для каждого случая установлена конфигурация с минимальной энергией, это не подчеркивается при обсуждении результатов работы.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Геометрия молекулы 2O.4 представлена на основе опубликованных кристаллографических данных со стандартными значениями длин и углов связей [15]. Алифатические и ароматические углеводороды характеризуются стандартными тетраэдрическими и тригональными углами. Угол между двумя фенильными кольцами составляет 57.6 град [15]. Расчеты проводили в два этапа.

1. Оценка распределения зарядов на атомах и атомных дипольных моментов. Упрощенное уравнение для вычисления энергии взаимодействия требует оценки зарядов на атомах и компонент дипольного момента на каждом атомном центре с учетом всех валентных электронов (метод ППДП-2). В ходе настоящей работы методом ППДП-2 [16] вычисляли величину заряда на атоме и дипольного момента на каждом атомном центре молекулы.

2. Расчет энергии взаимодействия при различных конфигурациях. Детальная схема вычислений, основанная на упрощенном уравнении П. Клавери для оценки энергии взаимодействия между парой молекул, использовалась для расчета энергии определенной конфигурации. В соответствии с теорией возмущений второго порядка, скорректированной для взаимодействий, осуществляющихся на промежуточных расстояниях [17], общая энергия парного взаимодействия молекул ($U_{пар}$) представляется как сумма:

$$U_{пар} = U_{эл\text{-}ст} + U_{пол} + U_{дисп} + U_{отт},$$

где $U_{эл\text{-}ст}$, $U_{пол}$, $U_{дисп}$ и $U_{отт}$ – соответственно электростатическая, поляризационная, дисперсионная энергии и энергия отталкивания.

Электростатическая энергия выражается как

$$U_{эл\text{-}ст} = U_{QQ} + U_{QMI} + U_{MIMI} + \ldots,$$

где U_{QQ}, U_{QMI}, U_{MIMI} и т.д. – слагаемые, отвечающие соответственно монополь-монопольному, монополь-дипольному и диполь-дипольному взаимодействиям. Включение мультиполей более высокого порядка не оказывает значительного влияния на энергию электростатического взаимодействия, и расчет с учетом членов, соответствующих только диполь-дипольному взаимодействию, дает удовлетворительный результат [18]. Таким образом, расчет электростатической составляющей сводится к вычислению слагаемого, соответствующего энергии диполь-дипольного взаимодействия.

Молекулярные характеристики *n*-этоксибензилиден-*n*-*н*-бутиланилина (I), 4,4'-дипропоксиазоксибензола (II) и 5-(*транс*-4-этилциклогексил)-2-(4-цианофенил)-пиримидина (III)

Соединение	$-U_{пар}$, а.е.	$-U_{св}$, а.е.	μ, D
I	182.09	21.11	2.91
II	223.57	22.15	1.46
III	247.14	24.79	2.13

Обозначения: $U_{пар}$ – общая энергия, $U_{св}$ – энергия связи, μ – дипольный момент.

В представленном расчете слагаемые, соответствующие дисперсионным взаимодействиям и силам отталкивания, проявляющимся на коротких расстояниях, рассматриваются вместе, поскольку ряд полуэмпирических подходов (таких, как приближение Леннард-Джонса или Букингема) действительно подразумевает такие действия. Китайгородский ввел формулу Букингема, параметры которой позднее были скорректированы [19] для молекул углеводородов и ряда других молекул, что в конечном счете позволило получить следующее выражение:

$$U_{дисп} + U_{отт} = \sum_{\lambda}^{(1)} \sum_{\nu}^{(2)} U(\lambda, \nu),$$

$$U(\lambda, \nu) = K_\lambda K_\nu(-A/Z^6 + Be^{-\gamma Z}),$$

где $Z = R_{\lambda\nu}/R^0_{\lambda\nu}$; $R^0_{\lambda\nu} = [(2R^\omega_\lambda)(2R^\omega_\nu)]^{1/2}$, R^ω_λ и R^ω_ν – ван-дер-ваальсовы радиусы атомов λ и ν соответственно. Параметры A, B и γ не зависят от вида атома. Однако $R^0_{\lambda\nu}$ и коэффициенты K_λ, K_ν позволяют минимальной энергии принимать различные значения в зависимости от вида рассматриваемых атомов. Необходимые формулы приведены в [14].

В данном случае за начало координат выбран атом, расположенный рядом с центром массы молекулы. Ось X направлена вдоль линии, параллельной длинной оси молекулы, в то время как ось Y перпендикулярна ей и лежит в плоскости молекулы, а ось Z перпендикулярна плоскости $X-Y$ молекулы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура молекулы 2O.4 представлена на рис. 1. Общая энергия, энергия связи и суммарный дипольный момент 2O.4 в сравнении с аналогичными параметрами для 4,4'-дипропоксиазоксибензола и 5-(*транс*-4-этилциклогексил)-2-(4-

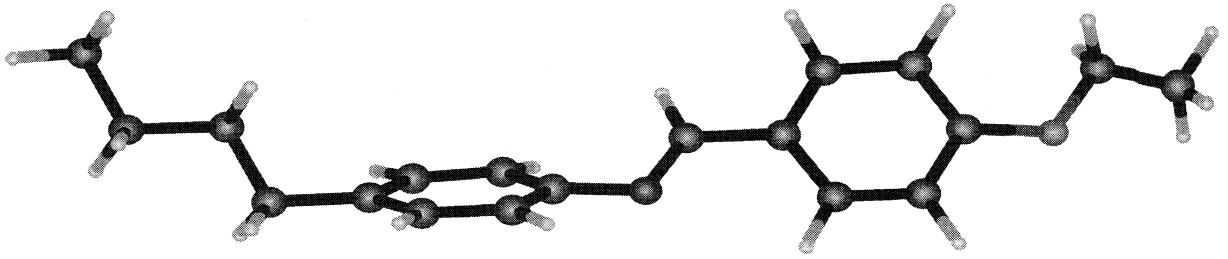


Рис. 1. Структура молекулы *п*-этоксибензилидин-*п*-*н*-бутиланилина (2О.4).

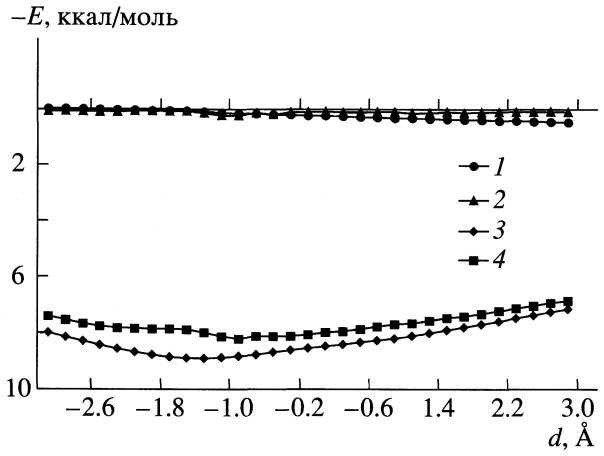


Рис. 2. Изменение энергии стэкинг-взаимодействия (E) с учетом смещения (d) вдоль длинной оси молекулы 2О.4 (оси X); *1* – $U_{эл\text{-}ст}$, *2* – $U_{пол}$, *3* – $U_{дисп}$, *4* – $U_{пар}$.

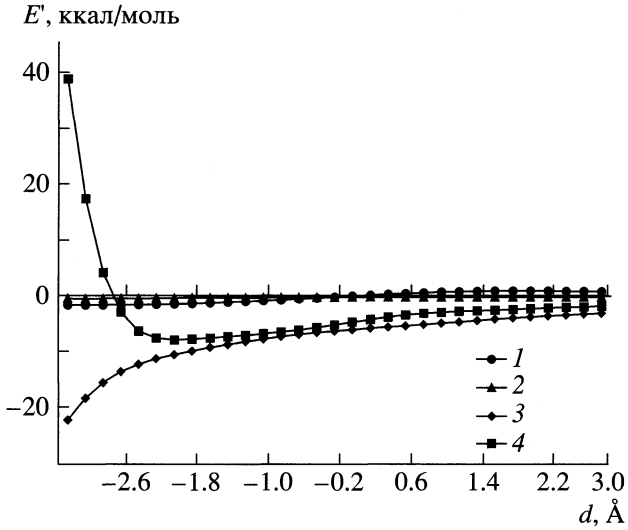


Рис. 3. Изменение энергии плоскостного взаимодействия с учетом смещения вдоль длинной оси молекулы 2О.4 (оси X); *1–4* – см. рис. 2.

цианофенил)-пиримидина приведены в таблице. Результаты расчета энергии взаимодействия при различных типах взаимодействия обсуждаются ниже.

Стэкинг-взаимодействия. В молекулярной паре одна из молекул фиксируется в плоскости $X - Y$ таким образом, чтобы ось X располагалась вдоль линии связи, параллельно длинной молекулярной оси. Другая молекула располагается по оси Z на расстоянии 10 Å от первой. Вращения вокруг оси Z, соответствующие конфигурации $X(0°)Y(0°)$, задавались с интервалами в 10 град, и для каждой точки рассчитывалась энергия взаимодействия. Полученный таким образом минимум энергии затем брали в качестве исходной величины, и весь процесс повторяли через более короткие интервалы. Величину энергии ассоциации минимизировали с учетом перемещения и вращения молекулы относительно осей X, Y и Z. Точность составила для смещения – 0.1 Å и для вращения одной молекулы относительно другой – 1 град.

Нематический характер жидких кристаллов обычно выражается в свободе их поступательного движения вдоль длинной оси молекулы. По этой причине перемещения были разрешены на интервалы 0.2 Å. Соответствующие изменения энергий различных взаимодействий представлены на рис. 2. Все компоненты возрастают с увеличением перекрывания, при этом увеличение меньше для энергий электростатического и поляризационного взаимодействия. Энергия дисперсионного взаимодействия главным образом определяет притяжение между плоскостями молекул 2О.4, хотя точные значения минимума получаются по энергетической кривой Китайгородского, имеющей большое сходство с кривой общей энергии. Очевидно, скольжение пары молекул 2О.4 может осуществляться в диапазоне 2.0 ± 0.4 Å без какого-либо значительного изменения энергии, и, следовательно, пара молекул сохраняет структуру вплоть до 3 Å при усилении термического возбуждения.

Плоскостные взаимодействия. Взаимодействующая молекула располагается на расстоянии 8 Å вдоль оси Y относительно фиксированной молекулы. Это позволяет исключить ван-дер-ваальсовы контакты. Аналогичные вычисления были проведены для взаимодействий в плоскости. Рас-

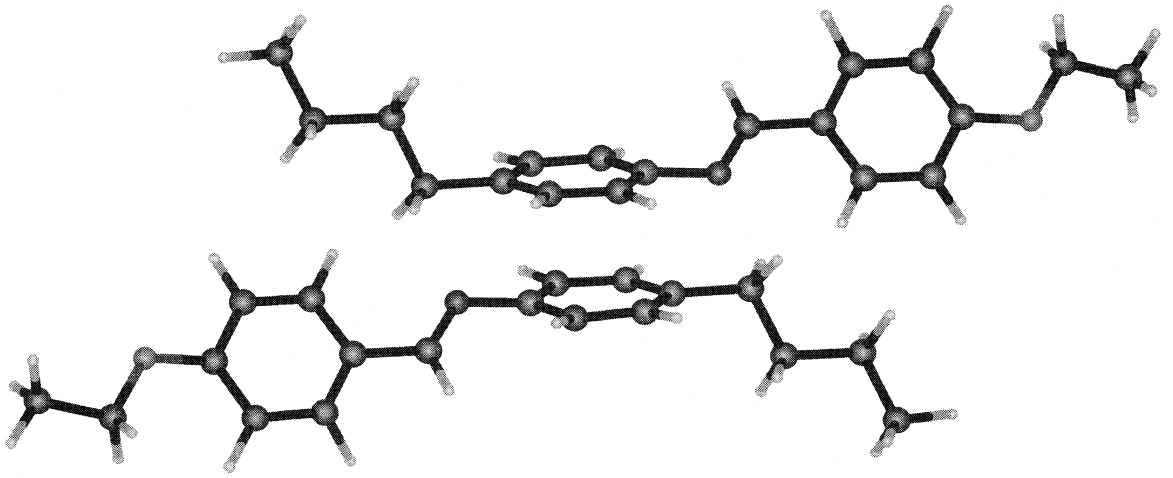


Рис. 4. Наиболее предпочтительная конфигурация со стэкинг-взаимодействием.

смотрены вращения вокруг осей *X* и *Y*. Соответствующее значение энергии минимизировано с учетом перемещения и вращения относительно всех осей.

Исследовано изменение компонентов энергии взаимодействия с учетом вращения относительно оси *X* для конфигурации *Y*(0°). Основная часть энергии приходится на дисперсионное взаимодействие. Очевидно, это взаимодействие является предпочтительным, несмотря на незначительное различие в значениях энергии для различных углов вращения. Таким образом, можно считать, что молекула способна к свободному вращению за исключением условий при более низкой температуре, когда две молекулы предпочитают находиться в одной и той же плоскости. Влияние смещения по оси *X*, соответствующее конфигурации *Y*(0°), представлено на рис. 3. Видно, что свобода перемещения гораздо более выражена по сравнению со стэкинг-взаимодействием (см. рис. 2). Изменение общей энергии постоянно при 1.8 ± 0.8 Å, что может коррелировать с текучестью вещества, обеспечивающей сохранение выстраивания его молекул в мезофазе.

Терминальные взаимодействия. Для того чтобы исследовать взаимодействия между концами молекул в отсутствие ван-дер-ваальсовых контактов, молекулу сдвигали вдоль оси *X* на 20 Å относительно зафиксированной и давали ей вращаться относительно осей *X* и *Y*. Терминальные взаимодействия значительно слабее, чем стэкинг- или плоскостные взаимодействия. Изучение вращения вокруг оси *X* указывает на отсутствие преимущества какого-либо угла, т.е. молекулы могут свободно вращаться вокруг своей длинной оси. Далее были рассмотрены все возможные геометрические конфигурации пары молекул при различных типах взаимодействий. Установлено, что конфигурация со стэкинг-взаимодействием – самая предпочтительная при межплоскостном расстоянии 3.45 Å с энергией –8.17 ккал/моль (рис. 4). Эта конфигурация согласуется с данными кристаллографического исследования [15].

Результаты расчета энергии взаимодействия могут быть проанализированы с учетом мезоморфного поведения системы. При нагревании твердых кристаллов 2O.4 тепловые колебания нарушают молекулярный порядок плотноупакованных молекул 2O.4. Следовательно, притяжение внутри пары молекул, в основном определяемое дисперсионными силами, имеет тенденцию к ослаблению с увеличением температуры, т.е. возможность движения внутри молекулярной пары относительно длинной оси молекулы значительно возрастает. Возможность молекул в стэкинг-паре скользить вдоль оси, перпендикулярной длинной оси молекулы (оси *Y*), энергетически ограничена, в то время как термальные взаимодействия совсем незначительны.

Результаты свидетельствуют о нематическом характере системы. При очень высокой температуре прекращают действовать все дисперсионные силы и все возможные стэкинг-структуры (вплоть до перпендикулярной) становятся равновероятными, и, в конечном счете, система становится изотропным расплавом.

Таким образом, расчеты энергии межмолекулярных взаимодействий весьма полезны при анализе поведения жидких кристаллов 2O.4 в терминах молекулярных сил, ответственных за мезоморфизм. Исследование может быть продолжено с тем, чтобы проанализировать влияние добавления группы на мезоморфное поведение более высоких гомологов 2O.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chandrasekhar S.* Liquid Crystals. Cambridge: University Press, 1992.
2. *Wilson M.R.* // Handbook of Liquid Crystals / Ed. D. Demus. B.: Wiley-VCH, 1998.
3. *Guochen Y., Suhua Z.* // Liq. Cryst. 2002. V. 29. P. 641.
4. *Yayloyan S.M., Bezhanova L.S. and Yayloyan A.M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 365. P. 747.
5. *Luckhurst G.R., Satoh K.* // Ibid. 2003. V. 394. P. 153.
6. *Wall D.G., Cleaver D.J.* // Mol. Phys. 2003. V. 101. P. 1105.
7. *Wilson M.R., Iinytskyi J.M., Stimson L.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 3509.
8. *Sarkar P., Paul S., Mandal P.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 365. P. 535.
9. *Ryzhov V.N., Gurie K.I., Nelnichenko N.N.* // Ibid. 2001. V. 365. P. 803.
10. *Kumar P.A., Pisupati S., Pisipati V.G.K.M. et al.* // Liq. Cryst. 2002. V. 29. P. 967.
11. *Pisipati V.G.K.M., George A.K., Srinivasu Ch., Murthy P.N.* // Z. Naturforsch. 2003. B. 58a. S. 103.
12. *Ajeetha N., Pisipati V.G.K.M.* // Ibid. 2003. V. 58a. P. 735.
13. *Ojha D.P.* // Phase Transitions. 2000. V. 72. P. 211.
14. *Ojha D.P.* // Z. Naturforsch. 2001. B. 56a. S. 319.
15. *Howard J.A.K., Leadbetter A.J., Sherwood M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 56. P. 271.
16. *Pople J.A., Beveridge D.L.* Approximate Molecular Orbital Theory. N.Y.: Mc-Graw Hill, 1970.
17. *Claverie P.* // Intermolecular Interactions: From Diatomic to Biopolymers / Ed. B. Pullman. N.Y.: John Wiley, 1978.
18. *Ojha D.P., Pisipati V.G.K.M.* // Liq. Cryst. 2003. V. 30. P. 199.
19. *Китайгородский А.И., Мирская К.В.* // Кристаллография. 1964. Т. 9. С. 174.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 445–450

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.18:547.024

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОТРЫВА ВОДОРОДНЫХ АТОМОВ СУЛЬФАТНЫМ АНИОН-РАДИКАЛОМ

© 2006 г. С. Л. Хурсан*, Д. Г. Семесько*, Р. Л. Сафиуллин**

**Башкирский государственный университет, Уфа*

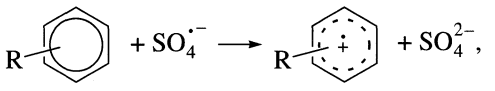
E-mail: KhursanSL@ufacom.ru

***Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии, Уфа*

Поступила в редакцию 24.03.2005 г.

Проведены неэмпирические квантово-химические расчеты переходных состояний реакций сульфатного анион-радикала с органическими соединениями различных классов, вычислены энергии активации соответствующих реакций. Установлена корреляционная зависимость рассчитанной энергии активации и прочностей C–H-связей субстрата. С помощью модели поляризованного континуума COSMO показано влияние растворителя на кинетику исследуемых реакций.

Сульфатный анион-радикал (САР) является высокоактивной частицей, реагирующей с органическими соединениями по трем основным направлениям: одноэлектронному окислению



отрыву атома водорода

$$SO_4^{\cdot -} + RH \longrightarrow HSO_4^- + R^{\cdot}$$

либо присоединению по кратной связи

$$SO_4^{\cdot -} + H_2C{=}CHR \longrightarrow {}^-OSO_2OCH_2{-}\dot{C}HR.$$

С насыщенными органическими соединениями САР реагирует по механизму отрыва атома водорода. В литературе описаны кинетические закономерности реакций САР в водной среде с углеводородами [1], спиртами [2], простыми [1, 3] и сложными [4] эфирами.

В течение ряда лет в нашей лаборатории методом импульсного фотолиза проводятся исследования реакционной способности САР при взаимодействии его с органическими соединениями [4–6]. Определены константы скорости соответствующих реакций, рассчитаны парциальные константы скорости отрыва атомов водорода сульфатным анион-радикалом от различных C–H-связей органических субстратов. Также была выявлена корреляционная зависимость парциальной константы скорости от энергии диссоциации разрываемой C–H-связи, степени ее замещенности [5, 6] и полярных свойств заместителя при реакционном центре [4]. Данные закономерности нуждаются в систематическом исследовании и обобщении с целью выявления важнейших факторов, определяющих направление, скорость и механизм химического превращения. Возможными теоретическими подходами к описанию кинетики реакций радикального отрыва могут служить неэмпирические методы современной квантовой химии, позволяющие с хорошей степенью точности воспроизводить строение реакционного центра, термохимические и кинетические параметры взаимодействия.

Цель данной работы – исследование механизма взаимодействия САР с органическими субстратами, изучение строения реакционного центра, расчет энергетических параметров данных реакций с помощью неэмпирических квантово-химических методов. При выполнении данной работы изучено влияние растворителя на энергию активации и строение реакционного центра.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Методика квантово-химического расчета. При выполнении данной работы использована программа GAUSSIAN 98 (версия A.7) [7]. Расчеты молекул и локализацию переходных состояний проводили неограниченным методом Хартри-Фока, методами теории возмущений второго и четвертого порядков, объединенных кластеров с учетом двойных (CCD), одинарных, двойных и частично тройных (CCSD(T)) возбуждений, а также методами теории функционала плотности B3LYP и B3PW91 [8, 9]. Использованы валентно-расщепленные базисные наборы двойного (6-31G) и тройного (6-311G) расщепления, дополненные различными поляризационными наборами функций *d*- и *f*-типа для неводородных атомов и *p*-типа для атомов водорода, диффузными функциями. Выбор оптимального метода расчета, сочетающего необходимую точность и экономичность, описан ниже.

Таблица 1. Сравнение методов расчета энергий активации (E_a, кДж/моль) радикальных реакций

Метод	Базисный набор	HO + C_2H_6	CH_3 + C_2H_6
B3LYP/	6-31G(*d*,*p*)	–0.04	42.9
B3PW91/		–4.4	41.7
MP2/		39.8	77.4
MP4(SDTQ)/		34.3	68.9
CCD/		45.5	77.8
CCSD(T)/		31.3	67.0
B3PW91/	6-31G(2*d*,*p*)	–4.9	41.6
	6-31G(3d*f*,2*p*)	–5.7	41.9
	6-311G(*d*,*p*)	–4.6	44.8
	6-311+G(*d*,*p*)	–1.9	46.2
	6-311++G(*d*,*p*)	–2.0	46.2
Эксперимент [13]		8.9	48.5

Для поиска переходных состояний реакций использованы алгоритмы QST2 и QST3 [10]. Истинность каждого переходного состояния подтверждена наличием одной отрицательной частоты, полученной решением колебательной задачи. Во всех случаях показано, что мнимая частота соответствует переносу атома водорода по координате реакции. Исследованы переходные состояния реакций САР с алифатическими углеводородами (метан, этан, пропан, изобутан), хлорметанами (моно-, ди- и трихлорметан), метанолом, диметиловым эфиром, ацетоном, ацетонитрилом, нитрометаном и диметилсульфоном.

Энергии активации реакций переноса водородных атомов рассчитывали при 298 K как разность стандартной энтальпии переходного состояния и суммы стандартных энтальпий САР и атакуемого соединения. Приведение полной энергии соединения к H°_{298} осуществляли прибавлением к E_{total} энергии нулевых колебаний (*ZPE*), работы расширения 1 моля идеального газа (*RT*) и термической поправки ($H^\circ_{298} - H^\circ_0$), рассчитанной по уравнениям статистической термодинамики. Учет влияния растворителя на энергию активации проведен с помощью континуальной модели CPCM (COSMO) [11].

Прочности атакуемой связи C–H органического субстрата, энтальпии молекул и радикалов рассчитывали с помощью композитных методов G2(MP2) и G3(MP2)B3 [12].

Выбор метода расчета. Выбор метода квантово-химического расчета проводили по следующим критериям: корректное воспроизведение экспериментальных данных, возможное уменьшение погрешности расчета, экономичность. Для поиска оптимального метода расчета использованы газофазные энергии активации реакций отрыва H-атома от C_2H_6 радикалами H, HO, Me, MeO, MeOO и NH_2, а также реакций метильного и метоксильного радикалов с рядом органических соединений. Рекомендованные значения E_a, выбранные на основе анализа большого массива экспериментальных данных, приведены в базе данных [13].

В табл. 1 приведены энергии активации реакций HO и Me радикалов с этаном, рассчитанные различными методами учета корреляционной энергии с базисным набором 6-31G(*d*,*p*). Погрешность расчета определяется двумя составляющими: недостаточным учетом электронной корреляции и несовершенством базисного набора. Метод Хартри-Фока из-за неэффективного учета электронной корреляции дает неудовлетворительные результаты. Энергии активации, наиболее близкие к экспериментальным значениям, получены с помощью методов функционала плотности B3LYP и B3PW91. Методы теории возмущений MP2 и MP4(SDTQ), а также связанных кластеров CCD и CCSD(T) характеризуются существенно большим временем расчета, не приводя к хорошей воспроизводимости экспериментальных энергий активации. Таким образом, методы функционала плотности, обладая рядом преимуществ (учет электронной корреляции, воспроизводимость экспериментальных данных, экономичность расчета), были выбраны в качестве основных при выполнении данной работы.

Для оценки второй составляющей погрешности расчета на примере реакций HO и Me радикалов с этаном рассмотрены базисные наборы двойного и тройного расщепления, с введением дополнительных поляризационных и диффузных функций. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

В качестве исходного базисного набора выбран базис 6-31G(*d*,*p*). Дальнейшее усложнение (добавление поляризационных *f*-функций и дополнительных наборов *d*- и *p*-функций) не привело к существенному улучшению результата расчета. Введение набора диффузных функций для неводородных атомов улучшает соответствие расчетных энергий активации эксперименту, тогда как добавление диффузных функций *s*-типа для атомов водорода практически не влияет на получаемый результат. Таким образом, оптимальными методами, корректно воспроизводящими газофазные энергии активации, являются B3LYP/6-311+G(*d*,*p*) и B3PW91/6-311+G(*d*,*p*), дающие близкие результаты. В табл. 2 приведены расчетные и экспериментальные энергии активации для ряда реакций радикального отрыва. Сравнение экспериментальных и расчетных энергий активации позволяет судить об их количественном воспроизведении.

Надежность выбранного метода подтверждается результатами работ [14–17], в которых энергетические и геометрические параметры пе-

Таблица 2. Сравнение расчетных и экспериментальных энергий активации (E_a, кДж/моль) для реакций радикального отрыва

Реакция	B3LYP/6-311+G(*d*,*p*)	B3PW91/6-311+G(*d*,*p*)	Эксперимент
$H + C_2H_6$	16.7	22.3	40.2
$CH_3 + C_2H_6$	48.7	46.2	48.5
$HO + C_2H_6$	–7.1	–1.9	8.9
$CH_3O + C_2H_6$	29.6	28.0	29.7
$CH_3OO + C_2H_6$	80.7	80.2	62.5
$NH_2 + C_2H_6$	26.0	26.0	29.9
$HOO + C_2H_6$	71.9	72.2	62.5
$CH_3 + CH_4$	57.4	55.3	60.7
$CH_3 + CH_3C\mathbf{H}_2CH_2CH_3$	42.6	40.1	40.0
$CH_3 + C\mathbf{H}(CH_3)_3$	34.7	32.1	34.2
$CH_3 + (CH_3)_2O$	38.6	36.5	39.8
$CH_3 + C\mathbf{H}_3C(O)OCH_3$	39.0	36.8	42.9
$CH_3 + CH_3C(O)OC\mathbf{H}_3$	45.0	46.4	47.0
$CH_3 + CH_3NO_2$	37.2	35.0	46.7
$CH_3 + CH_3Cl$	45.4	43.1	48.6
$CH_3 + CH_3SCH_3$	37.3	45.4	38.3
$CH_3O + CH_4$	43.9	42.3	37.0
$CH_3O + C\mathbf{H}_3CH_2CH_3$	31.0	29.4	27.0
$CH_3O + CH_3C\mathbf{H}_2CH_3$	20.0	18.8	19.1
$CH_3O + C\mathbf{H}(CH_3)_3$	13.0	10.4	12.0
$CH_3O + CH_3OH$	11.4	10.4	17.0

реходных состояний радикального отрыва атома H анализировали как эмпирическим методом пересекающихся парабол Е.Т. Денисова [18], так и квантово-химическими методами. В цитируемых работах показано, что хорошее соответствие между двумя подходами наблюдается при использовании квантово-химического приближения B3LYP/6-311++G(*d*,*p*)//B3LYP/6-31G(*d*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных расчетов методом B3LYP/6-311+G(*d*,*p*) были смоделированы 13 индивидуальных переходных состояний, соответствующих реакциям отрыва САР атома водорода от молекулы органического субстрата:

$$SO_4^{\bullet -} + RH \longrightarrow HSO_4^- + R^{\bullet}.$$

На рис. 1 представлено переходное состояние реакции САР и диметилсульфона. Реакционный центр представляет собой связь С–Н органического субстрата, атакующий кислород и атом серы сульфатного анион-радикала.

На примере реакции САР и метана проведенный расчет внутренней координаты реакции показал, что найденному переходному состоянию соответствуют исходные вещества – молекулы CH_4 и САР – и продукты реакции – метильный радикал и гидросульфат-анион, то есть доказано соответствие переходного состояния исследуемой реакции.

Основные геометрические параметры реакционных центров представлены в табл. 3. Реакцион-

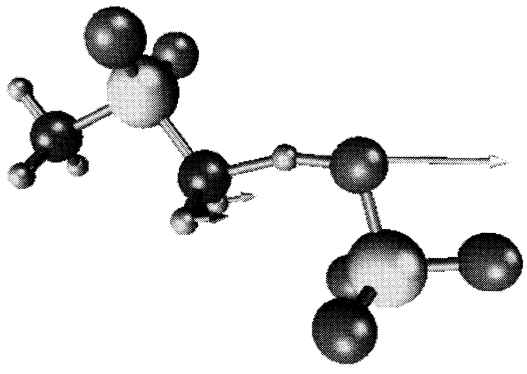


Рис. 1. Переходное состояние реакции сульфатного анион-радикала с диметилсульфоном. Стрелками показаны смещения атомов, соответствующие единственной мнимой частоте колебания.

Таблица 3. Основные геометрические параметры переходных состояний

Соединение	r(C–H), Å	r(O–H), Å	θ(C–H–O), град	θ(H–O–S), град	φ(C–H–O–S), град
CH_4	1.326	1.191	175.6	110.1	5.8
C_2H_6	1.297	1.233	174.6	109.9	14.1
$CH_3C\mathbf{H}_2CH_3$	1.275	1.262	176.4	109.3	11.7
$(CH_3)_3C\mathbf{H}$	1.264	1.287	176.8	110.6	88.6
CH_3Cl	1.319	1.195	167.9	109.1	0.0
CH_2Cl_2	1.322	1.192	168.8	110.1	10.7
$CHCl_3$	1.370	1.158	175.5	115.5	6.1
CH_3OH	1.243	1.356	162.2	107.9	19.2
CH_3CN	1.318	1.209	167.8	110.5	0.1
CH_3NO_2	1.359	1.166	168.5	111.3	1.6
$(CH_3)_2O$	1.254	1.308	172.6	109.5	48.2
$(CH_3)_2SO_2$	1.385	1.144	160.3	110.7	0.0
$(CH_3)_2CO$	1.302	1.245	172.5	111.8	44.1

ный центр имеет практически линейное строение – наибольшее отклонение угла C–H–O от 180 град в случае диметилсульфона составляет 19.7 град. Наблюдается однозначное влияние природы заместителя при реакционном центре на его основные геометрические параметры. Длины связей C–H в переходном состоянии при увеличении электрофильности заместителя увеличиваются, для заместителей – доноров электрона – уменьшаются. В ряду CH_4–i-C_4H_{10} наблюдается уменьшение длин C–H-связей от 1.326 до 1.264 Å. Обратная зависимость проявляется в ряду CH_3Cl–$CHCl_3$ – увеличение длин связей от 1.319 до 1.370 Å, что полностью соответствует полярной природе заместителей. Наибольшая длина C–H-связей в активированном комплексе характерна для соединений $CHCl_3$, CH_3NO_2, $(CH_3)_2SO_2$. Длины связей O–H реакционного центра принимают максимальные значения у соединений $(CH_3)_3CH$, CH_3OH, $(CH_3)_2O$, несущих электронодонорные заместители при реакционном центре. Таким образом, важным фактором, определяющим строение реакционного центра, является полярная природа заместителей.

Таблица 4. Энергии активации (кДж/моль) и парциальные константы скорости реакции сульфатного анион-радикала с органическими соединениями

Соединение	E_a (расчет)	E_a (эксперимент)	$\lg k_п$ (эксперимент)
CH_4	60.2	26.0*	5.40
C_2H_6	43.9	23.4*	5.86
$CH_3C\mathbf{H}_2CH_3$	33.2	9.9*	7.26
$(CH_3)_3C\mathbf{H}$	23.2	5.6*	7.99
CH_3Cl	31.0	–	–
CH_2Cl_2	15.5	18.5*	5.72
$CHCl_3$	10.4	13.5*	6.61
CH_3OH	25.2	18 ± 2	6.82
CH_3CN	10.3	16 ± 2	3.20
CH_3NO_2	12.5	22 ± 2	3.94
$(CH_3)_2O$	15.8	–	–
$(CH_3)_2SO_2$	36.6	40.9*	2.75
$(CH_3)_2CO$	10.3	15 ± 1	4.20

* Рассчитано из парциальной константы скорости реакции в предположении, что $\lg A_п = 10.0$.

Далее вычислены энергии активации реакций $SO_4^{\cdot-}$ + RH в газовой фазе. Результаты расчетов и экспериментальные кинетические параметры реакций (энергия активации в растворителе – воде и логарифм парциальной константы скорости реакции) представлены в табл. 4.

В ряду насыщенных углеводородов CH_4–C_2H_6–C_3H_8–i-C_4H_{10} наблюдается закономерное снижение расчетных энергий активаций с 60.2 кДж/моль для CH_4 до 23.2 кДж/моль для i-C_4H_{10}, что характерно для гомолитических процессов при переходе от первичной к третичной C–H-связи (в эксперименте снижение энергии активации от 25.6 до 5.6 кДж/моль соответственно). В ряду хлорзамещенных продуктов метана существует тенденция к снижению энергии активации при увеличении числа атомов заместителя, что является закономерным отражением снижения прочности связи C–H. Экспериментальные парциальные константы скорости отрыва H-атомов коррелируют с теоретическими энергиями активации для углеводородов C_1–C_4, хлорметанов Cl_1–Cl_3: логарифм экспериментальной величины увеличивается от 5.40 для CH_4 до 7.99 для i-C_4H_{10}, от 5.72 для CH_2Cl_2 до 6.61 для $CHCl_3$. Сходная корреляция также по-

Таблица 5. Прочности С–Н-связей в исследуемых соединениях и изменение энергии сольватации (кДж/моль) при их взаимодействии с сульфатным анион-радикалом

Соединение	D(C–H) (расчет)		D(C–H) (эксперимент)		ΔE (Solv)	E_a (в воде)
	G2MP2	G3MP2B3	[19]	[20]		
CH_4	442.5	475.5	438.5	457.4	–18.9	41.3
C_2H_6	429.6	421.9	413.4	422.0	–15.9	28.0
$CH_3C\mathbf{H}_2CH_3$	420.1	412.2	399.6	413.0	–15.5	17.7
$(CH_3)_3C\mathbf{H}$	414.0	406.6	392.5	400.0	–10.1	13.1
CH_3Cl	422.2	415.0	421.3	–	5.9	36.9
CH_2Cl_2	407.9	402.2	412.1	–	20.0	35.5
$CHCl_3$	397.3	391.8	404.6	–	31.3	41.7
CH_3OH	408.9	402.0	401.7	411.0	21.8	47.0
CH_3CN	410.1	402.6	389.5	401.7	34.7	45.0
CH_3NO_2	429.7	423.5	447.7	415.4	44.8	57.3
$(CH_3)_2O$	404.6	402.7	390.4	411.9	–3.2	12.6
$(CH_3)_2SO_2$	445.9	435.9	–	–	32.1	68.7
$(CH_3)_2CO$	410.2	400.8	393.3	411.8	29.6	39.9

лучена для экспериментальных и расчетных значений энергии активации. Следовательно, проведенные расчеты правильно воспроизводят кинетические закономерности для незамещенных представителей рядов алифатических углеводородов и хлорметанов.

Согласно экспериментальным данным для ряда соединений с электроноакцепторной природой заместителей наблюдается дезактивация С–Н-связи, что проявляется в снижении парциальной константы скорости отрыва Н-атомов. Такая закономерность прослеживается для CH_3NO_2 ($\lg k_п$ = 3.94), CH_3CN ($\lg k_п$ = 3.20), $(CH_3)_2SO_2$ ($\lg k_п$ = 2.75). Отметим, что в рамках наших расчетов дезактивация С–Н-связей электроноакцепторными заместителями не находит отражения в рассчитанных газофазных энергиях активации. Для объяснения этого несоответствия было предположено, что механизм дезактивации этих соединений обусловлен повышением прочности разрываемых С–Н-связей. В работах [1, 4, 5] описана зависимость парциальной константы скорости отрыва Н-атомов от D(C–H). Были проведены расчеты энергий диссоциации связей С–Н в субстратах, а также сравнение полученных значений с литературными данными [19, 20]. Результаты расчетов прочности связи С–Н представлены в табл. 5.

В целом, полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными. В случае $(CH_3)_2SO_2$ и CH_3NO_2 низкое значение парциальной константы скорости реакции может быть объяснено высокой прочностью разрываемой С–Н-связи, однако для CH_3CN и $(CH_3)_2CO$ данное объяснение некорректно.

Для улучшения качества теоретической модели в расчетную схему добавлен учет одной из составляющих влияния растворителя на кинетику радикальных реакций – неспецифической сольватации (использована модель поляризованного континуума COSMO). Результаты расчетов энергии сольватации представлены в табл. 5. Изменение энергии сольватации при переходе от исходных соединений к переходному состоянию максимально для сильнополярных соединений, таких как CH_3NO_2, $(CH_3)_2SO_2$ и CH_3CN, что объясняет пониженную реакционную способность этих соединений. Рис. 2 иллюстрирует взаимосвязь пар-

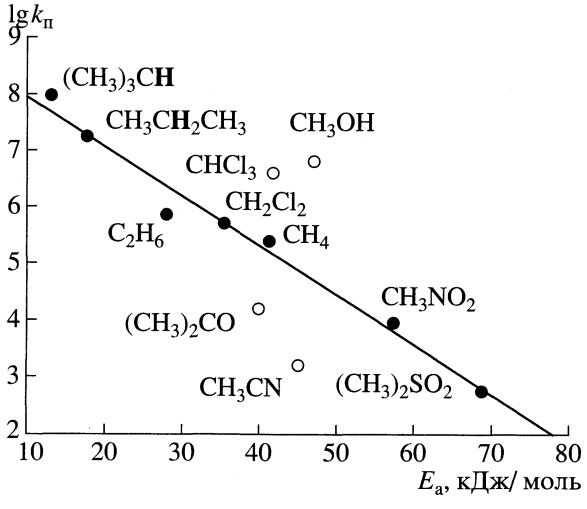


Рис. 2. Корреляция парциальной константы скорости реакции и расчетного значения энергии активации реакции в воде.

циальной константы скорости отрыва Н-атомов и энергии активации в растворе, которую рассчитывали в виде суммы газофазной энергии активации и изменения энергии сольватации.

В целом данная зависимость удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Получают объяснение низкие скорости взаимодействия САР с полярными молекулами, для которых энергии активации принимают наибольшие значения (за исключением четырех выпадающих точек коэффициент линейной корреляции $r = 0.99$). В случае метилового спирта и трихлорметана наблюдается завышение энергии активации. Для ацетонитрила и ацетона, наоборот, энергия активации слишком мала, чтобы объяснить низкую скорость реакции. Для этих соединений, по-видимому, значительное влияние на энергию активации оказывает специфическая сольватация – образование комплексов реагентов и переходных состояний с молекулами воды. Учет специфической сольватации – исключительно сложная задача для теоретического моделирования, решение которой планируется как развитие настоящего исследования.

В итоге модифицированная модельная система, учитывающая роль растворителя (неспецифическую сольватацию), гораздо лучше описывает экспериментальные результаты, чем начальное приближение.

Проведенные в работе исследования позволяют глубже понимать механизм взаимодействия сульфатного анион-радикала с органическими субстратами, возможность моделирования реакций радикального отрыва неэмпирическими методами квантовой химии. Предложенная в работе модельная система создает предпосылки для обоснования экспериментальных данных и предсказания поведения различных соединений в аналогичных реакциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huie R.E., Clifton C.L.* // Int. J. Chem. Kinet. 1989. V. 21. P. 611.
2. *Clifton C.L., Huie R.E.* // Ibid. 1989. V. 21. P. 677.
3. *Elbenberger H., Steenken S., O`Neill P.* // J. Phys. Chem. V. 82. P. 749.
4. *Хурсан С.Л., Николаев А.И.* // Хим. физика. 1990. Т. 10. № 3. С. 317.
5. *Запольских В.В., Сафиуллин Р.Л., Хурсан С.Л. и др.* // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 3. С. 58.
6. *Запольских В.В., Сафиуллин Р.Л., Хурсан С.Л., Терегулова А.Н.* // Башкирский хим. журн. 1998. Т. 5. № 4. С. 24.
7. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., H-ead-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* // GAUSSIAN 98 (Revision A.7). Gaussian, Inc., Pittsburgh (PA), 1998.
8. *Jensen F.* // Introduction to computational chemistry. N.Y.: John Willey & Sons, 2001.
9. *Foresman J.B.* Exploring chemistry with electronic structure methods. Pittsburgh, Gaussian, Inc. 1996.
10. *Ayala P.Y., Schlegel H.B.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 375.
11. *Barone V., Cossi M.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 1995.
12. *Curtiss L.A., Raghavachari K., and Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1293.
13. *Mallard W.G., Linstrom P.J.* NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2000). MD 20899, February 2000.
14. *Шестаков А.Ф., Денисова Т.Г., Денисов Е.Т., Емельянова Н.С.* // Изв. АН Сер. хим., 2002. № 4. С. 559.
15. *Шестаков А.Ф., Денисов Е.Т.* // Там же. 2003. № 2. С. 306.
16. *Денисова Т.Г., Емельянова Н.С.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 4. С. 485.
17. *Денисов Е.Т., Шестаков А.Ф., Денисова Т.Г., Емельянова Н.С.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 4. С. 693.
18. *Денисов Е.Т.* // Успехи химии, 1997. Т. 66. С. 953.
19. *Тахистов В.В.* Органическая масс-спектрометрия. Л.: Наука, 1990.
20. *Денисов Е.Т., Туманов В.Е.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. В печати.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 451–459

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.16

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ГРАФИНОПОДОБНЫХ НАНОТРУБОК НИТРИДА БОРА

© 2006 г. В. В. Ивановская, А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 30.03.2005 г.

Неэмпирическим зонным методом функционала электронной плотности – сильной связи (DF–TB) исследованы структурные и электронные свойства новых графиноподобных бор-нитридных нанотрубок (α-BN-НТ), сконструированных на основе атомного мотива α-графина. Показано, что все α-BN-трубки являются полупроводниками с величинами запрещенной щели 3.8–4.2 эВ. Электронно-энергетические характеристики *zigzag*- и *armchair*-подобных α-BN-НТ обсуждены в сравнении с известными графитоподобными нанотрубками нитрида бора. Дополнительно особенности межатомных взаимодействий в α-BN проанализированы с помощью неэмпирического метода функционала электронной плотности – дискретного варьирования (DF–DV).

Вскоре после открытия углеродных нанотрубок [1] были предсказаны теоретически [2, 3] и затем успешно синтезированы первые гетероатомные бор-азотные нанотрубки (BN-НТ), см. обзоры [4–7]. Эти BN-трубки привлекают большое внимание как наноматериалы, сочетающие повышенные механические характеристики и устойчивые диэлектрические свойства. Стенки BN- и родственных гетероатомных (CB_3, CN_x, $B_xC_yN_z$) нанотрубок образованы гексагональными атомными сетками соответствующих графитоподобных фаз, свернутых в бесшовные цилиндры [4–7].

Наряду с графитом в последние годы предложен набор альтернативных слоистых (2*D*) аллотропов углерода. Атомная структура их плоских сеток значительно отличается от обычной гексагональной сетки графита. Например, сетки пентагептита [8] составлены исключительно пентагонами и гептагонами ($C_5 + C_7$), тогда как сетки хэкелитов включают различные сочетания пентагонов, гексагонов и гептагонов ($C_5 + C_6 + C_7$) [9–11]. Образование этих 2*D*-аллотропов углерода можно представить как результат реконструкции решетки графита при повороте части C–C-связей на $\pi/2$, что преобразует гексагональные сетки в периодические мотивы полигонов ($C_5 + C_7$ или $C_5 + C_6 + C_7$).

Другая группа 2*D*-аллотропов углерода – так называемые графины – была предложена авторами [12]. Их структуры получают при "встраивании" в сетку графита дополнительных атомов углерода (или отрезков карбеновых цепей), при этом часть связей =C=C=C= заменена на связи типа –C≡C–. В зависимости от структуры сеток и способов их упаковки в кристалл графиновые материалы могут иметь металлоподобные или полупроводниковые свойства [13, 14].

Недавно некоторые из упомянутых неграфитовых 2*D*-мотивов использованы как "прекурсоры" для прогноза новых типов углеродных нанотрубок. В частности, предсказаны весьма интересные электронные свойства НТ, стенки которых имели структуры типа хэкелитов [9–11]. На основе планарных мотивов α-, β-, γ-модификаций графинов были сконструированы необычные пористые углеродные нанотрубки и изучены условия их стабильности [15, 16].

Используя аналогию между изоструктурными и изоэлектронными 2*D*-фазами – графитом и гексагональным нитридом бора (г-BN), мы предположили возможность существования изоструктурных углеродным α-, β-, γ-графинам модификаций слоистого нитрида бора, на основе которых предложили также структурные модели графиноподобных тубулярных форм BN [17]. В работе [17] приведена также предварительная оценка параметров электронного спектра гипотетических графиноподобных BN-нанотрубок полуэмпирическим методом Хюккеля.

Цель настоящей работы – детальный анализ стабильности, электронных свойств и параметров межатомных взаимодействий для BN-нанотрубок на основе α-графиноподобного атомного мотива (α-BN-НТ). Для этого использованы неэмпирические методы функционала электронной

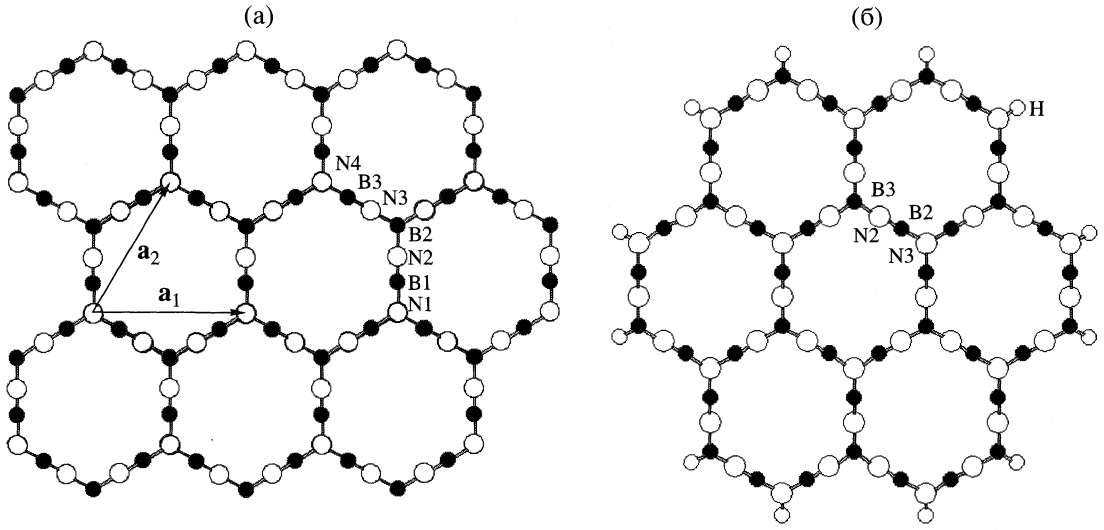


Рис. 1. Фрагмент структуры плоской сетки гипотетического α-графиноподобного нитрида бора – а (указаны примитивные векторы 2*D*-решетки $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$), б – структура кластера $[B_{42}N_{42}H_{12}]$, использованного для анализа электронных состояний гетероцикла $\{B_3N_3 + 6BN\}$ – основного структурного элемента стенок α-BN-трубок (указаны двух- и трехкратно координированные атомы азота и бора (B3, B2 и N3, N2)).

плотности: зонный метод сильной связи (DF-TB) и кластерный метод дискретного варьирования (DF-DV).

АТОМНЫЕ МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Среди графиновых аллотропов углерода [12] α-графин наиболее близок к графиту. Он был использован нами в качестве структурного прототипа гипотетической аллотропной модификации слоистого нитрида бора – α-графиноподобного BN (α-BN). Его структуру можно описать как модифицированную структуру гексагонального нитрида бора (г-BN), где атомы бора и азота в гексагонах $\{B_3N_3\}$ соединены дополнительными "молекулами" BN. В результате сетки α-BN сформированы гексагональными гетероциклами $\{B_3N_3 + 6BN\}$ (рис. 1). Каждый гетероцикл включает по три атома бора и азота с координационными числами КЧ = 3 и по шесть атомов B, N с КЧ = 2. Для построения тубулярных форм α-BN использована известная процедура "свертки" атомных сеток, широко используемая для получения атомных моделей графитоподобных нанотрубок [5–9]. Таким способом в зависимости от вектора свертки (так называемого хирального вектора) $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, где $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ – примитивные векторы гексагональной сетки α-BN (рис. 1), можно построить три группы цилиндрических нанотрубок: нехиральных (*armchair* (*n*,*n*), *zigzag* (*n*,0)) и хиральных (*n*,*m*) α-BN-НТ.

Мы провели зонные расчеты *zigzag* (*n*,0) и *armchair* (*n*,*n*) α-BN-трубок (модель бесконечных цилиндров) в зависимости от изменения параметра *n* в интервалах от (3.3) до (10.0) и от (3.3) до (10.10). При этом в качестве исходных использовали их геометрические модели, построенные по указанной процедуре из сетки α-BN с длинами связей B–N для атомов с КЧ = 3, расположенных в углах гетероциклов $\{B_3N_3 + 6BN\}$, равными таковым длинам связей B–N в г-BN (0.1446 нм). Межатомные расстояния B–N для атомов с КЧ = 2 (составляющих шесть "молекул" BN, вставленных между угловыми атомами), приняты равными длинам связей B–N в одномерных бор-азотных цепях в олигомере H-$(BN)_n$-H: 0.128 нм [18]. Интервалы диаметров (*D*) стартовых структур для рассмотренных нами групп *zigzag* (*n*,0) и *armchair* (*n*,*n*) α-BN-трубок составляли 0.632–4.423 и 1.157–3.833 нм соответственно.

Расчеты указанных нанотрубок выполняли неэмпирическим зонным методом функционала электронной плотности – сильной связи (DF–TB) [19]. На первом этапе структуры всех указанных НТ оптимизировали, затем проводили расчеты их зонной структуры, а также получали полные и парциальные плотности электронных состояний (ПС) и величины полной зонной энергии (E_{tot}) нанотрубок. Для сравнения в рамках метода DF–TB проводили также расчеты нанотрубок гексагонального нитрида бора со сравнимыми диаметрами: *zigzag* (5,0)–(50,0) и *armchair* (5,5)–(50,50) г-BN. Дополнительно особенности межатомных взаимодействий и зарядовых состояний в α-BN анализировали с помощью неэмпирического метода

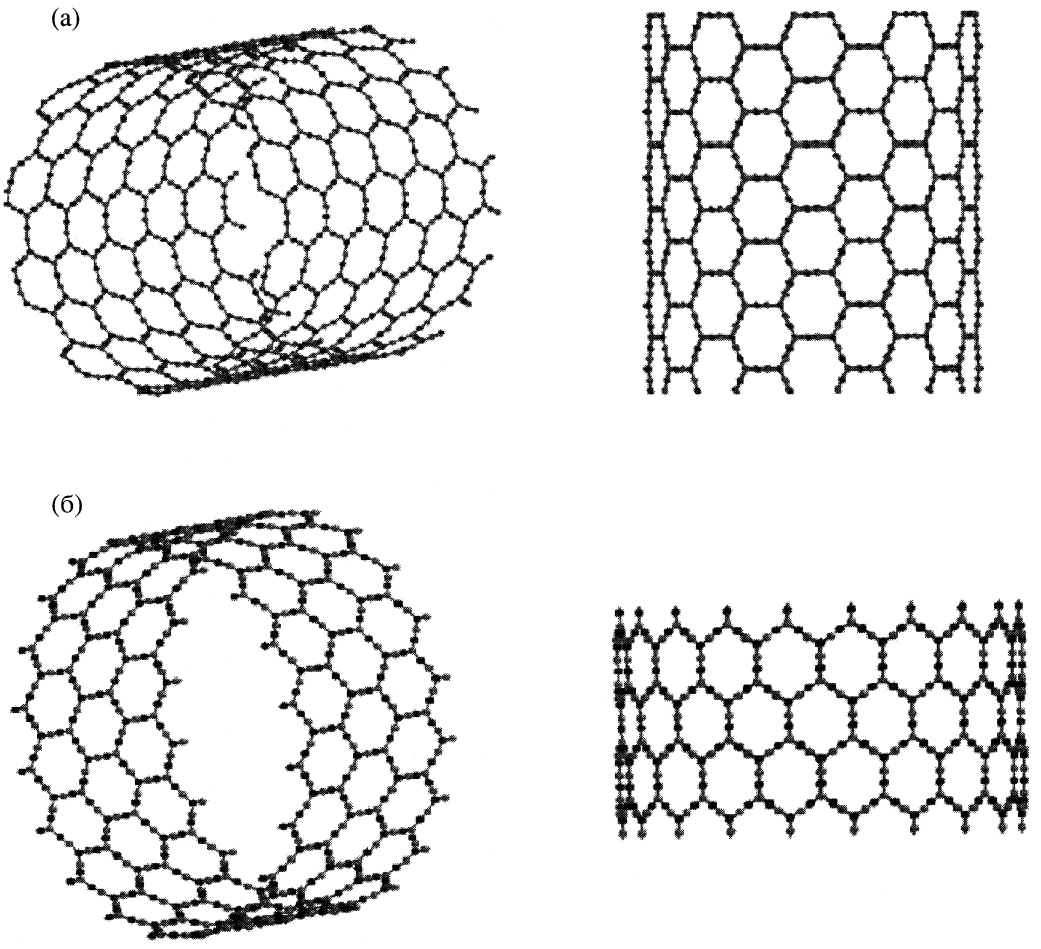


Рис. 2. Фрагменты оптимизированных структур бесконечных однослойных α-BN-трубок: а – *armchair* (10,10), б – *zig-zag* (20,0). Расчеты методом DF–TB.

функционала электронной плотности – дискретного варьирования (DF–DV) [20, 21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Примеры атомных структур оптимизированных графиноподобных BN-нанотрубок, а также их параметры приводятся на рис. 2 и в табл. 1. Видно, что эффекты искажений цилиндрической геометрии весьма незначительны, а их величина обратно пропорциональна диаметру трубок. Оптимизированные длины B–N-связей для атомов в углах гетероциклов (КЧ = 3) составили 0.142–0.145 нм. Средние длины связей между двукратно координированными атомами B,N равны 0.127–0.129 нм. Длины отдельных B–N-связей зависят как от ориентации связей (вдоль или поперек оси НТ), так и от диаметра трубки, однако эти изменения достаточно малы (~1.5%). В целом результаты энергетической оптимизации показали, что исходные цилиндрические структуры трубок сохраняются, свидетельствуя о стабильности предложенных α-BN-НТ. Необходимо подчеркнуть, что подобного рода оценки – важный этап компьютерного прогнозирования новых нанотубу-

Таблица 1. Оптимизированные структурные параметры (длины связей, нм) для α-BN-нанотрубок согласно зонным DF–TB-расчетам

НТ	N4–B3*	N3–B3	N3–B2	N2–B2	N2–B1	N1–B1
(20, 0)	0.143	0.127	0.145	0.145	0.127	0.142
(3, 0)	0.147	0.129	0.143	0.142	0.127	0.144
(10, 10)	0.145	0.127	0.143	0.143	0.127	0.145
(3, 3)	0.145	0.128	0.143	0.143	0.127	0.145

* Типы неэквивалентных связей (см. рис. 1).

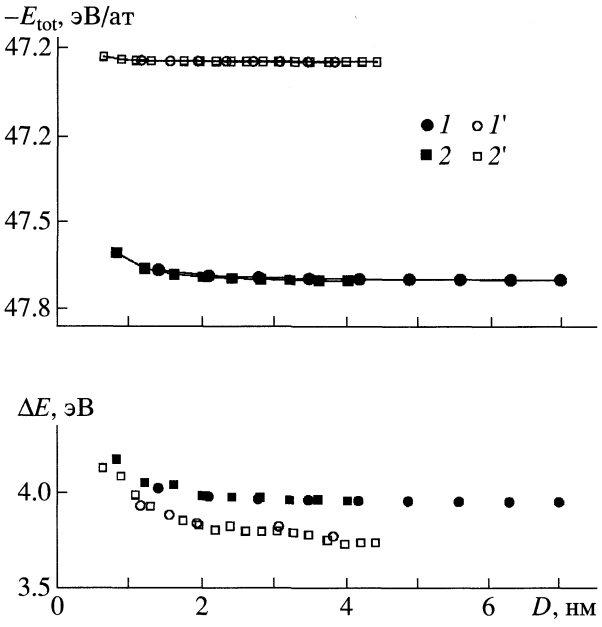


Рис. 3. Величины полных энергий (E_{tot}) и запрещенных щелей (ΔE) в зависимости от диаметров α-BN-трубок с атомными конфигурациями стенок *armchair*-(*1*) и *zigzag*- (*2*) типов в сравнении с таковыми для *armchair*- (*1'*) и *zigzag*- (*2'*) графитоподобных BN-трубок. Расчеты методом DF–TB.

лярных структур. Например, исходная структура гипотетических однослойных нанотрубок дихлорида никеля ($NiCl_2$-НТ), сконструированных по описанной выше методике "свертки" из мономолекулярного слоя кристаллического $NiCl_2$, в процессе оптимизации (расчеты проведены [22] DF–TB-методом), полностью разрушилась. Причины нестабильности $NiCl_2$-НТ обсуждаются в работе [22].

На рис. 3 приведены зависимости E_{tot} от диаметров *zigzag*- и *armchair*- α-BN-трубок в сравнении с графитоподобными BN-НТ, полученные в рамках единой DF–TB-расчетной схемы. Видно, что значение E_{tot} всех BN-НТ с ростом кривизны их стенок уменьшается, т.е. устойчивость бор-азотных нанотрубок с уменьшением их диаметров падает. Это согласуется с выводами теории упругости, согласно которой, энергия деформации трубки (E_{st}, характеризует энергию свертки листа в цилиндр) зависит от его диаметра как $E_{st} \sim 1/D^2$, а также с данными расчетов нанотубулярных форм других неорганических веществ (см. [23]). Кроме того, судя по полученным величинам E_{tot}, устойчивость α-BN-НТ с конфигурациями *armchair* или *zigzag* сравнима, а гипотетические α-BN-трубки менее устойчивы (на ~0.6 эВ в пересчете на "молекулу" BN), чем "классические" графитоподобные BN-нанотрубки.

Обсудим результаты расчетов зонной структуры α-BN-НТ. На рис. 4 в качестве примера приводятся дисперсионные кривые ($E(\mathbf{k})$ – вдоль оси трубки, т.е. в направлении Γ–X зоны Бриллюэна) для α-BN-трубок (20,0) и (10,10). Видно, что эти трубки – полупроводники с прямой запрещенной щелью (ЗЩ, переход в точке Γ зоны Бриллюэна). Все рассмотренные графиноподобные BN-нанотрубки также являются полупроводниками, причем величина ЗЩ меняется в зависимости от диаметра трубок достаточно незначительно. Из данных рис. 3 следует, что величины ЗЩ графито- и графиноподобных BN-НТ достаточно близки (~3.8–4.2 эВ), причем для трубок сравнимых диаметров запрещенная щель α-BN-НТ на 0.1–0.15 эВ меньше, чем для г-BN-трубок, а тип атомных конфигураций их стенок (*armchair* или *zigzag*) практически не влияет на величину ЗЩ.

Рассмотрим электронный спектр α-BN-трубок с помощью приводимых на рис. 5 полных и парциальных плотностей электронных состояний. Видно, что ПС валентной зоны α-BN-НТ содержит три основных пика: *A*, *B* и *C*. Ее нижний край (пик *A*) составлен преимущественно состояниями N2*s*. Нижняя свободная полоса (пик *D*) образована в основном антисвязывающими состояниями B2*p*. Профиль ПС содержит несколько дополнительных максимумов (a_1, $b_{1,2}$ и $c_{1,2}$), которые отражают энергетическое распределение состояний структурно-неэквивалентных атомов бора и азота в гетероциклах $\{B_3N_3 + 6BN\}$ – в отличие от более гладкого профиля ПС г-BN-трубок.

Для более подробного описания упомянутых особенностей плотностей состояний α-BN-НТ во взаимосвязи с отдельными межатомными взаимодействиями мы выполнили подробный анализ гетероцикла $\{B_3N_3 + 6BN\}$ – основного структурного элемента стенок α-BN-трубок. Для этого использовали 96-атомный кластер ($[B_{42}N_{42}H_{12}]$, рис. 1), где дополнительные атомы водорода введены для учета "оборванных" связей. Вычисления проведены самосогласованным методом DF–DV [20, 21] с обменно-корреляционным потенциалом Гуннарссона – Лундквиста [24]. Для характеристики отдельных межатомных взаимодействий использовали схему Малликена [25], в рамках которой были определены орбитальные заселенности n_j и орбитальные заселенности перекрывания N_{ij}:

$$n_j = \sum_{i,l} f_l C_{il} C_{jl} \sum_k \omega(r_k)\chi_i(r_k)\chi_j(r_k), \qquad (1)$$

$$N_{ij} = \sum_{l} f_l C_{il} C_{jl} \sum_k \omega(r_k)\chi_i(r_k)\chi_j(r_k), \qquad (2)$$

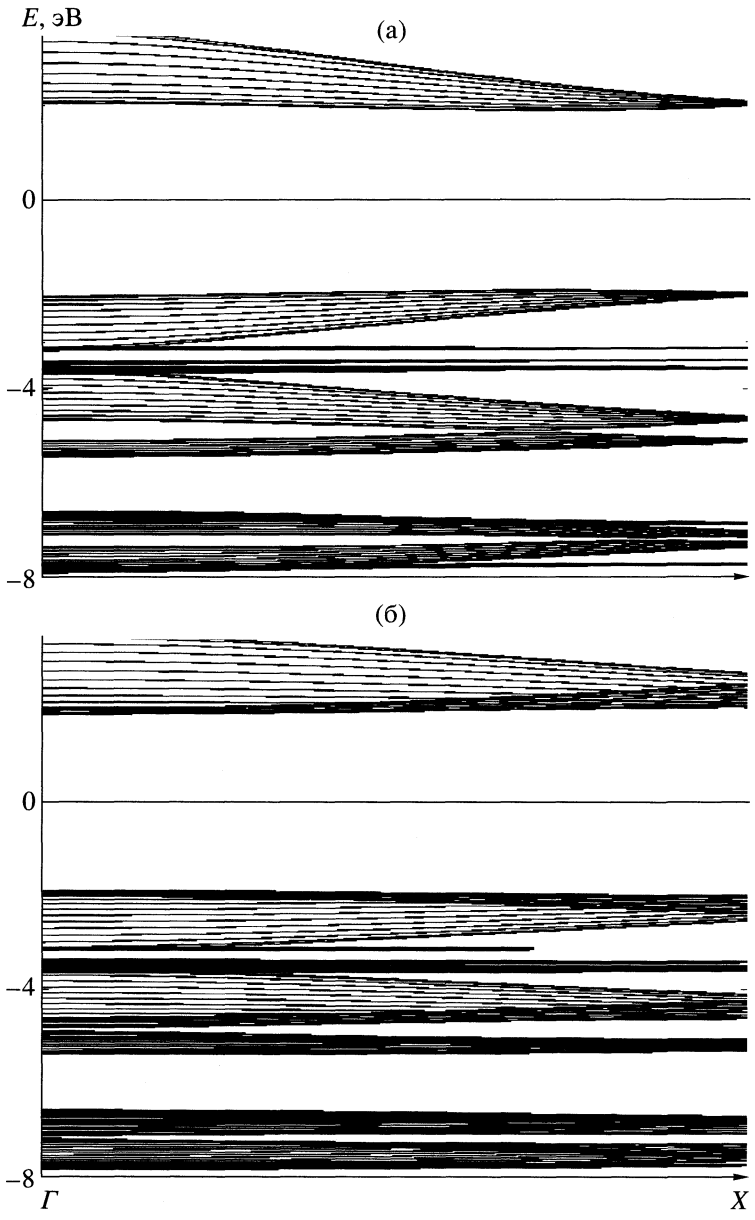


Рис. 4. Энергетические зоны α-BN-НТ: а – *armchair* (10,10), б – *zigzag* (20,0). Расчеты методом DF–TB; Γ и X – точки зоны Бриллюэна.

где $\chi_k(r)$ – атомные орбитали, r_k – одна из ансамбля точек интегрирования, используемых в DF–DV-схеме, $\omega(r)$ – плотность точек, f_l – число заполнения l-й МО. Заселенности перекрывания обычно интерпретируют как характеристику ковалентности связи между атомами. Для описания степени ионности связей использованы величины эффективных атомных зарядов Q, определяемых, например, для атома А как $Q_A = Z_A - \Sigma n_j$ (Z_A – число валентных электронов для изолированного атома А). Самосогласованные DF–DV-расчеты выполнены в численном базисе: B,N – 1s, 2s, 2p, а H – 1s-АО. Число точек интегрирования составляло 90000, что позволило достичь самосогласованного решения с точностью до ~1% по зарядам и 0.1 эВ по энергиям МО. В расчетах кластера использованы оптимизированные (по методу DF–TB, расчет бесконечной плоской графиноподобной сетки нитрида бора) величины межатомных расстояний. Для визуализации кластерных модельных ПС (МПС) использована стандартная процедура размытия МО с помощью гауссианов (рис. 6). Как видно, кластерная МПС позволяет однозначно отнести указанные ранее особенности распределения электронной плотности к вкладам отдельных орбиталей неэквивалентных атомов, составляющих гетероциклы, как это было описано выше.

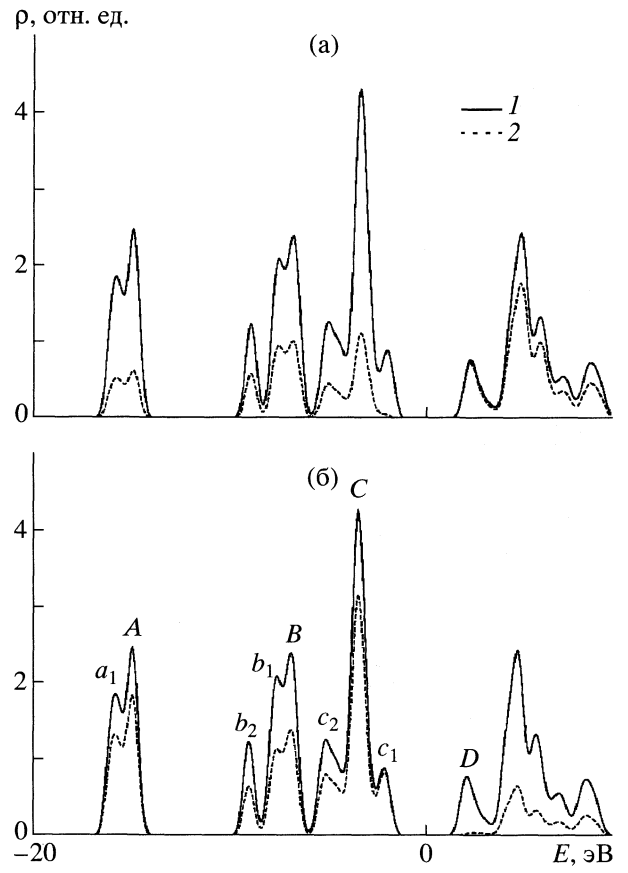


Рис. 5. Полная (*1*) и парциальные (*2*) плотности состояний бора (а) и азота (б) для (20,0) α-BN-трубки. Расчеты методом DF–TB.

Происхождение этих пиков ПС обсудим с помощью карт пространственного распределения зарядовой плотности, построенных для отдельных энергетических интервалов электронного спектра (рис. 7). Видно, что верхний по энергии пик (c_1) образован π-подобными 2*p*-состояниям двукратно координированных атомов N2. Нижний пик ПС зоны проводимости (*D*) составлен антисвязывающими 2*p*-состояниями атомов B2. Таким образом, состояния потолка валентной зоны и дна зоны проводимости локализованы на двукратно координированных атомах B2, N2 гетероцикла {B_3N_3 + 6BN}, что может определить интересные квантовые свойства α-BN-трубок. Интенсивный пик *C* также составлен 2*p*-состояниями N2, тогда как c_2 – гибридными *p*–*p*-состояниями, организующими ковалентные связи между атомами B2 и N2. Более низкоэнергетические пики $B,b_{1,2}$ соответствуют B2*s*,2*p*- и N2*p*-состояниям атомов B3, N3. Из рис. 7 также видно, что имеет место существенная анизотропия зарядовой плотности как между разносортными (B,N), так и структурно-неэквивалентными (B2, B3 и N2, N3) атомами, входящими в гетероциклы. Это заключение следует также из численных данных табл. 2.

Таблица 2. Орбитальные заселенности перекрывания (e) и малликеновские заряды на атомах (*Q*, e) в гетероцикле {B_3N_3 + 6BN} по данным кластерного DF–DV-расчета

Орбитали	B3(2*s*)	B3(2*p*)	B2(2*s*)	B2(2*p*)
N3(2*s*)	–	–	0.0353	0.0801
N3(2*p*)	–	–	0.1553	0.1534
N2(2*s*)	0.0541	0.1387	0.0545	0.1009
N2(2*p*)	0.0890	0.1673	0.1170	0.5265
Q	+0.55 (B2)	–0.58 (N2)	+0.69 (B3)	–0.65 (N3)

Примечание. Все данные для "центрального" гексагона {B_3N_3 + 6BN} в кластере [$B_{42}N_{42}H_{12}$] (рис. 1). Полные заселенности перекрывания для связей B2–N3, B2–N2 и B3–N2 составляют 0.424, 0.799 и 0.449e соответственно.

Формальные ионные заряды атомов B и N в нитриде бора составляют +3 и –3 соответственно. Величины рассчитанных эффективных зарядов (*Q*, табл. 2) существенно меньше ионных величин, что указывает на значительную ковалентность связей B–N. Кроме того, величины *Q* зависят от позиции (координационного числа) атомов в структуре {B_3N_3 + 6BN} гетероцикла. Максимальные значения *Q* найдены для атомов типа B2 и N2, располагающихся друг от друга на минимальном расстоянии.

Ковалентная составляющая парных связей B–N также растет с уменьшением соответствующих длин связи. Из данных табл. 2 видно, что средняя зарядовая плотность для связей B–N между атомами, расположенных на расстоянии 0.145 нм, составляет ~0.43 e. Гораздо более значительно орбитальное перекрывание (~0.80 e) между двукратно координированными атомами B,N, расстояние между которыми ~0.127 нм. Основную роль в ковалентном связывании играют эффекты гибридизации *p*–*p*-орбиталей, дополнительный вклад вносят 2*s*-состояния N,B.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с привлечением неэмпирического метода функционала электронной плотности – сильной связи исследованы структурные и электронные свойства предложенных авторами новых графиноподобных BN-нанотрубок. Найдено, что α-BN-НТ сохраняют цилиндрическую морфологию, однако менее стабильны, чем обычные графитоподобные BN-трубки. Все α-BN-трубки

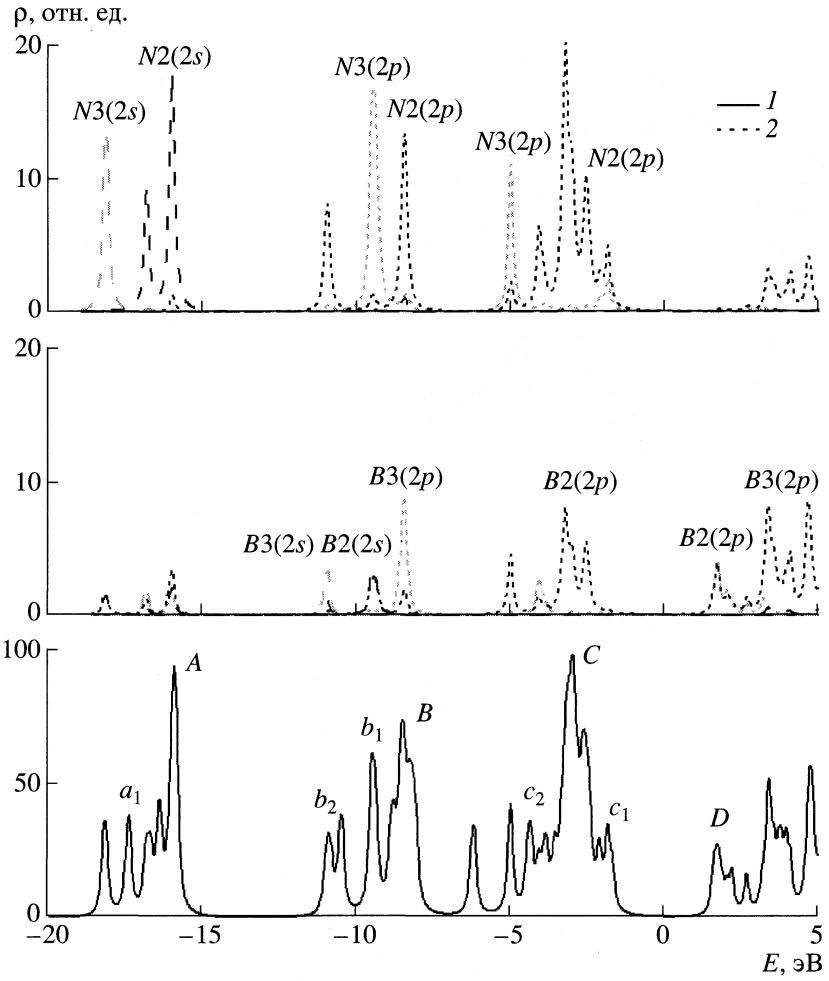


Рис. 6. Модельные плотности состояний кластера $[B_{42}N_{42}H_{12}]$. Приведены полная (*1*) и парциальные (*2*) плотности состояний для трех- и двухкратно координированных атомов B, N (B3, B2 и N3, N2) (см. рис. 1)). Обозначение основных пиков соответствует таковым на рис. 5, дополнительные пики образованы за счет состояний "внешних" атомных групп (BN)-H. Расчет методом DF–DV.

являются полупроводниками с величинами запрещенной щели 3.8–4.2 эВ. Химическая связь в α-BN-НТ имеет смешанный ионно-ковалентный характер, связи между структурно-неэквивалентными группами атомов существенно анизотропны. Ковалентная составляющая межатомных взаимодействий обусловлена *s,p*-гибридизацией орбиталей атомов бора и азота, ионный вклад связан с частичным зарядовым переносом в направлении B ⟶ N. Поскольку энергетические зоны, располагающиеся вблизи уровня Ферми, локализованы исключительно на двухкратно координированных атомах бора и азота в гетероциклах $\{B_3N_3 + 6BN\}$, образующих стенки трубок, то предложенные α-BN-НТ могут обладать необычными квантовыми свойствами.

Наибольший интерес α-BN-трубки могут представлять как наноматериалы, сочетающие устойчивые диэлектрические свойства с пористой структурой стенок, что делает эти трубки привлекательными в качестве потенциальных аккумуляторов различных молекул. Можно полагать, что при получении предложенных α-BN-трубок могут быть использованы подходы, применяемые при синтезе их графитоподобных аналогов – так называемый темплатный синтез или метод реакций замещения (см. [4–7]). Поэтому проблема получения графиноподобных BN-нанотрубок (или более сложных по составу графиноподобных трубчатых материалов B–C–N) тесно связана с успехами синтеза углеродных нанотрубок на основе α-графина, перспективы которого обсуждаются авторами [15, 16].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда поддержки ведущих школ (грант ВШ 829.2003.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-32111 и № 04-03-96117 (Урал)).

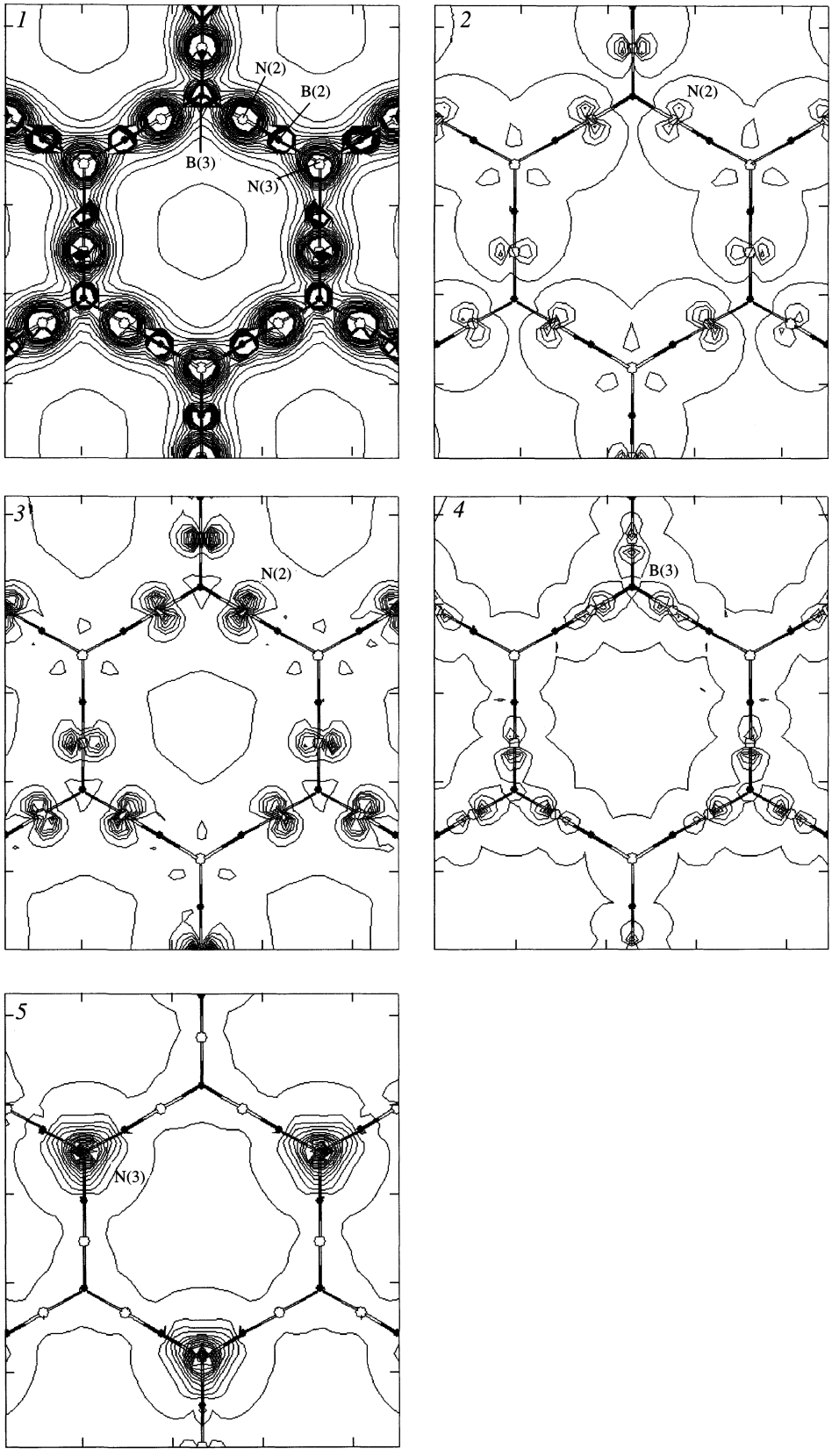


Рис. 7. Карты зарядовых плотностей для центрального (в кластере $[B_{42}N_{42}H_{12}]$) гетероцикла $\{B_3N_3 + 6BN\}$; *1* – полная зарядовая плотность; *2–5* – распределения зарядовой плотности в энергетических интервалах локализации пиков c_1, *C*, *B* и b_1 соответственно (см. рис. 6). Расчет методом DF–DV.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iijima S.* // Nature (L.), 2001. V. 354. P. 56.
2. *Rubio A., Corkill J.L., Cohen M.L.* // Phys. Rev. B. 1994. V. B49. № 7. P. 5081.
3. *Blasé X., Rubio A., Louie S.G., Cohen M.L.* // Europhys. Lett. 1994. V. 28. № 5. P. 335.
4. *Zettl A.* // Adv. Mater. 1996. V. 8. P. 443.
5. *Tenne R.* // Progr. Inorg. Chem. 2001. V. 50. P. 269.
6. *Tenne R., Zettl A.* // Topics Appl. Phys. 2001. V. 80. P. 81.
7. *Ивановский А.Л.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. P. 203.
8. *Crespi V.H., Benedicth L.X., Cohen M.L., Louie S.G.* // Phys. Res. B. 1996. V. 53. № 20. P. R13303.
9. *Terrones H., Terrones M., Hernandez E. et al.*// Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 8. P. 1716.
10. *Deza M., Fowler P.W., Shtogrin M., Vietze K.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2000. V. 40. № 6. P. 1325.
11. *Lambin Ph., Biro L.P.* // New J. Phys. 2003. V. 5. P. 141.
12. *Baughman R., Eckhardt H., Kertesz M.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № P. 6687.
13. *Narita N., Nagai S., Suzuki S., Nakao K.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 16. P. 11009.
14. *Narita N., Nagai S., Suzuki S., Nakao K.* // Ibid. 2000. V. B62. № 16. P. 11146.
15. *Coluchi V.R., Braga S.F., Lefoas S.B. et al.* // Ibid. 2003. V. B68. № 3. P. 11146.
16. *Coluchi V.R., Braga S.F., Lefoas S.B. et al.* // Nanotechnology. 2004. V. 15. № 4. P. S142.
17. *Еняшин А.Н., Ивановская В.В., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л.* // Докл. РАН. 2004. Т. 395. № 1. С. 62.
18. *Jacquemin J., E. Perpete E.A., Champagne B.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 3. P. 432.
19. *Porezag D., Frauenchaim T., Kohler Th. et al.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 19. P. 12947.
20. *Baerends E., Ellis D.E., Ros P.* // Chem. Phys. 1973. V. 5. № 1. P. 41.
21. *Press M.R., Ellis D.E.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 14. P. 4438.
21. *Press M.R., Ellis D.E.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 14. P. 4438.
22. *Hacohen Y.R., Popovitz-Biro R., Prior Y. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. № 8. P. 1644.
23. *Волков В.Л., Захарова Г.С., Ивановская В.В., Ивановский А.Л.* Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 240 с.
24. *Gunnarsson O., Lundqvist B.I.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. № 6. P. 4274.
25. *Mulliken R.S.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1978. V. 29. P. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 460–470

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЦЕНОВ

© 2006 г. Ю. А. Михеев*, Л. Н. Гусева*, Е. Я. Давыдов*, Ю. А. Ершов**

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

**Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Поступила в редакцию 19.04.2005 г.

Изучены оптические спектры водных суспензий тетрацена, получаемых нагреванием кристаллов в воде, и суспензий 9,10-дибромантрацена, получаемых путем смешения его спиртовых растворов с водой. Установлено, что в том и другом случаях оптические картины представляют наложение спектров мутности, связанных с образованием относительно крупных светорассеивающих коллоидных частиц, на полосы поглощения легких гидрофобных ансамблей при отсутствии полос поглощения свободных молекул аценов. На основании анализа оптических спектров и построения моделей с использованием программы молекулярной механики сделан вывод, что легкие гидрофобные ансамбли являются молекулярными димерами, которые характеризуются относительной устойчивостью в водной фазе вследствие образования вокруг них гидратных капсул. Предложена модель самопроизвольного диспергирования кристаллического тетрацена в воде в условиях нагревания, учитывающая стадии выхода с поверхности кристаллов и гидратации молекул тетрацена в слоях воды, прилегающих к кристаллам, стадии образования молекулярных димеров на поверхности кристаллов, а также диффузию димеров в объемную фазу, где происходит их дальнейшая кластеризация с образованием и седиментацией достаточно крупных светорассеивающих коллоидных частиц.

Природа гидрофобных сил, обеспечивающих эффективное притяжение неполярных молекул в водной среде, интересует исследователей уже более 45 лет. Между тем ясность в этом вопросе до сих пор не достигнута. Так, авторы [1–3], использующие компьютерную технику, исходят из постулата, что структура водного слоя вблизи неполярных групп размером ≤1 нм формируется из такого же числа водородных связей, что и в объеме водной фазы. Энергия этих водородных связей предполагается той же, что и в объеме воды, а низкая растворимость (гидрофобность) объясняется понижением числа соседей, способных к образованию водородных связей. Другими словами [1–3], молекулы воды должны обладать пониженной подвижностью около маломасштабных неполярных групп прежде всего вследствие конфигурационных (энтропийных) причин, а не наличия энергетических барьеров.

В работах [2, 3] развивается идея, согласно которой, механизм гидрофобных взаимодействий должен изменяться от энтропийного (гомогенного) к энтальпийному (гетерогенному) при переходе от малых неполярных молекул к крупным молекулам или крупным ансамблям из малых молекул. Считается, что увеличение размеров гидрофобных частиц более 1 нм вызывает потерю части водородных связей вблизи поверхности. По этой причине энтропийный характер гидратации крупных гидрофобных частиц изменяется на энергетический, и создаются движущие силы для их сегрегации и выделения из воды.

Между тем, в противоположность представлениям [1–3] экспериментальные исследования, осуществленные с малыми неполярными молекулами в условиях предельного разбавления, позволили установить, что увеличение химического потенциала растворенного в воде неполярного соединения связано с изменением энтальпии [4]. Как правило, перенос такого соединения из гидрофобной среды в воду экзотермичен при низких температурах. При этом наблюдается большой отрицательный вклад в энтропию смешения по сравнению с гипотетическим идеальным раствором. Одновременно происходит уменьшение объема: парциальный молярный объем растворенного неполярного вещества в разбавленном водном растворе на 5–20 $см^3$/моль ниже, чем в неполярном органическом растворителе.

В работе [4] особо выделяется наличие характерных аномалий температурной зависимости молярной сжимаемости гидрофобных веществ в воде при бесконечном разбавлении. На основывании экспериментальных данных автор [4] предполагает, что в воде вблизи неполярных частиц существует область гидратации, отличающаяся по своей структурной организации более высокой степенью порядка по сравнению с обычной водой. Подчеркивая отсутствие адекватной теории гидрофобных взаимодействий, автор [4] делает вывод о том, что для проверки предположения об

особой структурной организации воды в слоях, окружающих гидрофобные молекулы, необходимо расширить экспериментальные исследования с использованием большого набора веществ и в широком температурном интервале.

В этом отношении полезен фактический материал, полученный недавно с применением антрацена в качестве гидрофобного спектрально-оптического зонда [5] и позволивший сформулировать супрамолекулярную модель гидратных капсул, формирующихся вокруг гидрофобных молекул. Изученные закономерности спектрально-оптических трансформаций, сопровождающих растворение антрацена (Ant) в воде, свидетельствуют, что молекулы этого крайне мало растворимого в воде соединения ($\approx 3.5 \times 10^{-7}$ М при 25°С) стабилизируются в растворе вследствие преобладания энтальпийного фактора над отрицательным энтропийным фактором.

В противоположность гипотезе [2, 3] и в соответствии с представлением [4] растворение антрацена осуществляется вследствие образования вокруг Ant-молекул гидратных капсул с более плотной упаковкой молекул воды по сравнению с плотностью в объемной фазе. При этом гидратно инкапсулированная Ant-молекула испытывает на себе сбалансированное воздействие противоположно направленных дисперсионных сил притяжения и отталкивания. Наличие тесного контакта Ant-молекулы с капсулой вызывает появление между ними стабильного отталкивания, обусловленного близкодействующими дисперсионными силами. Действие дисперсионного давления выражается в виде взаимного отталкивания электронов Ant-молекулы от электронов капсулы, что эквивалентно появлению на Ant-молекуле и капсуле индуцированных поверхностей и служит причиной повышения химического потенциала Ant-молекулы. (Аналогичная ситуация имеет место в некристаллических полимерах при взаимодействии полимерных цепных звеньев с низкомолекулярными соединениями [6–8].)

Учитывая вывод авторов работы [5] о необходимости учета индуцированных разделительных поверхностей между гидратными капсулами и гидрофобными молекулами, представляется логичным исследовать гидратацию более крупных молекул по сравнению с Ant-молекулами. В данной работе изучены явления гидратации тетрацена, молекулы которого содержат четыре линейно конденсированных бензольных кольца. Тетрацен (Tet), подобно антрацену, обнаруживает свойства спектрально-оптического зонда. В работе установлено, что нагревание кристаллов тетрацена в воде вызывает появление изотермического циклического массопереноса тетрацена по механизму круговорота: переход молекул в жидкую фазу – образование молекулярных димеров – слияние димеров в более крупные кластеры, образование и выпадение кристаллов – рекристаллизация выпадающего осадка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали спектроскопически чистые тетрацен (тонкие кристаллические золотисто-желтые лепестки, $t_{пл}$ = 357°С) и 9,10-дибромантрацен (желтые порошкообразные кристаллы, $t_{пл}$ = 221°С), считающиеся нерастворимыми в воде. Навески кристаллического тетрацена (1–3 мг) помещали в спектроскопическую кварцевую кювету, заполненную дистиллированной водой и снабженную устройством для термостатирования при повышенных температурах. Нагреваемые кюветы периодически встряхивали в целях выравнивания концентрации образующейся суспензии по объему кюветы. Кристаллы 9,10-дибромантрацена растворяли в этаноле и затем разбавляли дистиллированной водой. Образующиеся при этом мутные суспензии постепенно осветлялись в ходе хранения в результате седиментации. Регистрацию оптических спектров в этих опытах осуществляли при комнатной температуре. Кроме того, регистрировали спектры растворов тетрацена в гептане, а также в пленках стеклообразного и пластифицированного полиметилметакрилата (ПММА, M = = 140000), используя в качестве пластификатора дибутилфталат. Запись спектров осуществляли на приборе "Specord UV-VIS".

Использовали также метод расчетного (компьютерного) определения устойчивости модельных наноразмерных агрегатов, состоящих из двух Ant- и Tet-молекул, а также из ансамблей, состоящих из 3, 14, 50, 100 и 200 молекул воды, содержащих 1, 2 и более Ant-молекул или 2 Tet-молекулы. Перечисленные модельные системы конструировали с помощью компьютерной программы Chem 3D (Cambridge Soft Corporation). Расчеты проводили, используя программу ММ2, сопряженную с Chem 3D. Расчетные значения энергий испытуемых моделей носят характер относительных величин, достаточных для определения наиболее выгодных структур.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптические свойства системы "тетрацен–вода".

На рис. 1 представлены спектры водных суспензий, полученных в условиях периодического перемешивания Tet-кристаллов в воде при 22°С в течение двух недель, а также нагревания воды с Tet-кристаллами при 90°С в течение 3, 10, 60 и 120 мин. Все спектры на рис. 1 не имеют ничего общего с оптическим поглощением молекулярных растворов тетрацена. Так, спектр растворов Tet-молекул в гептане (рис. 2, кривые *1*, *2*) имеет

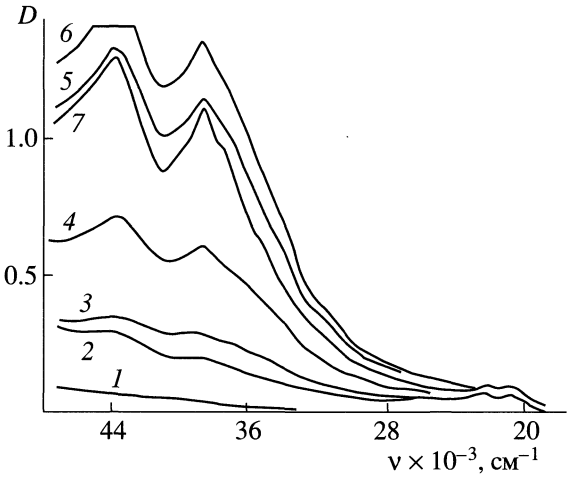


Рис. 1. Оптические спектры кюветы с водой (*1*) и суспензий тетрацена, образовавшихся в условиях периодического перемешивания Tet-кристаллов в воде при 22°C в течение 2 недель (*2*) и в ходе нагревания воды с Tet-кристаллами при 90°C в течение 3 (*3*), 10 (*4*), 60 (*5*), 120 (*6*) мин. Спектр *7* получен через 18 ч после охлаждения системы со спектром *6* до 22°C.

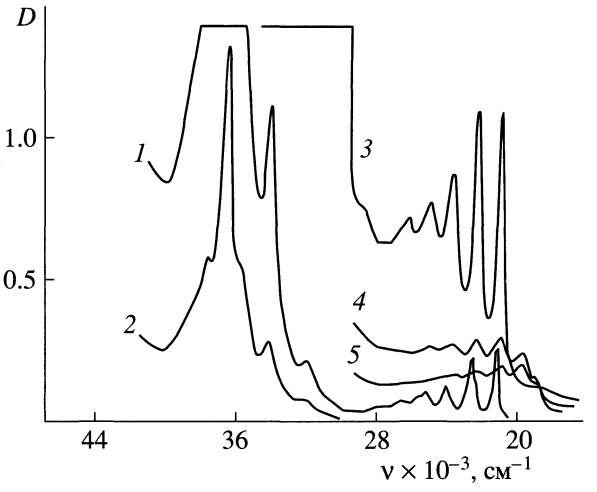


Рис. 2. Оптические спектры насыщенного (*1*) и затем разбавленного в 4 раза раствора тетрацена в гептане (*2*), а также пленки ПММА с 4% тетрацена (*3*) и той же пленки через 1 (*4*) и 5 ч (*5*) после введения в нее пластификатора дибутилфталата до содержания 30%.

очень интенсивную узкую коротковолновую полосу с ν_{max} = 36 500 см$^{-1}$ (ε_{max} = 350 000 л/(моль см)) и достаточно интенсивные электронно-колебательные полосы в области первичного оптического перехода с наиболее длинноволновой полосой при ν_{max} = 21 200 см$^{-1}$ (ε_{max} = 12 500 л/(моль см)) [9].

На рис. 2 спектр *3* характеризует электронно-колебательные полосы первичного оптического перехода для Tet-молекул, находящихся в стеклообразной пленке ПММА (пленку готовили из раствора компонентов в хлороформе). Они батохромно смещены на 300 см$^{-1}$ относительно таких же полос поглощения Tet-молекул в гептане (рис. 2, спектр *1*). В ту же пленку вводили 30% пластификатора – дибутилфталата, предварительно растворив ее в хлороформе и затем высушив. Во время хранения этой пленки интенсивность исходных полос поглощения Tet-молекул быстро уменьшается. На промежуточных стадиях хранения (рис. 2, спектр *4*, регистрация спустя 1 ч после введения пластификатора) появляются полосы поглощения при 19200 и 19700 см$^{-1}$, характерные для коллоидных частиц. После 12 ч хранения пленки указанных полос уже нет вследствие выделения микрокристаллов тетрацена на поверхность. Батохромное смещение полос поглощения автономных молекул, выделение тетрацена из пленки и образование микрокристаллов, очевидно, связаны, как и в случае с антраценом, с повышением химического потенциала примесных молекул в полимерной матрице под влиянием формирующихся вокруг них капсул из полимерных цепных звеньев [6–8].

Сопоставляя оптические спектры водных суспензий (рис. 1) со спектрами автономных Tet-молекул (рис. 2), с чрезвычайно интенсивной УФ-полосой с ν_{max} = 36500 см$^{-1}$ (ε_{max} = 350000 л/(моль см)), можно констатировать, что на рис.1 характерное поглощение отдельных Tet-молекул практически отсутствует.

В соответствии с рис. 1 (спектры *3–6*) нагревание Tet-кристаллов в воде приводит к накоплению частиц, рассеивающих свет, и частиц, обладающих полосами поглощения УФ-света с ν_{max} = = 38800 и 43800 см$^{-1}$ и видимого света с ν_{max} = = 20500 и 22000 см$^{-1}$. В ходе этого процесса полоса 20500 см$^{-1}$ быстро достигает стационарной интенсивности, что свидетельствует о ее принадлежности промежуточным частицам, концентрация которых быстро становится стационарной.

Нагревание Tet-кристаллов в воде при 57, 73 и 85°C приводит к сходным спектрально-оптическим изменениям в интервале волновых чисел >23000 см$^{-1}$, только развивающимся с более низкими скоростями. В то же время в области частот <23000 см$^{-1}$ понижение температуры сопровождается заметным изменением характера оптических трансформаций. Так, при 57 и 73°C относительно долгое время наблюдается стационарная по интенсивности полоса 20500 см$^{-1}$, тогда как полоса 22000 см$^{-1}$ становится заметной лишь при 85 и 90°C, но ее интенсивность остается крайне небольшой. И та, и другая полосы сохраняются в условиях хранения охлажденных растворов в течение 18 ч (рис. 1, спектр *7*), хотя при этом уменьшается светорассеяние и одновременно увеличивается интенсивность полос 38800 и 43800 см$^{-1}$.

Отметим, что полосы 20500 и 22000 см$^{-1}$ наблюдаются также и в воде с Tet-кристаллами после

двух недель хранения при 22°C (рис. 1, спектр *2*). Интенсивность этих полос совпадает с наблюдаемой в спектрах *5*, *6* (рис. 1). В то же время интенсивность УФ-полос 38800 и 43800 $см^{-1}$ в спектре *2* (рис. 1) крайне низка по сравнению с наблюдаемой в спектрах *6*, *7* (рис. 1).

В условиях нагревания интенсивность УФ-полос растет одновременно с ростом мутности раствора, причем оба эти процесса длятся значительно дольше времени установления стационарной оптической плотности (D) полосы 20500 $см^{-1}$. В конечном итоге суммарная оптическая плотность накапливающейся суспензии стремится к насыщению во всем спектральном диапазоне. На рис. 3 представлен характерный вид кинетических кривых $D(t)$, построенных по результатам опытов при трех температурах для волновых чисел 38800 (кривые *1*–*3*) и 20500 $см^{-1}$ (кривые *1'*–*3'*).

Природа оптических полос при 20500 и 22000 $см^{-1}$.

Как отмечалось, при нагревании исходных Tet-кристаллов в воде низкочастотная полоса 20500 $см^{-1}$ быстро становится стационарной вне зависимости от температуры опытов (рис. 3, кривые *1'*–*3'*). Явные признаки полосы поглощения в области 22000 $см^{-1}$ наблюдаются при 57 и 73°C только на очень далеких стадиях нагревания, однако при 90°C она возникает значительно быстрее. Такая кинетическая неэквивалентность свидетельствует о принадлежности данных полос частицам с неодинаковой супрамолекулярной организацией.

Учитывая, что нагревание системы вызывает непрерывное усиление полос поглощения с максимумами 38800 и 43800 $см^{-1}$, можно предположить их синхронный рост вместе со слабой полосой 22000 $см^{-1}$. Если это имеет место в действительности, то все три указанных полосы можно приписать одному и тому же типу частиц. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что охлаждение нагретых растворов и последующее непродолжительное их хранение при 22°C приводит к усилению высокочастотных полос синхронно с увеличением оптической плотности при 22000 $см^{-1}$ (рис. 1, спектры *6*, *7*).

Следует предположить наличие еще одного типа частиц, тоже поглощающих свет при 22000 $см^{-1}$. Это предположение следует из того факта, что в спектре после двухнедельного хранения Tet-кристаллов (рис. 1, кривая *2*) интенсивности полос 38800 и 43800 $см^{-1}$ непропорционально низки относительно полос 20500 и 22000 $см^{-1}$, интенсивности которых не отличаются от стационарной для 90°C.

Таким образом, можно сделать вывод, что за поглощение света ответственны три типа дисперсных частиц. Одни из них имеют полосу при 20500 $см^{-1}$ и в условиях нагревания быстро достигают стационарной концентрации, которая не изменяется после охлаждения системы до 22°C. Эти частицы (промежуточные) не обладают заметными полосами поглощения в УФ-области вплоть до 47000 $см^{-1}$ и превращаются в более крупные светорассеивающие агрегаты. Частицы второго типа вносят свой вклад в поглощение при 22000 $см^{-1}$, главным образом, при низкой (комнатной) температуре и тоже не обладают заметным поглощением в УФ-области вплоть до 47000 $см^{-1}$. Их отличие от первых заключается в том, что они не поглощают свет при 20500 $см^{-1}$ и не участвуют в процессе образования более крупных светорассеивающих агрегатов, поскольку сохраняют устойчивость только при комнатной температуре. Наконец, третий тип частиц обладает крайне слабым поглощением в области 20000–23000 $см^{-1}$. Они отличаются от частиц первых двух типов своими полосами поглощения 38800 и 43800 $см^{-1}$. Концентрация частиц третьего типа увеличивается одновременно с концентрацией более крупных светорассеивающих агрегатов, но указанные частицы характеризуются более высокой устойчивостью при 22°C.

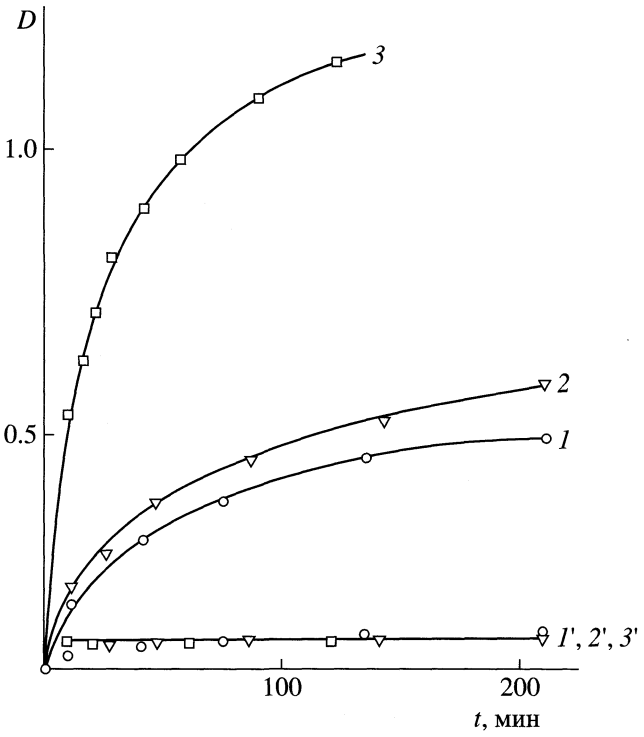


Рис. 3. Изменение суммарных оптических плотностей D_{38800} (*1*–*3*) и D_{20500} (*1'*–*3'*) у водной суспензии тетрацена, образующейся во время нагревания Tet-кристаллов в воде при 57 (*1*, *1'*), 73 (*2*, *2'*) и 90°C (*3*, *3'*).

Перечисленные частицы существуют в динамическом равновесии. Их строение можно представить, используя модели димерных ансамблей, отличающихся тремя способами ориентации обе-

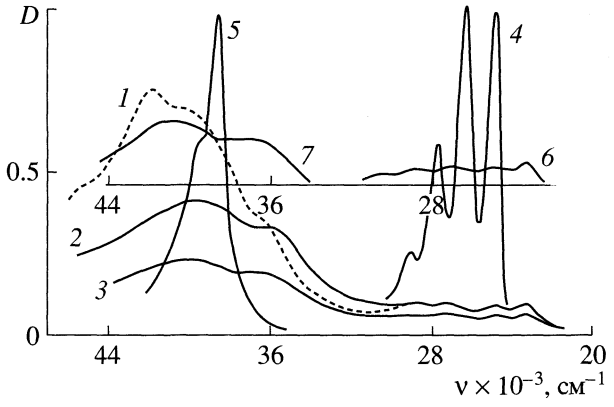


Рис. 4. Оптические спектры водной суспензии (*1–3*), спиртового раствора (*4*, *5*) и сэндвичей 9,10-дибромантрацена (*6*, *7*). Суспензия получена смешением 5 мл спиртового раствора дибромантрацена (3×10^{-4} М) с 95 мл воды, время регистрации: 0 (*1*), 22 (*2*), 96 ч (*3*); концентрация дибромантрацена в спирте 9×10^{-5} М (*4*) и 0.7×10^{-5} М (*5*); спектры поглощения сэндвичей дибромантрацена в области первого электронного перехода (*6*) и второго электронного перехода (*7*) взяты из [12].

их Tet-молекул друг относительно друга. Идентифицируя эти ориентации, можно исходить из спектрально-оптических свойств димеров антрацена и 9,10-дибромантрацена [10, 11], принимая во внимание сходство структурно-физического поведения молекул тетрацена и антрацена в полимерно-цепных и гидратных капсулах.

Димеры антрацена и дибромантрацена

Две плоские Ant-молекулы могут образовать сэндвич с параллельно ориентированными длинными осями [10]. Эта структура крайне неустойчива. Ее получали в условиях жесткой механической фиксации, подвергая фотодиссоциации молекулы фотодимера антрацена, находящиеся в матрице углеводородного стекла из метилциклогексана, замороженного при 77 K. В таком сэндвиче обе Ant-молекулы сохраняют тесное соседство на расстоянии 0.35 нм друг от друга только при $T \leq 77$ K, но расходятся уже при слабом размягчении стекла. Спектральное положение полос поглощения Ant-сэндвичей в области первичного электронного перехода почти совпадает с положением полос автономных молекул [10].

Более устойчивы димеры, у которых длинные молекулярные оси расположены параллельно, а короткие оси, лежащие в плоскостях молекул, составляют угол в 55° (*V*-димеры). Их наблюдали в быстро замороженном при 77 K растворе антрацена в смеси изопентан-метилциклогексан (концентрация антрацена 5×10^{-5} М). Принадлежащая им полоса поглощения ν_{max} = 25000 см$^{-1}$ значительно смещена относительно крайней полосы Ant-молекул (26500 см$^{-1}$), она наблюдается при контролируемом слабом нагревании углеводородного стекла в начальной стадии его размягчения [10].

Оптические спектры обоих димеров неодинаковы и в области второго электронного перехода. Так, у сэндвичей вместо молекулярной полосы 39200 см$^{-1}$ (77 K) наблюдается полоса с максимумом ≈41200 см$^{-1}$, а у *V*-димеров коротковолновое поглощение отсутствует вплоть до 46000 см$^{-1}$.

Третий тип димеров установлен для дигалоген-замещенных антраценов, в частности, для 9,10-дибромантрацена [11]. В [11] тоже применяли контролируемое размягчение замороженного при 77 K стекла из смеси изопентана и метилциклогексана, содержащего 5×10^{-5} М дибромантрацена. Исходный спектр получаемого стекла соответствует раствору отдельных молекул, но в ходе постепенного ступенчатого размораживания он заменяется спектром, существенно отличающимся от исходного и принадлежащим димерам со строением "скошенного" сэндвича. В этой структуре плоскости молекул располагаются параллельно друг другу, но длинные оси ориентируются под углом 73° друг относительно друга. Дальнейшее повышение температуры вызывает распад димеров с восстановлением спектра молекулярного раствора.

В данной работе установили, что точно такой же спектр "скошенных" сэндвичей появляется в водных суспензиях 9,10-дибромантрацена, приготовленных путем смешения его спиртового раствора с водой. Приведенный на рис. 4 спектр *1* относится к суспензии, образовавшейся при смешении 5 мл этанольного раствора дибромантрацена (3×10^{-4} М) с 95 мл воды. Спектр *2* характеризует ту же систему через 22 ч старения при 22°C, а спектр *3* – через 96 ч старения и седиментации. Как видно, начальная стадия старения включает в себя релаксационную трансформацию исходного спектра, в которой исчезает коротковолновая полоса с максимумом ≈42000 см$^{-1}$, и остаются две полосы при 40000 и 35000 см$^{-1}$ (рис. 4, спектры *1*, *2*). Дальнейшее старение уже не изменяет формы спектра, проявляясь только в снижении оптической плотности.

Существенно, что оптический спектр суспензии дибромантрацена не имеет ничего общего со спектром молекулярного раствора (на рис. 4 кривая *4* характеризует этанольный раствор молекул дибромантрацена с концентрацией 9×10^{-5} М, а кривая *5* – с концентрацией 0.7×10^{-5} М; здесь для ν_{max} = = 24880 см$^{-1}$ значение $\varepsilon_{max} = 1.07 \times 10^4$ л/(моль см)). Наблюдаемая на рис. 4 (спектры *2*, *3*) система слабых электронно-колебательных полос, принадлежащих первому оптическому переходу (22000–30000 см$^{-1}$), и широкие полосы, соответствующие второму оптическому переходу (32000–44000 см$^{-1}$), практически полностью повторяют спектраль-

ные характеристики сэндвича дибромантрацена, зафиксированные в работе [11] (рис. 4 кривые *6*, *7*). Данное совпадение свидетельствует о том, что расщепление электронных уровней у молекул дибромантрацена под влиянием тесного контакта друг с другом осуществляется в водной фазе при той же взаимной ориентации молекул. Этот же результат означает, что "скошенные" сэндвичи образуются не только в криогенных углеводородных стеклах (вблизи 77 K), но и в воде при 295 K. Иначе говоря, в водной среде две молекулы дибромантрацена образуют сэндвич под влиянием механического сжатия, обусловленного наличием достаточно прочной гидратной капсулы.

Полученный в случае с дибромантраценом результат позволяет уточнить происхождение двух полос поглощения у суспензии антрацена в области второго оптического перехода с максимумами 36000 и 39000 $см^{-1}$ (они впервые наблюдались при смешении спиртового раствора антрацена с водой (рис. 5, кривые *1*, *2*) [5, 6]. Ни исходный, ни отрелаксированный спектры Ant-суспензии (рис. 5, кривая *2*) не имеют ничего общего с поглощением молекулярного Ant-раствора (рис. 5, кривая *3*), у которого полоса 40000 $см^{-1}$ имеет ε_{max} = 200000 л/(моль см). Полосы 36000 и 39000 $см^{-1}$ не наблюдались в опытах с криогенными углеводородными стеклами [10, 11]. Между тем установленный нами для водной суспензии дибромантрацена результат позволяет предположить, что они тоже генерируются сэндвичами, в которых оси обеих Ant-молекул составляют некоторый угол. Реальность образования подобных сэндвичей подтверждается далее расчетами по методу ММ2.

Димеры тетрацена

Спектры водных суспензий тетрацена имеют две широких полосы в области вторичного оптического перехода с максимумами 38800, 43800 $см^{-1}$, а также очень слабые полосы в области 20000–23000 $см^{-1}$ (рис. 1), что качественно повторяет ситуацию со спектром димеров дибромантрацена. Мы предполагаем, что они принадлежат, как и в случае с дибромантраценом, Tet-сэндвичам, в которых длинные молекулярные оси ориентируются под некоторым углом друг к другу. Реальность такой конструкции (обозначим ее символом *S*) будет подтверждена далее методом ММ2.

Строение других частиц можно представить, исходя из сходства их спектров со спектрами известных димеров антрацена. Так, наиболее длинноволновую полосу с максимумом 20500 $см^{-1}$ можно приписать Tet-*V*-димерам с несэндвичевой структурой, в них длинные оси молекул ориентированы параллельно, а короткие оси, лежащие в плоскости молекул, составляют некоторый угол друг относительно друга. Такие димеры, как отмечалось, не обладают полосами поглощения УФ-света в области второго оптического перехода (34000–46000 $см^{-1}$), что соответствует свойству *V*-димеров антрацена.

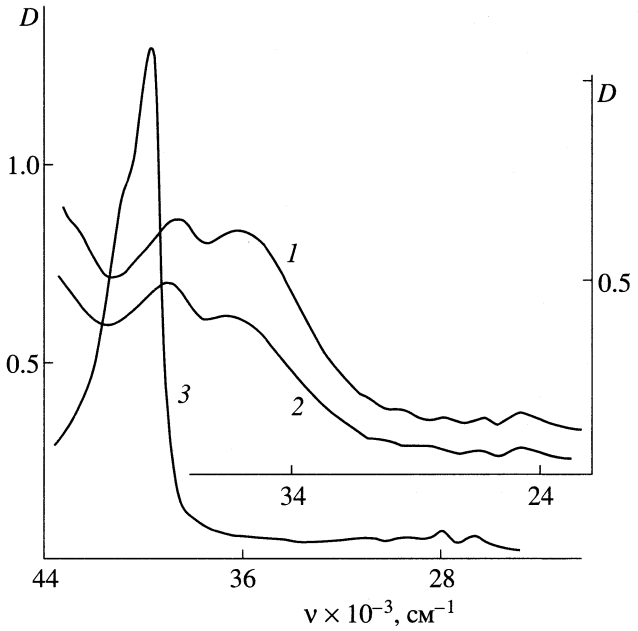


Рис. 5. Оптические спектры суспензии (*1*, *2*) и молекулярного раствора (*3*) антрацена в воде. Суспензия получена смешением 5 мл спиртового раствора антрацена (3, 7 мг) с 95 мл воды, время седиментации: 0 (*1*) и 13 сут (*2*); температура: 20 (*1*, *2*) и 82°C (*3*).

Еще один тип Tet-димеров может иметь строение сэндвичей, в которых оси молекул ориентируются параллельно друг другу. Как и в случае подобных сэндвичей антрацена, можно считать, что их длинноволновая полоса (с максимумом 22000 $см^{-1}$) практически не смещается относительно длинноволновой полосы Tet-молекул. Ранее отмечалось, что вклад таких частиц в спектр поглощения света становится заметным только при низкой температуре (22°C), поэтому мы их не будем рассматривать при обсуждении механизма термического образования Tet-суспензии.

Компьютерные модели димеров

Устойчивость молекулярных димеров анализировали с помощью метода молекулярной механики ММ2 [12, 13]. Соответствующая программа осуществляет вычисления с учетом ван-дер-ваальсовских взаимодействий между всеми атомами молекул, составляющих ансамбль.

Димеры антрацена. Плоская молекула антрацена имеет ван-дер-ваальсовские размеры (по ММ2): 1.13 нм × 0.73 нм × 0.3 нм. Полная энергия (*H*) 1 г-моля Ant-молекул при 0 K равна потенциальной энергии (*V*) и имеет отрицательную величи-

ну: – 17 ккал/моль. В условиях молекулярной динамики (молекулы в вакууме) при 300 K эти показатели составляют H = 25.4 ккал/моль, V = 4 ккал/моль.

Минимизированные энергии сэндвичей с различной взаимной ориентацией Ant-молекул имеют при 0 K близкие значения. Так, для структуры *S*-1 (с параллельными осями молекул) $H_0 = V_0 =$ $= -43.7$ ккал/моль (межплоскостное расстояние 0.38 нм), а при углах между длинными осями, лежащими в плоскостях молекул, равными 60° (*S*-2) и 90° (*S*-3) значение $H_0 = V_0 = -43.2$ ккал/моль.

При 300 K структура *S*-1 имеет H = 25 ккал/моль, $V = -18$ ккал/моль; в *S*-2 несколько увеличен угол между длинными осями, и H = 26.7 ккал/моль, $V =$ $= -18$ ккал/моль; *S*-3 релаксирует с уменьшением угла до ≈80°, и получаем H = 14.3 ккал/моль, $V =$ $= -29$ ккал/моль.

Модель *V*-димера, в котором длинные оси Ant-молекул параллельны друг другу, а короткие составляют угол ≈60°, имеет при 0 K в стартовом состоянии $H_0' = V_0' = -38.6$ ккал/моль. Согласно ММ2, она менее устойчива, чем Ant-сэндвичи, так как при запуске программы минимизации энергии релаксирует к модели сэндвича с соответствующими значениями $H_0 = V_0 = -43$ ккал/моль (при 0 K) и H = 16 ккал/моль, $V = -26$ ккал/моль при 300 K.

Таким образом, согласно ММ2, в ряду "газофазных" Ant-димеров наибольшей устойчивостью должны обладать сэндвичи, в которых одинаковые оси обеих молекул образуют между собой угол, несколько меньший прямого. Такие сэндвичи, как уже отмечалось, не были обнаружены в опытах [10] с криогенными углеводородными стеклами. Между тем именно с ними могут быть связаны полосы поглощения УФ-света с максимумами 36000 и 39000 $см^{-1}$, характерными для водных суспензий антрацена. Они могут существовать благодаря механической стабилизации внутри гидратных капсул.

Отметим, что расчетный результат ММ2 не согласуется с фактом пониженной устойчивости Ant-сэндвичей относительно *V*-димеров [10]. Для обеспечения согласования расчетная программа, по-видимому, должна учитывать специфику супрамолекулярной организации среды, окружающей Ant-димеры.

Димеры тетрацена. Плоская молекула тетрацена состоит из четырех прямолинейно конденсированных бензольных колец, ее ван-дер-ваальсовские размеры: 1.4 нм × 0.7 нм × 0.3 нм. Вычисления по ММ2 проводили с моделями – сэндвичами (*S*). В модели *S*-1 внутриплоскостные длинные оси обеих молекул были взаимно параллельны, в остальных они составляли углы: *S*-2 – 30°, *S*-3 – 45°, *S*-4 – 60°, *S*-5 – 90°. Значения полной энергии для этого ряда сэндвичей при 0K соответственно составляют –61.0, –60.6, –60.1, –58.8, –58.6 ккал/моль, т.е. различаются незначительно. При наличии молекулярной динамики (300 K) для того же ряда получены значения H = 53, 33, 18, 29, 19 ккал/моль; V = 0, –20, –35, –24, –34 ккал/моль.

На основании этих результатов можно заключить, что в условиях молекулярной динамики (частицы в вакууме) наиболее устойчивыми должны быть структуры *S*-3 и *S*-5.

Модели агрегатов nAnt · mH₂O

Программу ММ2 использовали также для выявления механизма влияния Ant-молекул на структурно-физическую организацию воды. Расчеты осуществляли на модельных агрегатах с показателями n = 1–4, m = 6, 14, 50, 100, 200.

Гидратные агрегаты с n = 1, m = 6 и 14. Минимизированная по энергии структура с $m = 6$ ($T = 0$ K), представленная на рис. 6а, имеет по три молекулы воды по обе стороны Ant-молекулы. В обеих триадах H_2O-молекулы располагаются зеркально симметрично и ориентируются атомами водорода в направлении к π-электронной системе Ant-молекулы. При увеличении числа молекул H_2O до 14 симметрия у исходных триад заменяется центром инверсии, причем вдоль длинной оси Ant-молекулы формируется гидратный эллипсоид, в котором молекулы воды составлены по типу "голова к хвосту" (рис. 6б, в). Благодаря этому вокруг Ant-молекулы стабилизируется частокол из атомов водорода, взаимодействующих с π-электронами за счет дисперсионных сил. (Наличие подобной структуры было предположено ранее для объяснения сдвига УФ-полосы 39000 $см^{-1}$ к 40000 $см^{-1}$ при переносе Ant-молекул из неполярного гептана в воду [5, 6].)

Структура гидратного эллипсоида (рис. 6б, в) не соответствует статической поляризации диэлектрика, при которой наличие положительных зарядов от протонов воды по одну сторону Ant-молекулы должно сочетаться с наличием слоя отрицательных зарядов от атомов кислорода по другую сторону. Наблюдаемая симметрия (рис. 6б,в) свидетельствует о дисперсионной природе сил, связывающих Ant-молекулу с гидратным эллипсоидом. Этот результат согласуется с тем известным фактом, что динамические дисперсионные силы действуют и при $T = 0$ K [14].

Согласно ММ2, полная энергия агрегата Ant · $\cdot$ $14H_2O$ (0 K) составляет $H_0 = -190.82$ ккал/моль, а парциальная энергия гидратного эллипсоида $H^*_{0,\,14aq} =$ $= H_{0,\,Ant\,\cdot\,14aq} - H_{0,\,Ant} = -173.82$ ккал/моль. Длина водородной связи в гидратном эллипсоиде совпадает с $l_{H\cdots O} = 0.175$ нм в кристаллах льда-1 [14], но расстояние между атомами кислорода $R_{O\text{–}O} =$ $= 0.233$ нм меньше характерного для льда-1 значения $R_{O\text{–}O} = 0.275$ нм [14].

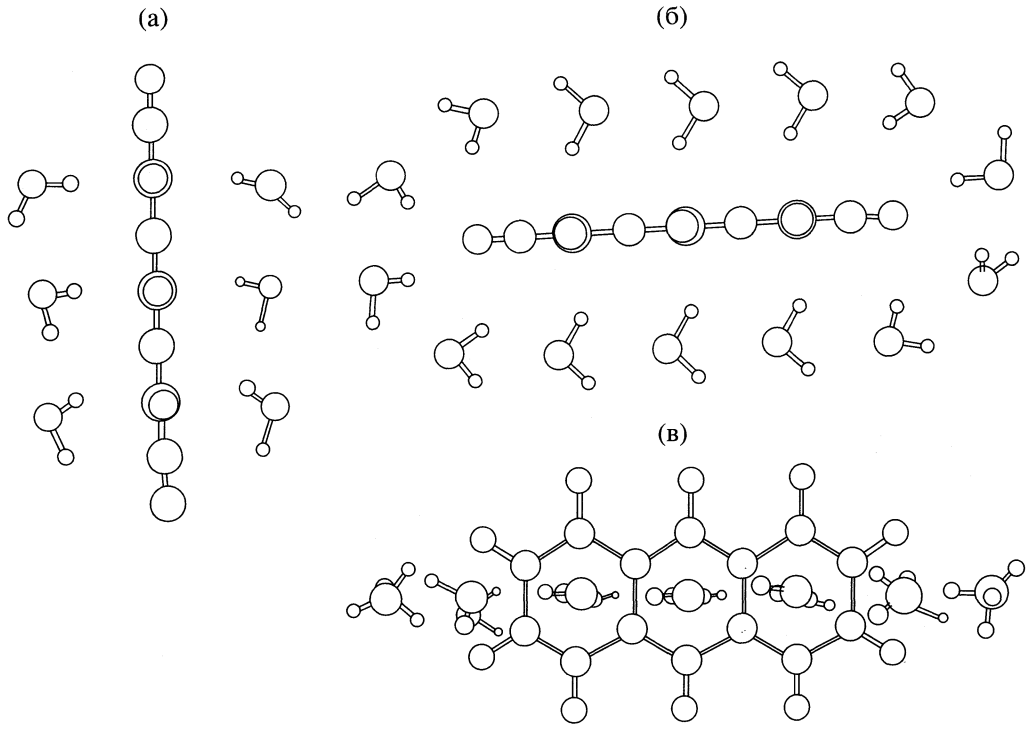


Рис. 6. Минимизированные по энергии компьютерные модели агрегатов, состоящие из молекулы антрацена с шестью (*а*) и 14 (*б*, *в*) молекулами воды.

Сформировавшийся при 0 K гидратный эллипсоид сохраняется при удалении Ant-молекулы из Ant · $14H_2O$-агрегата; при этом полная энергия $H^{\wedge}_{0,\,el} = -66.5$ ккал/моль. Минимизация его энергии приводит к значению $H_{0,\,el} = -92.8$ ккал/моль, что соответствует увеличению устойчивости вследствие взаимной реориентации молекул воды. Устойчивость еще более возрастает при перестройке эллипсоида в трехмерную нанокаплю (0 K) с $H_{0,\,drop} = -111.3$ ккал/моль. Вместе с тем все модели, в которых нет Ant-молекулы, менее устойчивы по сравнению с гидратным эллипсоидом, находящимся в поле дисперсионного взаимодействия с Ant-молекулой и обладающим парциальной энергией $H^{*}_{0,\,14aq} = -173.82$ ккал/моль.

Полученные результаты свидетельствуют об увеличении плотности укладки молекул воды в эллипсоиде и прочности эллипсоида под влиянием Ant-молекулы. Вместе с тем, согласно ММ2, наличие вокруг гидратного эллипсоида достаточно большого числа молекул воды вызывает полную потерю исходной ориентации в структуре эллипсоида уже при 0 K (при расчете агрегат Ant · · $14H_2O$ помещали в центре нанокапли из 46 молекул воды). Данный результат не согласуется с экспериментом, свидетельствующим о сохранении частокола протонов, влияющего на оптический спектр Ant-молекулы, даже при 353 K [5, 6].

Можно предполагать, что в условиях сохраняющегося в нагретой воде дисперсионного взаимодействия протоны, принадлежащие гидратной оболочке, оттягивают некоторую долю π-электронов к обеим поверхностям плоской Ant-молекулы, создавая соответствующий положительный заряд на атомах углерода и стабилизируя объединенную систему. При этом электроны Ant-молекулы и электроны гидратной оболочки находятся в постоянном взаимном отталкивании, в результате чего образуется поверхность раздела, на которой происходят скачок энергии Гиббса и увеличение химического потенциала Ant-молекулы.

Гидратные агрегаты с n = 1, m > 50. Полная энергия нанокапли "$200H_2O$", не содержащей Ant-молекулы, при 0 K равна $H_{0,\,aq} = -3277$ ккал/моль; ее средний диаметр равен 2.0 нм. При 300 K нанокапля получает $H_{300,\,aq} = -985$ ккал/моль, диаметр 2.08 нм. Введение в нанокаплю Ant-молекулы понижает полную энергию образующегося агрегата соответственно до значений $H_{0,\,aq,\,Ant} = -3419$ ккал/моль и $H_{300,\,aq,\,Ant} = -1092.62$ ккал/моль. При этом средний размер нанокапли практически не изменяется.

Учитывая, что вытеснение молекул H_2O антраценом не изменяет размера нанокапли, можно сделать вывод об увеличении ее плотности. Этот вывод подтверждается энергетическими показателями. Так, парциальная энергия воды в агрегате Ant · $200H_2O$ составляет соответственно $H^{*}_{0,\,aq} =$

$= H_{0,\,aq,\,Ant} - H_{0,\,Ant} = -3402$ ккал/моль, $H^*_{300,\,aq} = H_{300,\,aq,\,Ant} - H_{300,\,Ant} = -1118.0$ ккал/моль. Соответствующие разности между парциальными энергиями воды и энергиями чистых нанокапель: $\Delta H_0 = H^*_{0,\,aq} - H_{0,\,aq} = -125.0$ ккал/моль и $\Delta H_{300} = H^*_{300,\,aq} - H_{300,\,aq} = -133$ ккал/моль.

Таким образом, согласно ММ2, водное окружение при Ant-молекуле должно быть более устойчиво по сравнению с чистой нанокаплей. Сходные результаты получены и для агрегатов с $m = 50, 100$. В то же время оптимизированная геометрия у всех этих агрегатов свидетельствует об отсутствии специфической ориентации молекул воды в ближайшем окружении Ant-молекулы, что не согласуется с экспериментальным результатом [5, 6]. Согласно ММ2, в качестве капсулы для Ant-молекулы служит вся нанокапля безотносительно к числу составляющих ее молекул воды. Это является следствием комбинаториального способа вычислений ван-дер-ваальсовских межатомных взаимодействий без учета реальной организации среды вблизи гидрофобной Ant-молекулы.

Гидратные агрегаты с n = 2. Модельная нанокапля $2Ant \cdot 200H_2O$, в объеме которой Ant-молекулы образуют сэндвич с параллельными длинными осями, имеет при 0 K минимизированное значение $H_{0,\,aq,\,s} = -2975$ ккал/моль и средний размер 2.7 нм. При этом расстояние между плоскостями Ant-молекул составляет 0.29 нм. (Свободный сэндвич с таким строением имеет $H_{0,\,s} = -43.7$ ккал/моль и межплоскостное расстояние 0.38 нм.)

В условиях молекулярной динамики (300 K) полная энергия того же агрегата $H_{300,\,aq,\,s} = -996$ ккал/моль, его средний размер уменьшается до 2.2 нм. Одновременно обе Ant-молекулы расходятся друг от друга настолько, что можно считать систему гомогенной.

Таким образом, согласно ММ2, переход системы от 0 к 300 K вызывает снижение ее механической напряженности. Это фиксируется и по энергетическим показателям. Так, парциальные энергии воды в агрегате составляют соответственно $H^*_{0,\,aq} = H_{0,\,aq,\,s} - H_{0,\,s} = -2931.3$ ккал/моль и $H^*_{300,\,aq} = H_{300,\,aq,\,s} - H_{300,\,s} = -1046.8$ ккал/моль (здесь $H_{300,\,s} = 2 \times 25.4$ ккал/моль). При этом разности между парциальными энергиями и энергиями чистой нанокапли равны соответственно $\Delta H_{0,\,aq} = H^*_{0,\,aq} - H_{0,\,aq} = 345.7$ ккал/моль и $\Delta H_{300} = H^*_{300,\,aq} - H_{300,\,aq} = -61.8$ ккал/моль.

Отметим, что, согласно ММ2, снижение механической и энергетической напряженности при 300 K и одновременная потеря исходной гетерогенности происходит не только для рассмотренного агрегата. Сходные результаты получены также и для агрегатов с $m = 50, 100$, $n = 3, 4$.

Подчеркнем, что предсказываемая в рамках ММ2 гомогенизация системы противоречит эксперименту. Действительно, в модельных нанокаплях с $n = 2, 3, 4$ концентрация Ant-молекул составляла ≥0.55 M, что значительно выше концентрации 2×10^4 M, при которой наблюдается образование светорассеивающей суспензии (рис. 5, спектр *1*).

Между тем результаты ММ2, полученные для 0 K, больше соответствуют ситуации, экспериментально наблюдаемой при 300 K. Это можно объяснить наличием в водной фазе гидратных капсул вокруг димеров и кластеров.

Механизм растворения тетрацена

Как отмечалось, растворение тетрацена в нагреваемой воде приводит к образованию суспензии из поглощающих свет димерных и более крупных частиц, ответственных за светорассеяние. Очевидно, что растворение начинается с термоактивированного образования подвижных Tet-молекул, выходящих из кристаллической решетки на поверхность Tet-кристаллов и обратимо возвращающихся в кристаллическую решетку:

$$Tet_{cryst} \longrightarrow Tet_{s,\,mob} \text{ (константа скорости } k_1 s),$$

$$Tet_{s,\,mob} \longrightarrow Tet_{cryst} (k_{-1}).$$

Локальная концентрация подвижных молекул равна $[Tet_{s,\,mob}] = k_1 s / k_{-1}$ и невелика в силу их быстрого возврата в структуру кристалла.

Из молекул Tet_{mob} очень небольшая часть успевает взаимодействовать с водой, создавая вокруг себя гидратные оболочки и обратимо диссоциируя: $Tet_{s,\,mob} + aq \longleftrightarrow Tet_{s,\,aq}$ (константы скорости соответственно k_2 и k_{-2}). Концентрация гидратированных молекул $Tet_{s,\,aq}$ может быть представлена формулой $[Tet_{s,\,aq}] = k_2[Tet_{s,\,mob}][aq]/k_{-2} = k_2 k_1 s[aq]/k_{-2}k_{-1}$ при неравенстве $k_{-2} > k_2$, которое, в свою очередь, связано с отсутствием отдельных Tet-молекул в системе.

По той же причине (отсутствие отдельных молекул в водной фазе) можно предположить, что гидратированные молекулы $Tet_{s,\,aq}$ не успевают диффундировать в объемную фазу и преимущественно взаимодействуют с молекулами тетрацена, находящимися на поверхности Tet-кристаллов. В результате этого появляются *V*-димеры: $Tet_{s,\,aq} + Tet_{cryst} \longrightarrow Tet_s^V$ $(k_3 s)$, обладающие достаточной продолжительностью жизни и диффундирующие из приповерхностных водных слоев в объемную фазу: $Tet_s^V \longrightarrow Tet_V^V$, что детектируется по слабой полосе 20500 $см^{-1}$. Интенсивность этой полосы, как отмечалось, быстро достигает стационарной величины и остается неизменной в интервале температур 57–90°C. Поэтому можно

считать, что в объемной фазе димеры Tet_V^V изомеризуются в сэндвичи с параллельной ориентацией молекулярных плоскостей, но непараллельными длинными осями: $Tet_V^V \longrightarrow Tet^{sand}(k_4)$. Наличие таких сэндвичей детектируется по полосам поглощения 38800 и 43800 $см^{-1}$.

Изложенное выше позволяет выразить стационарную концентрацию Tet_V^V-частиц исходя из условия $d[Tet_V^V]/dt = k_3 s[Tet_{s,\,aq}] - k_4[Tet_V^V] \approx 0$:

$$[Tet_V^V] = k_3 s[Tet_{s,\,aq}]/k_4 = k_1 k_2 k_3 s^2[aq]/k_{-1}k_{-2}k_4 = K_{st},$$

где K_{st} – эффективная константа, которая не зависит от температуры согласно эксперименту. Кроме димеров Tet_V^V и Tet^{sand}, в воде с тетраценом при температуре выше 50°C образуются светорассеивающие частицы, которые тоже достигают со временем динамического равновесия на стадии выравнивания скоростей их образования и седиментации. Рост таких частиц происходит, скорее всего, при участии подвижных Tet_V^V-димеров:

$$Tet_V^V + Tet^{sand} \longrightarrow Tet^{clust}$$

(агрегация с константой скорости k_5),

$$Tet_V^V + Tet^{clust} \longrightarrow Tet^{susp},\ Tet^{susp} \longrightarrow \text{осадок}.$$

Данная схема позволяет записать кинетическое дифференциальное уравнение накопления Tet-сэндвичей

$$d[Tet^{sand}]/dt = k_4[Tet_V^V] - k_5[Tet_V^V][Tet^{sand}],$$

решая которое, получаем

$$[Tet^{sand}] = (k_4/k_5)[1 - \exp(-k_5 K_{st} t)]. \quad (1)$$

В формуле (1) отношение k_4/k_5 соответствует насыщенной концентрации, достигаемой вследствие превращения Tet-сэндвичей в более крупные кластеры, которые образуются со скоростью

$$d[Tet^{clust}]/dt = k_5[Tet_V^V][Tet^{sand}] = k_4 K_{st}[1 - \exp(-k_5 K_{st} t)] \quad (2)$$

и, продолжая укрупняться, претерпевают седиментацию на дальних стадиях процесса.

В соответствии со схемой рассмотренных актов, суммарная концентрация накопления светопоглощающих и светорассеивающих частиц изменяется во времени по уравнению

$$[Tet^{sand}] + [Tet^{clust}] = [(k_4/k_5) + k_4 K_{st}][1 - \exp(-k_5 K_{st} t)],$$

скорость их накопления максимальна в начальный момент времени (равна $2k_4K_{st}$) и достигает нуля при $t \longrightarrow \infty$. Экспериментальные кривые изменения суммарной оптической плотности $D_{38\,800}$ (рис. 3, кривые *1–3*) качественно согласуются с теоретическим выводом. Отметим, что не стоит ожидать точного математического описания экспериментальных кривых по той причине, что в ходе эксперимента осадок периодически перемешивали. Перемешивание приводило к тому, что уже выпавшие в осадок частицы вновь распределялись по объему раствора, увеличивая мутность сверх указанных пределов.

В данном случае интересна математическая структура K_{st}. Входящие в K_{st} константы скоростей отдельных стадий позволяют представить энергетический фактор образования Tet_V^V-димеров в виде суммы $\Delta H_{st} = E_3 - E_4 + \Delta H_1 + \Delta H_2$, где ΔH_1 и ΔH_2 – энтальпийные составляющие обратимых стадий с константами k_1, k_{-1} и k_2, k_{-2}. Согласно эксперименту, стационарная концентрация частиц Tet_V^V не зависит от температуры, т.е. $\Delta H_{st} = 0$. Это, при очевидной эндотермичности процесса выхода Tet-молекул из кристаллической решетки ($\Delta H_1 > 0$), позволяет записать неравенство $E_3 - E_4 + \Delta H_2 = -\Delta H_1 < 0$. Также очевидно неравенство $(E_3 - E_4) > 0$, здесь E_3 – энергия активации, характеризующая акт отрыва Tet-молекулы с поверхности Tet-кристалла при атаке частицы $Tet_{s,\,aq}$, а E_4 – энергия активации изомеризации Tet_V^V-димера в сэндвич. В итоге для Tet_V^V-частиц, иммобилизованных внутри aq-капсул, получаем $\Delta H_2 < 0$.

Показатель ΔH_2 можно представить в виде суммы парциальных величин, относящихся к Tet_V^V-димерам и гидратным капсулам: $\Delta H_2 = \Delta H_2^{2Tet} + \Delta H_2^{aq} < 0$. Здесь слагаемое ΔH_2^{2Tet} должно, как в случае с антраценом [5], иметь положительный знак в силу того, что действующее со стороны aq-капсул на Tet_V^V-димеры дисперсионное давление отталкивания повышает энергию Гиббса и индуцирует поверхности, отсутствующие у свободных Tet_V^V-димеров. По этой причине для aq-капсул получаем $\Delta H_2^{aq} < -\Delta H_2^{2Tet} < 0$. Иначе говоря, структуризация молекул воды под влиянием гидрофобных Tet_V^V-димеров имеет энергетическую природу, как в случае всяких гидрофобных соединений [5].

Согласно рассмотренному механизму, рост кластеров тетрацена до размеров светорассеивающих частиц происходит за счет захвата подвижных Tet_V^V-димеров. Такое предположение вполне естественно, так как вероятность встреч достаточно крупных светорассеивающих частиц друг с

другом в объемной фазе низка. В то же время в осадочных слоях такие частицы вступают в прямые контакты, что обеспечивает их рекристаллизацию. В конечном итоге динамическое равновесие в рассмотренном процессе можно представить как чередование последовательных стадий выхода Tet-молекул из кристаллов, их гидратацию по гидрофобному механизму, кластеризацию, образование осаждающихся частиц и рекристаллизацию осадка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карплус М., Росски П.* // Вода в полимерах / Под ред. С. Роуленда. М.: Мир, 1984. С. 31.
2. *Lum K., Chandler D., Weeks J.D.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 22. P. 4570.
3. *Chandler D.* // Nature. 2002. V. 417. № 6888. P. 491.
4. *Эдсолл Дж.* // Вода в полимерах / Под ред. С. Роуленда. М.: Мир, 1984. С. 81.
5. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 583.
6. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 10. С. 1822.
7. *Mikheev Yu.A., Guseva L.N.* // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 3. S. 460.
8. *Mikheev Yu.A., Zaikov G.E.* The Concept of Micellar-Spongy Nanophases in Chemical Physics of Polymers. Brill Academic Publishers. Utrecht-Boston: VSP, 2004.
9. *Штерн Э., Тиммонс К.* Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. С. 151.
10. *Chandross E.A., Ferguson J., McRae E.G.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 10. P. 3546.
11. *Chandross E.A., Ferguson J.* // Ibid. 1966. V. 45. № 10. P. 3554.
12. *Кларк Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
13. HyperChem. Computational Chemistry. Hypercube, Inc. 1996.
14. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 471–475

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

© 2006 г. В. Л. Клочихин*, И. В. Посошков*, Д. Н. Садовничий**

**Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

***Федеральный центр двойных технологий "Союз", Дзержинский Московской области*

E-mail: ig-pos@mailru

Поступила в редакцию 20.04.2005 г.

Методом Монте-Карло проведено теоретическое исследование кинетики радиационной электропроводности при импульсном облучении неупорядоченного твердого тела с ловушками различного энергетического распределения. Показано, что в слабом электрическом поле кинетика радиационной электропроводности (РЭ) удовлетворительно описывается моделью Роуза–Фаулера–Вайсберга, а в сильном электрическом поле (из-за искажения энергетического спектра ловушечных центров) РЭ становится нелинейной функцией от величины напряженности поля.

Изучение динамики заряженных продуктов, образующихся при радиолизе конденсированных материалов, несет информацию о самых ранних этапах их превращений [1]. В настоящее время наиболее экспериментально изученными можно считать такие неупорядоченные материалы, как полимеры. Однако даже в них теоретическое описание радиационной электропроводности (РЭ) ограничивается рамками эмпирической модели многократного захвата, которую при экспоненциальном распределении ловушек по энергии называют моделью Роуза–Фаулера–Вайсберга (РФВ) [2]. Заметный прогресс при изучении электронного прыжкового транспорта был достигнут с использованием моделирования методами Монте-Карло динамики обмена зарядов на решетке прыжковых центров в рамках модели гауссова беспорядка [3, 4]. Теоретическое рассмотрение показало, что при достаточно большом числе прыжков модели прыжкового транспорта и многократного захвата становятся формально эквивалентными [5, 6]. Поэтому представляет интерес рассмотреть закономерности РЭ неупорядоченных твердых тел с помощью методов Монте-Карло и сравнить их с результатами, полученными в рамках модели РФВ.

МОДЕЛЬ

Для построения прыжковой модели РЭ необходимо задать соотношение между центрами, по которым идет перенос зарядов, и теми центрами, на которые происходит захват носителей заряда. Согласно представлениям [7], ловушка носителя заряда имеет не библиографическое происхождение, а образуется в результате взаимодействия микропустоты свободного флуктуационного объема с любым прыжковым центром (коих подавляющее большинство, из которых и формируется зона переноса). При попадании носителя заряда на такой центр его энергия снижается за счет поляризационного взаимодействия с окружением на некоторую величину E (глубину ловушки). Вследствие различного характера ближайшего окружения формируется то или иное энергетическое распределение ловушек. Это позволяет определить долю ловушек от общего числа центров как ~3% и считать их равномерно распределенными в облучаемом материале [7].

В качестве основы для моделирования взят усовершенствованный алгоритм, примененный ранее при исследовании кинетики диффузионно-контролируемой рекомбинации неоднородно распределенных свободных радикалов [8, 9]. Моделирование осуществляется на трехмерной решетке, которая представляет собой куб из $101 \times 101 \times 101$ ячеек. Местоположения ловушек (3% от общего числа мест) разыгрываются случайно с однородным пространственным распределением. Узлы решетки, не занятые ловушками, формируют зону переноса, им приписывается уровень энергии $E = 0$. Затем для каждой ловушки разыгрывается ее уровень энергии (глубина) в соответствии с двумя рассматриваемыми типами энергетического распределения плотности состояний ρ – прямоугольного $\rho(E) = \text{const}$ (когда E меняется от 0 до E_{max}) и экспоненциального $\rho(E) = (\delta E)^{-1} \exp(-E/\delta E)$ и E меняется от 0 до ∞).

Начиная с момента времени $t = 0$ до времени окончания облучения t_{fin} с заданной интенсивностью в системе узлов моделируется процесс генерации подвижных и неподвижных случайно распре-

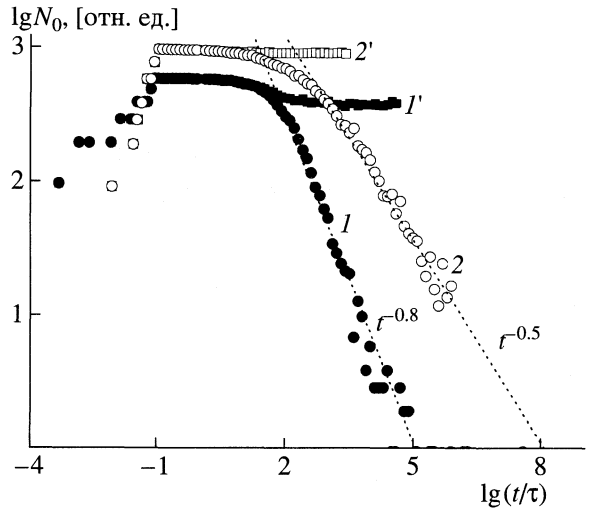


Рис. 1. Кинетические зависимости заселенности зоны переноса для экспоненциального (*1*, *2*) и пропорционального энергетического распределения ловушек (*1'*, *2'*). Ширина распределения $\delta E = 2kT$ (*1*, *1'*) и $5kT$ (*2*, *2'*). Длительность импульса облучения 0.1τ.

деленных частиц (например, электрон-дырочных пар). Одновременно с генерацией моделируется также стохастический процесс транспорта имеющихся в рассматриваемый момент времени частиц. Подвижные частицы в системе совершают случайные блуждания по соседним узлам с учетом зависимости вероятности прыжка из узла в соседний узел от соотношений энергий узлов согласно выражению Миллера–Абрахамса:

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_0 \exp(-2\gamma r_{ij}) \exp[-E(E_j - E_i)\theta(E_j - E_i)/kT],$$

где γ – обратный радиус локализации состояний, E_i и E_j – энергии центров, Γ_0 – предэкспоненциальный множитель (для простоты полагаем постоянным), k – постоянная Больцмана, T – температура, а $\theta(x)$ – единичная ступенчатая функция.

Использовали граничные условия – при выходе частицы за границы куба она появляется в соответствующем месте на его противоположной грани. Для удобства расчетов использовали безразмерные параметры. В качестве единицы времени (τ) принимали время ожидания прыжка при миграции по зоне переноса. Энергии узлов характеризовали безразмерной величиной (они измеряются в единицах kT). Как правило, рассматривается импульсный режим облучения – в системе генерируется ~10^3 частиц за время 0.1τ.

ОБЛАСТЬ СЛАБОГО ПОЛЯ

В линейном приближении РЭ заселенность зоны переноса прямо пропорциональна числу частиц на узлах зоны переноса. Широко используемая для описания РЭ модель РФВ является именно такой линейной моделью, и полевая зависимость вводится искусственно, например, через увеличение скорости генерации зарядов [10]. Типичный вид временной зависимости числа частиц в зоне переноса, рассчитанный методом Монте-Карло, представлен на рис. 1. Видно, что в случае прямоугольного спектрального распределения ловушек достаточно быстро после окончания облучения (время облучения равно 0.1τ) достигается равновесное состояние заселенности в соответствии с распределением Больцмана (верхние ветви на рис. 1). В случае экспоненциального энергетического распределения ловушек равновесие не достигается никогда – подвижные частицы перезахватываются на все более глубоких ловушках, количество которых экспоненциально падает с энергией, но по экспоненциальному же закону падает и вероятность высвобождения частиц из все более глубоких ловушек в зону переноса.

Теоретические модели [2, 11, 12] предсказывают, что временной ход зависимости заселенности зоны переноса в случае экспоненциального энергетического спектра ловушек должен описываться степенным законом

$$N_0(t) \sim t^{\alpha - 1}, \qquad (1)$$

где $\alpha = kT/\delta E$ – дисперсионный параметр. Данная зависимость подтверждается результатами компьютерного эксперимента (рис. 1). Наклоны участков степенного спада заселенности с хорошей точностью совпадают со значениями 0.8 и 0.5 для распределений с $\delta E = 5kT$ и $2kT$ соответственно.

Таким образом, результаты компьютерного эксперимента подтверждают ожидаемую степенную зависимость спада заселенности зоны переноса во времени в широком интервале дисперсионного параметра, т.е. соотношения "ширина распределения/температура".

Весьма важной для анализа и прогнозирования РЭ характеристикой, дающей представление о кинетическом состоянии системы, является распределение по энергиям частиц, захваченных на ловушках. В случае прямоугольного энергетического распределения ловушек оказалось, что в начальный период времени распределение ловушек равномерное, соответствующее случайному попаданию частиц. Впоследствии в результате многократного перезахвата оно стремится к равновесному экспоненциальному (больцмановскому) распределению (рис. 2). Время установления статистического равновесия заселенностей всех энергетических состояний оказалось ~10^2 и 10^1 τ для $\delta E = 5kT$ и $\delta E = 2kT$, что хорошо согласуется с временами высвобождения из ловушек соответствующей глубины $\exp(-\delta E/kT)$.

Картина временной эволюции распределения частиц по энергии в случае экспоненциального распределения ловушек совершенно иная (рис. 3).

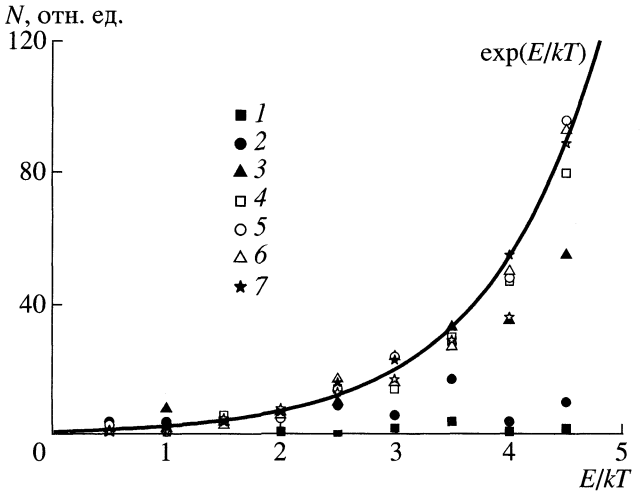


Рис. 2. Эволюция энергетического распределения частиц, захваченных на ловушки с прямоугольным энергетическим распределением. Характерное время $t/\tau = 10^0$ (*1*), 10^2 (*2*), 10^3 (*3*), 10^4 (*4*), 1.25×10^4 (*5*), 1.5×10^4 (*6*) и 3.5×10^4 (*7*). Ширина распределения $\delta E = 5kT$. Кривая – экспоненциальная (больцмановская) зависимость.

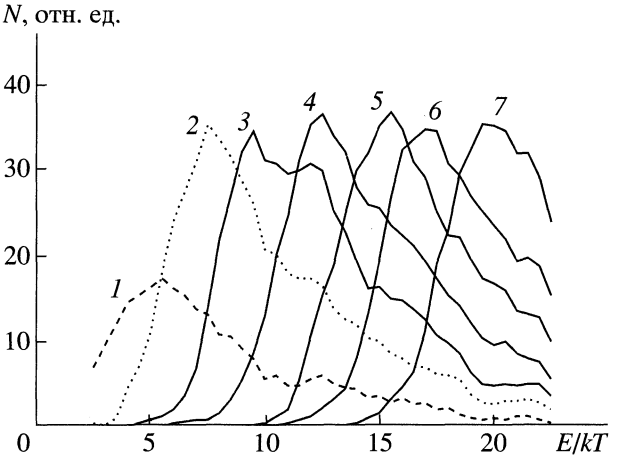


Рис. 3. Эволюция энергетического распределения частиц, захваченных на ловушки с экспоненциальным энергетическим распределением. Характерное время $t/\tau = 10^2$ (*1*), 10^3 (*2*), 10^4 (*3*), 10^5 (*4*), 10^6 (*5*), 10^7 (*6*), 10^8 (*7*). Ширина распределения $\delta E = 5kT$.

Можно наблюдать формирование компактного распределения в виде пика, который с течением времени смещается в сторону более низких энергий, сохраняя свою форму. Скорость смещения примерно постоянна. В первоначальный период времени интенсивность пика еще не достигает максимума (основная масса частиц еще не перекачалась из зоны переноса в ловушечную область энергий). Тем не менее, форма распределения, его ширина устанавливаются достаточно быстро. Такой характер кинетики соблюдается для всех рассмотренных распределений с $\delta E = 10kT$, $5kT$ и $2kT$, для которых полуширины энергетических распределений частиц, захваченных на ловушках, оказались примерно равными 11.5, 6.5 и 5.5 соответственно (в единицах kT). При этом обнаружена еще одна интересная закономерность. Оказывается, что скорость смещения пика распределения практически не зависит от δE и описывается эмпирической зависимостью (рис. 4):

$$\Delta E_{max}/kT = \ln t + b(\alpha). \qquad (2)$$

Обнаруженная закономерность может быть чрезвычайно полезна, поскольку дает возможность простого феноменологического описания временной эволюции энергетического распределения частиц в среде с ловушками. Можно, в частности, показать, что справедлива связь числа частиц в зоне переноса с энергетической глубиной пика распределения (ΔE_{max}) в виде:

$$N_0 \sim \exp(-\Delta E_{max}(t)/kT)\exp(\Delta E_{max}(t)/\delta E), \qquad (3)$$

В выражении (3) первый сомножитель определяет соотношение заселенностей зоны переноса и уровней основной массы частиц, которые локализованы на ловушках с характерной энергией $\Delta E_{max}(t)$. Второй сомножитель учитывает соотношение плотности состояний в зоне переноса и ловушечных центров локализации частиц при характерных временах t. Нетрудно убедиться, что если в выражение (3) подставить эмпирическую зависимость (2), полученную с помощью машинного эксперимента, то в результате будет получена степенная зависимость, даваемая формулой (1).

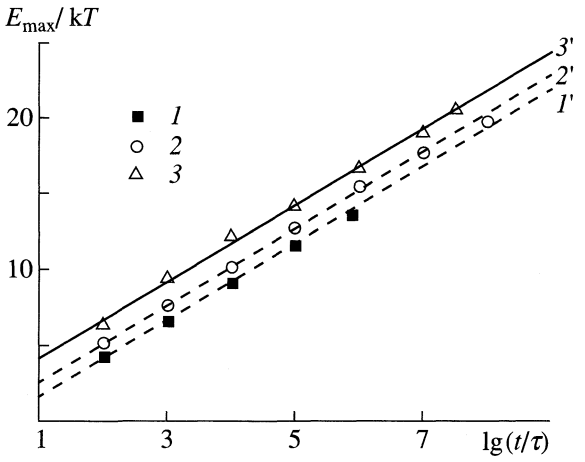


Рис. 4. Смещение максимума спектра энергетического распределения зарядов, захваченных на ловушки при их экспоненциальном распределении. Точки – численное моделирование для ширины распределений $\delta E = 2$ (*1*), 5 (*2*) и $10kT$ (*3*). Кривые – линейные аппроксимации с помощью выражения (*2*) при $b = 0$ (*1'*), 1.3 (*2'*), 2.6 (*3'*).

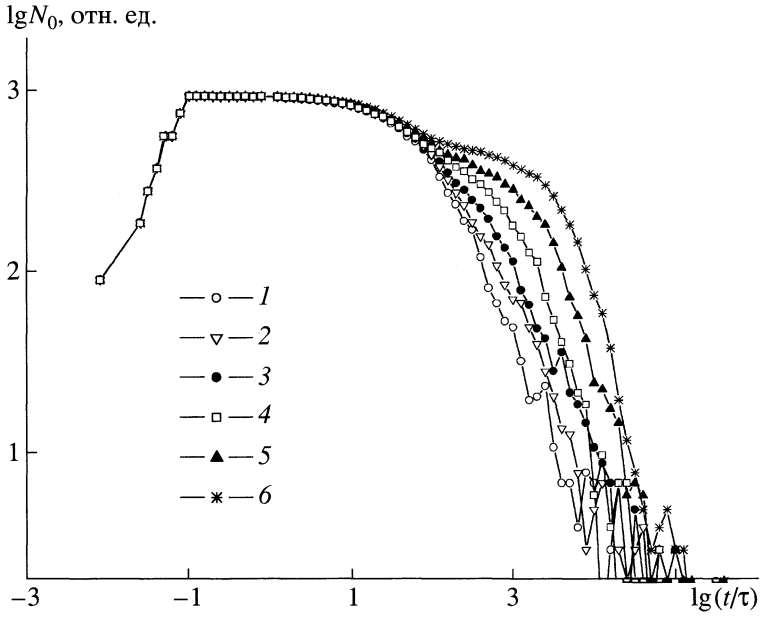


Рис. 5. Кинетические зависимости заселенности частиц в зоне переноса при напряженности внешнего электрического поля eFd/kT = 0 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*), 30 (*4*), 50 (*5*) и 100 (*6*). Распределение ловушек экспоненциальное с $\delta E = 5$.

ОБЛАСТЬ СИЛЬНОГО ПОЛЯ

Особый интерес представляет изучение РЭ в сильном электростатическом поле. В этом случае сигнал РЭ может зависеть от многих факторов [2, 4, 13]. В качестве наиболее важного случая мы будем рассматривать влияние на закономерности РЭ искажения энергетического рельефа среды. Для решения такой задачи компьютерного моделирования метод Монте-Карло может оказаться одним из немногих прямых способов расчета.

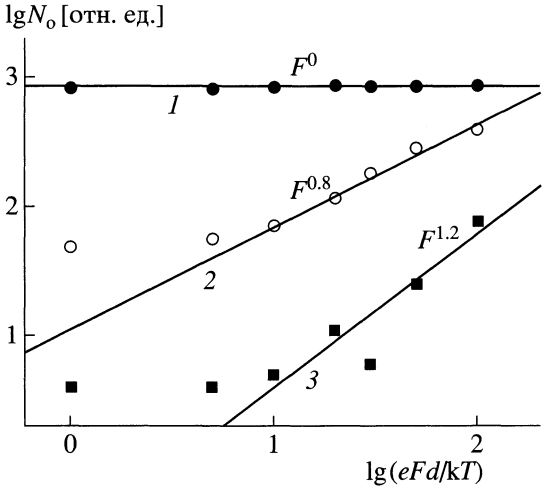


Рис. 6. Полевые зависимости числа частиц в зоне переноса в различные моменты времени. Точки – расчет для $t/\tau = 10$ (*1*), 10^2 (*2*), 10^4 (*3*). Распределение ловушек экспоненциальное с $\delta E = 5$.

В принятой нами модели расчета внешнее поле учитывалось как линейное вдоль оси Z изменение потенциального рельефа. Другими словами, к энергетической глубине ловушек добавлялась величина внешнего потенциала, линейно падающего с координатой Z. Существенным требованием для адекватности алгоритма расчета является специальный выбор граничных условий. Поэтому при достижении частицы противоположной грани оси Z для ее дальнейшего моделирования проводили соответствующее смещение потенциала.

Результаты вычислений, представленные на рис. 5 и 6, свидетельствуют об отсутствии заметного влияния на РЭ напряженности электрического поля F, когда оно $\lesssim 0.1kT/d$ (d – постоянная решетки). В то же время при достаточно больших значениях внешнего поля наблюдается искажение кинетики РЭ. Заметные отклонения можно наблюдать в поле $\geq 0.3kT/de$, где e – элементарный электрический заряд. Такой характер полевой зависимости связан с тем, что под воздействием внешнего поля происходят уменьшение доли мелких ловушек и уменьшение энергии более глубоких на величину eFd. Таким образом, наложение сильного внешнего поля приводит к нарушению линейности вольтамперной характеристики РЭ, что особенно сильно проявляется при $t \gg \tau$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985.

2. *Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев С.Г.* // Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989.
3. *Bassler H.* // Phys. stat. sol. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
4. *Borsenberger P.M., Pautmeier L., Bassler H.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 8. P. 5447.
5. *Звягин И.П.* Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Изд-во МГУ, 1984.
6. *Arkhipov V.I., Emelianova E.V., Bassler H.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 125125.
7. *Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42А. № 1. С. 16.
8. *Клочихин В.Л., Пшежецкий С.Я., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 1. С. 131.
9. *Клочихин В.Л., Пшежецкий С.Я.* // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 1. С. 44.
10. *Тютнев А.П., Садовничий Д.Н.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 3. С. 121.
11. *Arkhipov V.I., Rudenko A.I.* // Phil. Mag. B. 1982. V. 45. P. 1219.
12. *Клочихин В.Л* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 5. С. 652.
13. *Колесников В.А., Силиньш Э.А.* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Физ. и техн. наук. 1982. № 5. С. 41.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 476–487

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ДИБЕНЗОЛХРОМА И ЕГО АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2006 г. И. П. Глориозов*, А. Ю. Васильков, Ю. А. Устынюк***

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

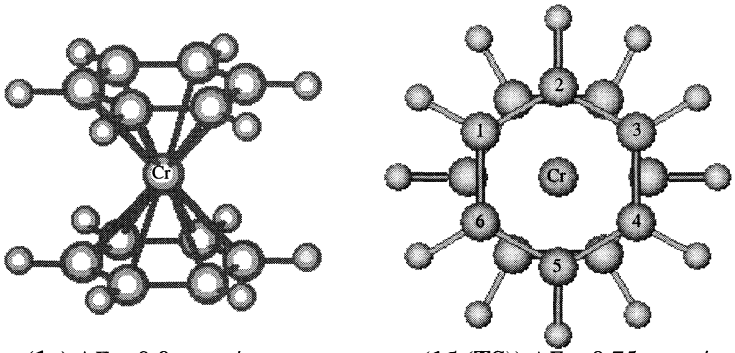
E-mail: gloriozov@nmr.chem.msu.su

***Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

Поступила в редакцию 27.04.2005 г.

Методом функционала плотности (неэмпирически построенный функционал PBE, TZ2*p*-базис) исследованы поверхности потенциальных энергий (ППЭ) серии алкильных производных дибензолхрома, содержащих в качестве ароматических лигандов метильные и *трет*-бутильные группы. Показано, что метод адекватно описывает структуру и внутримолекулярную динамику *бис*-ареновых комплексов хрома, позволяет вычислять барьеры вращения по связи металл – лиганд в них и получать подробные сведения о форме потенциальных кривых, соответствующих этому процессу. Для полиметильных производных дибензолхрома на ППЭ выявлено несколько близких по энергии минимумов, соответствующих в основном заслоненным конформерам; на потенциальных кривых вращения по связи металл – лиганд скошенным конформерам дибензолхрома и его метилпроизводных соответствуют переходные состояния. Показано, что независимо от количества метильных групп, находящихся в обоих лигандах, не происходит существенного изменения высот барьеров, составляющих ~1 ккал/моль; введение объемных *трет*-бутильных групп, напротив, вызывает дестабилизацию заслоненных конформаций. Установлено, что возникающие пространственные напряжения приводят к значительному выходу связей $C_{ипсо}$–*t*-Bu из плоскости цикла в сторону от атома хрома, к искажению планарности ароматических лигандов и существенному росту барьеров до 8–10 ккал/моль.

бис-Ареновые комплексы переходных металлов, представляющие собой один из важных классов металлоорганических π-комплексов, находят широкое применение в органическом и металлоорганическом синтезе, в катализе и в создании новых материалов [1–3]. Среди них наиболее подробно исследованы комплексы хрома [1]. Существенной характеристикой этих соединений являются барьеры внутреннего вращения по связи металл – арен. Ди(η^6-бензол)хром (**1**), родоначальник ряда, по данным электронографии в газовой фазе [4] и данным рентгеноструктурного анализа (РСА) в кристалле [5], существует в виде заслоненного конформера **1a** с симметрией D_{6h} (рис. 1). Скошенному конформеру **1b** с симметрией D_{6d}, энергия которого по данным раннего теоретического расчета (РМХ) на 0.9 ккал/моль выше, соответствует переходное состояние (**TS**) на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) внутреннего вращения вокруг оси Cr – бензол [6].



(**1a**) ΔE = 0.0 ккал/моль (**1б** (**TS**)) ΔE = 0.75 ккал/моль

Рис. 1. Заслоненный (**1a**, D_{6h}) и скошенный (**1b** (**TS**), D_{6d}) конформеры дибензолхрома. (Значения относительных энергий приведены с учетом энергии нулевых колебаний.)

Таблица 1. Межатомные расстояния (Å) в ди(η^6-бензол)хроме **1** по данным экспериментальных [4, 5] и теоретических [32–34] исследований

Расстояние	[4] (ЭГ)	[5] (РСА)	[33]	[34]	[32]	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
C–H	1.090 ± 0.002	0.94	1.096	–	1.091 (1.086)	1.091
Cr–H	2.935 ± 0.002	–	2.958	–	– (–)	2.956

Примечание. Методы расчета: МФП-LDA/NL [33]; B3LYP/6-311 + G(*d*,*p*) [34]; МФП-BP86, SDD-базис для Cr и 6-311 + + G(2*d*,2*p*) – для C и H, данные в скобках – МФП-PBE0, SDD-базис для Cr и 6-311 + G(2*d*,2*p*) для C и H[32].

Таблица 2. Относительные энергии (ккал/моль) конформеров $(Me_nC_6H_{6-n})_2Cr$, где n = 0–3

Комплекс	Лиганд	Угол θ						
		0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
1	Бензол	0.00	0.75	0.00	0.75	0.00	0.75	0.00
2	Толуол	0.11	1.08	0.22	0.83	0.01	0.78	0.00
3	*о*-ксилол	0.00	1.04	0.08	0.62	0.06	0.32	0.22
4	*м*-ксилол	0.04	0.93	0.17	0.60	0.00	0.51	0.04
5	*п*-ксилол	0.45	1.02	0.00	0.32	0.00	1.02	0.45
6	1,3,5-триметил бензол	0.00	0.37	0.35	0.37	0.00	0.37	0.35
7	1,2,3-триметил бензол	0.00	1.07	0.26	0.77	0.33	0.35	0.33
8	1,2,4-триметил бензол	0.31	0.95	0.00	0.12	0.12	0.81	0.60

Примечание. Угол поворота лигандов вокруг оси арен – Cr θ = 0° соответствует ротамеру, имеющему все Me-группы обоих лигандов заслоненными; углы 30, 90 и 150° соответствуют переходным состояниям.

Экспериментально измеренные различными методами [7–10] барьеры вращения в кристаллических $Cr(C_6D_6)_2$ и $Cr(C_6H_6)_2$ существенно выше и изменяются, в зависимости от температуры и метода определения, от 7 до 2 ккал/моль. Наблюдающееся уменьшение этих барьеров с повышением температуры, приводящим к уменьшению плотности вещества, отчетливо свидетельствует о том, что в кристалле барьер определяется в основном межмолекулярными взаимодействиями. Сведения о величинах барьеров для внутреннего вращения в алкилпроизводных дибензолхрома в растворе ограничиваются результатами изучения вращения вокруг оси Cr – арен в *бис*(1-метил-4-*трет*-бутилбензол)хроме методом динамического ЯМР [11] и исследования тем же методом динамических процессов в *бис*(димезитил)хроме [12]. Данные о конформациях нейтральных алкилпроизводных дибензолхрома в кристаллическом состоянии немногочисленны [13, 14], значительно больше сведений о структурах катионных бисареновых комплексов хрома [15–24].

Метод функционала плотности (МФП) позволяет адекватно описывать геометрические параметры металлоорганических π-комплексов, их динамические характеристики и реакционную способность, открывая тем самым широкие возможности прогнозирования их свойств. Ранее мы успешно использовали его для исследования механизмов гаптотропных перегруппировок хромтрикарбонильных комплексов с полициклическими ароматическими лигандами [25–28], а также структуры солей **1** [29]. В данной работе мы изучили с помощью МФП конформации ряда алкилпроизводных дибензолхрома и провели анализ вращения по связи металл–лиганд в них.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты проведены с неэмпирически построенным функционалом PBE [30] в расширенном расщепленном TZ2*p*-базисе: (311/1) для H, (611111/411/11) для C и (611111111111/511111111/5111) для Cr с использованием программного комплекса "ПРИРОДА–04" [31] на компьютерном кластере МВС 1000М в Межведомственном Суперкомпьютерном Центре (г. Москва). Поправки на энергии нулевых ко-

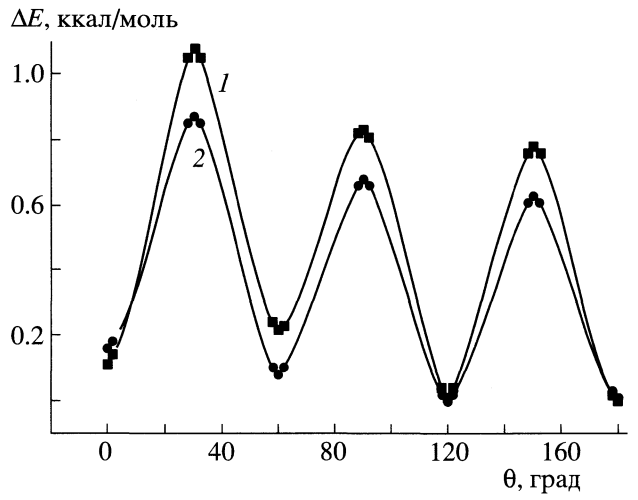


Рис. 2. Изменения потенциальной энергии при вращении лигандов относительно оси Cr-лиганд в *бис*(толуол)хроме **2** (*1*) и его катионе $\mathbf{2}^{+}$ (*2*).

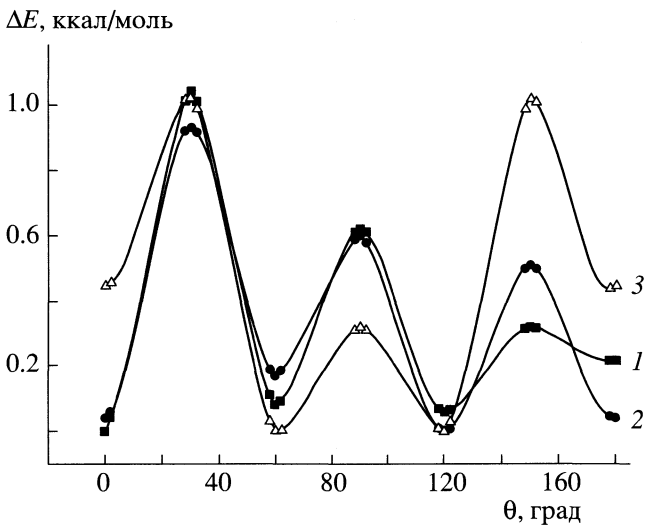


Рис. 3. Изменения потенциальной энергии при вращении лигандов относительно оси Cr-лиганд в *бис*(диметилбензол)хромах; *1*, *2* и *3* – *орто*-изомер **3**, *мета*-изомер **4** и *пара*-изомер **5** соответственно.

лебаний рассчитывались в гармоническом приближении. Тип стационарных точек – минимумов (**Pr**) и переходных состояний (**TS**) на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) определялся анализом гессианов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дибензолхром и его метильные производные

Расчет **1** в хорошем согласии с данными электронографического эксперимента [4], а также теоретических исследований [32–34] подтверждает, что глобальному минимуму энергии соответствует заслоненная конформация **1a** с симметрией D_{6h} (табл. 1, рис. 1). Энергия скошенного конформера **1b**, соответствующего **TS** для процесса внутреннего вращения вокруг оси $Cr–C_6H_6$, выше на 0.75 ккал/моль. Последняя величина близка к рассчитанной (без поправки на энергию нулевых колебаний) другими авторами с использованием функционала PBE0 (0.96 ккал/моль) [34]. Наш расчет, как и РСА *бис*-ареновых комплексов металлов [6], хорошо воспроизводит такую особенность строения **1a** как отклонение связей C–H от плоскостей бензольных колец в сторону атома Cr (φ_1) на 2.7°. В **1b** этот угол увеличивается до 3.0°.

Анализ формы и энергий граничных орбиталей показывает, что переход от **1a** к **1b**, осуществляющийся за счет поворота в **1a** бензольных колец относительно друг друга на угол θ = 30°, уменьшает перекрывание 3*d*-АО хрома с π-молекулярными орбиталями (МО) лигандов. При этом по сравнению с **1a** в **1b** повышаются энергии трех верхних занятых МО: ВЗМО (несвязывающая d_{z^2}-АО, Δε = 0.48 ккал/моль), ВЗМО–1 (несвязывающая π-МО и $d_{x^2-y^2}$-АО, Δε = 0.75 ккал/моль) и ВЗМО-2 (несвязывающая π-МО и d_{xy}-АО, Δε = = 1.04 ккал/моль), а энергии двух нижележащих понижаются: ВЗМО-3 (связывающая π-МО и d_{xz}-АО Δε = –0.41 ккал/моль) и (связывающая π-МО и d_{yz}-АО, Δε = –0.30 ккал/моль). Это в итоге приводит к повышению полной энергии конформера **1b**.

Введение в оба бензольных лиганда метильных групп существенно осложняет конформационную карту *бис*-ареновых комплексов хрома. В заслоненных конформерах таких комплексов водороды алкильных групп, находящихся в разных лигандах, будут располагаться на расстояниях ~2.5 Å друг от друга. Это, согласно классическим представлениям, могло бы привести к возникновению значительных отталкивательных взаимодействий между ними. Однако, как видно из данных табл. 2, в которой представлены рассчитанные нами относительные энергии конформеров и барьеры вращения для комплекса **1** и его производных симметричного строения $(Me_nC_6H_{6-n})_2Cr$ (n = = 1–3), содержащих от одной до трех метильных групп в каждом из колец (**2–8**), это ожидание не оправдывается. Для всех рассматриваемых комплексов на ППЭ заслоненным конформациям (θ = 0, 60, 120 и 180°) соответствуют минимумы с близкими энергиями, а барьеры, разделяющие эти минимумы, не превышают 1 ккал/моль.

В молекуле *бис*(η^6-толуол)хрома (**2**) на ППЭ, соответствующей вращению лигандов по оси хром – арен, по данным нашего расчета, существуют два очень близких по энергии минимума, принадлежащих наиболее устойчивым конформерам – **2b** с торсионным углом θ = 180° и **2d** с θ = 120° (см. схе-

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) и углы (град) для конформеров **2** по данным теоретического и экспериментальных [18] исследований

Параметр	**2a**	**2b**	**2c**	**2d**	[18]
Cr–C1	2.181	2.166 (2.188)	2.171	2.168	2.149
Cr–C2	2.153	2.149 (2.162)	2.149	2.145	2.140
Cr–C3	2.145	2.148 (2.159)	2.143	2.146	2.123
Cr–C4	2.143	2.150 (2.160)	2.147	2.150	2.115
C1–C2	1.425	1.425 (1.428)	1.424	1.426	–
C2–C3	1.420	1.420 (1.422)	1.421	1.421	–
C3–C4	1.421	1.420 (1.421)	1.421	1.419	–
C5C2H2	177.4	177.2 (177.0)	177.1	177.0	–
C2C5H5	177.2	177.2 (176.8)	177.2	177.2	–
C1C4H4	177.2	177.2 (177.1)	177.2	177.3	–
C2C1C6	118.4	118.4 (118.0)	118.3	118.2	–

Примечание. Приведены РСА-данные для $\mathbf{2b}^+Cl^-$. В скобках – рассчитанные значения для $\mathbf{2b}^+$.

му и табл. 2). Структурных данных для **2** в литературе нет, но имеются данные РСА для катионных комплексов $\mathbf{2}^+$ с различными анионами – $\mathbf{2b}^+I^-$ [15], $\mathbf{2d}^+TCNQ^-$ (TCNQ – тетрацианохинодиметан) [16] и $\mathbf{2b}^+TCNQ^- \cdot$ TCNQ [17], $\mathbf{2b}^+Cl^-$ [18], $\mathbf{2b}^+C_{60}^-$ [19], $\mathbf{2b}^+PF_6^-$ [20], $\mathbf{2b}^+C_6H_7O_2^- \cdot C_6H_8O_2$; $\mathbf{2d}^+C_6H_7O_2^- \cdot \cdot C_6H_8O_2$ [21]. В кристаллическом состоянии для всех этих солей обнаружены конформеры, в которых метильные группы повернуты друг относительно друга на 120° или 180°.

Сравнение литературных данных РСА для нейтральных и катионных комплексов некоторых переходных металлов показывает, что геометрические параметры для них обычно различаются незначительно [1, 6]. Это неудивительно, поскольку при окислении комплекса электрон снимается с несвязывающей ВЗМО, локализованной на атоме металла (d_{z^2}-АО атома Cr в случае комплексов хрома). Расчеты методом функционала плотности структуры катионов *бис*-аренхрома приводит к расстояниям Cr–C, несколько завышенным по сравнению с данными РСА. Анализ показал [29], что это расхождение обусловлено эффектом противоиона, который не учитывают при расчетах изолированных катионов.

Мы рассчитали потенциальные кривые для вращения лигандов по оси Cr-лиганд для нейтрального комплекса **2** и его катиона $\mathbf{2}^+$. Для катионной формы немного уменьшается барьер вращения (см. рис. 2). Как и ожидалось, с учетом сделанного выше замечания, геометрические параметры **2** и $\mathbf{2}^+$ оказались очень близки. Расчет показал существование двух равных по устойчивости конформеров **2d** и **2b** с углами θ = 120° и 180° как для катиона, так и для нейтральной формы (табл. 2 и рис. 2). В согласии с данными РСА бензольные кольца в обоих этих конформерах планарны и параллельны друг другу. Но для ротамера **2a** (θ = 0°) наблюдается отклонение от параллельности на угол ~3.4°. В **2d** и **2b** связь C1–C7 отклоняется в сторону от атома хрома (φ_2) и выходит из плоскости кольца на ≈1° (в **2a** на ≈2°), а связи C–H в **2**, как и в **1**, несколько отклонены в сторону металла ($\varphi_1 \approx 2$–3°) (табл. 3). Хорошо воспроизводятся и небольшие изменения геометрии бензольного кольца: удлинены связи C1–C2 и C1–C6, уменьшен валентный угол при $C_{ипсо}$-атоме (C2C1C6).

Относительные энергии конформеров и барьеры вращения для трех изомерных *бис*(η^6-диметилбензол)хромов (**3**–**5**) представлены в табл. 2 и на рис. 3. Структуры и наиболее важные геометрические параметры для заслоненных конформеров показаны на рис. 4 и в табл. 4. Для *бис*(*о*-ксилол)бензола (**3**) заслоненная конформация соответствует глобальному минимуму полной энергии, а для *мета*-изомера (**4**) ее энергия лишь незначи-

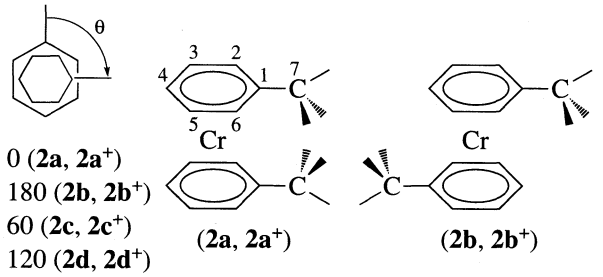


Схема.

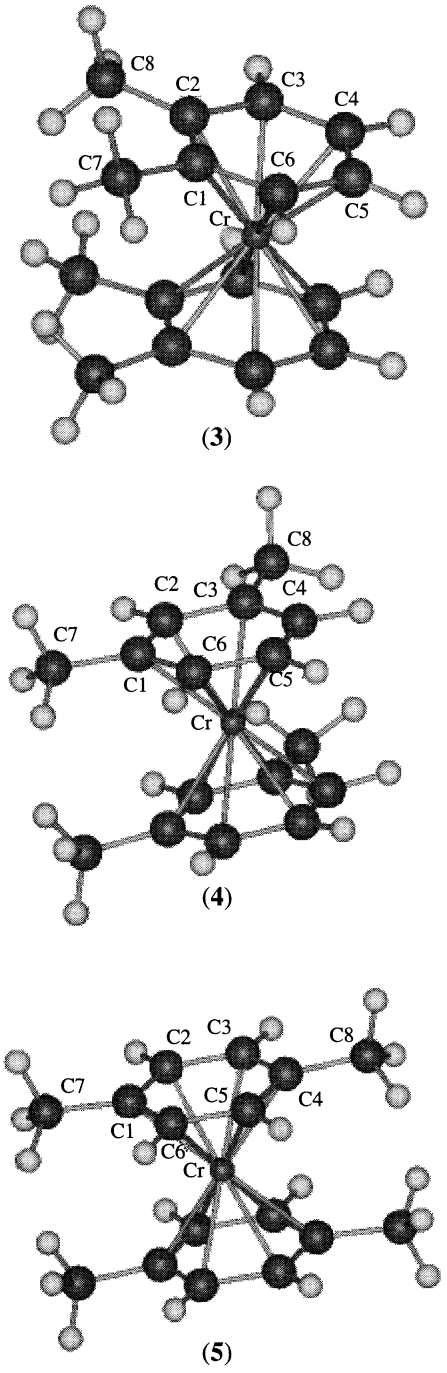


Рис. 4. Структуры заслоненных конформеров комплексов **3**, **4** и **5**.

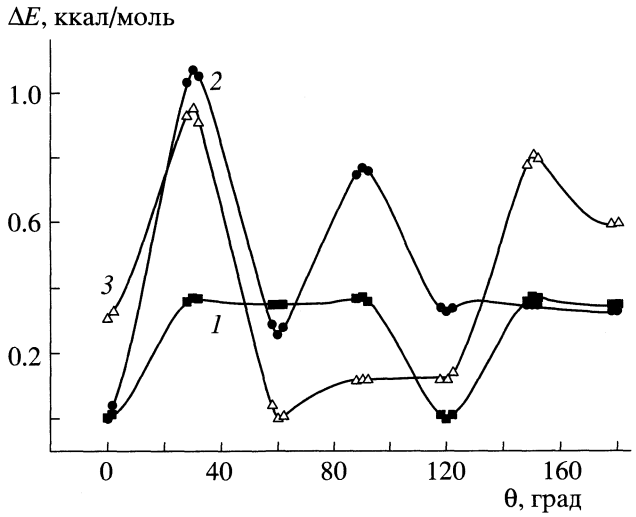


Рис. 5. Изменения потенциальной энергии при вращении лигандов относительно оси Cr-лиганд в изомерных *бис*(триметилбензол)хромах; *1*, *2*, и *3* – 1,3,5-изомер **6**, 1,2,3-изомер **7** и 1,2,4-изомер **8** соответственно.

тельно превышает энергию наиболее устойчивого конформера с θ = 120°. В этих комплексах расстояния между метильными группами в заслоненных положениях увеличиваются за счет небольшой непараллельности лигандов (5.2° для **3** и 3.6° для **4**), выхода метильных групп из плоскости лигандов в сторону от атома металла (увеличение углов φ_2 до 2.4–2.9°). В комплексе **5** углы φ_2 увеличиваются до 3.1°, лиганды параллельны, но происходит их искажение за счет выхода $C_{ипсо}$-атомов из плоскости бензольного цикла на 0.012 Å.

Данные расчета энергий конформеров и величин барьеров для изомерных *бис*(триметилбензол)хромов **6–8** представлены в табл. 2 и на рис. 5. Для 1,3,5-триметилбензольного комплекса **6** минимуму полной энергии соответствует заслоненная конформация (θ = 0°). При расчете барьера вращения в этом комплексе существенным является учет энергии нулевых колебаний, что приводит к понижению барьера от 1 до 0.4 ккал/моль. Данные РСА для катионных комплексов мезитилена $\mathbf{6}^{+}$X (X = TCNE (тетрацианоэтилен) [23], TCNQ [22], $C_{12}N_{12}$ [24]) показывают, что в кристалле катион присутствует в конформации с θ = 60°. Данные расчета для $\mathbf{6}^{+}$ отлично воспроизводят этот результат и основные геометрические параметры катионного комплекса (рис. 6, табл. 5). Таким образом, для **6** и $\mathbf{6}^{+}$ наиболее устойчивые конформации оказываются различными.

бис(η^6–1,2,4,5-Тетраметилбензол)хром (**9**) был исследован методами РСА и электронной спектроскопии в газовой фазе [14]. В кристалле **9** существует как полностью заслоненный конформер **9a** (D_{2h}) (рис. 7). На основании анализа наблюдаемых ридберговских переходов, авторы [14] делают вывод о том, что в газовой фазе предпочтительной является скошенная конформация **9b** (D_{2d}). Проведенный ими расчет потенциальной кривой для вращения по оси Cr-лиганд с использованием модельного потенциала Бэкингема показал, что заслоненная конформация **9a** лежит на ~8 ккал/моль выше, чем скошенная **9b** и соответствует седло-

вой точке. Наличие в кристалле структуры с заслоненными метильными группами было приписано эффекту кристаллической упаковки.

Наш расчет для **9** дал иной результат. Геометрические параметры конформеров и их относительные энергии представлены в табл. 6, а потенциальная кривая для вращения лигандов – на рис. 8. Согласно нашим данным, глобальному минимуму в газовой фазе соответствует конформер **9c** с θ = 69°. Конформации **9b** (D_{2d}-симметрии), которую авторы [14] рассматривают как единственный минимум на ППЭ, соответствует локальный минимум с относительной энергией 0.09 ккал/моль. Структура заслоненного конформера **9a** (D_{2h}), найденного в РСА, также отвечает локальному минимуму на ППЭ с энергией 0.71 ккал/моль. Столь малая энергия вполне может быть компенсирована силами кристаллической упаковки. Наблюдается хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных (РСА) геометрических параметров ротамера **9a**, свидетельствующее об адекватности метода расчета. Как и для комплексов 2–8, описанных выше, связи Cr–$C_{ипсо}$ удлинены по сравнению с расстояниями Cr–C до незамещенных углеродов, и также уменьшены валентные углы при ипсо-углеродных атомах лиганда.

трет-Бутильные производные бис(бензол)хрома

Введение очень объемных заместителей в ароматический лиганд *бис*-ареновых комплексов хрома существенно меняет относительную устойчивость их конформеров. На рис. 9 приведены рассчитанные структуры конформеров *бис*(*трет*-бутилбензол)хрома (**10**), а потенциальная кривая для заторможенного вращения по связи Cr–лиганд в нем показана на рис. 10. На ППЭ **10** существуют три минимума **10a**, **10b** и **10c** с углами поворотов лигандов в 120, 180 и 60° соответственно и три переходных состояния. Расчет ветви потенциальной кривой для поворота лигандов от конформера **10d** (θ = 22°), соответствующего седловой

Таблица 4. Межатомные расстояния (Å) и углы (град) для заслоненных конформеров комплексов **3–5**

Параметр	**3**	**4**	**5**
Cr–C1	2.180	2.179	2.186
Cr–C2	2.152	2.160	2.186
Cr–C3	2.152	2.179	2.147
Cr–C4	2.180	2.149	2.142
Cr–C5	2.152	2.141	2.142
Cr–C6	2.152	2.149	2.147
C1–C2	1.424	1.424	1.433
C2–C3	1.418	1.424	1.426
C3–C4	1.424	1.424	1.418
C4–C5	1.424	1.419	1.419
C5–C6	1.418	1.419	1.418
C1–C6	1.424	1.424	1.426
H_{Me}–H'_{Me}	2.40	2.50	2.48
C2C1C6	118.1	118.3	119.0
φ_2	3.1	2.4	2.9
φ_1	2.5	2.2	2.4

Примечание. Параметр H_{Me}–H'_{Me} представляет кратчайшее расстояние между противолежащими метильными группами.

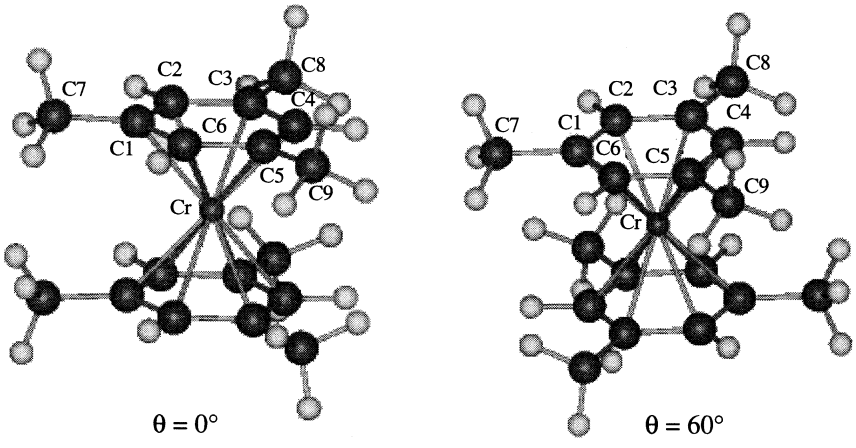


Рис. 6. Структуры конформеров **6** и $\mathbf{6}^+$.

Таблица 5. Относительные энергии (ккал/моль), межатомные расстояния (Å) и углы (град) конформеров **6** и $\mathbf{6}^+$ по данным теоретических и экспериментальных [22] исследований

Параметр	**6** (θ = 0°)	**6** (θ = 60°)	$\mathbf{6}^+$ (θ = 0°)	$\mathbf{6}^+$ (θ = 60°)	[22] (θ = 60°)
ΔE	0	0.35	0.74	0	0
Cr–C1	2.178	2.168	2.194	2.182	2.166
Cr–C2	2.157	2.154	2.163	2.159	2.146
Cr–C3	2.178	2.168	2.194	2.182	2.171
Cr–C4	2.157	2.154	2.163	2.159	2.145
Cr–C5	2.178	2.168	2.194	2.182	2.172
Cr–C6	2.157	2.154	2.163	2.159	2.161
C1–C2	1.423	1.423	1.425	1.426	1.406
C2–C3	1.423	1.423	1.425	1.426	1.407
C3–C4	1.423	1.423	1.425	1.426	1.423
C4–C5	1.423	1.423	1.425	1.426	1.409
C5–C6	1.423	1.423	1.425	1.426	1.415
C1–C6	1.423	1.423	1.425	1.426	1.425
C2C1C6	118.3	118.4	118.0	118.1	–
φ_2	3.0	1.3	2.8	1.2	–
φ_1	2.0	2.7	2.1	3.0	–
C4C3C2C1	1.0	0.1	2.3	1.0	–

Примечание. Приведены РСА-данные для $\mathbf{6}^+TCNQ^-$.

Таблица 6. Относительные энергии (ккал/моль), межатомные расстояния (Å) и углы (град) конформеров и переходного состояния **TS**, для конформеров **9** по данным теоретических и экспериментальных [14] исследований

Параметр	**9a**	**9c**	**9b**	**TS**	[14]
θ	0.0	69.0	90.0	32.0	0.0
ΔE	0.71	0.0	0.09	0.94	0.0
Cr–C1	2.187	2.184	2.178	2.180	2.175
Cr–C6	2.150	2.148	2.151	2.146	2.149
C1–C2	1.430	1.429	1.430	1.427	–
C1–C6	1.422	1.424	1.422	1.425	–
C1–C1'	3.293	3.291	–	–	–
C6–C6'	3.273	3.272	–	–	–
φ_2	4.3	4.0	2.9	3.3	–
φ_1	1.8	2.4	2.5	2.3	–

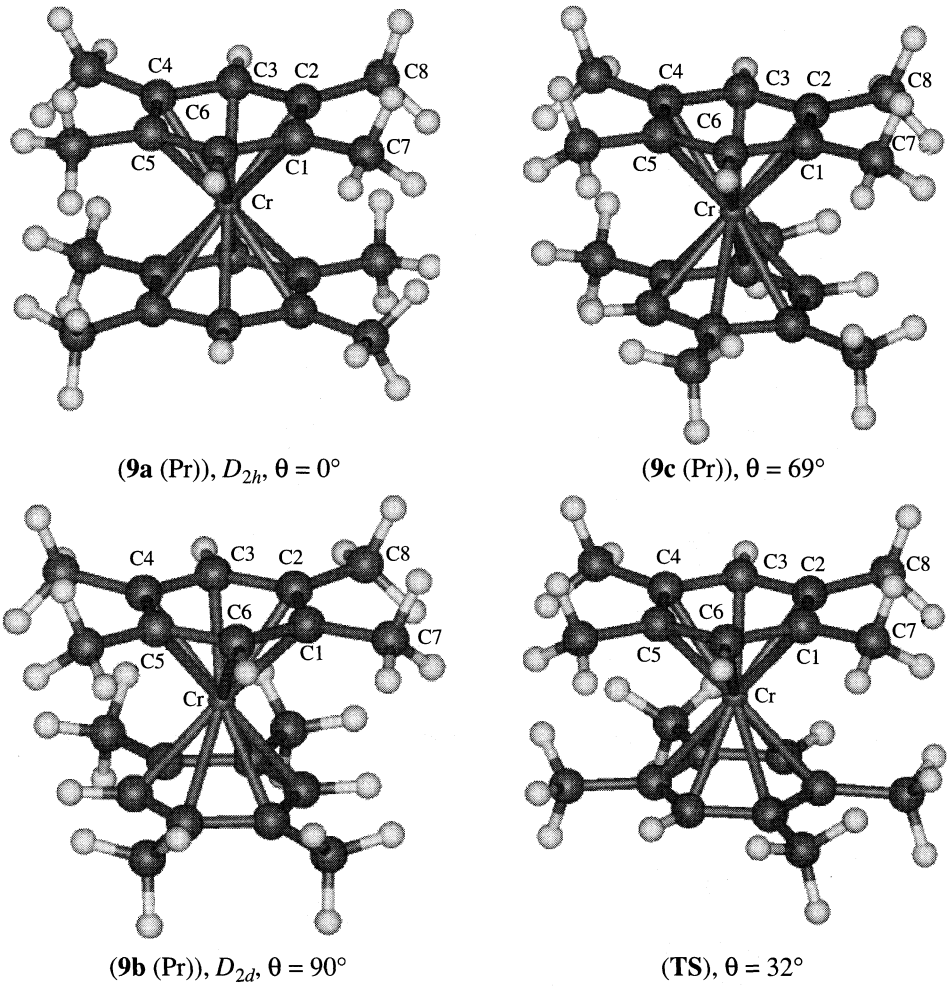


Рис. 7. Структуры конформеров и переходного состояния **TS** для комплекса **9**.

точке с относительной энергией 6.77 ккал/моль, до структуры с максимальной заслоненностью *трет*-бутильных заместителей (θ = 0°), выявил интересный эффект. В этой области зависимость энергии от угла θ имеет плато с небольшим (~0.05 ккал/моль) понижением энергии, обусловленным тем, что вместе с вращением по связи Cr–лиганд осуществляется согласованное вращение *трет*-бутильных групп, при котором CH_3-фрагменты одного лиганда встраиваются в промежутки *трет*-бутильного заместителя другого лиганда при прохождении их друг над другом.

Строение *бис*(η^6-1,4-ди-*трет*-бутилбензол)хрома (**11**) изучено методом РСА [13]. Расчет комплекса **11** показывает наличие только двух вырожденных минимумов на ППЭ, соответствующих скошенной конформации (см. рис. 11). В кристалле **11** имеет скошенную конформацию с торсионным углом θ = 83.0°. Связь C1–C7 выведена из плоскости бензольного кольца в сторону от атома металла на угол φ_2 = 6.5°. Небольшие различия

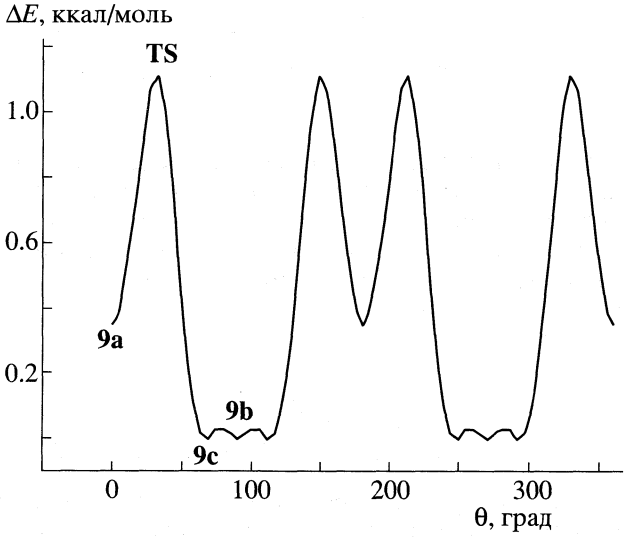
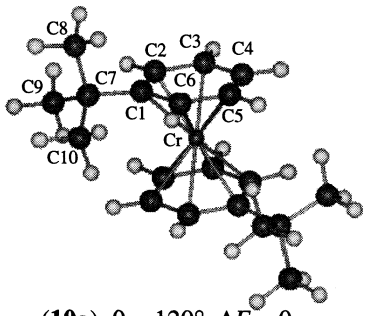
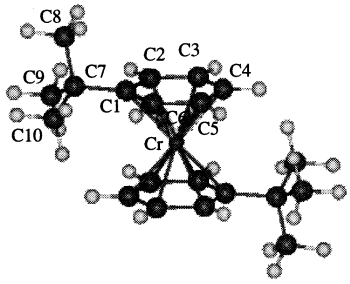


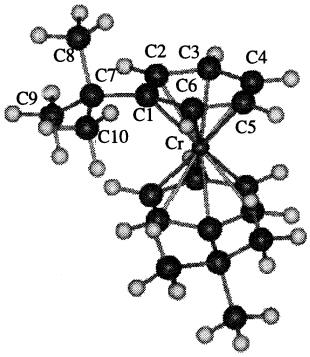
Рис. 8. Рассчитанный потенциал (без учета энергии нулевых колебаний) для вращения по оси Cr-лиганд в комплексе **9**. Углу θ = 0 соответствует заслоненная конформация **9a**.



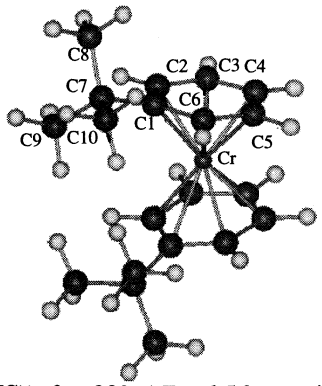
(**10a**), θ = 120°, ΔE = 0



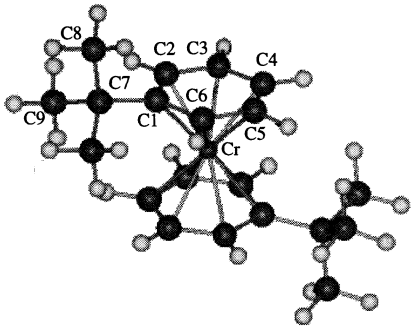
(**10b**), θ = 180°, ΔE = 0.44 ккал/моль



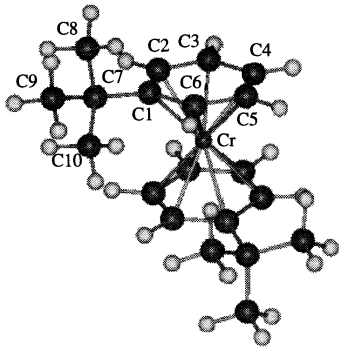
(**10c**), θ = 70°, ΔE = 1.10 ккал/моль



(**10d** (**TS**)), θ = 22°, ΔE = 6.56 ккал/моль



(**10e TS**), θ = 150°, ΔE = 2.17 ккал/моль



(**10f** (**TS**)), θ = 85°, ΔE = 1.52 ккал/моль

Рис. 9. Строение и относительные энергии конформеров и переходных состояний в комплексе **10**.

углов φ_2 по экспериментальным и расчетным данным в 6.5° и 8.1° соответственно и некоторых межатомных расстояний, по всей видимости, обусловлены эффектами кристаллической упаковки. Барьер вращения в **11**, по данным расчета, составляет 18.6 ккал/моль.

Исследование заторможенного вращения по связи Cr–арен в бис(η⁶-1-метил-4-трет-бутилбензол)хроме

Среди алкильных производных дибензолхрома экспериментально барьер вращения подробно изучен для *бис*(η⁶-1-метил-4-*трет*-бутилбензол)хрома (**12**). Его исследование методом динамического ЯМР показало, что в растворе комплекс **12** существует в свернутой конформации **12a** (рис. 12). В спектрах ЯМР-^{13}C комплекса **12** в растворе ТГФ-d_8 при низких температурах атомы углерода C2, C6, а также C3 и C5 имеют разные химические сдвиги, а сами спектры проявляют отчетливую обратимую температурную зависимость [11]. При повышении температуры резонансные сигналы ядер ^{13}C в этих положениях уширяются и затем попарно сливаются, что свидетельствует о взаимопревращении энергетически эквивалентных конформеров **12a** и **12a'** за счет вращения по связи металл–лиганд. Активационный барьер E_a этого процесса методом анализа полной формы линии был оценен равным 8.51 ± 0.4 ккал/моль ($\Delta G^{\neq}$ = 9.6 ± 1 ккал/моль; $\Delta H^{\neq}$ = 8.1 ± 0.4 ккал/моль; $\Delta S^{\neq}$ = –5.2 ± 2 кал/(моль K)).

Наше теоретическое исследование показало, что на ППЭ комплекса **12** в действительности суще-

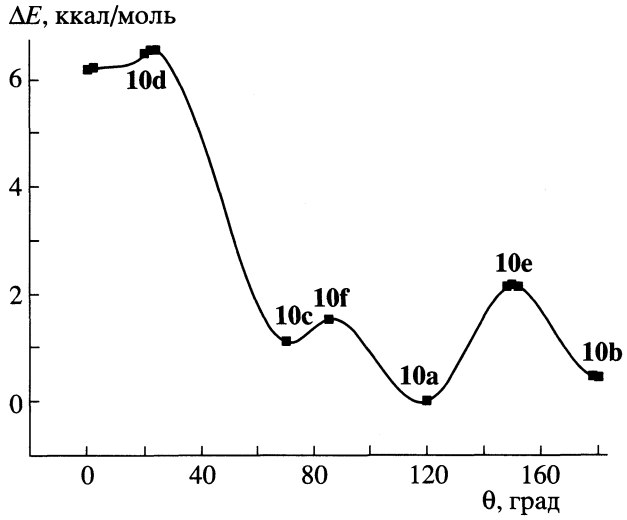
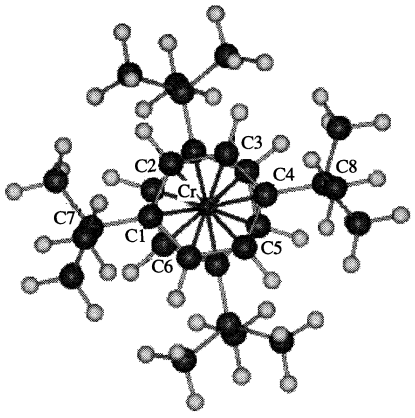


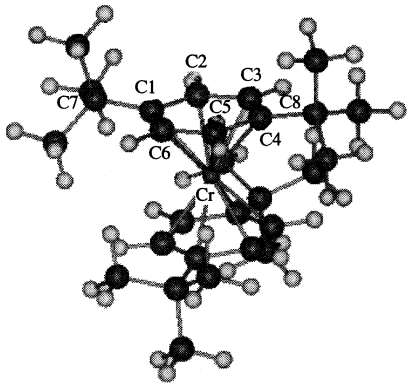
Рис. 10. Потенциал вращения вдоль оси Cr–лиганд в комплексе **10**.

ствуют два минимума, соответствующие конформеру **12a** с θ = 115° и лежащему на 0.8 ккал/моль по энергии выше конформера **12b** с θ = 75° (см. рис. 12). В обоих конформерах метильные группы отклоняются от плоскости ароматических лигандов в сторону от атома хрома на φ_2 = 1.4°–1.5°, в то время как для *трет*-бутильных заместителей углы выхода из плоскости (φ_3) составляют 6.3 и 6.6° для **12a** и **12b** соответственно.

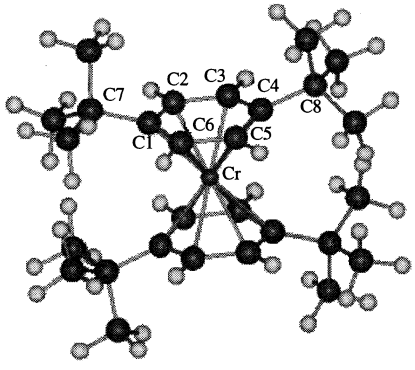
Теоретический анализ вращения по связи Cr–лиганд в **12** показал, что максимуму полной энергии 8.4 ккал/моль (**TS1**) соответствует заслоненная конформация **12c**, в которой *трет*-бутильная группа одного лиганда расположена над такой же группой другого (θ = 0°). Заметим, что в работе [11] величина этого барьера предполагалась значительно более высокой. Вследствие отталкивания двух объемных *трет*-бутильных групп **12c** углы φ_3 увеличиваются до 15.5°, а углы φ_2, указы-



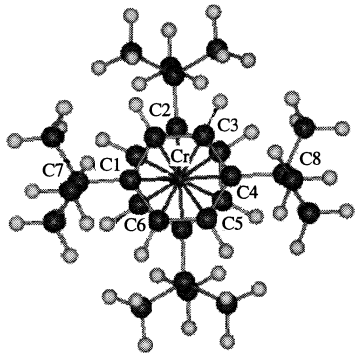
(Pr), θ = 83° (83.0°);
ΔE = 0.0



Cr–Cl 2.207 (2.181), Cr–C2 2.161 (2.149)
Cl–C2. 1.424, C2–C3 1.418,
C4–Cl–C7 171.9 (173.5)

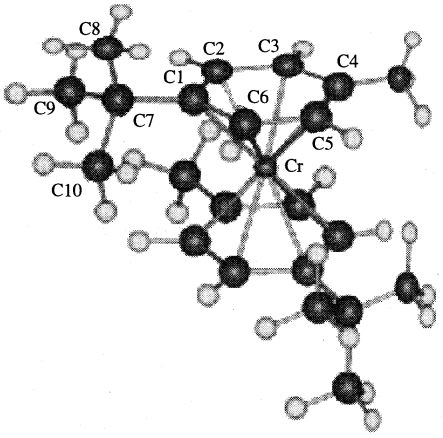


(**TS2**), θ = 0°; ΔE = 18.6 ккал/моль

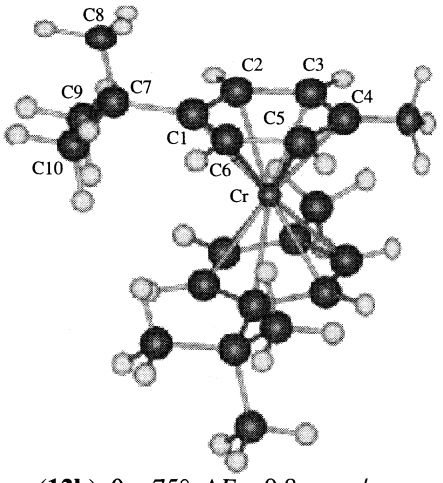


(**TS1**), θ = 90°; ΔE = 0.44 ккал/моль

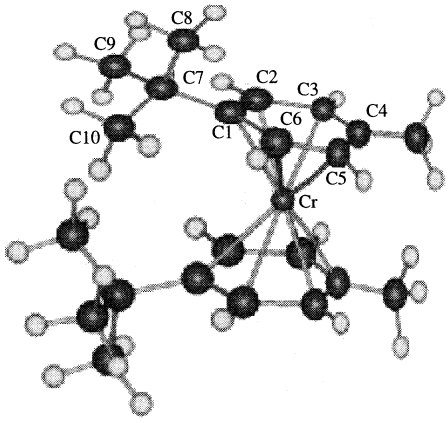
Рис. 11. Относительные энергии и рассчитанные геометрические параметры комплекса **11** (Å, град); в скобках – данные РСА [13].



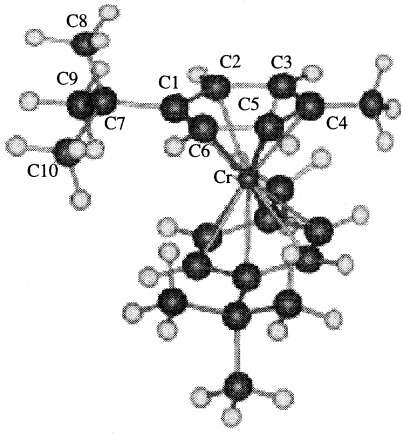
(**12a**), θ = 115°, ΔE = 0



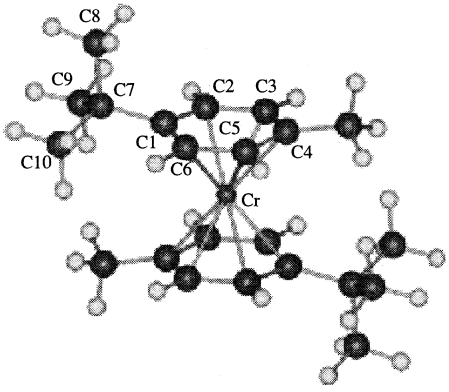
(**12b**), θ = 75°, ΔE = 0.8 ккал/моль



(**12c** (**TS**)), θ = 0°, ΔE = 8.4 ккал/моль



(**12d** (**TS**)), θ = 90°, ΔE = 1.1 ккал/моль



(**12e** (TS)), θ = 180°, ΔE = 7.2 ккал/моль

Рис. 12. Структуры и относительные энергии конформеров и переходных (**TS**) состояний для комплекса **12**.

вающие на заметное репульсивное взаимодействие и между метильными группами, возрастают до 7.5°. Полный поворот на 360° описывается потенциальной кривой с двумя симметричными ветвями (рис. 13). Центральному максимуму соответствует заслоненная конформация **12e** (**TS3**) с θ = 180° и энергией на 1.2 ккал/моль ниже полученной для конформации **TS1**, в которой противолежат друг другу пары заместителей метил – *трет*-бутил. Отталкивательное взаимодействие между ними меньше, чем между двумя *трет*-бутильными группами в **12c**, поэтому в **12e** углы выхода из плоскости

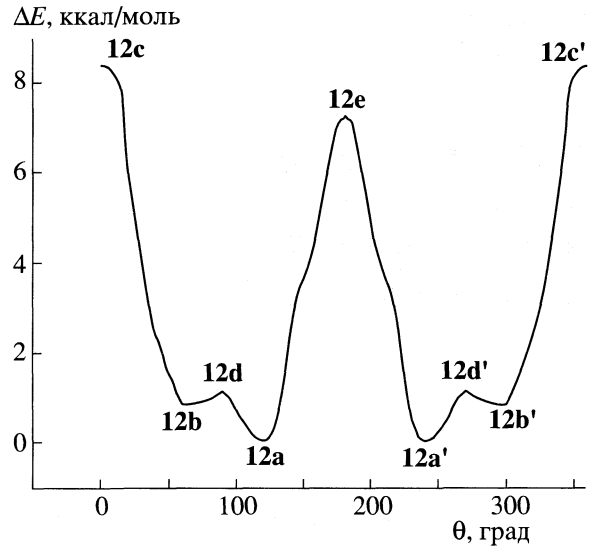


Рис. 13. Потенциал вращения вдоль оси Cr–лиганд для комплекса **12**.

трет-бутильных групп φ_3 уменьшаются до 13°, а φ_2, напротив, возрастают до 9.8°. На ППЭ комплекса **12** обнаруживается еще небольшой максимум при $\theta = 90°$, соответствующий структуре **12d** (**TS2**) и представляющий собою переходное состояние для взаимопревращений конформеров **12a** и **12b**. Взаимное расположение лигандов в **12d** близко к скошенной конформации **1b**.

Полученные в расчете оценки активационных барьеров показывают, что взаимопревращения **12a** и **12b** преимущественно протекают через более низко лежащее переходное состояние **12e**, как и полагают авторы работы [11]. Поскольку разность энергий конформеров **12c** и **12e** не слишком велика, переходы через **12c** также должны давать заметный вклад в общую динамику молекулы и, скорее всего, при повышении температуры происходит заторможенное вращение с барьером 8.4 ккал/моль. Вычисленная высота барьера хорошо согласуется с найденной экспериментально (8.5 ккал/моль) [11].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-07-90365).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davis R., Kane-Maguire L.A.O.* // Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed. by G. Wilkinson, F.G.AS. Stone, E.W. Abel Oxford. U.K.: Pergamon, 1982. V. 3. P. 953.
2. *Cloke F.G.N.* // Chem. Soc. Rev. 1993. V. 22. P. 17.
3. *Seyferth D.* // Organometallics. 2002 V. 21. P. 2800.
4. *Haaland A.* // Acta Chem. Scand. 1965. V. 19. P. 41.
5. *Keulen E., Jellinek F.* // J. Organomet. Chem. 1966. V. 5. P. 490.
6. *Muetterties E.L., Bleeke J., Wucherer E.J. et al.* // Chem. Rev. 1982 V. 82. P. 499.
7. *Howard J., Robson K., Waddington T.C.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. P. 977.
8. *Jones R.H., Doerrer L.H., Teat S.J. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 319. P. 423.
9. *Braga D., Grepioni F.* // Polyhedron. 1990. V. 9. P. 53.
10. *Campbell A.J., Fyfe C.A., Harold-Smith D. et al.* // Mol.Cryst.Liq.Cryst. 1976. V. 36. P. 1.
11. *Zenneck U., Elschenbroich Ch., Möckel R.* // J. Organomet. Chem. 1981. V. 219. P. 177.
12. *Elschenbroich Ch., Schneider J., Burdorf H.* // Ibid. 1990. V. 391. P. 195.
13. *Schneider J.J., Czap N., Spickermann D. et al.* // Ibid. 1999. V. 590. P. 7.
14. *Ketkov S.Yu., Fukin G.K., Zakharov L.N. et al.* // Ibid. 2002. V. 649. P. 100.
15. *Старовский О.В., Стручков Ю.Т.* // Журн. структур. химии. 1961. Т. 2. С. 162.
16. *Shibaeva R.P., Atovmyan L.O., Rozenberg L.P.* // Chem. Comm. 1969. P. 549.
17. *Shibaeva R.P., Atovmyan L.O., Rozenberg L.P.* // Ibid. 1969. P. 1494.
18. *Braga D., Draper S.M., Champeil E. et al.* // J. Organomet. Chem.1999. V. 573. P. 73.
19. *Honnerscheid A., Dinnebier R.E., Jansen M.* // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. 2002. V. 58. P. 482.
20. *Grepioni F., Cojazzi G., Draper S.M. et al.* // Organometallics. 1998. V. 17. P. 296.
21. *Braga D., Costa A.L., Grepioni F. et al.* // Ibid. 1997. V. 16. P. 2070.
22. *O'Hare D., Ward M.D., Miller J.S.* // Chem. Mater. 1990. V. 2. P. 758.
23. *Miller J.S., O'Hare D.M., Chakraborty A. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 7853.
24. *Del Sesto R.E., Arif A.M., Miller J.S.* // Chem. Commun. 2001. P. 2730.
25. *Ustynuk Yu.A., Ustynuk L.Yu., Laikov D.N. et al.* // J. Organomet. Chem. 2000. V. 579. P. 182.
26. *Забалов М.В., Глориозов И.П., Опруненко Я.Ф. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 7.
27. *Oprunenko Yu., Gloriozov I., Lyssenko K. et al.* // J. Organomet. Chem. 2002. V. 656. P. 27.
28. *Глориозов И.П., Васильков А.Ю., Опруненко Ю.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 313.
29. *Глориозов И.П., Васильков А.Ю., Устынюк Ю.А.* // Там же. 2006. Т. 80. № 2. С. 292.
30. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
31. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
32. *Perrier A., Gourier D., Joubert L. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 1337.
33. *Chizhov Yu.V., Timoschenko M.M., Yur'eva L.P. et al.* // J. Organomet. Chem. 1989. V. 361. P. 79.
34. *Yasuike T., Yabushita S.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 4533.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 488–494

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.128

О КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ АДСОРБАТА В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ КАНАЛАХ МЕЗОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА MCM-41

© 2006 г. Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов, Д. В. Еремич

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 25.03.2005 г.

Выполнены прямые точные расчеты изотерм адсорбции в цилиндрических каналах мезопористого материала типа MCM-41 для адсорбата, моделирующего атомы аргона и молекулы азота, в широком интервале температур с помощью фрагментного метода. Показано, что для каналов с диаметром порядка 2 нм отсутствуют фазовые переходы, и в этом диапазоне размеров невозможно появление петли гистерезиса. Исследованы введенные топологические и геометрические критерии квазиодномерного поведения адсорбата в диапазоне диаметров каналов от 2 до 10 нм. Получено, что геометрические критерии отвечают появлению петли гистерезиса для каналов с диаметром порядка 4 нм, что согласуется с экспериментальными данными.

Мезопористые системы типа MCM-41 обладают практически монодисперсным распределением пор по размерам и характеризуются большим отношением длины поры к диаметру [1, 2]. Изучение критического поведения молекул в этих системах приобрело большое значение, так как они в максимальной степени позволяют исследовать поведение ансамбля изолированных цилиндрических пор, которые наиболее часто являются моделью для многих реальных пористых тел [3–6].

На протяжении последних многих лет существует хорошо известное противоречие между экспериментальными данными [7–10] по исчезновению петель адсорбционного гистерезиса атомов аргона и молекул азота в MCM-41 системах при $D \sim 4$ нм и теоретическими оценками порядка $D \sim$ ~ 2 нм, предсказываемыми разными методами (молекулярная динамика, метод Монте-Карло, модель решеточного газа, метод функционала плотности) [11, 12]. Хорошо известно, что адсорбционная петля гистерезиса наблюдается только при температурах ниже критической. По мере уменьшения характерного размера поры критическая температура уменьшается [13–17] и при малых диаметрах каналов исчезает петля адсорбционного гистерезиса. Экспериментальные и теоретические значения D отличаются примерно в два раза, что на порядок превосходит точность формирования и измерения диаметров каналов мезопористых структур ~0.2 нм.

Для объяснения этого противоречия в [18] была сформулирована гипотеза, что адсорбат при малых диаметрах цилиндрического канала обладает свойствами квазиодномерной системы, для которой невозможны фазовые переходы. По мере увеличения диаметра канала адсорбат теряет это свойство и реализуются условия для возникновения капиллярной конденсации. В данной работе эта гипотеза и критерий квазиодномерности адсорбата, характеризующий наибольший размер канала, при котором адсорбат еще сохраняет квазиодномерные свойства, анализируются в рамках модели решеточного газа, которая наиболее эффективна для анализа фазовых переходов. С этой целью проведены прямые точные расчеты изотерм адсорбции в широком диапазоне температур для каналов $D \approx 2$ нм и исследованы разные типы критериев квазиодномерности.

Чтобы объяснить различия в экспериментальных и теоретических оценках величин D, следует обратить внимание на то, что указанная область размеров D относится к так называемым малым системам (число молекул в сечении поры относительно мало), для которых существующие математические теоремы указывают [19], что в них невозможны фазовые переходы. Хрестоматийным примером малой системы являются одномерные структуры ($D = \lambda$, где $\lambda = 2^{1/6}\sigma_{ff}$ – размер монослоя или средний размер молекулы адсорбата, σ_{ff} – размер твердой сферы молекул в потенциале Леннард-Джонса) [19–21]. С увеличением диаметра канала число молекул в сечении быстро увеличивается, однако, формально, фазовый переход невозможен при конечном размере канала. Существующие теоретические методы дают следующие оценки значений D, при которых начинает появляться капиллярная конденсация: метод молекулярной динамики 2.0–2.5 нм [11, 22], метод

Монте-Карло <1.7 нм [9.10], метод функционала плотности <1.5 нм [9, 10], модель решеточного газа 1.8 нм для $z = 12$ и 2.3 нм для $z = 6$ [16, 17] (z – число ближайших соседей), что значительно отличается от условия $D \longrightarrow \infty$.

Предложенный ранее статистически точный метод расчета, так называемый фрагментный метод [23–25], позволяет рассмотреть обсуждаемый диапазон диаметров каналов. Расчет состояний системы в фрагментном методе осуществляется согласно следующей процедуре. Пусть функция $\sigma(i,f)$ описывает занятости узла f (данный узел занят или свободен) в конфигурации i ($1 \le f \le N$, $1 \le i \le B$). Полная совокупность конфигураций частиц на решетке из N узлов равна $B = 2^N$. Статистическая сумма системы (Z) и энергия (E_i) конфигурации i имеют вид

$$Z = \sum_{i=1}^{B} \exp(\beta E_i),$$

$$E_i = \sum_{f=1}^{N} [\beta^{-1} \ln(a_f^0 P)^{1/m} + Q_f]\sigma(i,f) + \qquad (1)$$

$$+ \sum_{i=1}^{N} \sum_{h \in z_f} \varepsilon_{fh} \sigma(i,f)\sigma(i,h),$$

где $\beta = (k_Б T)^{-1}$, ε_{fh}, – энергия взаимодействия молекул на узлах f и h; $a_f = a_f^0 \exp(\beta Q_f)$ – локальная константа Генри для узла f; a_f^0 – предэкспонента локальной константы Генри; Q_f – энергия связи молекулы с узлом f; P – равновесное давление, m – степень диссоциации молекулы газовой фазы. Расчеты на основе уравнений (1) при фиксированном давлении осуществляются простым суммированием по вкладам разных конфигураций без итерационных процедур.

Изотерма адсорбции определяется как $\theta = \sum_{i=1}^{B} n_i \theta_i / N$, где $\theta_i = \exp(\beta E_i)/Z$ – вероятность реализации конфигурации i, ($\sum_{i=1}^{B} n_i \theta_i = 1$) и n_i – число занятых узлов в конфигурации i.

Метод дает точное решение задачи о распределении молекул на конечном числе узлов фрагмента. Он позволяет учесть пространственную неоднородность различных областей поры за счет влияния поверхностного потенциала стенки поры (технические вопросы его реализации описаны в [26]). Использовались три решеточные структуры с $z = 6$, 8, 12. Структура $z = 6$ отвечает кубической объемной решетке. Структура $z = 8$ представляет собой параллельные монослои с числом узлов в слое $z_s = 6$ и двумя связями с соседними сечениями поры. Решетка $z = 12$ отвечает повернутой гексагональной структуре, обеспечивающей максимальное число узлов, находящихся около стенки поры.

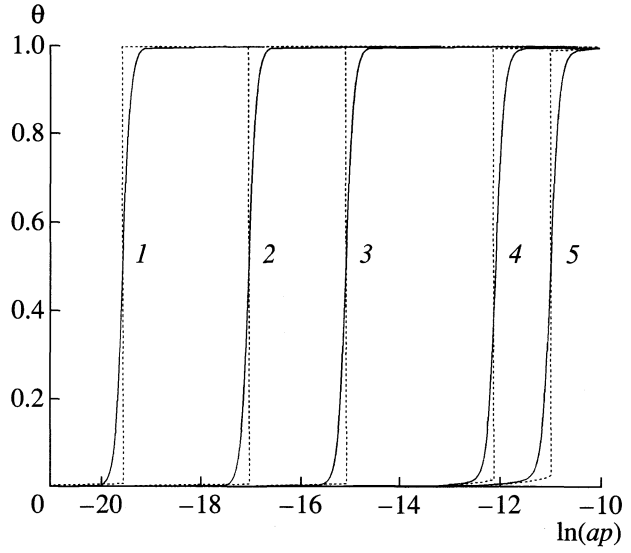


Рис. 1. Изотермы адсорбции аргона в цилиндрических каналах типа МСМ-41 диаметром 4λ ($z = 6$) с энергией связи у плоской стенки $Q_1 = 3.9\varepsilon_{ArAr}$ при $T =$ = 54 (*1*), 62 (*2*), 70 (*3*), 87.3 (*4*), 96 (*5*) K. Аналогичные кривые, рассчитанные в квазихимическом приближении показаны пунктиром.

Для обсуждения условий реализации фазовых переходов ограничились учетом взаимодействия между ближайшими молекулами адсорбата. Взаимодействия молекул адсорбата моделировались потенциалом Леннард-Джонса (12–6) [27, 28]. Для атомов аргона ε_{ArAr} было равно 1 кДж/моль. Потенциал взаимодействия адсорбата со стенками канала моделировался усредненным потенциалом взаимодействия этих молекул с атомами стенками поры в виде потенциала (10–4) [27, 28] с учетом реальной кривизны стенок; для плоской поверхности он отвечал поверхности SiO_2 с $Q_1 = 3.9\varepsilon_{ArAr}$.

На рис. 1 показаны изотермы адсорбции в канале шириной 4λ в широком диапазоне температур, рассматриваемых при обсуждении капиллярной конденсации. По мере понижения температуры угол наклона изотермы становится все более крутым и участок изотермы вблизи области конденсации приближается к скачкообразной зависимости. Однако при всех температурах изотермы имеют положительный наклон в координатах $\theta - \ln(ap)$, угол которого в точке перегиба обозначим через $\alpha = d\theta/d(\ln(ap))$, что свидетельствует об отсутствии фазового перехода. В табл. 1 приведены данные об углах наклона для разных диаметров пор. Значения α получены по методике [26] для $D = 3\delta$ и 4δ для $z = 6$, 8, 12 и $D = 5\delta$ для $z = 6$ и 12, где δ – межслоевое расстояние в поре: $\delta = \lambda_{ff}$ (для $z = 6$ и 8) и $\delta = (2/3)^{1/2}\lambda_{ff}$ (для $z = 12$). В случае $D = 5\lambda$ и $z = 8$ значения α получены по двум поло-

Таблица 1. Углы наклона изотерм для разных температур в цилиндрических порах с диаметром D_c (D_c/δ – число монослоев) и для трех решеточных структур адсорбата с числом ближайших соседей z = 6, 8 и 12

T, K	$D_c/\delta = 3$			$D_c/\delta = 4$			$D_c/\delta = 5$			$D_c/\delta = 6$		
	6	8	12	6	8	12	6	8	12	6	8	12
54	1.12	3.33	2.44	0.96	4.17	3.03	1.82	7.69	4.55	1.56	9.09	5.56
62	1.00	3.23	2.44	0.98	3.70	2.94	1.52	7.14	4.55	1.49	7.69	5.56
70	0.90	3.03	2.33	0.97	3.33	2.94	1.27	5.88	4.55	1.35	6.67	5.56
87.3	0.74	2.44	2.13	0.88	2.56	2.86	0.91	4.17	4.35	1.08	4.35	5.88
96	0.68	2.08	2.00	0.82	2.22	2.70	0.81	3.33	4.35	0.96	3.57	5.88

винным сечениям пор с учетом симметрии этих половинок. Углы наклона для $D = 6\lambda$ получены экстраполяцией от углов наклона для $D = 4\lambda$ по аналогии с изменением углов для $D = 3\lambda$ и 5λ. Углы в табл. 1 легко сопоставить с углом наклона для идеальной системы $\alpha_{id} = \theta(1 - \theta)_{|\theta = 0.5} = 0.25$. Притяжение молекул резко увеличивает значение α ($>\alpha_{id}$), но оно остается ограниченным, что означает отсутствие фазового перехода.

Отсутствие во фрагментом методе фазовых переходов есть прямое следствие ограниченности сечения поры. В квазихимическом приближении этому участку изотермы отвечает реальный скачок плотности, получаемый по правилу Максвелла для сосуществующих разреженной и плотной фаз [29]. Для сравнения аналогичные расчеты были проведены также в квазихимическом приближении (уравнения и методика расчета которого многократно описаны в литературе [12, 16–18, 30]). Полученные результаты указывают, что в диапазоне диаметров пор от 1.7 до 2.3 нм фазовые переходы и капиллярная конденсация невозможны. Эти выводы свидетельствуют, что ранее проведенные расчеты с помощью всех методик являются недостаточно точными.

Время расчета резко увеличивается с ростом числа узлов в сечении поры N, поэтому вопрос о поведении адсорбата при $D > 6\lambda$ нельзя решить фрагментным методом (без использования специальной техники). Однако эксперимент указывает, что капиллярная конденсация реализуется при относительно малых (по сравнению с пределом $D \longrightarrow \infty$) диаметрах. При дальнейшем увеличении D флюид должен перейти в состояние близкое к трехмерному, в котором реализуются фазовые переходы. Отметим, что фазовые переходы имеют место и для промежуточных двумерных систем. Поэтому, существует некоторый критический размер $D_1 = D/\lambda$, при котором система еще сохраняет свойство квазиодномерности, а при $D_2 = D_1 + 1$ система потеряет свои квазиодномерные свойства и должен существовать фазовый переход со своей критической температурой $T_c(D_2)$. При дальнейшем увеличении диаметра D реализуется петля гистерезиса на изотермах при температурах $T_c(D_2) \le T \le T_c(D)$.

Таким образом, необходимо сформулировать критерий, определяющий условия потери адсорбатом квазиодномерных свойств. Данный критерий можно сформулировать, если использовать знание о полных фазовых диаграммах в пористых телах [31, 32]. Важным свойством таких диаграмм является наличие нескольких куполов, каждый из которых отвечает последовательному заполнению разных подобластей порового пространства со своими фазовыми переходами. За капиллярную конденсацию отвечает фазовый переход, происходящий в центральной части поры, тогда как фазовые переходы в приповерхностных слоях отвечают процессам конденсации внутри отдельных цилиндрических слоев. Такое разделение общего объема пор на отдельные подобласти обусловлено влиянием поверхностного потенциала стенки. Поэтому следует связать экспериментально наблюдаемую капиллярную конденсацию с заполнением только центральной части поры.

В качестве критериев квазиодномерных свойств адсорбата можно рассмотреть "топологический" и "геометрические" критерии. Переход от одномерной системы к трехмерной при увеличении D происходит одновременно по двум координатам. Можно полагать, что сначала формируется фаза меньшей размерности, например, двумерная (изменение линейного размера по одной координате), или она трехмерная, но менее плотная, чем в объеме. Для топологического критерия будем связывать начало фазового перехода в центральной части поры с возможностью формирования фаз промежуточной размерности: 1) со структурой, имеющей число соседних связей как в соответствующей двумерной системе (т.е., z_s = 4, 6, 6 соседей для z = 6, 8, 12 соответственно), или 2) наиболее разреженной трехмерной структуры с z = 4.

Геометрический критерий характеризует формирование в порах такой же плотной фазы, как и в объемной фазе. При введении геометрического критерия естественно потребовать, чтобы доля внутренней части пространства поры K, которая характеризуется одним общим куполом, была не

меньше, чем доля, приходящаяся на все пристеночные монослои поры. Или, если доля приповерхностных участков поры преобладает над центральной областью, то такая пора сохраняет квазиодномерные свойства, и фазовый переход в ней невозможен. Иными словами, вводимые критерии отвечают значению величины D_2 и тогда $D_1 = D_2 - 1$. Для геометрического критерия K также возможно два варианта: 3) внутреннюю часть поры можно характеризовать числом (N_2) находящихся в ней узлов ($K_3 = N_2/(N_1 + N_2)$, где N_1 – число узлов в приповерхностных слоях), или 4) числом (M_2) связей между соседними узлами ($K_4 = M_2/(M_1 + M_2)$, где M_1 – число связей между узлами в приповерхностных слоях, включая связи между последним приповерхностным слоем и внутренними узлами). Аналогичные значения для топологических критериев определяются отношениями $K_1 = M_2/(z_s N_2)$ и $K_2 = M_2/(4N_2)$.

Отношения K_i (i = 1–4) можно рассчитать для разных диаметров пор и решеточных структур адсорбата. Для анализа рассмотрены дискретные и континуальные (примитивная и структурированная) варианты моделей. Будем нумеровать цилиндрические слои от стенки к центру поры. Доля узлов f_q типа q определяется как отношение объема соответствующего слоя q к объему поры.

В примитивной модели f_q выражается через размеры цилиндрического слоя как

$$f_q = (r_q/R_c)^2, \quad r_q = R_c - \lambda_{fs} + \lambda_{ss}/2 - \delta(q-1), \qquad (2)$$

где r_q – расстояние от центра цилиндра до центра слоя q, выражается через параметры потенциалов адсорбат – стенка и атомов стенки, $R_c = D/2$ – радиус цилиндра в монослоях δ. Здесь $\lambda_{ij} = 2^{1/6}\sigma_{ij}$, σ_{ij} – параметр потенциала Леннард-Джонса для частиц i и j, где $i = f$ (адсорбат) и s (атом стенки).

В структурированной континуальной модели число внутрислоевых связей с учетом искривления цилиндрических слоев можно выразить (через кривизну слоя q, задаваемую в виде отношения δ/r_q) как

$$m_{qq} = \varphi + (m^*_{qq} - \varphi)(1 - \delta/r_q), \qquad (3)$$

где $\varphi = 2$ – число связей вдоль оси цилиндра (связи вдоль оси поры неискривлены), m^*_{qq} – число внутрислоевых связей в слоях объемной фазы, которое равно 4 (для z = 6 и 8) и 6 (для z = 12). Однако, в силу совместного использования *континуальных* геометрических соотношений и *дискретных* молекулярных характеристик о структуре флюида, определение (3) приводит для малых диаметров пор D к нарушению основных балансовых соотношений для центральных связей с $q = R_c$ и $R_c - 1$ [30]

$$\sum_p m_{q,p} = z, \quad f_q m_{qq+1} = f_{q+1} m_{q+1q}. \qquad (4)$$

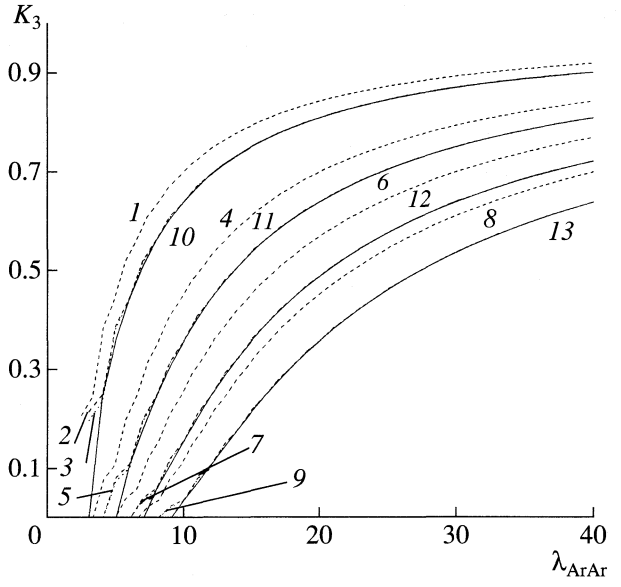


Рис. 2. Критерий K_3 рассчитанный в континуальных моделях: структурированной (*1–9*) и примитивной (*10–13*) с n_w = 1 (*1*, *2*, *3*, *10*), 2 (*4*, *5*, *11*), 3 (*6*, *7*, *12*), 4 (*8*, *9*, *13*) для трех решеточных структур адсорбата с числом ближайших соседей z = 6 (*3*, *5*, *7*, *9*), 8 (*2*, *5*, *7*, *9*) и 12 (*1*, *4*, *6*, *8*).

Чтобы сохранить балансовые соотношения (4), введем условие монотонности для разности $m_{q+1,q} - m_{q,q-1} \geq 0$. С учетом соотношений (4), условие монотонности дает $m_{q+1,q} = (z - m_{qq})/(2 + \delta/r_q)$ для $q = R_c - 1$, что позволяет пересчитать введенные выше значения f_q (2) для структурированной модели в следующем виде $f^*_q = f_q u_q / \sum_q f_q u_q$, где $u_q = (z - m_{N-1N-1})/[(z - m_{NN})(2 + \delta/r_{N-1})]$ для $q = R_c - 1$ и $u_q = 1$ для $q < R_c - 1$.

В дискретной модели рассмотрены те же три структуры, которые выше использовались во фрагментном методе.

В примитивной континуальной модели отсутствуют числа связей, поэтому имеет место только критерий K_3. Этот критерий выражается как $K_3 = ((D_1 - 2n_w)/D_1)^2 \geq 1/2$, где n_w – число пристеночных монослоев. Для однородных стенок пор их число совпадает с числом соответствующих куполов полной фазовой диаграммы монодисперсной системы: n_w = 1–3 [31, 32], в зависимости от типа потенциала адсорбат – стенка (формально $n_w = 0$ отвечает гидрофобным стенкам, когда заполнение узких пор зависит от присутствия на них примесей, а в континуальной модели они не учитываются).

На рис. 2 сопоставлены отношения K_3 для примитивной и структурированной континуальных моделей. Расчеты даны для систем с n_w = 1–4 при варьировании D от 3λ до 40λ. Значение $n_w = 4$ соответствует случаю потенциала стенки с более

Таблица 2. Критические значения величин D_2/δ

Типы критериев	z	A				B			
		1	2	3	4	1	2	3	4
I, $K_1 \geq N$ ($d = 2$)	6	4	6	8	10	5	7	9	11
	8	4	6	8	10	5	7	9	11
	12	4	7	9	12	5	7	9	11
I, $K_2 \geq 2$ (для $z = 4$, $d = 3$)	6	4	6	8	10	5	7	9	11
	8	4	6	8	10	7	9	11	13
	12	5	7	9	12	5	7	9	11
II, $K_3 \geq 0.5$	6	5	11	18	25	7	14	21	28
	8	5	11	17	25	7	14	21	28
	12	4	13	21	30	7	14	21	28
II, $K_4 \geq 0.5$	6	5	11	18	25	8	15	21	28
	8	5	11	17	25	8	15	21	28
	12	4	13	21	30	8	15	21	28

Обозначения: A и B – дискретная и континуальная модели соответственно; 1–4 – количество монослоев, I и II – топологический и геометрический критерии соответственно; K_1 – отношение внутренних связей к числу внутренних узлов для аналогичной двумерной решетки, K_2 – отношение внутренних связей к числу внутренних узлов наименее плотной объемной решетки, K_3 – отношение внутренних узлов к общему количеству узлов, K_4 – отношение внутренних связей к общему количеству связей.

слабым убыванием по нормали к стенке, чем усредненный потенциал Леннард-Джонса. Получено, что для каждого значения диаметра $K_3(12) > K_3(\text{прим}) \sim K_3(8) \sim K_3(6)$, в скобках указан тип структуры z. Значения критерия K_3 для примитивной и структурированных моделей с $z = 6$ и 8 совпадают за исключением малых D. Отличия для $z = 12$ обусловлены значением межслоевого расстояния δ. Поэтому разница $K_3(12) - K_3(6)$ минимальная для $n_w = 1$ и максимальна для $n_w = 4$.

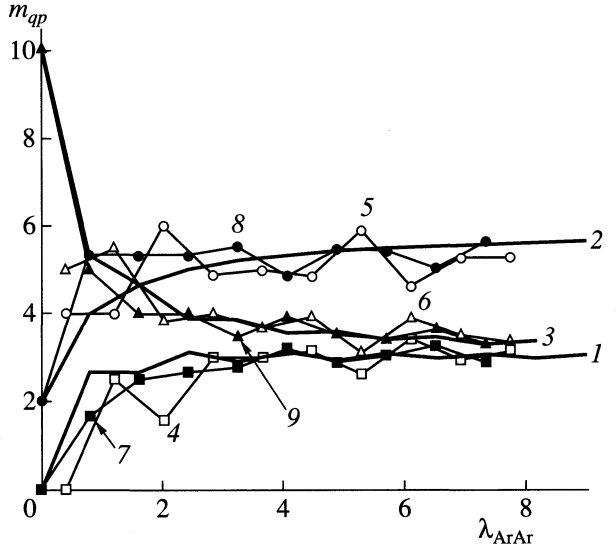


Рис. 3. Числа связей $m_{q,q+1}$ (*1*, *4*, *7* – квадраты), $m_{q,q}$ (*2*, *5*, *8* – кружки) и $m_{q,q-1}$ (*3*, *6*, *9* – треугольники) для решеточной структуры $z = 12$ в структурированной континуальной (*1–3* – без символов) и дискретной (*4–9*) моделях. Кривые *4–6* (светлые символы) отвечают четным значениям диаметра канала и кривые *7–9* (темные символы) – нечетным.

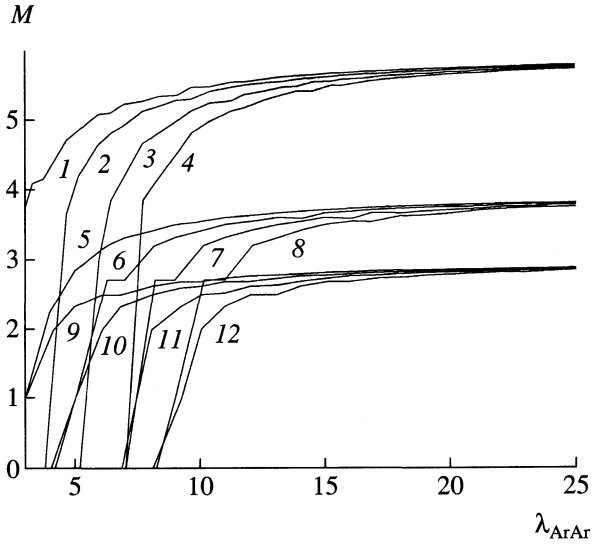


Рис. 4. Отношение внутренних связей к количеству внутренних узлов (M) для разных решеточных структур $z = 12$ (*1*, *2*, *3*, *4*), 8 (*5*, *6*, *7*, *8*) и 6 (*9*, *10*, *11*, *12*) и разного количества приповерхностных монослоев $n_w = 1$ (*1*, *5*, *9*), 2 (*2*, *6*, *11*), 3 (*3*, *7*, *11*) и 4 (*4*, *8*, *12*).

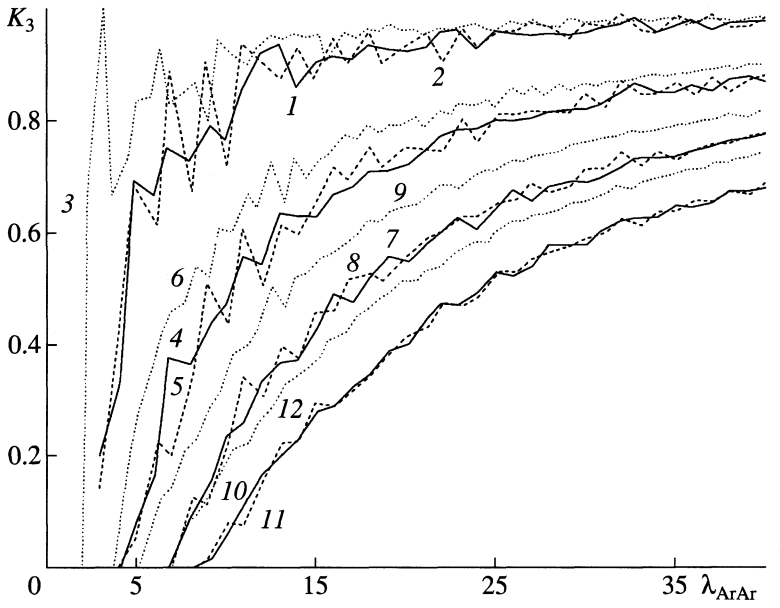


Рис. 5. Значения критерия K_3, рассчитанные для дискретных решеточных структур $z = 6$ (*1*, *4*, *7*, *10* – сплошная линия), 8 (*2*, *5*, *8*, *11* – пунктирная линия), 12 (*3*, *6*, *9*, *12* – точечная линия) и для разного количества приповерхностных монослоев $n_w = 1$ (*1–3*), 2 (*4–6*), 3 (*7–9*) и 4 (*10–12*).

В примитивной модели величине $K_3 = 0.5$ соответствуют $D = 8$, 14, 20 и 28δ. Значения диаметров, отвечающих $K_3 = 0.5$ в структурированных моделях, приведены в табл. 2.

На рис. 3 сопоставлены числа связей в структурированной и дискретной моделях для $z = 12$. Они монотонно меняются в зависимости от λ_{ArAr} в структурированной модели и распадаются на две ветви для четных и нечетных значений D в дискретной модели. Обе модели быстро сближаются и выходят на близкие значения при $D > 8$, поэтому расчеты критериев должны относительно слабо зависеть от типа моделей.

Число связей M, приходящихся на один узел, в зависимости от λ_{ArAr} во внутренней области поры для разных структур и диаметров каналов приведены на рис. 4. Для всех структур в области значений $D \geq (8–15)\delta$ кривые быстро приближаются к своим асимптотическим значениям $z/2$ для объемных фаз (чем меньше n_w, тем меньше значение D). Соответствующие размеры пор, отвечающие первому и второму критерию, приведены в табл. 2.

Сравнение критерия K_3 для разных структур в рамках дискретной модели дано на рис. 5. Структура решетки оказывает заметное влияние на K_3. При одинаковом числе n_w величина $K_3(12)$ наибольшая, кривые для $z = 6$ и 8 близки между собой. С ростом n_w увеличивается область D, в которой кривые для $z = 12$ отличаются от кривых *6* и *8*. Сравнение между собой критериев 3 и 4 показало, что максимальное отличие между ними достигает 12% для $z = 12$ (для $z = 6$ и 8 отличие 9%) при $n_w = 1$ при малых диаметрах. В целом, расчеты очень близки друг к другу (4–5% для $n_w = 2$ и 2–3% для $n_w > 2$), и с ростом диаметра отличия быстро уменьшаются. Критические значения критериев даны в табл. 2.

Табл. 2 демонстрирует, что топологические критерии дают меньшие значения критических размеров пор по сравнению с геометрическими критериями. Введенные критерии четко различают свойства фазы. Расчеты по дискретной и континуальной моделям достаточно близки между собой, что свидетельствует, в целом, о слабой зависимости результатов от способа описания. Между тем дискретная модель более строго отражает свойства малых объемов. Это наиболее важно при конкретном сравнении с экспериментальными данными.

Результаты табл. 2 можно сопоставить с экспериментальными данными для адсорбции атомов аргона и молекул азота ($\sigma(Ar) = 0.3405$ и $\sigma(N_2) = 0.37$ нм [33]) в мезопористых материалах типа MCM-41 [7–10]. Анализ фазовых диаграмм для обоих газов показал [32], что $n_w = 2$. В этом случае континуальная модель дает на 1–2 слоя больше для $z = 12$ и на 3–4 слоя для $z = 6$ и 8, чем дискретная модель. В дискретной модели структуры $z = 6$ и 8 дают одинаковые результаты. Из этих данных для $z = 6$, 8 и $z = 12$ получим следующие критические значения D_2: 4.2 и 4.0 нм для аргона, а также 4.5 и 4.4 нм для азота. Эти числа хорошо согласуются с данными по исчезновению петель гистерезиса: в области между 3.6 и 4.14 нм для аргона [9] и начало зарождения петли гистере-

зиса при ~4.4 нм для азота [10]. Структура $z = 12$ наилучшим образом соответствует эксперименту.

При этом континуальная модель дает завышенные значения критических диаметров (на 15% для $z = 12$ и 27% для $z = 6$), а топологические критерии – сильно заниженные значения (~46% для всех z). Полученные значения геометрических критериев также указывают на то, что в порах плотная фаза близка по своим свойствам к объемной жидкой фазе ($z = 12$). Этот вывод хорошо коррелирует со многими ранее известными теоретическими и экспериментальными результатами. Таким образом, геометрические критерии для дискретных моделей хорошо соответствуют экспериментальным данным по размеру канала, когда появляется критическая температура капиллярной конденсации. А сама концепция о квазиодномерности флюида, находящегося в узких цилиндрических порах, отражает размерные эффекты системы и позволяет объяснить разрыв в оценках D между теорией и экспериментом (поэтому в теории необходимо более точно учитывать размерные эффекты). Согласование оценок D в теории и эксперименте открывает путь для поиска функции распределения пор по размерам из данных о петлях гистерезиса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32072а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kresge C.T., Leonowics M.E., Roth W.J.* // Nature. 1992. V. 359. P. 710.
2. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10 834.
3. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
4. *Саттерфильд Ч.Н.* Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
5. *Ruthven D.M.* Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N. Y.: J. Willey & Sons, 1984.
6. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
7. *Morishide K., Shikimi M.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 7821.
8. *Kruk M., Jaroniec M.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 222.
9. *Neimark A.V., Ravilovich P.I., Vishnyakov A.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62A. P. R1493.
10. *Vishnyakov A., Neimark A.V.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 7009.
11. *Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M.* // Rep. Prog. Phys. 1999. V. 62. P. 1573.
12. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 48.
13. *Nakanishi H., Fisher M.E.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 3279.
14. *Tarasona P., Marconi U.M.B., Evans R.* // Molec. Phys. 1987. V. 60. P. 573.
15. *de Kreizer A., Michalski T., Findenegg G.H.* // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 1495.
16. *Tovbin Yu.K., Votyakov E.V.* // Langmuir. 1993. V. 9. C. 2652.
17. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 287.
18. *Товбин Ю.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. Т. 53. № 12. С. 2763.
19. *Монтролл Э.* // Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973. С. 92.
20. *Baxter R.J.* Exactly Solved Model in Statistical Mechanics. London: Academ. Press, 1982.
21. *Domb C.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
22. *Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 5713.
23. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 700.
24. *Товбин Ю.К.* // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 2. С. 75.
25. *Tovbin Yu.K.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 979.
26. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1310.
27. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
28. *Steele W.A.* The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon, 1974.
29. *Товбин Ю.К., Еремич Д.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2208.
30. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процесов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
31. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1839.
32. *Товбин Ю.К., Еремич Д.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2208.
33. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 495–499

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.61

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОРОВ ГЕЛИЙ–АРГОН И НЕОН–АРГОН В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 108–140 K

© 2006 г. А. М. Каверин, В. Н. Андбаева, В. Г. Байдаков

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

Поступила в редакцию 07.04.2005 г.

Дифференциальным вариантом метода капиллярного поднятия в интервале температур 108–140 K при давлениях до 4 МПа измерена капиллярная постоянная и определено поверхностное натяжение растворов гелий – аргон и неон – аргон. Рассчитана адсорбция гелия и неона в межфазном слое раствора.

Растворение газа в жидкости приводит к изменению ее свойств. Величина изменения определяется видом растворяемого газа. Так, растворение 1 мол. % гелия в жидком аргоне при температуре кипения увеличивает давление насыщения на 12 МПа, а растворение такого же количества неона – всего на 1.1 МПа. При наличии поверхности раздела фаз растворенный газ обычно адсорбируется в межфазном слое, в результате чего поверхностное натяжение раствора изменяется. При низких приведенных температурах поверхностное натяжение σ ряда газонасыщенных растворов (H_2–Ar, D_2–Ar, He–Ar, Ne–Ar) было измерено в [1]. Установлено, что при введении низкокипящего компонента в раствор значение σ понижается, причем величина снижения практически не зависит от вида растворяемого газа. Автор [1] связывает это с близостью отклонений от идеальности исследованных растворов.

Для описания свойств межфазной границы газонасыщенных растворов использовали метод функционала плотности [2] и теорию капиллярности Ван-дер-Ваальса [3, 4]. Расчеты проводили для модельных леннард-джонсовских систем. В рамках расширенного варианта теории капиллярности Ван-дер-Ваальса [4] показано, что растворение неона в аргоне при низких температурах ($T/T_{c0} < 0.6$, где $T_{c0} = 150.687$ K – температура в критической точке аргона) приводит к заметному понижению поверхностного натяжения, в то время как малые добавки гелия к аргону ($x < 3\%$) оставляют поверхностное натяжение практически неизменным, его величина повышается при $x > 3\%$.

При температурах выше $T = 122$ K экспериментальные данные по поверхностному натяжению растворов гелия и неона в аргоне отсутствуют. Помимо практической потребности, связанной с использованием указанных растворов в криогенной технике, знание поверхностного натяжения необходимо и для описания кавитационных явлений в криогенных растворах. Указанные обстоятельства стимулировали постановку данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами экспериментально исследовано поверхностное натяжение растворов гелий–аргон и неон–аргон. Измерения выполнены дифференциальным вариантом метода капиллярного поднятия в интервале температур 108–140 K при давлениях до 4 МПа. Опыты проводились на экспериментальной установке, использованной ранее при измерении поверхностного натяжения раствора гелий–азот [5]. Методика измерения капиллярной постоянной и расчета поверхностного натяжения подробно описана в [6]. В опыте использовалась стеклянная измерительная ячейка, в которую помещалась сборка из трех капилляров. Внутренние радиусы капилляров определены калибровкой ртутью и составляют $r_1 = 0.6393$ мм, $r_2 = 0.2297$ мм, $r_3 = 0.09607$ мм. Раствор готовился в ходе опыта непосредственно в измерительной ячейке.

Полагалось, что в поверхностном слое раствора за характерное время измерения успевает установиться равновесное состояние, что позволяет определить концентрацию компонентов раствора по измеренному значению давления насыщения. Установление равновесия контролировалось по прекращению перемещения мениска в ячейке. При расчетах концентрации экспериментальные данные по давлению насыщения p_s раствора гелий – аргон [7–10] и неон – аргон [7, 11, 12] аппроксимировались полиномами, коэффициенты которых находились методом наименьших квадратов. В опытах использовались газы высокой чистоты. Паспортная чистота аргона составляла 99.998%, гелия – 99.99%, неона – 99.89%.

Таблица 1. Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение раствора гелий – аргон (x – концентрация гелия в жидкой фазе, мол. %)

x	p, МПа	a^2, мм^2	σ, мН/м	x	p, МПа	a^2, мм^2	σ, мН/м
T = 108 K				T = 118 K			
0.00	0.580	1.281	7.722	0.00	1.081	1.005	5.554
0.09	0.888	1.276	7.625	0.25	1.656	0.995	5.442
0.32	1.645	1.268	7.500	0.54	2.416	0.984	5.340
0.54	2.420	1.255	7.393	0.84	3.181	0.973	5.262
0.75	3.177	1.246	7.350	1.12	3.913	0.961	5.192
0.95	3.925	1.236	7.314				
T = 128 K				T = 132 K			
0.00	1.838	0.723	3.533	0.00	2.221	0.607	2.774
0.21	2.211	0.714	3.485	0.20	2.552	0.596	2.728
0.36	2.540	0.708	3.447	0.35	2.873	0.590	2.698
0.52	2.878	0.701	3.407	0.54	3.237	0.580	2.651
0.68	3.218	0.695	3.374	0.72	3.577	0.572	2.614
0.86	3.574	0.685	3.322	0.92	3.934	0.563	2.573
1.02	3.905	0.676	3.277				
T = 136 K				T = 140 K			
0.00	2.654	0.486	2.041	0.00	3.159	0.362	1.358
0.17	2.947	0.475	2.003	0.17	3.405	0.345	1.303
0.35	3.274	0.466	1.968	0.33	3.668	0.336	1.276
0.56	3.634	0.456	1.930	0.51	3.931	0.326	1.244
0.75	3.947	0.445	1.886				

В ходе опыта измерялась разность высот поднятия менисков в капиллярах Δh и по уравнению

$$a^2 = \Delta h/(1/b_1 - 1/b_2) \quad (1)$$

определялась капиллярная постоянная раствора a^2. В уравнении (1) b_1 и b_2 – радиусы кривизны вершин менисков в капиллярах, определенные по аппроксимационному уравнению Лэйна [6]. Измерения проводились по изотермам как при ступенчатом повышении, так и при понижении давления. Погрешность измерения капиллярной постоянной оценивается в 0.5–1.5%.

Поверхностное натяжение рассчитывалось по уравнению

$$\sigma = g(\rho_l - \rho_v)a^2/2, \quad (2)$$

где g – ускорение свободного падения, составляющее в месте проведения опытов 9.8162 м/с^2; ρ_l и ρ_v – ортобарические плотности жидкости и пара. Расчет ортобарической плотности жидкости проводился методом, описанным в работе [1]: молярный объем раствора с концентрацией низкокипящего компонента x предполагался равным его значению для чистого аргона при данном давлении и по молекулярной массе $\mu = (1 - x)\mu_1 + x\mu_2$ вычислялась плотность жидкости. Параметры чистого аргона рассчитывались по уравнению состояния [13].

Данный подход дает значения плотности, согласующиеся в пределах 0.7% с экспериментальными данными [14]. Плотность паровой фазы вычислялась по вириальному уравнению состояния [15] с сохранением в ряду разложения первых двух членов. Значения второго вириального коэффициента корректировались таким образом, чтобы в пределе нулевой концентрации низкокипящего компонента плотность пара раствора совпадала с ортобарической плотностью пара чистого аргона [13]. Итоговая погрешность определения разности ортобарических плотностей жидкости и пара оценивается в 0.5–0.8%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1 и 2. Барические и концентрацион-

Таблица 2. Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение раствора неон – аргон (x – концентрация неона в жидкой фазе, мол. %)

x	p, МПа	a^2, мм^2	σ, мН/м	x	p, МПа	a^2, мм^2	σ, мН/м
T = 110.78 K				T = 128 K			
0.00	0.697	1.204	7.073	0.00	1.838	0.721	3.523
0.93	1.483	1.150	6.642	0.54	2.197	0.691	3.359
1.98	2.301	1.102	6.243	1.04	2.525	0.664	3.208
2.86	2.987	1.061	5.908	1.58	2.876	0.641	3.076
4.04	3.906	1.006	5.446	2.14	3.224	0.617	2.940
				2.72	3.589	0.590	2.788
				3.29	3.937	0.557	2.610
T = 132 K				T = 136 K			
0.00	2.221	0.607	2.774	0.00	2.661	0.488	2.050
0.52	2.534	0.575	2.615	0.57	2.950	0.454	1.905
1.03	2.850	0.544	2.464	1.15	3.292	0.417	1.749
1.61	3.205	0.517	2.328	1.68	3.596	0.392	1.638
2.20	3.559	0.485	2.171	2.32	3.952	0.355	1.477
2.85	3.941	0.460	2.039				
T = 140 K				T = 140 K			
0.00	3.158	0.364	1.366	1.15	3.671	0.272	1.027
0.63	3.392	0.319	1.200	1.67	3.953	0.243	0.919

ные зависимости капиллярной постоянной a^2 и поверхностного натяжения σ исследованных растворов близки к линейным. Как и для низкотемпературной области (данные [1]), в наших измерениях наблюдается понижение a^2 и σ с ростом давления и концентрации низкокипящего компонента. Для проверки согласованности наших данных с результатами [1] была воспроизведена одна из изо-

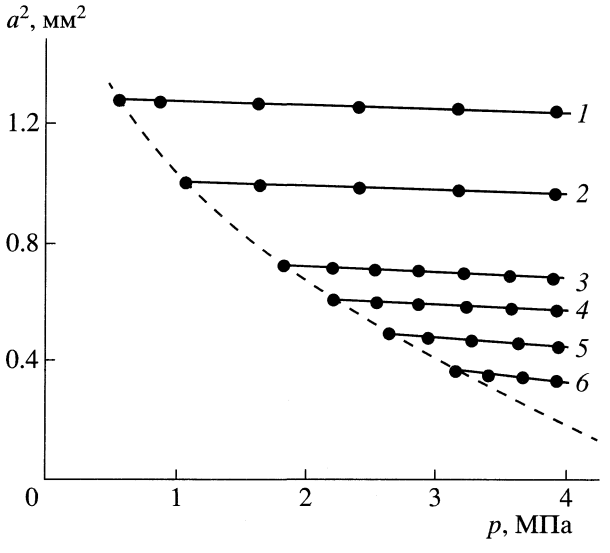


Рис. 1. Зависимости капиллярной постоянной раствора гелий – аргон от давления при 108 (*1*), 118 (*2*), 128 (*3*), 132 (*4*), 136 (*5*) и 140 K (*6*). Штриховая линия – капиллярная постоянная чистого аргона.

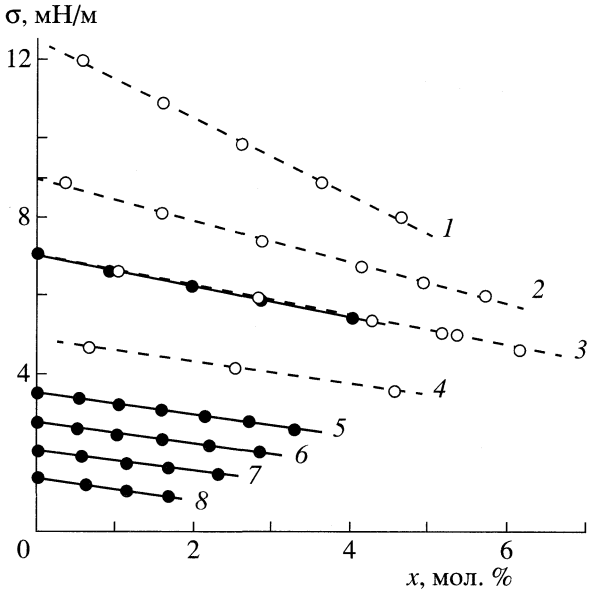


Рис. 2. Зависимости поверхностного натяжения раствора неон – аргон от концентрации неона в жидкой фазе. Сплошные линии – наши данные, штриховые [1]; T = 87.42 (*1*), 101.92 (*2*), 110.78 (*3*), 121.36 (*4*), 128 (*5*), 132 (*6*), 136 (*7*) и 140 K (*8*).

Таблица 3. Значения коэффициентов аппроксимационных полиномов (A, мм^2/МПа; B, мН/(м мол. %)

Раствор	Функция	$-b_0$	b_1	$-b_2$
He–Ar	$A(T)$	0.466	1.218	0.817
	$B(T)$	18.404	43.761	26.261
Ne–Ar	$A(T)$	2.300	5.770	3.707
	$B(T)$	7.176	16.096	9.361

терм раствора неон – аргон (T = 110.78 K) работы [1]. Результаты наших измерений σ совпали с данными [1] в пределах погрешности эксперимента.

Линейность барической и концентрационной зависимостей a^2 и σ позволяет записать

$$a^2 = a_0^2 + A(T)(p - p_{s0}), \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 + B(T)x. \quad (4)$$

Индекс "0" относится к чистому аргону, значения a_0^2 и σ_0 взяты из работы [6], $A(T) = (\partial a^2/\partial p)_T$, $B(T) = (\partial\sigma/\partial x)_T$. Функции $A(T)$ и $B(T)$ аппроксимированы полиномами $b_0 + b_1(T/T_{c0}) + b_2(T/T_{c0})^2$, коэффициенты которых найдены методом наименьших квадратов и представлены в табл. 3. В обрабатываемый массив для расчета $B(T)$ включены результаты наших измерений и данные работы [1]. Уравнения (3), (4) описывают экспериментальные значения a^2 и σ с погрешностью, не превышающей погрешность опыта.

Полученные уравнения использованы для проверки утверждения о независимости поверхностного натяжения газонасыщенных растворов от вида растворенного вещества в высокотемпературной области. Расчет показал, что и до T = 140 K расхождение между величинами $\Delta\sigma = \sigma(T, x) - \sigma(T, x = 0)$ растворов He–Ar и Ne–Ar сопоставимо с суммарной погрешностью измерения и аппроксимации σ. Таким образом, во всей исследованной области параметров состояния поверхностное натяжение газонасыщенных растворов может быть отнесено к коллигативным свойствам.

В приближении идеального раствора адсорбция низкокипящего компонента в межфазном слое определяется выражением

$$\Gamma = -\frac{x(1-x)}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_T. \quad (5)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная. Линейность изотерм поверхностного натяжения и малая величина x по сравнению с единицей приводят к практической линейности концентрационной зависимости адсорбции Γ (рис. 3). На рис. 4 представлена температурная зависимость адсорбции неона в растворе неон – аргон по линиям постоянной концентрации неона. Нелинейность такой зависимости отмечается уже в работе [1]. В работе [16] установлена ее немонотонность для раствора гелий – кислород. Такая же немонотонность наблюдается и для исследованных нами растворов. Возрастание адсорбции в высокотемпературной области связывается с ее расходимостью на линии критических точек [6].

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта фундаментальных исследований УрО – ДВО РАН "Акустическая кавитация в метаста-

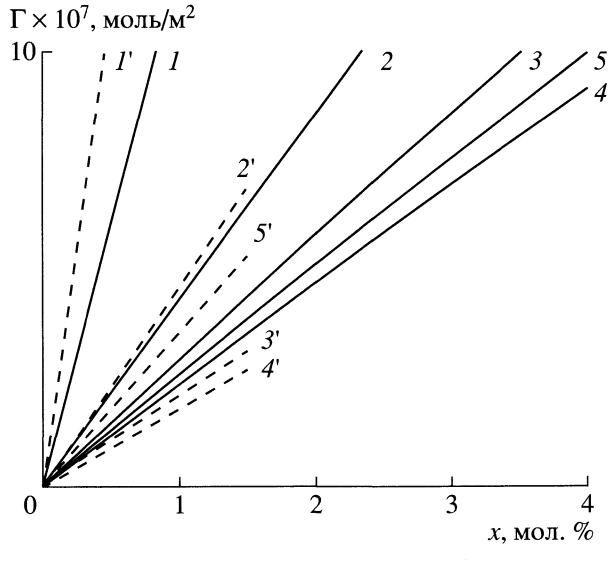


Рис. 3. Зависимости относительной адсорбции от концентрации неона (*1*–*5*) и гелия (*1'*–*5'*) в растворах; T = = 90 (*1*, *1'*), 110.78 (*2*, *2'*), 120 (*3*, *3'*), 130 (*4*, *4'*) и 140 K (*5*, *5'*).

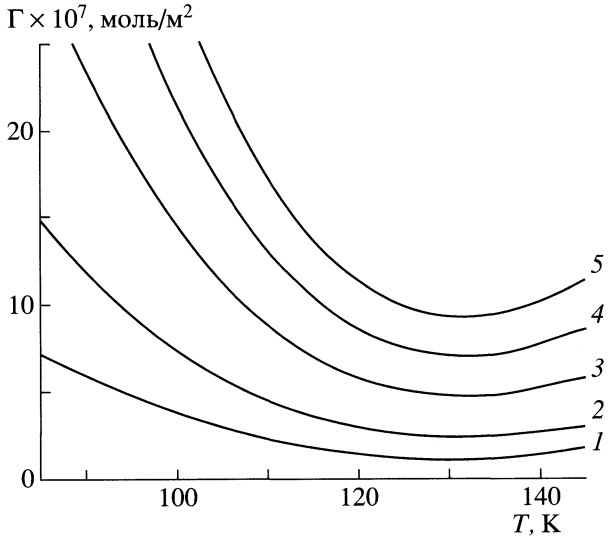


Рис. 4. Температурные зависимости адсорбции по линиям постоянной концентрации в системе неон – аргон; x = 0.5 (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 3 (*4*) и 4 мол. % (*5*).

бильных жидкостях" при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-02-16284) и гранта Президента РФ (№ НШ-905.2003.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Благой Ю.П.* Исследование термодинамических свойств ожиженных газов и их растворов: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Харьков, 1970.
2. *Lee D.J., Telo da Gama M.M., Gubbins K.E.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 8. P. 1514.
3. *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 27.
4. *Болтачев Г.Ш., Байдаков В.Г.* // Метастабильные состояния и фазовые переходы. Вып. 6. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. С. 3.
5. *Байдаков В.Г., Каверин А.М.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1150.
6. *Байдаков В.Г.* Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: УИФ "Наука", 1994. 372 с.
7. *Скрипка В.Г., Лобанова Н.Н.* // Тр. ВНИИКриогенмаш. М., 1971. Вып. 13. С. 90.
8. *Sinor J.E., Kurata F.* // J. Chem. Engin. Data. 1966. V. 11. № 4. P. 537.
9. *Streett W.B.* // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. № 555. Pt 3. P. 696.
10. *Streett W.B., Hill J.L.E.* // Ibid. 1971. V. 67, № 579. Part 3. P. 622.
11. *Trappeniers N.J., Schouten J.A.* // Physica. 1974. V. 73, № 3. P. 539.
12. *Streett W.B.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42, № 2. P. 500.
13. *Tegeler Ch., Span R., Wagner W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 3. P. 779.
14. *Streett W.B.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 9. P. 3282.
15. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. 664 с.
16. *Baidakov V.G., Sulla I.I.* // Int. J. Thermophys. 1995. V. 16. № 4. P. 909.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 500–506

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.26:62-278:532.546:539.217

ВЛИЯНИЕ ПИРОУГЛЕРОДНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОР И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МЕМБРАН

© 2006 г. А. П. Солдатов, И. А. Родионова, О. П. Паренаго

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: Soldatov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 20.05.2005 г.

С использованием методов рентгенографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) исследована структура кристаллитов пироуглерода, нанесенных на поверхность поровых каналов композиционных неорганических мембран (TiO_2 на пористой стали) фирмы "TRUMEM". Рентгенографически показано, что решетка кристаллитов пироуглерода с размером L_c = 40.0 нм обладает гексагональной симметрией с d_{002} = 3.368 Å. Нанесение кристаллитов пироуглерода с L_c до 1.5 нм идентифицировано методами РФЭС и РЭМ. На основании результатов расчетов показано, что покрытие поровых каналов мембран пироуглеродом приводит к уменьшению плотности электрического заряда их поверхности в ~5.5 раза. Для исходной и модифицированной пироуглеродом мембран, имеющих аналогичную пористую структуру, получены температурные зависимости коэффициента гидродинамической проницаемости (ГДП) при течении через них полярных и неполярных флюидов. Рассчитаны электростатическая сила и энергия взаимодействия молекул этанола с поверхностью пор и между собой и проведено сравнение полученных значений с энергией водородной связи O–H···O. Установлено, что основной причиной формирования адсорбционных слоев спирта является образование водородных связей между его молекулами и атомами O^- на поверхности пор.

Ранее [1, 2] был разработан метод пироуглеродной модификации композиционных неорганических мембран "TRUMEM" и исследовано изменение пористой структуры и проницаемости этих мембран в процессе модификации.

Для ультрафильтрационных мембран, используемых в настоящей работе, транспортные характеристики и селективность в значительной мере зависят от взаимодействия молекул транспортируемой смеси между собой и со стенками поры. Поэтому к понятию "модификация пористой структуры" следует отнести варьирование не только структурно-размерных параметров, но и изменение химического состава поверхности поровых каналов. Такая модификация может приводить к возникновению заметных эффектов при взаимодействии разделяемых молекул со стенкой поры, которые в свою очередь могут оказать влияние на селективность и другие характеристики процесса.

Цель настоящей работы – изучение структуры и строения кристаллитов пироуглерода, наносимых на поверхность поровых каналов ультрафильтрационных неорганических мембран, размеры которых могут варьироваться от 1.0–1.5 до десятков нм. Помимо этого, задача исследования – определение электрофизических свойств поверхности мембран в процессе модификации и их влияния на транспорт полярных и неполярных флюидов, а также расчет и сравнительный анализ энергии различных типов взаимодействия молекул этих флюидов со стенкой поры и между собой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали композиционные мембраны "TRUMEM" (TiO_2 на пористой стали), характеристика которых приведена в [2].

Нанесение кристаллитов пироуглерода проводили путем пиролиза метана при 800–1000°C, причем условия экспериментов были подобраны так, что его диффузия в порах протекала в кнудсеновском режиме. Это обеспечивало осаждение пироуглеродных кристаллитов на поверхности поровых стенок. Для предотвращения нежелательной термической деформации металлокерамических мембран использовали методику, описанную в [1].

Исследование пористой структуры мембран проводили методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [3–5], который позволяет получать распределение пор по радиусам r (РПР), используя кривые равновесной сушки мембран, предварительно пропитанных адсорбатом (гептан, бензол, спирты и т.д.).

Для изучения транспортных характеристик мембран нами определены значения коэффициента гидродинамической проницаемости (ГДП),

которые ($K_{экс}$) получали на фильтрационной установке по схеме "dead-end" [6], используя декан и этиловый спирт в качестве модельных флюидов. Подробно методики нанесения кристаллитов пироуглерода и исследования пористой структуры и транспортных свойств мембран приведены в [2].

Рентгенографическое исследование кристаллитов пироуглерода проводили на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-2 (медное излучение) с использованием специально сконструированной коллимационной системы, позволяющей уменьшить вклад паразитного излучения и фиксировать рефлексы до 70 Å. Обработку и интерпретацию дифракционных спектров проводили согласно [7, 8].[1]

Исследование методом РФЭС проводили на спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Perkin Elmer с использованием MgK_α-излучения ($h\nu$ = 1253.6 эВ) мощностью 300 Вт, 14 кВ. Давление остаточных газов в измерительной камере составляло 8–9 × × 10^{-10} Тор. Спектры высокого разрешения (ВР) снимали при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг; их обработку проводили аппроксимацией нелинейным методом наименьших квадратов, с использованием функции Гаусса–Лоренца. Коррекцию эффектов зарядки проводили калибровкой шкалы энергий связи относительно углерода C1*s* – 285.0 эВ.

Для изменения глубины анализа в приповерхностной области проводили съемку спектров при различных углах наклона образца к оси анализатора [9]. При очистке поверхности использовали ионную пушку в режиме "обдува" с энергией ионов – 150 эВ, растр 2 × 2 мм^2, парциальное давление по аргону 12 мПа.[2]

Для исследований РЭМ использовали электронный микроскоп TESLA BS-340, который работал с ускоряющим напряжением 30 кВ и рабочим расстоянием 10 мм. Предварительную обработку образцов не проводили. Во время работы увеличение варьировали от 500 до 5000 тыс. крат.[3]

Электроповерхностные свойства мембран исследовали методом потенциала течения с использованием хлор-серебряных (Ag–AgCl) электродов [10]. В работе снимали зависимость между разностью потенциала ΔE и давления Δp на мембране при пропускании через нее 0.01 М раствора KCl. Потенциал течения ($\Delta E/\Delta p$) использовали для определения ξ-потенциала по уравнению Смолуховского, значение которого применяли в уравнении Гуи для расчета плотности заряда на поверхности пор. По тангенсу угла наклона $\Delta E/\Delta p$ определяли знак заряда поверхности.[4]

Таблица 1. Параметры кристаллитов пироуглерода по данным рентгеноскопии

Образец	d_{hkl}, Å	*hkl*
1	3.368	002
2	2.033	110
3	1.809	102
4	1.678	004
5	1.156	112

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования структуры пироуглеродных кристаллитов проведено их нанесение на мембрану при температуре 1000°C и времени обработки 120 мин. Этот образец исследовали методом рентгенофазового анализа. На полученном спектре (рис. 1) зафиксированы четкие рефлексы графита, имеющего совершенную кристаллическую структуру.

Рефлексы проиндицированы и рассчитаны области когерентного рассеяния (размеры кристаллитов) по разным кристаллографическим направлениям L_{hkl} (табл. 1). Решетка пироуглерода обладает гексагональной симметрией со следующими параметрами: d_{002} = 3.368 Å, L_c = 40.0 нм, L_a = 80.0 нм. Слабые рефлексы на дифрактограмме с d = 1.278 и 1.202 Å соответствуют примеси. Значение L_c для этого образца, полученное при расчете по уравнению (2) в работе [2], составило 42 нм.

Образование пироуглеродных кристаллитов малых размеров фиксировали с использованием РФЭС. Для этого мембрану обрабатывали дозированным количеством метана, степень гетерогенного разложения которого при температуре эксперимента (800°C) обеспечивала бы образование кристаллитов с L_c до 1.0–1.2 нм.

Для регистрации кристаллитов на спектрах РФЭС проведен сравнительный анализ спектров исходной мембраны (образец 0), мембраны, прогретой в вакууме при температуре нанесения пироуглерода (образец 2) и мембраны, обработанной метаном, количество которого соответствовало образованию кристаллитов пироуглерода с L_c ~ 1.0–1.2 нм (образец 1).

Анализ РФЭС проводили с учетом положительной зарядки поверхности образцов за счет эмиссии электронов. Для этого при определении энергий связи спектры смещали на величину ΔU, которую определяли по адсорбированному угле-

[1] Авторы благодарны Ю.М. Королеву (ИНХС РАН) за регистрацию рентгеновских спектров.

[2] РФЭС получены и обработаны Е.А. Скрылевой (МИСИС), которой авторы приносят благодарность.

[3] Авторы благодарны Д.Л. Загорскому (ИК РАН) за проведение РЭМ.

[4] Авторы благодарны В.В. Березкину (ИК РАН) за определение электроповерхностных свойств мембран.

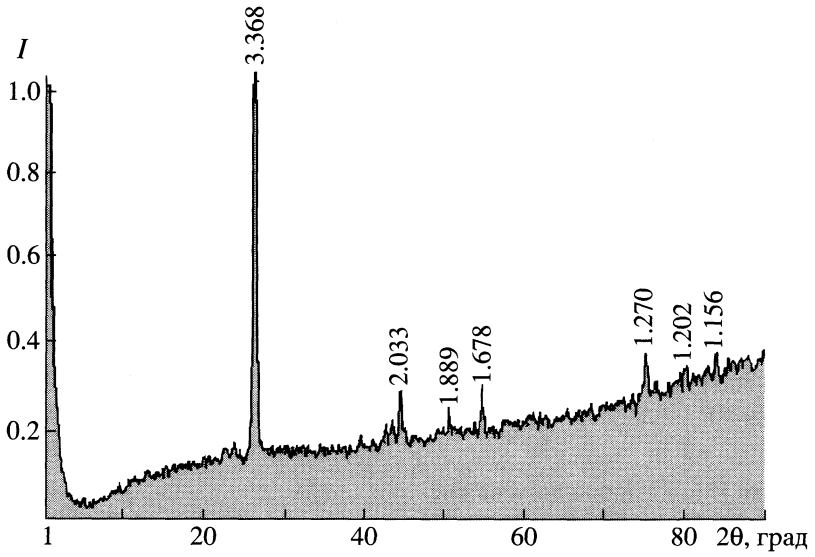


Рис. 1. Дифрактограмма кристаллитов пироуглерода, полученных при 1000°C, давлении – 4.0 кПа и времени нанесения – 120 мин. Вся шкала 1604 имп/с.

роду (АС) в образце 0, так как в других образцах состояние углерода на поверхности не известно. В этом образце по сдвигу относительно АС определяли положение максимума пика кислорода, обусловленного атомами кислорода в TiO_2 (O1*s* – 529.75 эВ) (рис. 2а), и уже это значение использовали в образцах 2 и 1 для определения ΔU.

В результате анализа спектры титана совпали во всех образцах (рис. 2б), и они соответствуют диоксиду титана. Спектры углерода одинаково расположены только для образцов 0 и 2 и соответствуют АС, тогда как спектр образца 1 смещен относительно первых двух в сторону меньших энергий – 284.3 эВ (рис. 2в). Это свидетельствует о том, что на поверхности образца 1 присутствует пленка чистого углерода.

Таким образом, показано, что обработка мембран дозированным количеством метана позволяет наносить на поверхность их поровых каналов кристаллиты пироуглерода различных заданных размеров, от ангстремов до десятков и сотен нанометров. Наглядным подтверждением образования кристаллитов пироуглерода на мембранах являются результаты, полученные методом РЭМ.

Используя допущения, принятые в [2], можно получить выражение для определения массы пироуглерода, необходимого для образования его монослоя ($m_{моно}$, г) в зависимости от площади поровой поверхности ($S_{пв}$, м^2):

$$m_{моно} = S_{пв}Mn/S_cN, \quad (1)$$

где N – число Авогадро, S_c – площадь пяти конденсированных шестичленных колец углерода, м^2, M – атомная масса углерода, n – число атомов углерода в пяти кольцах.

Согласно данным порометрии, значение $S_{пв}$ составляет 1.30–1.35 м^2. Расчет $m_{моно}$ по уравнению (1) приводит к величине 0.0019–0.0020 г.

На рис. 3 приведена фотография мембраны, на поровую поверхность которой при температуре обработки 800°C нанесено 0.0019 г пироуглерода. Таким образом, ее поверхность покрыта монослоем углерода, который, вероятно, имеет определенные разрывы и дефекты, особенно в тех местах, где проявляется экранирующее действие оправки, препятствующей деформации мембраны при обработке [1]. Поэтому на приведенной фотографии, которая изображает именно экранируемую область мембраны, отчетливо видны плоские пироуглеродные фрагменты, под которыми просматриваются рельефные оксидные структуры TiO_2.

Разработанный метод модификации химического состава поверхности поровых каналов ультрафильтрационных неорганических мембран позволяет реализовать новый подход к исследованию проблемы взаимодействия молекул транспортируемой жидкости со стенкой поры. Этот подход заключается в создании мембран, имеющих идентичную пористую структуру (размер, протяженность, извилистость пор), но отличающихся химическим составом поровой поверхности, что влияет на их транспортные и селективные свойства.

Такой подход позволяет корректно оценить влияние определенного фактора, например, поверхностной плотности электрического заряда поровых стенок на течение через мембрану жидкостей, молекулы которых имеют различный состав и строение.

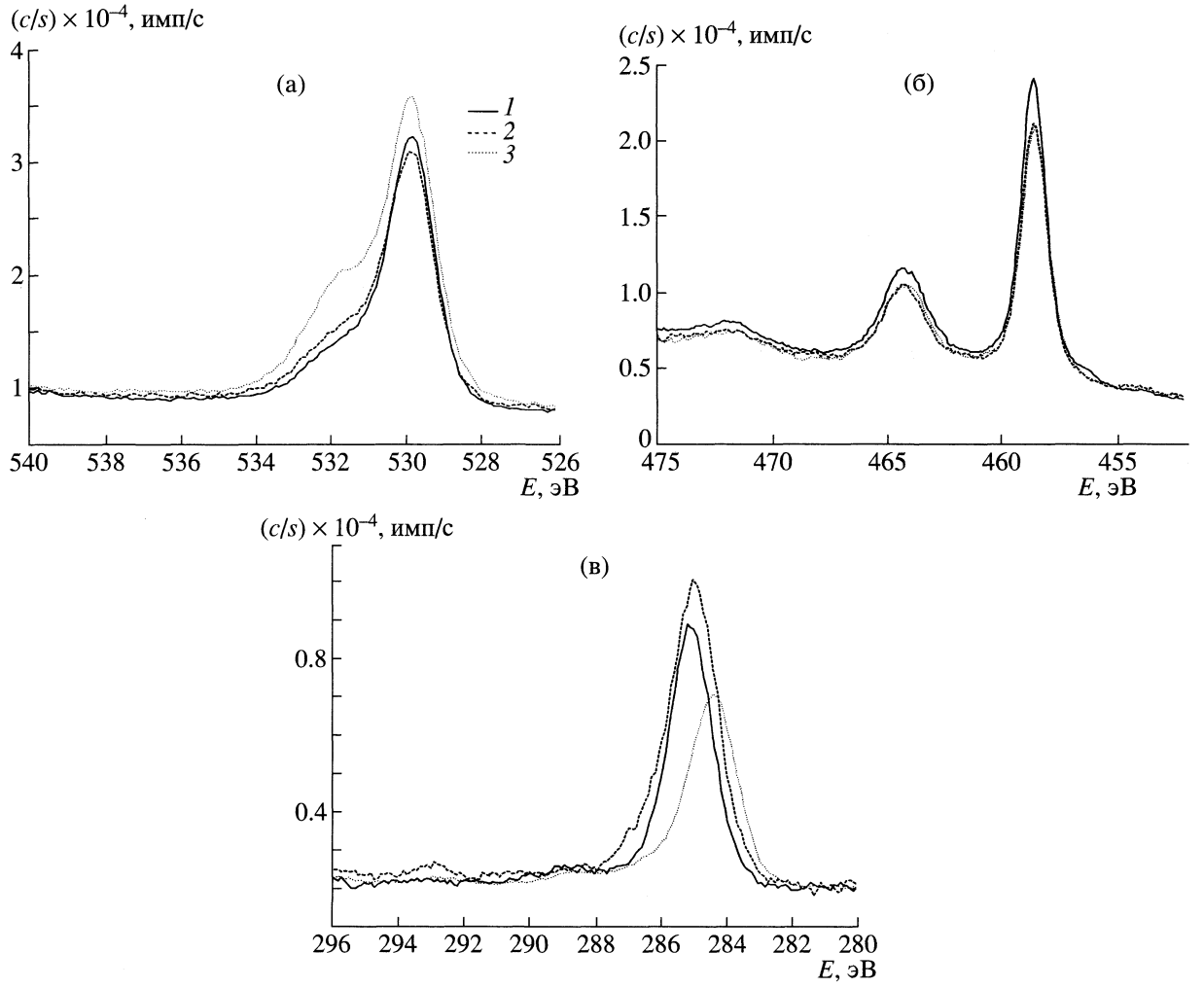


Рис. 2. Спектры высокого разрешения кислорода O1*s* (а), титана Ti2*p* (б) и углерода C1*s* (в) при угле в 45°; образцы 0 (*1*), 2 (*2*), 1 (*3*).

Поэтому из одного листа были подготовлены два образца мембраны (TiO_2 на пористой стали), один из которых не подвергали обработке, а второй после прогрева в гелии, что приводит к некоторому увеличению размера пор [2], был модифицирован кристаллитами пироуглерода, с L_c ~ ~ 5–6 нм, до исходного состояния. Таким образом, были получены мембраны с практически одинаковой пористой структурой, но с различным химическим составом и физико-химическими характеристиками поровых стенок.

Измерение поверхностной плотности электрического заряда (σ) показало, что у исходной мембраны она составляет -10^{-3}, а у обработанной пироуглеродом -1.9×10^{-4} Кл/м^2, при этом средний радиус пор равен 18 и 20 нм соответственно. Таким образом, пироуглеродная модификация поверхности неорганической мембраны на основе TiO_2 приводит к уменьшению ее заряда, при нанесении кристаллитов с L_c ~ 5–6 нм, более чем в 5 раз.

На рис. 4 приведены температурные зависимости коэффициентов ГДП для декана и этанола при течении через исходную (а) и модифицированную кристаллитами пироуглерода (б) мембраны. Видно, что в случае этанола для исходной мембраны он монотонно возрастает с повышением температуры, а для модифицированной его значение практически постоянно. При этом величина K сопоставима или даже несколько выше, чем это значение для исходной мембраны при максимальной температуре измерения (рис. 4). Такое поведение, на первый взгляд, объясняется ослаблением взаимодействия полярных молекул спирта (дипольный момент $\mu = 5.7 \times 10^{-30}$ Кл м) в исходной мембране со стенкой поры. Это вызывает уменьшение пристеночных адсорбционных слоев, начинающих разрушаться при повышении температуры, что и приводит к увеличению коэффициента ГДП.

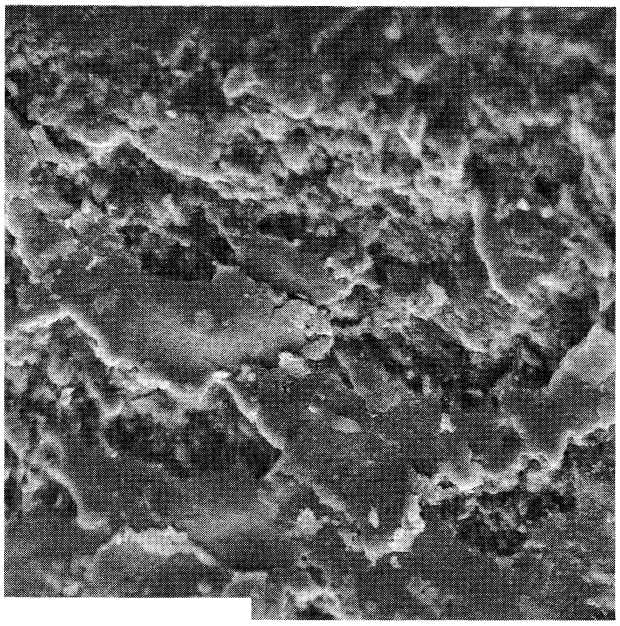


Рис. 3. Фотография участка мембраны, имеющего фрагментарное покрытие пироуглеродом.

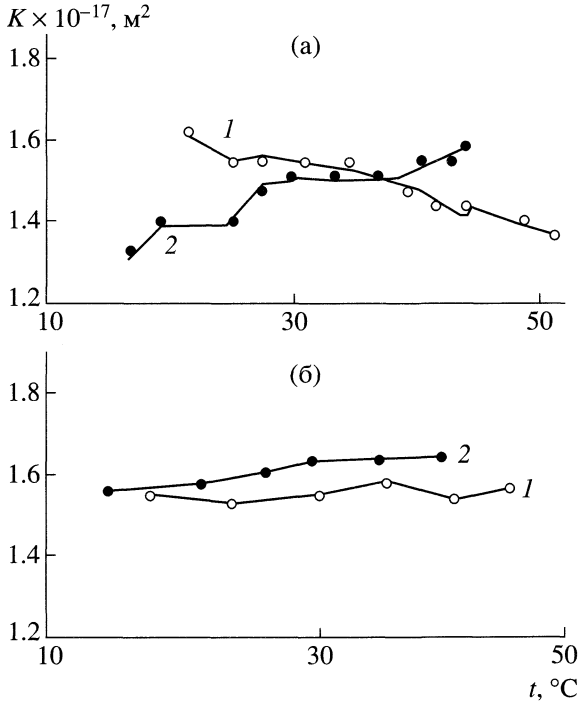


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов ГДП для декана (*1*) и этанола (*2*) при течении через исходную (а) и модифицированную кристаллитами пироуглерода (б) мембраны. Поверхностная плотность заряда – -10^{-3} и -1.9×10^{-4} Кл/м^2 соответственно.

Однако молекулы этанола могут взаимодействовать и между собой как за счет сил кулоновского притяжения, так и путем образования водородных связей. Молекулы спирта способны также адсорбироваться на стенках пор за счет водородных связей с находящимися на поверхности кислородными атомами TiO_2, которыми и обусловлен ее отрицательный заряд. В связи с этим, представляло интерес сравнить силу и энергию взаимодействия молекул спирта с поверхностью поры и между собой за счет кулоновских сил с энергией их водородных связей.

Будем рассматривать заряды диполей спиртовых молекул как точечные, тогда в системе "СИ" сила их взаимодействия будет иметь вид:

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\frac{q_1 q_2}{r_{12}^2}, \qquad (2)$$

где q_1 и q_2 – заряды диполей, Кл; r – расстояние между зарядами, м; ε – диэлектрическая проницаемость этанола; ε_0 – электрическая постоянная, равная 8.854×10^{-12} Кл^2/(м^2 Н).

При расчете параметров взаимодействия молекулы этанола с поверхностью поры полагаем, что ось спиртового диполя ориентирована перпендикулярно к этой поверхности. Поскольку ковалентный радиус водорода составляет $r_к = 0.30$ Å [11], величина точечного заряда на поровой поверхности, с которым взаимодействует диполь, определяется как:

$$q = \pi r_к^2 \sigma, \qquad (3)$$

причем ковалентные радиусы кислорода и водорода учитываются и при расчете диполь-дипольных взаимодействий молекул этанола.

Расстояние между молекулой спирта и поверхностью поры, а также между взаимодействующими молекулами этанола принимаем равным 2.74 Å, что соответствует средней длине водородной связи O–H···O для спиртов [11].

Поскольку радиус пор (18 и 20 нм) существенно больше размеров молекул этанола, то при их взаимодействии с поверхностью поры кривизну последней не учитываем. Напряженность электростатического поля вблизи заряженной поверхности поры определяется уравнением [12]

$$U = \sigma/\varepsilon_0\varepsilon, \qquad (4)$$

а энергия дипольной молекулы этанола в однородном электрическом поле U – выражением

$$E_{пв-дип} = -\mu U. \qquad (5)$$

При расчете энергий ассоциированных за счет кулоновских сил молекул этанола ($n = 2$), полагаем, что оси диполей располагаются на одной прямой. Рассмотрим дипольные молекулы спирта как систему неподвижных зарядов $q_1 \ldots q_4$, тогда

Таблица 2. Характеристика электростатического взаимодействия и энергии молекул этанола при течение через исходную (1) и модифицированную (2) мембраны

Образец	U, Н/Кл	$F_{\text{ПВ–дип}}$, Н по (2)	$F_{\text{эт–эт}}$, Н по (2)	$E_{\text{ПВ–дип}}$, кДж/моль	$E_{\text{эт–эт}}$, кДж/моль	$E_{\text{О–Н–О}}$, кДж/моль
1	-4.48×10^6	6.41×10^{-16}	9.24×10^{-12}	0.015	4.16	22.3
2	-8.52×10^5	1.22×10^{-16}	9.24×10^{-12}	0.0029	4.16	22.3

энергия этой системы может быть представлена в виде суммы:

$$E_{\text{эт–эт}} = 0.5\sum_{i=1}^{n} \varphi_i q_i, \qquad (6)$$

в которой:

$$\varphi_i = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \sum_{i \neq jj=1}^{n} (q_j/r_{ij}), \qquad (7)$$

где φ_i – потенциал в точке расположения заряда q_i, созданный всеми другими зарядами, м Н/Кл; r_{ij} – расстояние между зарядами q_i и q_j, м.

В табл. 2 приведены результаты расчетов сил и энергий взаимодействия молекул этанола со стенкой поры и между собой. Видно, что в первом случае электростатическое взаимодействие является очень слабым, и его не следует учитывать при анализе течения спирта через мембрану с оксидным составом поровой поверхности.

Вероятно, этот вывод можно распространить практически на все флюиды и мембраны, включая полимерные, поскольку молекулы этанола имеют весьма большой дипольный момент, а оксидная поверхность значительный заряд. Даже для трековых мембран, имеющих заряд поверхности приблизительно на порядок выше [13], чем у использованных в работе, сила этого взаимодействия будет незначительна.

Сила электростатического диполь-дипольного взаимодействия молекул этанола между собой на 4 порядка выше, чем со стенкой поры, а их энергия (4.16 кДж/моль) достигает энергии слабых водородных связей. Однако энергия водородной связи молекул спирта с электроотрицательными атомами кислорода составляет 22.3 кДж/моль [11].

Следовательно, в жидкой фазе молекулы этанола находятся в виде ассоциатов, образованных водородными связями. Для того чтобы образовывать устойчивые адсорбционные слои и влиять на коэффициент ГДП, взаимодействие этих молекул со стенкой поры должно иметь близкую энергетику. Поэтому очевидно, что молекулы спирта адсорбируются на стенках пор за счет образования водородных связей О–Н···О протона гидроксильной группы с электроотрицательными атомами кислорода из TiO_2, а наблюдаемое увеличение значения коэффициента ГДП при повышении температуры (рис. 4а) связано с разрывом этих связей. Необходимо отметить, что наблюдаемые изменения коэффициентов ГДП для исходной мембраны являются значимыми величинами (оценка по методу наименьших квадратов [14]).

Коэффициент ГДП для модифицированной мембраны выше, чем для исходной, и не меняется с ростом температуры (рис. 4б). Это объясняется тем, что после нанесения кристаллитов пироуглерода взаимодействие молекул этанола с поверхностью пор осуществляется только за счет электростатических сил ($F_{\text{пв–дип}} = 1.22 \times 10^{-16}$ Н), а его энергия составляет 2.9×10^{-3} кДж/моль (табл. 2). Вместе с тем, температурная зависимость коэффициента ГДП для спирта (рис. 4б) показывает, что разрушение ассоциатов молекул этанола, протекающее при повышении температуры, не влияет на проницаемость.

При относительно низких температурах измерения коэффициенты ГДП для неполярных молекул декана ($\mu = 0$) практически одинаковы как для исходной, так и для модифицированной мембран (рис. 4), что вполне закономерно. Однако ожидаемое при повышении температуры уменьшение коэффициента ГДП, связанное с нарушением параллельной стенкам поры ориентации линейных молекул декана, наблюдается только у исходной мембраны, а у модифицированной он практически не изменяется. Если учесть, как отмечалось ранее, что исходная и модифицированная мембраны имеют аналогичную пористую структуру, то напрашивается вывод, что модификация поверхности поровых каналов кристаллитами пироуглерода придает этой поверхности некие специфические свойства, связанные со структурой и строением этих кристаллитов. Можно предположить, что это связано с влиянием наноразмерности кристаллитов пироуглерода, нанесенных на поверхность поровых каналов. Для использованной в работе мембраны $L_c \sim 5$–6 нм. Возможно, найденный эффект объясняется характерной для наноматериалов избыточной энергией, обусловленной обилием поверхностей раздела (межкристаллитные границы, тройные стыки и т.п.). Наличие этой энергии может препятствовать нарушению параллельной ориентации линейных молекул декана относительно стенки поры в пристеночном слое.

Следует также отметить, что модификация мембраны кристаллитами пироуглерода нивелирует влияние различий в структуре и строении флюидов на коэффициент ГДП (рис. 4). Действительно, этанол, молекула которого содержит всего два атома углерода и один атом кислорода, но имеет большой дипольный момент, и декан, состоящий из десяти углеродных атомов, с $\mu = 0$, имеют практически одинаковые температурные зависимости для коэффициента ГДП (рис. 4б).

Приведенные результаты позволяют сделать заключение, что при течении жидкостей через ультрафильтрационные мембраны только сильные взаимодействия их молекул со стенкой поры, сравнимые с энергией водородной связи, оказывают существенное влияние на проницаемость. Очевидно, что при мембранном разделении смесей, компоненты которых способны образовывать водородные связи, а такими являются большинство химических соединений, производимых и используемых в химической, пищевой, медицинской промышленностях, главной проблемой процесса является быстрая потеря производительности мембранных модулей, связанная с образованием на стенках пор устойчивых адсорбционных слоев.

Одним из эффективных способов решения этой проблемы является модификация поверхности поровых каналов кристаллитами пироуглерода. Можно ожидать, что такая процедура, во-первых, существенно повышает проницаемость мембран при низких температурах эксплуатации, когда устойчивость адсорбционных слоев максимальна. Во-вторых, значительно увеличивает сроки пробега мембран и мембранных модулей без регенерации, обусловленной потерей производительности. В-третьих, позволяет проводить регенерацию в более мягких условиях, не подвергая пористую структуру мембран жесткой обработке (перегретый водяной пар, отжиг и пр.)

Кроме того, при нанесении пироуглерода достигается устойчивость к действию концентрированных щелочных сред, в которых мембраны оксидного или карбидного состава функционировать не могут. И, наконец, пироуглеродная модификация позволяет, за счет изменения размера пор, создавать высокоселективные мембраны для разделения как жидких, так и газообразных смесей. Таким образом, выполненное исследование фундаментальной проблемы мембранного разделения может иметь весьма перспективное технологическое развитие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32103).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Солдатов А.П., Школьников Е.И., Рогайлин М.И. и др.* // Патент РФ. 2002. № 2179064.
2. *Солдатов А.П., Родионова И.А., Школьников Е.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1659.
3. *Школьников Е.И., Волков В.В.* // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
4. *Школьников Е.И., Елкина И.Б., Волков В.В.* // Патент РФ. 1999. № 2141642.
5. *Школьников Е.И., Родионова И.А., Солдатов А.П. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 943.
6. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
7. *Королев Ю.М.* // ХТТ. 1995. № 5. С. 99.
8. *Луковников А.Ф., Королев Ю.М., Головин Г.С. и др.* // Там же. 1996. № 5. С. 3.
9. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* // Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Physical electronics / Ed by J. Chastain. Eden prairie MN, 1992.
10. *Березкин В.В., Волков В.И., Киселева О.А.* // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. С. 129.
11. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев.: Наукова думка, 1974.
12. *Кузьмичев В.Е.* Законы и формулы физики. Киев.: Наукова думка,1989.
13. Трековые мембраны: синтез, структура, свойства и применение. М.: Изд-во инст. крист. им. А.В. Шубникова, 2004. 171 с.
14. *Родионова И.А., Школьников Е.И., Волков В.В.* // Коллоид. журн. В печати.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 507–510

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.54

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА ОТНОСИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА УДЕРЖИВАНИЯ В ВЭЖХ

© 2006 г. В. И. Дейнека

Белгородский государственный университет

E-mail: deyneka@belgtts.ru

Поступила в редакцию 30.03.2005 г.

Показаны преимущества использования метода относительного анализа удерживания пар веществ в условиях обращенно-фазовой хроматографии. Экспериментально подтверждена высокая линейность графиков в координатах логарифмов факторов удерживания. Подтверждена общность зависимостей для пар веществ с относительно невысокой полярностью как при изменении состава подвижной фазы, так и при смене сорбента, возможные осложнения и способ их преодоления. Отмечено, что метод предназначен для исследования зависимостей "удерживание – строение вещества" и может быть использован для стандартизации хроматографических систем.

В обращенно-фазовой ВЭЖХ анализ удерживания веществ принято проводить в координатах $\lg k$ (логарифм фактора емкости) от φ (т.е от объемной доли обычно менее полярного модификатора) или от $\lg c$ (т.е. от логарифма молярной концентрации этого компонента) [1–4]. Оба варианта имеют теоретическое обоснование, а при некоторых условиях они практически эквивалентны. Основным недостатком этих подходов является нелинейность данных зависимостей в широком диапазоне подвижных фаз. В ряде работ [5–8] показана эффективность относительного анализа удерживания, в котором состав подвижной фазы в явном виде не присутствует. Удерживание вещества В по отношению к реперному веществу А в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ отличается высокой линейностью в логарифмических координатах ($\lg k$(B) относительно $\lg k$(A)) в широком диапазоне подвижных фаз. Это позволяет переносить полученные данные даже на пары веществ с другим строением основы [8]. Данный подход в некотором смысле восходит к методам сравнительного расчета М.Х. Карапетьянца [9, 10]. Хорошая линейность при сравнительном расчете величин удерживания большой группы веществ в условиях ГЖХ отмечалась ранее [10].

Цель работы – обоснование применения метода относительного анализа удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ.

В качестве основной характеристики удерживания вещества во всех методах анализа используется фактор емкости ($\lg k$). При его определении обязательно использование мертвого времени (мертвого объема). Однако проблема нахождения этого параметра хроматографической системы весьма непростая [11]. Поэтому принципиально важно рассмотрение некоторых аспектов, связанных с методом определения мертвого объема, и их влиянием на конечный результат.

Скорость перемещения максимума зоны вещества А по колонке (и, в конечном итоге, время удерживания) определяется распределением вещества между неподвижной и подвижной фазами:

$$v = u\frac{N_{mp}}{N_{mp} + N_{sp}} = u\frac{1}{k+1}, \qquad (1)$$

где v и u – скорости перемещения максимума зоны вещества А и подвижной фазы по колонке; N_{mp} и N_{sp} – количество молекул вещества А в подвижной и стационарной фазах соответственно; k – фактор емкости, равный отношению N_{sp}/N_{mp}.

Реальная хроматографическая колонка содержит не сплошные частицы сорбента, а пористый материал. В простейшем случае такая система может быть рассмотрена как пространство, содержащее межчастичный (т.е. большей частью движущийся) объем (V_0), сорбционный слой объемом V_s и внутренний объем пор, также остающийся неподвижным, но заполненный элюентом, неотличимым по составу от подвижной фазы (V_{0s}). Если коэффициент распределения вещества А между элюентом и неподвижной фазой равен K_A, удерживаемый объем вещества А равен V_R^A, то для фактора емкости справедлива формула:

$$k_A = \frac{V_R^A - V_0}{V_0} = \frac{N_{sp}}{N_{mp}} = \frac{V_s c_s(A) + V_{0s} c_m(A)}{V_0 c_m(A)} = \frac{V_s K_A + V_{0s}}{V_0}, \qquad (2)$$

Логарифмы факторов удерживания веществ при различных t_0, мин

x, об. %	Бензол			Толуол			*o*-Ксилол		
	1.62	1.80	1.98	1.62	1.80	1.98	1.62	1.80	1.98
80	0.105	0.064	0.024	0.247	0.211	0.176	0.365	0.332	0.301
70	0.298	0.264	0.231	0.463	0.433	0.403	0.599	0.571	0.544
60	0.513	0.484	0.455	0.704	0.677	0.651	0.860	0.835	0.810
50	0.740	0.713	0.688	0.966	0.941	0.917	1.15	1.126	1.104

Обозначения: x – содержание CH_3CN в элюенте. Колонка: 250 × 4 мм, Диасфер–110-С18, 6 мкм.

где $c_s(A)$ и $c_m(A)$ – молярные концентрации вещества А в сорбционном слое и в остальном объеме соответственно.

В качестве мертвого объема часто используют удерживаемый объем [11] так называемого несорбируемого вещества X, которое при малых размерах (т.е. при отсутствии гель-эффекта) должно иметь одинаковую концентрацию как в межчастичном пространстве, так и в порах сорбента. Для вещества X коэффициент распределения равен 0, но истинный фактор удерживания для него не равен нулю:

$$k_X = \frac{V_R^X - V_0}{V_0} = \frac{N_{sp}}{N_{mp}} = \frac{V_{0s}}{V_0}, \quad (3)$$

откуда удерживаемый объем вещества X равен:

$$V_R^X = V_0 + V_{0s}. \quad (4)$$

Следовательно, при таком подходе получают не истинное, а кажущееся значение фактора удерживания вещества А:

$$k_R^{A*} = \frac{V_R^A - V_R^X}{V_R^X} = \frac{V_s c_s(A)}{(V_0 + V_{0s})c_m(A)} = \frac{V_s}{V_0 + V_{0s}} K_A = \phi^* K_A. \quad (5)$$

Основным преимуществом такого подхода является получение параметра, прямо пропорционального коэффициенту распределения вещества А и кажущемуся фазовому соотношению (ϕ^*). Это позволяет сравнивать удерживание различных веществ на одной и той же колонке. Но при переходе к другим колонкам (с иным соотношением объемов), особенно с сорбентами различных фирм-производителей, возможны серьезные проблемы в сопоставлении удерживания.

В реальных хроматографических системах ситуация может быть усложнена различными процессами, например, выделением внутри пор сорбента обогащенных органическим модификатором фаз, которые также могут отвечать за удерживание веществ, но уже с другими коэффициентами распределения. Из модели исключены и внеколоночные объемы (например, объем капилляров, соединяющих выход колонки с детектором).

Точное определение всех необходимых объемов, строго говоря, экспериментально маловероятно, по различным причинам. Поэтому приходится довольствоваться некоторым простым методом, учитывая, что погрешности в определении факторов емкости практически неизбежны. Метод относительного анализа удерживания позволяет в значительной мере уменьшить эти погрешности.

В таблице представлены (кажущиеся) значения логарифмов факторов удерживания бензола, толуола и *o*-ксилола, рассчитанные с использованием мертвого времени, определенного по удерживанию нитрита натрия, и с 5%-ными погрешностями как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения этого параметра. Различия в абсолютных значениях логарифмов факторов удерживания превышают 0.03 единицы, что эквивалентно погрешности порядка 0.5 мин при времени удерживания вещества ~10 мин.

Применение метода анализа относительного удерживания при этих же условиях существенно нивелирует различия (рис. 1). Все точки с координатами по данным, приведенным в таблице, располагаются около одной прямой настолько близко, что на рис. 1 линии трендов для данных, рассчитанных для различных значений t_0, практически слились бы в одну линию ($R^2 > 0.99995$ во всех трех случаях):

$$\lg k(o\text{-ксилол}) = 0.1015 + 1.0873 \lg k(\text{толуол}) \quad (\text{при } V_0 = 1.80 \text{ мл}),$$
$$\lg k(o\text{-ксилол}) = 1.1085 + 1.0826 \lg k(\text{толуол}) \quad (\text{при } V_0 = 1.62 \text{ мл}), \quad (6)$$
$$\lg k(o\text{-ксилол}) = 0.0944 + 1.0917 \lg k(\text{толуол}) \quad (\text{при } V_0 = 1.98 \text{ мл}).$$

В диапазоне логарифмов фактора удерживания толуола (0–1 ед.) различие расчетных факторов удерживания *o*-ксилола при 5%-ной погрешности определения мертвого времени не превышает 0.007 ед. при погрешности определения собствен-

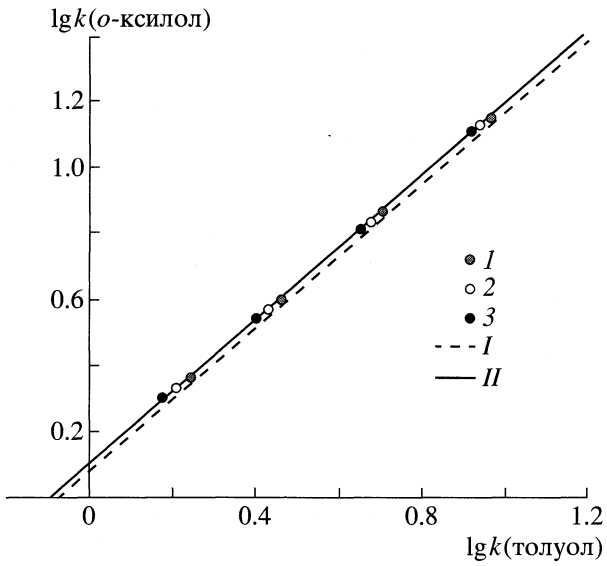


Рис. 1. Зависимости относительного удерживания пары *o*-ксилол – толуол. Условия см. табл. 1; *1* – $0.95t_0$, *2* – t_0, *3* – $1.05t_0$. Линии трендов: I – по данным для Zorbax ODS, II – при удвоенном значении.

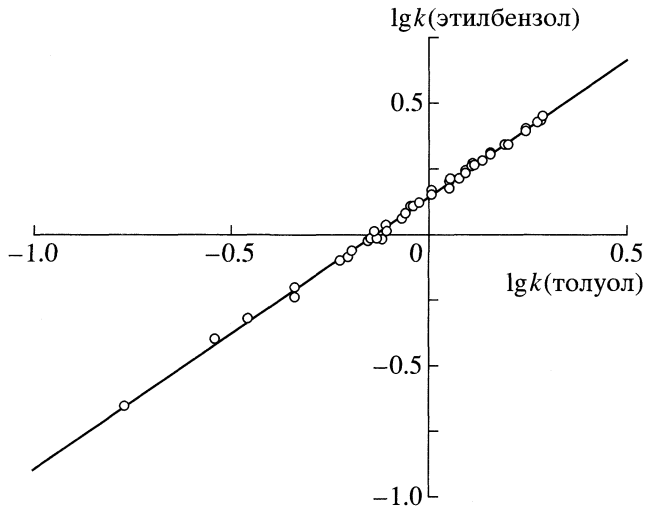


Рис. 2. Удерживание этилбензола относительно толуола. Данные для 41 стационарной фазы в элюенте 80% метанола и 20% фосфатного буфера (pH = 7) [12].

но параметра удерживания порядка 0.002 единиц. Если кажущееся фазовое соотношение в уравнении (5) для другой колонки вследствие большей степени покрытия поверхности обращенной фазой будет вдвое больше, чем для первой, то относительное удерживание будет описываться другим уравнением:

$$\lg k(o\text{-ксилол}) = 0.0753 + 1.0873 \lg k(\text{толуол}) \quad (\text{при } V_0 = 1.80 \text{ мл}). \quad (7)$$

Абсолютные значения кажущихся факторов емкости одного и того же вещества будут различаться уже на 0.300 единиц, что соответствует увеличению времени удерживания *o*-ксилола на 8 мин при $t_R = 10$ мин на первой колонке. Но, сравнивая уравнения (6) и (7), можно убедиться в том, что различие составляет лишь 0.026 (т.е. примерно 0.40 мин). В действительности различие упомянутого множителя, вероятно, не столь значительно для различных стационарных фаз. Поэтому линия тренда, рассчитанная по данным [3] (рис. 1), по удерживанию пары толуол – *o*-ксилол для фазы ZorbaxSil ODS практически неотличима от уравнения (6).

Следовательно, уравнения относительной зависимости удерживания пары веществ, полученные на одной колонке, могут быть перенесены на другую. В подтверждение данного тезиса была исследована зависимость удерживания пропил- и бутилбензоатов относительно этилбензоата на колонке размером 250 × 4 мм с сорбентом Диасфер-110-С18. По полученным уравнениям и удерживанию этилбензоата в условиях микроколоночной хроматографии на колонке 120 × 2 мм с сорбентом Сепарон SGX С18 рассчитано удерживание пропил- и бутилбензоата в элюенте с объемным соотношением ацетонитрил – вода 20 : 3 и пропилбензоата при соотношении растворителей 20 : 4. Полученные значения 6.40, 7.96 и 18.1 мин близки к экспериментальным: 6.44, 7.68 и 18.4 мин, соответственно. Это соответствие можно считать достаточно удовлетворительным, поскольку вследствие конструкционных особенностей внеколоночные объемы, не включенные в рассмотренную выше модель, в случае Милихрома весьма значительны. Отметим также, что по нашим данным фаза Сепарон SGX С18 отличается существенно большими временами удерживания как неполярных, так и высокополярных (даже ионных – антоцианов) соединений по сравнению с фазами Диасфер110-С18, Reprosil Pur C18, Кромасил С18 и др.

Известно, что остаточные силанольные группы и способ их нейтрализации (энд-кеппинг) могут вносить большой вклад в суммарное удерживание полярных соединений. Национальным институтом стандартов и технологии США веден Сертификат Анализа (Standart Reference Material®870) [14] для тестирования колонок. В стандарте предполагается измерение факторов емкости толуола, этилбензола, хинизарина и амитриптилина, но интерпретация этих параметров носит условно количественный характер. Применяя предлагаемый в данной работе подход, т.е. исследуя относительное удерживание пар веществ для 41 стационарной фазы различных фирм производителей [12], получаем линейную зависимость удерживания этилбензола относительно толуола

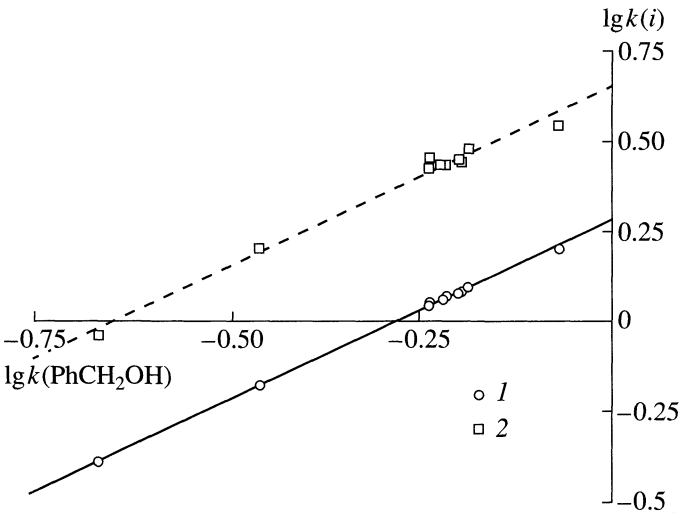


Рис. 3. Удерживание 3-фенилпропанола и *n*-пентиланилина относительно бензилового спирта. Данные для 10 различных обращенно-фазовых сорбентов в элюенте ацетонитрил – вода (или фосфатный буфер, pH 2.8) 50 : 50 [13]: *1* – 3-фенилпропанол; *2* – *n*-пентиланилин.

для всех без исключения стационарных фаз (P = = 0.95, n = 41, R^2 = 0.9977, рис. 2):

$$\lg k(\text{этилбензол}) = 0.1416 \pm 0.0037 + (1.0393 \pm 0.0162)\lg k(\text{толуол}). \quad (8)$$

Т.е., измерение фактора удерживания этилбензола практически бессмысленно, поскольку оно определяется удерживанием толуола. Но для хинизарина и амитриптилина, содержащих высоко активные по отношению к образованию водородных связей и хелатированию катионов металлов группы, линейные корреляции по данным [12] не получаются. Следовательно, предлагаемый в данной работе подход применим для исследования удерживания веществ с относительно небольшой полярностью.

Однако если выбрать соединения, в которых вклад в суммарное удерживание за счет образования водородных связей одинаков или близок, то линейная корреляция относительного удерживания может сохраниться даже при определенных различиях в активности остаточных силанольных групп. Это подтверждается анализом данных работы [13] по удерживанию 3-фенилпропанола и *пара*-пентиланилина относительно бензилового спирта на десяти колонках, заполненных различными обращенными фазами (рис. 3).

Применимость метода анализа относительного удерживания высоко полярных соединений на одной колонке доказана в работах по исследованию взаимосвязи между структурой и удерживанием антоцианов [6–8] и производных индола [14].

Таким образом, метод относительного анализа удерживания может быть использован при исследовании хроматографического поведения веществ различной полярности на выбранной стационарной фазе. Метод позволяет установить закономерности удерживания слабополярных веществ общие для всех стационарных обращенных фаз. Метод применим также для стандартизации стационарных обращенных фаз по удерживанию слабополярных соединений, а при некоторых условиях – и по удерживанию полярных соединений.

Автор выражает благодарность академику В.В. Лунину за ценные советы при обсуждении материалов статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vailaya A., Horvayh C.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 829. P. 1.
2. *Ko J., Ford J.C.* // Ibid. 2001. V. 913. P. 3.
3. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
4. *Схунмакерс П.* Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 400 с.
5. *Дейнека В.И., Староверов В.М., Фофанов Г.М., Балятинская Л.Н.* // Хим.-фарм. журн. 2002. Т. 36. № 7. С. 44.
6. *Дейнека В.И., Григорьев А.М., Староверов В.М., Борзенко О.Н.* // Химия природ. соединений. 2003. № 2. С. 137.
7. *Дейнека В.И., Григорьев А.М.* // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 305.
8. *Дейнека В.И., Григорьев А.М.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 923.
9. *Карапетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наук, 1965.
10. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. С. 95.
11. *Rimmer C.A., Simmons C.R., Dorsey J.G.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 965. P. 219.
12. Certificate of Analysis. SRM 870, Column Performance Test Mixture for Liquid Chromatography, National Institute of Standards and Techology, Gaithersburg. MD. 2000.
13. *Wilson N.S., Nelson M.D., Dolan J.W. et al.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 961. P. 171–193.
14. *Дейнека В.И., Хлебников В.А., Симаков С.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1886.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 511–516

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.54

КАРТА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ИНКРЕМЕНТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ В МЕТОДЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА УДЕРЖИВАНИЯ В ВЭЖХ

© 2006 г. В. И. Дейнека

Белгородский государственный университет

E-mail: deyneka@belgtts.ru

Поступила в редакцию 30.03.2005 г.

В работе показано, что линейность в координатах метода относительного анализа удерживания веществ позволяет построить и проанализировать карты разделения сложных смесей веществ при различных составах подвижной фазы по набору двух экспериментальных данных (на границах диапазона состава элюентов). С использованием метода относительного анализа удерживания экспериментально показано, что использование инкрементных зависимостей как разности параметров удерживания соответствующих веществ при некотором фиксированном составе подвижной фазы не корректно. Приведено обоснование нового подхода, по которому анализируются линии трендов в координатах метода относительного анализа удерживания.

В предыдущей работе [1] было представлено экспериментальное подтверждение линейности зависимостей $\lg k$ (B) – $\lg k$ (A) для пар веществ (A и B) в обращенно-фазовой хроматографии и отмечено значение мертвого объема при анализе этих соотношений. Показана общность указанных зависимостей для колонок, заполненных сорбентами различных производителей, и отмечены возможные отклонения и способ их учета.

Целью настоящей работы является построение и анализ карты разделения, а также экспериментальное и теоретическое обоснование сопоставления инкрементных зависимостей в методе относительного анализа удерживания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование удерживания в относительных координатах (см. рис. 1) эффективно в случае фенильных неподвижных фаз. Из 12 корреляционных зависимостей, выполненных по данным работы [2] и приведенных на рис. 1, только в одном случае отклонение от линейности весьма заметно: для *н*-октанола-1 относительно хризена. Однако факторы удерживания октанола в использованных условиях меньше единицы, а при этом небольшие погрешности в определении мертвого объема могут привести к заметному искажению конечного результата [1]. По предварительным данным аналогичный подход применим и к нормально-фазовой хроматографии в условиях очевидной нелинейности зависимостей $\lg k$ – состав подвижной фазы.

Исследование разделения смеси веществ, включая вещества с близкими параметрами удерживания и инверсиями порядков элюирования, более удобно проводить в относительных координатах, чем по традиционно используемой зависимости $\lg k$ от состава подвижной фазы вследствие высокой линейности отношений в первом случае. Для составления карты разделения достаточно записать хроматограммы в двух составах элюентов (на границах приемлемого диапазона) и соединить соответствующие точки прямыми линиями (рис. 2). Возможность полного разделения избранных компонентов может быть исследована добавлением к линиям трендов двух ограничивающих линий, учитывающих ширину каждой из хроматографических зон. По приведенным на рис. 2 данным можно определить, что возможно несколько вариантов порядка элюирования, поскольку только в рассмотренном интервале подвижных фаз наблюдаются инверсии удерживания бензола и этилового эфира *п*-нитробензойной кислоты; бензола и этилового эфира фенилуксусной кислоты, этиловых эфиров бензойной и *п*-нитробензойной кислот.

Исследование относительного удерживания большого числа пар соединений, проведенное как по собственным, так и по литератрным данным, показало, что тангенсы углов наклона регрессионных прямых, как правило, не равны единице. А из этого следует, что часто используемый критерий, названный селективностью ($\alpha = k_1/k_2$), не является константой даже для используемой колонки и несколько различающихся соотношений одних и тех же компонентов подвижной фазы. И только параметры регрессионной прямой явля-

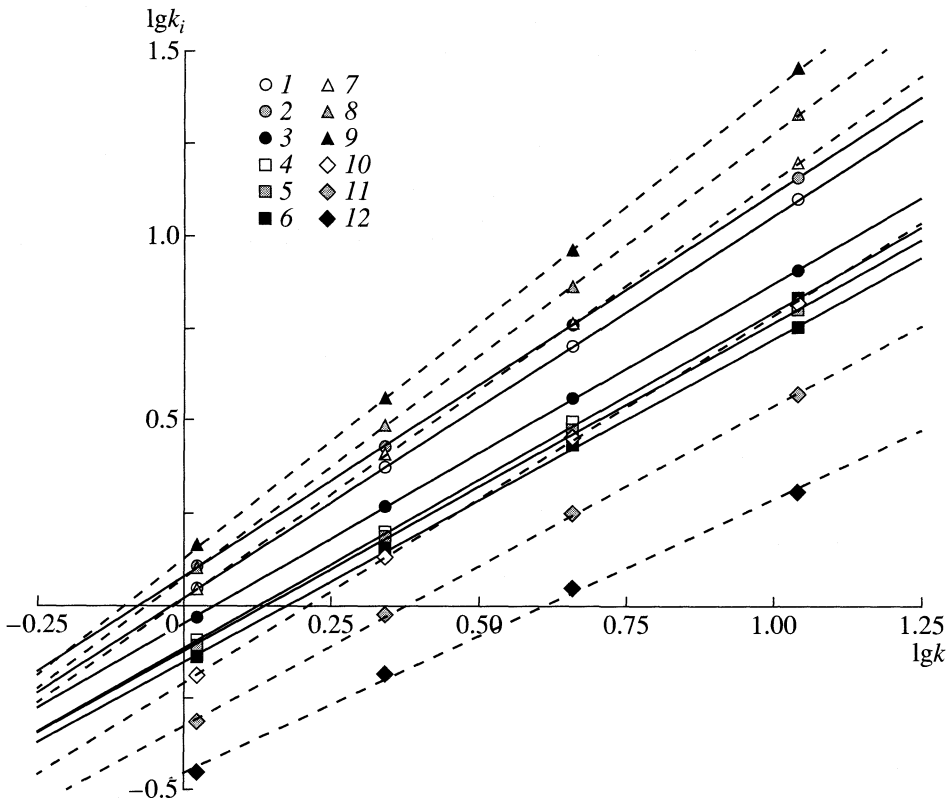


Рис. 1. Удерживание соединений относительно хризена по данным работы [2]. Стационарная фаза: YMC phenyl; подвижные фазы системы CH_3CN–H_2O: *1* – тетрацен, *2* – бензопирен, *3* – пирен, *4* – антрацен, *5* – фенантрен, *6* – флуорен, *7* – гептилбензол, *8* – октилбензол, *9* – нонилбензол, *10* – додеканол-1, *11* – деканол-1, *12* – октанол-1.

ются надежными критериями относительного удерживания, оставаясь практически неизменными при длительной работе колонки и при использовании нестандартизованных растворителей одной и той же системы, что позволяет использовать более дешевые растворители.

По физическому смыслу метод относительного анализа удерживания веществ соответствует отказу от исследования закономерностей изменения удерживания в нелинейных координатах "удерживание – состав подвижной фазы". В предлагаемом пространстве графика $\lg k(\mathrm{B})$ как функции $\lg k(\mathrm{A})$ каждая точка соответствует конкретной сумме энергий всех видов взаимодействий, характеризующих всю хроматографическую систему. При изменении состава подвижной фазы точка для выбранной пары веществ будет перемещаться в данном пространстве. Причем положение точки и характер ее перемещения должен зависеть от типа модификатора подвижной фазы, если изменение типа модификатора приводит к изменению вклада различных видов взаимодействий (дисперсионных, ориентационных, индукционных, образования водородных связей и т.д.) в суммарный энергетический эффект. Так как для различных типов модификаторов этот вклад различен, то и линии тренда могут быть различными.

Например, для относительного удерживания триацилглицеролов, образованных радикалами α-линоленовой (Лн), линолевой (Л) и олеиновой кислот (О), различия поведения в системе ацетон – ацетонитрил и ацетон – метанол очевидны (рис. 3). Можно заметить, что различия увеличиваются пропорционально изменению числа двойных связей в молекулах, что, вероятно, соответствует изменению вкладов π-взаимодействий, отсутствующих при введении метанола, но имеющих место при введении ацетонитрила в подвижную фазу.

Следовательно, предлагаемый метод (сравнением линий трендов в качественно различных составах элюентов) может быть использован для количественной оценки вкладов различных взаимодействий в суммарный результат, т.е. как альтернативный метод классификации растворителей на количественном уровне.

В пространстве относительного анализа особое значение имеет координатная диагональ (биссектриса координатного угла). Она соответствует поведению вещества А относительно самого себя. Расстояние между этой диагональю и линией

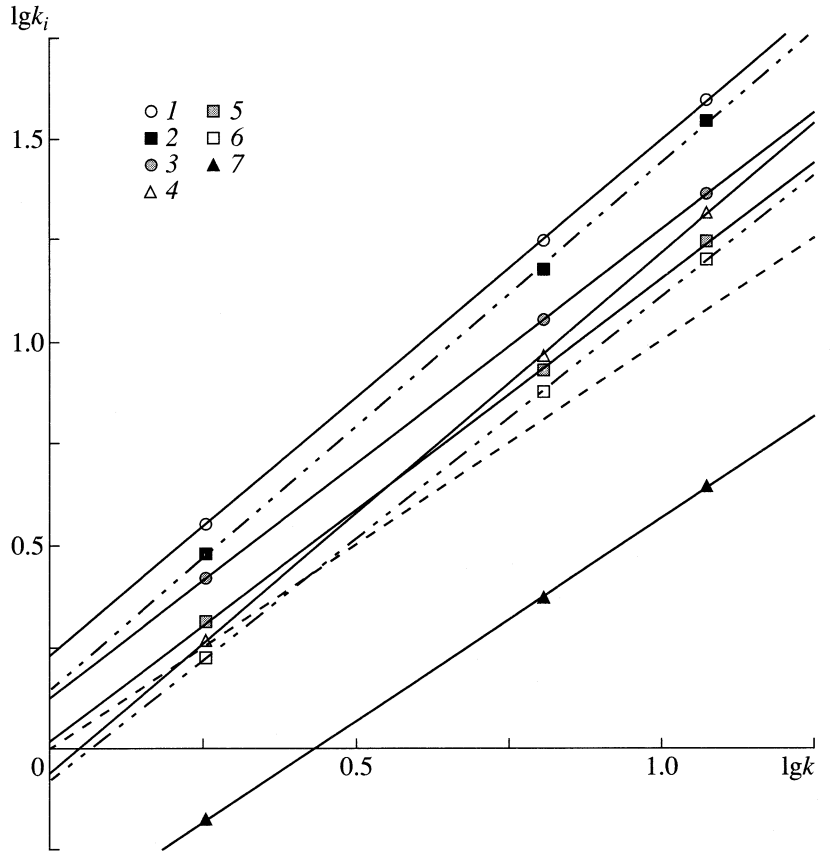


Рис. 2. Удерживание веществ относительно бензола. Колонка: 250 × 4 мм Кромасил С18; элюенты системы CH_3CN–H_2O: *1* – *о*-ксилол, *2* – пропилбензол, *3* – толуол, *4* – этил(*п*-нитробензоат), *5* – этилбензоат, *6* – этил(фенилацетат), *7* – этил(*п*-гидроксибензоат).

конкретного тренда (по вертикали) соответствует инкременту, т.е. разности:

$$\Delta(A \longrightarrow B) = \lg k(B) - \lg k(A). \qquad (1)$$

Исследованию инкрементных зависимостей было посвящено значительное количество работ (см. обзор [3] и монографию [4]). Однако значительного прогресса в этом направлении так и не удалось достичь. Дело в том, что попытки сопоставления конкретных значений инкрементов для конкретных составов подвижных фаз, но полученные с использованием колонок, заполненных сорбентами различных производителей, никак не обоснованы. Интуитивные предположения в этом случае оказываются ошибочными. Поскольку, как было показано с применением относительного анализа удерживания, линии трендов пар веществ (не слишком высокой гидрофильности) являются общими по крайней мере для целого ряда сорбентов [1], тогда при одинаковых составах элюентов, но различных сорбентах соответствующие точки могут быть значительно смещенными по линии тренда. Следовательно, соответствующие инкременты не обязаны быть при этом одинаковыми.

Кроме того, не обосновано также прямое сравнение инкрементов, соответствующих одинаковым изменениям структур веществ, построенных на различных основах (т.е. для различных рядов гомологов), при конкретном составе элюента даже для одной и той же колонки. Например, в работе [5] было показано, что замена глюкозидного радикала (3-Glu) на рутинозидный (3-Rut) приводила к одинаковому изменению удерживания в координатах $\lg k$ (3-RutX) – $\lg k$ (3-GluX) вне зависимости от агликона X (дельфинидина, цианидина, петунидина, пеонидина и мальвидина). Но при любом заданном составе подвижной фазы инкременты $\Delta(\text{Glu} \longrightarrow \text{Rut}) = \lg k$ (3-RutX) – $\lg k$ (3-GluX) для каждого из агликонов различны.

Объяснение указанных экспериментальных фактов может быть получено следующим методом. Перейдем к традиционному рассмотрению удерживания от состава подвижной фазы. Нелинейность зависимости $\lg k$ от концентрационного параметра теоретически предсказуема [6, 7] и даже используется в хроматографической практике для аппроксимации удерживания веществ на чисто водные элюенты [8]. Учитывая высокую ли-

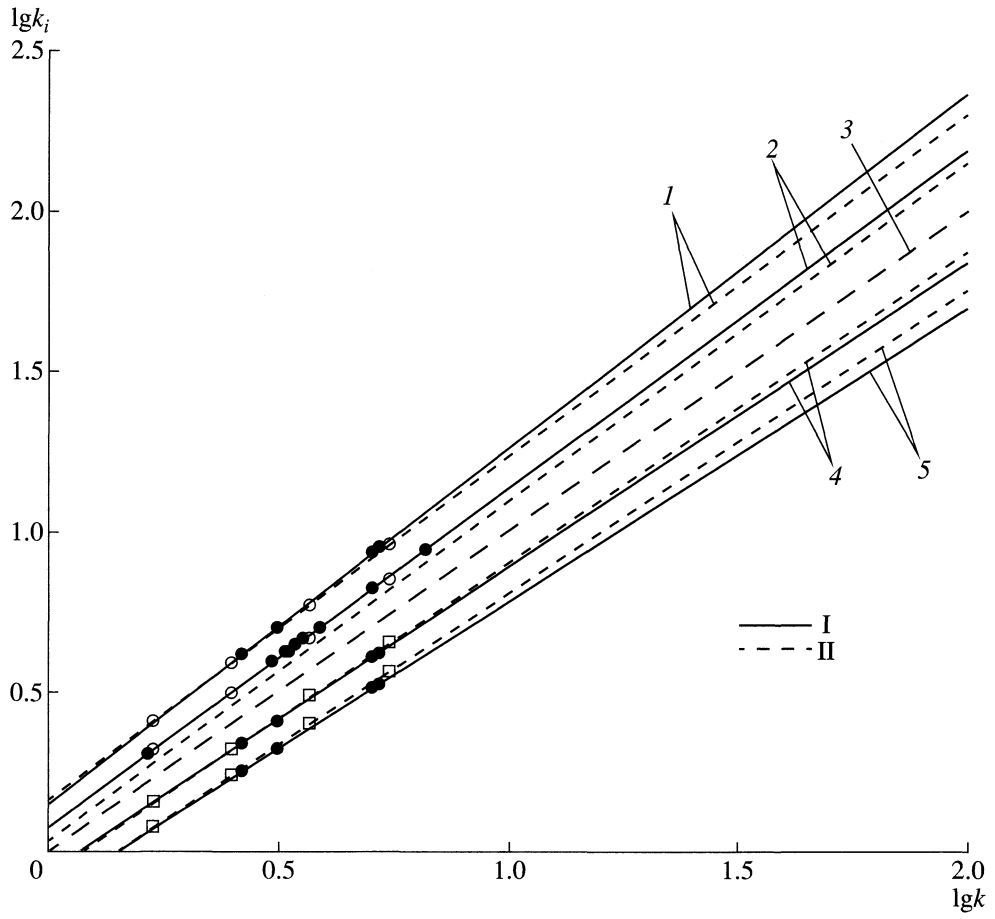


Рис. 3. Зависимости удерживания триацилглицеролов от lg$k$: *1* – ЛО$_2$, *2* – Л$_2$О, *3* – Л$_3$, *4* – ЛнЛ$_2$, *5* – Лн$_2$Л; I – элюенты системы ацетон – ацетонитрил, II – элюенты системы ацетон – метанол.
Колонка: 250 × 4 мм, Кромасил С18.

нейность в координатах метода относительного анализа удерживания пар веществ, понятно, что изменение (нелинейное) концентрационной шкалы для достижения линейности по одному из рассматриваемых веществ приведет к линейности для всех остальных.

Указанная операция эквивалентна замене линейной функции концентрации (объемной доли или логарифма мольной концентрации одного из компонентов бинарного элюента) на некоторую нелинейную функцию концентрации в традиционных уравнениях, применяемых для исследования удерживания веществ как функции состава элюента:

$$\lg k = \lg k_0 - S\Phi^*(m), \qquad (2)$$

где k и k_0 – факторы емкости вещества при данном составе подвижной фазы и при чисто водном элюенте, S – элюирующая сила растворителя, $\Phi^*(m)$ – нелинейная функция концентрации органического модификатора подвижной фазы.

Элюирующая сила растворителя, (S), признанная характеристикой компонента подвижной фазы, является производной фактора емкости вещества А по функции концентрации:

$$S(\mathrm{A}) = d(\lg k(\mathrm{A}))/d(\Phi^*(m)). \qquad (3)$$

Для вещества В в общем случае элюирующая сила окажется иной:

$$S(\mathrm{B}) = d(\lg k(\mathrm{B}))/d(\Phi^*(m)). \qquad (4)$$

По этой причине предлагалось [9] введение трех дескрипторов:

$$\lg k = (\lg k)'_0 + p'(E^N_{\mathrm{Tm}} - E^N_{\mathrm{Ts}}), \qquad (5)$$

где p' – дескриптор, характеризующий свойства конкретного вещества, E^N_{Tm} и E^N_{Ts} – дескрипторы, характеризующие подвижную и стационарную фазы соответственно.

Следовательно, истинной характеристикой инкрементных зависимостей должна быть разность

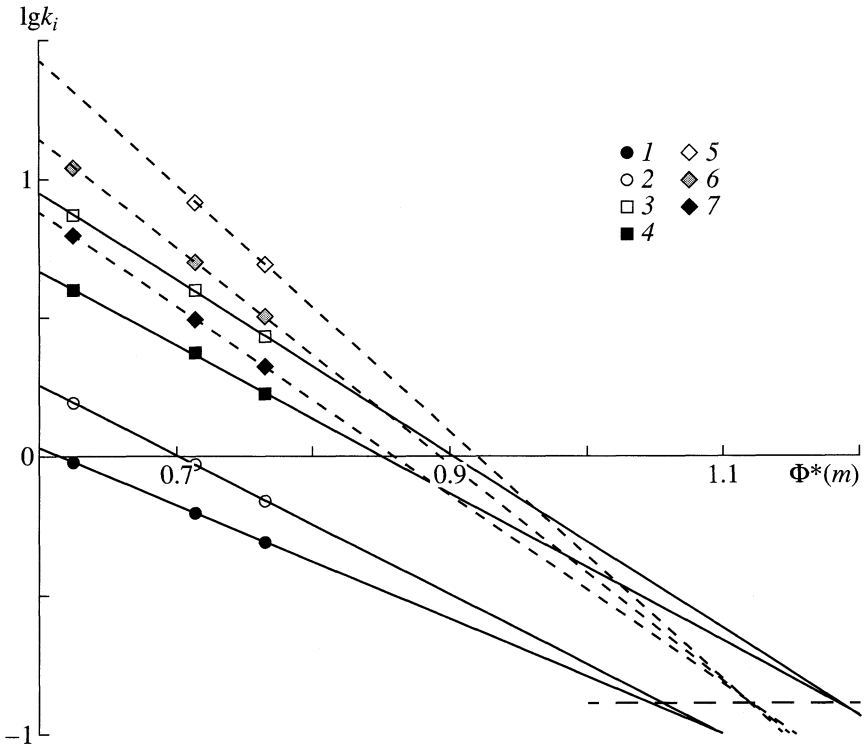


Рис. 4. Зависимости факторов удерживания ряда соединений от функции состава подвижной фазы: *1* – фенол, *2* – *n*-крезол, *3* – бензол, *4* – толуол, *5* – этилбензоат, *6* – пропилбензоат, *7* – бутилбензоат.
Колонка: 80 × 2 мм, Сепарон SGX C18; подвижные фазы метанол–вода (76.9, 71.4 и 62.5 об. % метанола), 100 мкл/мин.

между тангенсами углов наклона прямых на графике $\lg k - \Phi^*(m)$:

$$\delta(\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}) = S(\mathrm{B}) - S(\mathrm{A}), \qquad (6)$$

а не случайная величина разности логарифмов факторов удерживания при некотором составе подвижной фазы и для некоторой конкретной стационарной фазы.

Вероятно, единственной обоснованной точкой отсчета параметров удерживания может служить точка, соответствующая отсутствию различия между стационарной и подвижной фазами, при которой удерживание равно фазовому соотношению [1]. Но вследствие различия свойств базовых веществ A и B (различных дескрипторов p' в уравнении (5)) при любой (даже нелинейной) используемой концентрационной шкале по конкретному органическому модификатору достижение этих точек может происходить при различных значениях функции концентрации. В таком случае для различных рядов гомологов можно ожидать тенденцию к пересечению линий трендов в различных (по оси абсцисс), но одинаковых (по оси ординат) точках на графике $\lg k - \Phi^*(m)$.

В подтверждение высказанных положений на рис. 4 представлены линии трендов для логарифмов факторов удерживания ряда ароматических производных в "линеаризованных" концентрационных координатах. Точки пересечения имеют примерно равные ординаты, но заметно смещены по оси абсцисс. Очевидно, что сопоставление инкрементов (соответствующих добавлению CH_3-группы к исходной основе) при любом заданном составе подвижной фазы лишено всякого смысла, поскольку расстояние от точки пересечения соответствующих линий трендов для всех пар будет различным. Сопоставление разностей тангенсов углов наклона в парах показывает, что все пары инкрементных зависимостей (δ_i) различны: δ(бензол ⟶ толуол) = 0.486, δ(фенол ⟶ *n*-крезол) = = 0.454, δ(этилбензоат ⟶ пропилбензоат) = 0.505, δ(пропилбензоат ⟶ бутилбензоат) = 0.559.

Однако вряд ли следует проводить такой анализ в координатах $\lg k - \Phi^*(m)$ из-за возможных серьезных погрешностей в изменении концентрационных шкал. Метод относительного анализа удерживания существенно надежнее и в данном случае; однако имеются некоторые особенности.

Пусть прямые линии трендов для пары гомологов (A* и A) пересекаются в точке (x_A, y_0). Линия тренда для вещества A будет выражаться формулой:

$$(\lg k(\mathrm{A}) - y_0)/(x - x_\mathrm{A}) = S(\mathrm{A}). \qquad (7)$$

Для гомолога вещества A – A*:

$$(\lg k(A^*) - y_0)/(x - x_A) = S(A) + \delta. \quad (8)$$

Исключая $(x - x_A)$ из уравнений (7) и (8), получаем выражение:

$$\lg k(A^*) = \left(1 + \frac{\delta}{S(A)}\right)\lg k(A) - \frac{\delta}{S(A)}y_0. \quad (9)$$

Аналогично, для пары гомологов B и B*:

$$\lg k(B^*) = \left(1 + \frac{\delta}{S(B)}\right)\lg k(B) - \frac{\delta}{S(B)}y_0. \quad (10)$$

При равенстве $S(A)$ и $S(B)$ (или при близости этих параметров) уравнения (9) и (10) становятся эквивалентными:

$$\lg X^* = a + b\lg X, \quad (11)$$

хотя при любом заданном составе подвижной фазы инкременты $\Delta(A \longrightarrow A^*)$ и $\Delta(B \longrightarrow B^*)$ различны. Этим и объясняются найденные закономерности для удерживания одинаковых гликозидов различных антоцианидинов [5].

При неравенстве $S(A)$ и $S(B)$ для сопоставления инкрементных соотношений в методе относительного анализа удерживания удобнее воспользоваться иным подходом. Необходимо для каждого состава подвижной фазы рассчитать инкременты $\Delta(A \longrightarrow A^*) = \lg k(A^*) - \lg k(A)$ и $\Delta(B \longrightarrow B^*) = \lg k(B^*) - \lg k(B)$ и определить зависимость полученных инкрементов от логарифмов фактора удерживания любого вещества, например, A, определенных в тех же условиях. При преобразовании уравнений (7)–(10) получаем:

$$\Delta(A \longrightarrow A^*) = \frac{\delta}{S(A)}\lg k(A) - \frac{\delta}{S(A)}y_0, \quad (12)$$

$$\Delta(B \longrightarrow B^*) = \frac{\delta}{S(A)}\lg k(A) - \frac{\delta}{S(A)}y_0 + \delta(x_A - x_B), \quad (13)$$

т.е. эквивалентность инкрементных зависимостей выражается в одинаковом наклоне линий регрессий по уравнениям (12) и (13).

О значении надежности используемых значений мертвых объемов хроматографических систем в методе относительного анализа удерживания речь шла в работе [1]. Исследование удерживания серии гомологов имеет практическое значение, поскольку предоставляет возможность расчета термодинамически обоснованного мертвого объема, исходя из предположения о постоянстве изменения фактора емкости при последовательном добавлении метиленовых групп, которое в конечном итоге выражается известной формулой [10]:

$$\frac{V_R(N) - V_0}{V_R(N+1) - V_0} = \frac{V_R(N+1) - V_0}{V_R(N+2) - V_0}, \quad (14)$$

где N, $N + 1$ и $N + 2$ – последовательные гомологи некоторой общей основы.

Для расчета мертвого объема по формуле (14) можно исследовать удерживание эфиров кислот, исключая метиловые и этиловые эфиры как стартовые гомологи, из-за индукционного эффекта COO-фрагмента молекул. Так при исследовании удерживания гексилового, гептилового, октилового и нонилового эфиров *пара*-нитробензойной кислоты (колонка: 120 × 2 мм, Сепарон SGX C18; подвижные фазы системы вода – ацетонитрил) при определении мертвого времени по первым трем гомологам были получены инкременты, равные инкременту перехода от октилового эфира к ниониловому при всех составах подвижной фазы. Однако для удерживания этилового (Et), пропилового (Pr) и *н*-бутилового (Bu) эфиров бензойной кислоты в тех же условиях инкремент $\Delta(Et \longrightarrow Pr) = \lg k(Pr) - \lg k(Bu)$ оказался не равным инкременту $\Delta(Pr \longrightarrow Bu) = \lg k(Bu) - \lg k(Pr)$.

Таким образом, в работе показана возможность и перспективы использования карты разделения сложных смесей веществ по методу относительного анализа удерживания, включающих даже инверсии порядка элюирования индивидуальных компонентов. Предложено теоретическое обоснование новому подходу в оценке селективности разделения веществ в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Автор выражает благодарность академику В.В. Лунину за ценные замечания при обсуждении материалов и построении концепции метода анализа относительного удерживания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дейнека В.И.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 507.
2. *Hanai T., Hubert J.* // J. Chromatogr. 1984. V. 291. P. 81.
3. *Smith R.M.* // Ibid. 1993. V. 656. P. 381.
4. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
5. *Дейнека В.И., Григорьев А.М.* // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 305.
6. *Valko K., Snyder L.R., Glajch J.L.* // J. Chromatogr. 1993. V. 656. P. 501.
7. *Ko J., Ford J.C.* // J. Chromatogr. A. 2001. V. 913. P. 3.
8. *Kaliszan R., van Straten M.A., Markuszewski M. et al.* // Ibid. 1999. V. 855. P. 455.
9. *Bosch E., Bou P., Roses M.* // Anal. Chim. Acta. 1994. V. 299. P. 219.
10. *Rimmer C.A., Simmons C.R., Dorsey J.G.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 965. P. 219.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 517–522

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ УДЕРЖИВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2006 г. Н. Ю. Шумская*, С. В. Курбатова*, О. Г. Ларионов**

*Самарский государственный университет

**Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: <curbatsv@ssu.samara.ru>

Поступила в редакцию 31.03.2005 г.

Рассмотрены закономерности удерживания некоторых производных адамантана в нормально-фазовом и обращеннофазовом вариантах высокоэффективной жидкостной хроматографии. Получены значения фактора удерживания и относительного удерживания изученных соединений при хроматографировании с различными элюентами. Исследовано влияние природы и элюирующей силы подвижной фазы на удерживание производных адамантана.

Исследование взаимосвязи между строением молекул органических соединений и их хроматографическим удерживанием является одним из аспектов широко обсуждаемой в настоящее время проблемы “структура – свойство”. Перспективным методом установления таких соотношений является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), позволяющая не только изучать межмолекулярные взаимодействия в системе сорбат – сорбент – элюент, но и моделировать некоторые биохимические процессы, протекающие в живом организме [1].

Неизменный интерес исследователей вызывает хроматографическое поведение производных адамантана, проявляющих различные виды биологической активности в связи с ярко выраженной липофильной природой объемного адамантанового каркаса. В литературе достаточно подробно описано хроматографическое поведение производных адамантана в условиях газовой хроматографии [2, 3]. Значительно меньше публикаций, посвященных ВЭЖХ таких соединений, особенно если молекула сорбата помимо адамантанового каркаса включает другие объемные радикалы и функциональные группы [4, 5].

В связи с этим целью нашей работы явилось изучение взаимосвязи между строением молекул функциональных производных адамантана и их хроматографическим удерживанием в жидкостной хроматографии при элюировании органическими и водно-органическими подвижными фазами. Исследовано также влияние природы и элюирующей силы подвижной фазы на хроматографическое удерживание указанных соединений.

Объектами исследования были карбонильные производные адамантана, структурные формулы которых представлены в табл. 1.

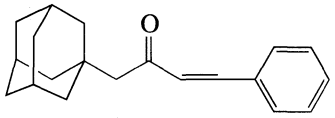
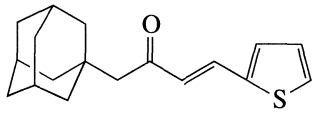
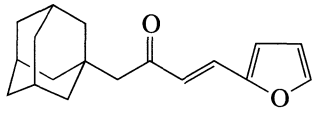
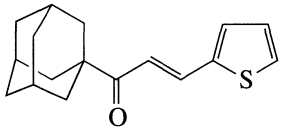
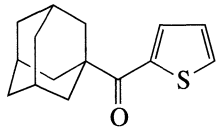
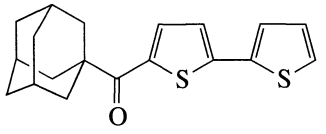
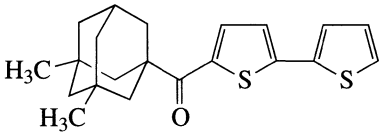
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на жидкостном хроматографе “Laboratorni Pristroje” с УФ-спектрофотометрическим детектором при длине волны 290 нм. Для хроматографического разделения использовали стеклянные насадочные колонки длиной 150 мм, внутренним диаметром 3.3 мм, размер частиц сорбента 7 мкм. В качестве сорбента использовали Separon SGX CN, элюенты – гексан, хлористый метилен, смеси метанол–вода и ацетонитрил–вода (7 : 3 по объему) при температуре ~20°C. Растворы сорбтивов готовили растворением сухих индивидуальных веществ в подходящем растворителе. Удерживание исследованных соединений характеризовали величиной фактора удерживания (k), рассчитанного по формуле

$$k = (t_R - t_м)/t_м,$$

где t_R – время удерживания исследуемого вещества, $t_м$ – время удерживания несорбирующегося компонента (нитрит натрия) и относительной величины r, рассчитываемой по формуле $r = k_i/k_{st}$. (стандарт – бензол). Для количественной оценки различий в удерживании исследуемых веществ определяли разности их дифференциальных мольных свободных энергий сорбции по формуле

Таблица 1. Значения относительного удерживания (r) и разности мольных энергий Гиббса сорбции ($\delta(\Delta G)$, кДж/моль) карбонильных производных адамантана (неподвижная фаза – Separon SGX CN)

№	Сорбат	r	$-\delta(\Delta G)$	r	$-\delta(\Delta G)$	r	$-\delta(\Delta G)$	r	$-\delta(\Delta G)$
		Гексан		Метиленхлорид		Ацетонитрил–вода (7 : 3)		Метанол–вода	
1		1.51	1.003	0.97	−0.074	1.26	0.563	1.64	1.204
2		1.64	1.205	0.96	−0.099	1.22	0.484	1.56	1.083
3		1.66	1.234	0.98	−0.049	1.16	0.361	1.46	0.921
4		1.54	1.051	0.99	−0.024	1.21	0.464	1.51	1.003
5		1.40	0.801	0.98	−0.049	1.17	0.382	1.33	0.694
6		1.38	0.784	1.4	0.819	1.28	0.601	1.96	1.638
7		1.27	0.582	2.59	2.317	1.36	0.749	2.37	2.101

$$\delta(\Delta G)_{i,\,st} = -RT\ln(k_i/k_{st}) = -RT\ln(r_{i/st}), \quad (T = 293\ \text{K}).$$

Полученные значения приведены в табл. 1 и 2.

Значения площади поверхности молекулы (S), дипольного момента (μ), поляризуемости (α), энергии гидратации ($E_{гидр}$), молярной рефракции (MR) и коэффициента распределения в системе *н*-октанол – вода ($\lg P$) были рассчитаны полуэмпирическим методом AM1 с полной оптимизацией геометрии молекул с использованием программы HyperChem (табл. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хроматографическое удерживание в жидкостной хроматографии, как известно, определяется совокупностью межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат – сорбент – элюент, которые, в свою очередь, связаны с характером распределения электронной плотности и строением молекул – участников процесса. Поэтому при оценке хроматографического поведения производных адамантана мы попытались учесть, с одной стороны, влияние состава и природы элюента и, с другой стороны, строение молекул сорбата. Поскольку параметры удерживания пропорциональны изменению свободной энергии, связанному с процессом хроматографического распределения, то соотношения между структурой разделяемых веществ и их хроматографическими параметрами можно рассматривать как пример линейного соотношения энергии Гиббса [6].

Таблица 2. Значения фактора удерживания (k) для колонок Separon SGX C_{18} (I) и Separon SGX CN (II)

Сорбат	Этанол–вода (7 : 3)	Ацетонитрил–вода (7:3)	Метанол–вода (7 : 3)
	I	II	
1	8.07	0.87	1.36
2	6.87	0.91	1.29
3	5.37	0.82	1.05
4	6.38	0.81	1.14
5	4.09	0.76	0.93
6	10.69	0.96	1.99
7	19.72	1.02	2.64

В нормально-фазовой ВЭЖХ основной вклад в удерживание вносят специфические взаимодействия молекул сорбата с поверхностью сорбента. В то же время известно, что полярные неподвижные фазы (например, цианофазы) не ограничивают выбор подвижных фаз для хроматографической системы, поэтому при их использовании в зависимости от природы элюента возможно осуществление как нормально-фазового (НФ), так и обращенно-фазового (ОФ) вариантов ВЭЖХ [7]. Для описания процесса удерживания в НФ ВЭЖХ наиболее часто используются модели удерживания Снайдера – Сочевинского [8] и Скотта – Кучеры [9], связывающие удерживание веществ с элюирующей силой подвижной фазы, а для бинарных элюентов – с содержанием полярной добавки (модификатора) в подвижной фазе.

Элюирующая способность подвижной фазы, как известно, может быть охарактеризована с помощью параметра адсорбционной силы растворителя ε^0, представляющего собой с физической точки зрения относительную энергию взаимодействия молекул подвижной фазы с поверхностью адсорбента [10]. Обычно на полярных неподвижных фазах (НФ-вариант) увеличение полярности растворителя приводит к повышению элюирующей способности, тогда как в ОФ ВЭЖХ наблюдается обратная зависимость [1]. Снайдером [8] предложена также система сравнения растворителей, базирующаяся на различии силы растворителей (S) с учетом их хроматографических характеристик. Помимо величин ε^0 и S для характеристики подвижной фазы используют так называемый параметр растворимости (δ), введенный Хильдебрандом и Скоттом [11]. Предполагается, что существуют четыре отдельных вклада в полную величину параметра δ, обусловленных дисперсионными силами (δ_d), ориентацией молекул (δ_o), протоноакцепторными (δ_a) и протонодонорными свойствами (δ_h) [12]. Поэтому при рассмотрении влияния природы элюента на удерживание рекомендуется учитывать все эти параметры подвижной фазы. В табл. 4 представлены соответствующие физико-химические характеристики использованных нами подвижных фаз.

Известно, что модификация силикагеля позволяет получить неподвижные фазы различной полярности, которые в сочетании с элюентами разной природы значительно расширяют диапазон селективности хроматографической системы. В целом полярность материалов, модифицированных органическими радикалами с амино- и цианогруппами, меньше, чем у исходных силикагелей, поэтому полярные органические соединения удерживаются такими сорбентами слабее. В качестве сорбента нами использован Separon SGX-CN – силикагель с привитыми цианоэтильными группами (9% углерода, 1.4% азота), характеризущийся умеренной полярностью. В зависимости от природы используемого элюента на данной неподвижной фазе возможна реализация как нор-

Таблица 3. Некоторые физико-химические характеристики исследованных соединений

№	Соединение	μ, D	S, Å^2	$-E_{гидр}$, ккал/моль	lg$P$	MR, см^3/моль	α, Å^3
1	1-Метиладамантилстирилкетон	2.659	39.90	0.95	5.16	86.90	33.70
2	1-Адамантилметилвинил-(2'-тиенил)кетон	2.398	38.90	1.48	4.45	85.44	33.95
3	1-Адамантилметилвинил-(2'-фурил)кетон	2.574	38.06	1.40	4.11	79.30	30.49
4	1-Адамантилвинил-(2'-тиенил)кетон	3.147	35.88	1.75	4.52	81.19	32.11
5	1-Адамантил(2'-тиенил)кетон	2.658	28.72	0.45	3.17	71.04	28.63
6	1-Адамантил(2'.2"-дитиенил)кетон	3.234	37.10	1.82	3.91	94.89	38.54
7	3.5-Диметил-1-адамантил-(2',2"-дитиенил)кетон	3.658	44.84	–1.87	4.78	103.84	42.22

Таблица 4. Физико-химические характеристики использованных элюентов

Элюент	$\varepsilon^0_{силик}$ [1]	S [1]	δ	δ_d	δ_o	δ_a	δ_h
Гексан	0.01	0	7.29	7.74	0.02	0	0
Метиленхлорид	0.32	3.1	10.02	7.96	3.67	1.92	4.07
Ацетонитрил	0.5	5.8	12.50	7.33	10.17	0.39	3.70
Метанол	0.7	5.1	15.15	7.18	6.72	7.18	13.53

Обозначения: S – сила растворителя. Параметры растворимости δ [12].

мально-фазового, так и обращенно-фазового варианта ВЭЖХ.

В табл. 1 приведены значения относительного удерживания сорбатов (стандарт бензол) для растворителей с различной элюирующей силой. Как следует из табл. 1, при использовании метиленхлорида в качестве элюента значения относительного удерживания оказываются минимальными практически для всех исследованных сорбатов. Этот факт также хорошо иллюстрирует график, представленный на рис. 1, из которого видно, что зависимость величины относительного удерживания от элюирующей силы растворителя имеет параболический характер с минимумом в точке, соответствующей удерживанию сорбатов с метиленхлоридом в качестве элюента. Обычно такие параболические (или U-образные) графики характерны для зависимости между величинами удерживания и концентрацией органического растворителя

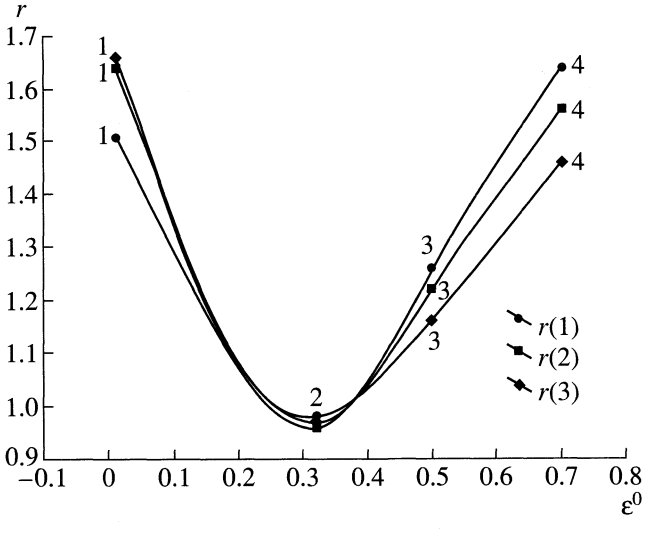


Рис. 1. Корреляция между относительным удерживанием ($r_{R/st}$) и элюирующей силой растворителей (ε^0) (элюенты – 1-гексан, 2-метиленхлорид, 3-ацетонитрил, 4-метанол; $r(1)$, $r(2)$, $r(3)$ – относительное удерживание для сорбатов 1, 2, 3 – в соответствии с нумерацией в табл. 1).

(или воды) в элюенте [12]. Так, в частности, аналогичная закономерность получена в работе [1] при изучении хроматографического поведения органических оснований. При этом показано, что выраженный параболический характер кривой, отражающей зависимость $\lg k$ от c (или $\lg c$) в широком интервале величин, обусловлен изменением соотношения энергии полярных и неполярных взаимодействий молекул сорбата и элюента с неподвижной фазой.

В нашем случае существование такого ярко выраженного минимума может быть обусловлено высоким значением дисперсионной составляющей параметра растворимости метиленхлорида (δ_d, табл. 4) по сравнению с другими использованными элюентами, вследствие чего данный элюент способен к более сильному дисперсионному взаимодействию с молекулами сорбата. Кроме того, если предположить возможность реализации в этой системе обращенно-фазного варианта жидкостной хроматографии, то для молекул элюента характерным будет гидрофобное взаимодействие с углеводородной "прокладкой", связывающей атомы кремния силиконовой основы сорбента и функциональную конечную CN-группу неподвижной фазы [7]. В пользу такого механизма свидетельствуют и большие значения относительного удерживания 1-адамантил(2',2"-дитиенил)- и 3,5-диметил-1-адамантил-(2',2"-дитиенил)кетонов (вещества 6 и 7 табл. 1), имеющих максимальные значения поляризуемости и, таким образом, в значительной степени склонных именно к дисперсионному взаимодействию. Кроме того, как следует из табл. 2, величины фактора удерживания этих веществ при использовании обращенной фазы C_{18} оказываются существенно больше таковых для других сорбатов. В случае же реализации НФ-варианта ВЭЖХ (с гексаном в качестве элюента) значения относительного удерживания для этих соединений минимальны.

Наилучшее разделение исследованных сорбатов было достигнуто в условиях ОФ-хроматографии на сорбенте Separon SGX C_{18} (табл. 2). При использовании цианофазы хорошая селективность

достигается с бинарной подвижной фазой метанол – вода, поскольку в этом случае, очевидно, также реализуется ОФ-вариант ВЭЖХ. Добавление воды к органическому элюенту увеличивает его гидрофильность, при этом функциональные группы неподвижной фазы быстро насыщаются, и за удерживание, по-видимому, становятся ответственными гидрофобные взаимодействия сорбатов с углеводородной "прокладкой" [7]. Значения относительного удерживания в этом случае возрастают при переходе от смеси ацетонитрил – вода с большей элюирующей силой (S = 7.12) к смеси метанол – вода (S = 6.63).

На рис. 2 сопоставлены данные по удерживанию исследованных соединений на сорбентах Separon SGX C_{18} и Separon SGX-CN. Величины удерживания, изображенные таким образом, характеризуют сравнительную селективность двух систем, при этом расположение точек вдоль одной линии свидетельствует об одинаковом механизме удерживания и близкой селективности двух сорбентов [1]. Однако изменение состава и природы элюента приводит к изменению селективности системы с цианофазой, в результате чего изменяется порядок элюирования исследованных соединений, что еще раз указывает на возможность реализации как нормально-фазного (с неполярным гексаном), так и обращенно-фазного (при использовании метанола и ацетонитрила) вариантов ВЭЖХ в выбранной хроматографической системе.

Принято считать, что влияние структуры молекул сорбата на удерживание опосредуется такими основными факторами, как соотношение полярных и неполярных структурных фрагментов в молекулах сорбатов, распределение электронной плотности, геометрическое строение, внутримолекулярные взаимодействия, а также экранирование полярных функциональных групп [12]. Еще А. Мартин показал, что заместитель изменяет коэффициент распределения растворенного вещества на величину, которая зависит от природы заместителя и использованных подвижной и неподвижной фаз [13], поэтому наличие функциональных групп различной химической природы в адамантановом каркасе существенно влияет не только на физико-химические характеристики производных адамантана, но и на их хроматографическое удерживание. Кроме того, как показано в литературе, удерживание этих соединений во многом определяется существованием в молекулах так называемого "эффекта клетки", заключающегося в поглощении электронной плотности адамантильным ядром в результате перекрывания "тыльных" сторон орбиталей узловых атомов углерода. Известно, что в подобного рода перекрывании могут участвовать только орбитали третичных атомов углерода в адамантильном остове, что приводит к различиям в сорбционных свойствах соединений с заместителями у узловых и мостиковых атомов

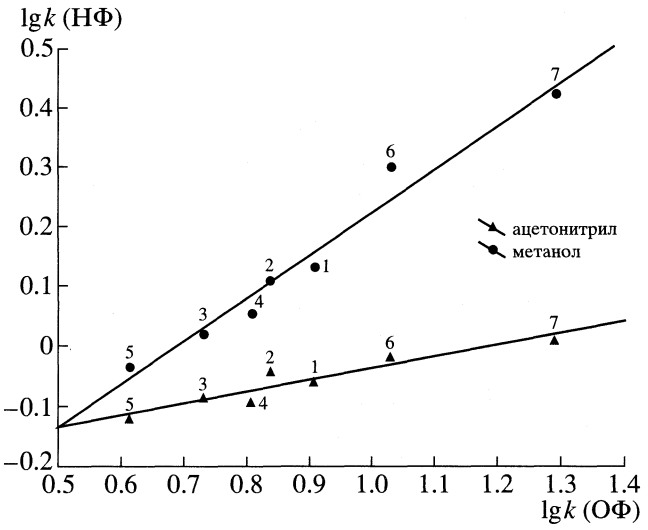


Рис. 2. Корреляция между величинами удерживания исследованных соединений для НФ- и ОФ-вариантов ВЭЖХ (нумерация веществ в соответствии с табл. 1).

углерода [2]. Следует, однако, заметить, что при хроматографировании таких достаточно сложных полифункциональных соединений, как адамантилкетоны, в условиях НФ ВЭЖХ и с использованием полярных элюентов трудно оценить конкретный вклад каждого отдельного эффекта.

В выбранной хроматографической системе НФ-вариант реализуется при использовании в качестве элюента *н*-гексана. В этих условиях различия в значениях относительного удерживания исследованных соединений невелики, а сами величины изменяются в порядке, обратном для ОФ-варианта. Однако и в этом случае характеристики удерживания оказываются достаточно чувствительными даже к незначительным изменениям структуры молекулы: так, в частности, введение двух метильных радикалов при переходе от 1-адамантил-(2',2"-дитиенил)кетона к 3,5-диметил-1-адамантил-(2',2"-дитиенил)кетону приводит к возрастанию величины r, что, вероятно, связано с ростом липофильности последнего (табл. 3) и усилению взаимодействия с элюентом. Кроме того, известно, что атомы водорода при узловых атомах углерода адамантанового каркаса обладают повышенной сорбционной активностью, связанной с реализацией эффекта клетки. Молекулы сорбатов, в которых атомы водорода замещены на метильные группы, удерживаются на полярных неподвижных фазах слабее, чем с незамещенным каркасом. Подобная закономерность имеет место и в газо-жидкостном, и в газо-адсорбционном вариантах хроматографии [2, 4]. Таким образом, в целом удерживание кетонов определяется как общими размерами молекул, содержащих объемные заместители в адамантановом каркасе, их мо-

лекулярной массой, так и природой и положением заместителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
2. *Багрий Е.И.* Адамантаны. Получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
3. *Vodicka L., Kriz J., Prusova P., Burkhard J.* // J. Chrom. 1980. V. 198. № 2. P. 457.
4. *Соловова Н.В., Яшкин С.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1509.
5. *Шатц В.Д., Коробкова Т.И.* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1985. № 6. С. 683.
6. *Герасименко В.А., Набивач В.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 10. С. 1740.
7. Руководство по современной тонкослойной хроматографии / Под ред. О.Г. Ларионова. М.: НС по хроматографии РАН, 1994. 310 с.
8. *Snyder L.R., Dolan J.W., Gant G.R.* // J.Chromatogr. 1979. V. 165. P. 3.
9. *Scott R.P.W., Cucera P.* // Ibid. 1978. V. 149. P. 93.
10. Жидкостная колоночная хроматография / Под ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янака. М.: Мир, 1978. 555 с.
11. *Hildebrand J.H., Scott R.L.* Solubility of non-electrolytes. N.Y.: Dower. 1964. 150 p.
12. *Kaliszan R.* Qantitative Structure-Chromatographic Retention Relationships. N.-Y.: Wiley-interscience publication, 1987. 303 p.
13. *Martin A.J.P.* // Biochem.Soc. Symp. 1949. V. 3. P. 4.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 523–527

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА РАЗДЕЛЕНИЯ ЭКВИМОЛЯРНОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ

© 2006 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 19.04.2005 г.

Результаты термодинамического анализа процесса жидкостной экстракции, в котором разделение компонентов смеси происходит вследствие термодинамической неравновесности фаз, обобщены и сопоставлены с данными, полученными при изучении акта разделения смеси, осуществляемого за счет подвода энергии от внешнего источника. Предложен вариант термодинамической интерпретации оптимальных условий разделения эквимолярной бинарной смеси жидкостной экстракцией.

Общеизвестна огромная значимость процессов разделения [1–5]. Для оценки и сравнения эффективности различных методов разделения смесей, близких к свойствам совершенных (идеальных) растворов, часто используют понятия "работа разделения" и "ценность смеси" [2–4]. В связи с этим большой интерес [1, 4] представляет термодинамическая интерпретация указанных понятий и оптимальных условий тонкого разделения [2].

В общей теории разделения [2, 4, 5] различают в основном два вида процессов. В одном виде (газовая диффузия, центрифугирование, термодиффузия, однофазная полевая хроматография [6–8] и др.) разделение компонентов смеси обеспечивается за счет подвода энергии от внешнего источника. Термодинамический эффект разделения заключается в изменении (уменьшении) энтропии смешения разделяемых компонентов [2, 4]. Результаты термодинамического анализа акта разделения эквимолярной бинарной смеси, осуществляемого за счет подвода энергии от внешнего источника, обобщены в [9], где рассматривается модель ступени равновесного разделения и дана термодинамическая интерпретация понятий "работа разделения" и "ценности смеси". По данным [9], соотношение между изменением энтропии и ценностью смеси имеет вид:

$$\Delta S_{\text{см},\alpha} = R\frac{A_0 + B_0\alpha^{1/2} - 1}{4}\frac{}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\alpha^{1/2},$$

а наибольшая работа, которую можно совершить при обратимом разделении смеси, следует из уравнения

$$W_T = T\Delta S_{\text{см},\alpha} = -\Delta U.$$

Здесь R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, A_0 и B_0 – количество молей разделяемых компонентов А и В в смеси, α – коэффициент разделения [2] и ΔU – изменение внутренней энергии источника (электрического аккумулятора в [9]).

В другом виде процессов (кристаллизация, экстракция, двухфазная хроматография и др.) разделение смеси происходит вследствие термодинамической неравновесности фаз [2, 5]. Согласно [10], при кристаллизации термодинамический эффект разделения заключается в изменении энергии Гиббса системы вследствие изменения энтропии смешения разделяемых компонентов. Настоящая работа представляет собой попытку термодинамической интерпретации элементарного акта и оптимальных условий разделения бинарной смеси жидкостной экстракцией с учетом и привлечением данных [9].

Рассмотрим процесс экстракции в одноступенчатом аппарате (см. рис. 1) на примере разделения эквимолярной смеси компонентов А и В в условиях их независимого распределения между двумя фазами С и D. При использовании двух взаимонерастворимых экстрагентов в количествах C_0 и D_0 молей и соответствующем вводе исходной смеси (см. рис. 1) в экстракторе обеспечивается осуществление обратимого акта разделения [2], характеризуемого равновесным коэффициентом разделения α. Поэтому в экстракторе, содержа-

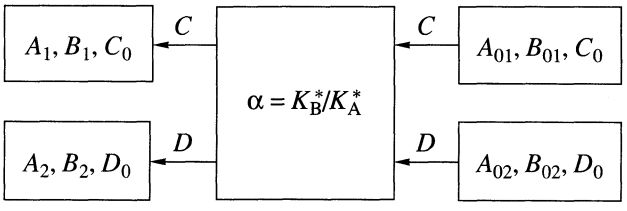


Рис. 1. Ступень экстракции I ($A_1 + A_2 = A_0 = B_0 = B_1 + B_2$, $K_B^* = \alpha^{1/2}$ и $K_A^* = 1/\alpha^{1/2}$).

щем $A_0 = A_{01} + A_{02}$ молей одного из разделяемых компонентов и $B_0 = B_{01} + B_{02}$ молей другого ($A_{01} = B_{01}$, $A_{02} = B_{02}$), получают два раствора, из которых можно выделить фракции, различающиеся содержанием разделяемых компонентов (A_1, B_1 молей – в одной фракции и A_2, B_2 молей – в другой). В общем случае $C_0 \neq D_0$.

Элементарный акт разделения будем характеризовать параметрами

$$\alpha = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}\Big/\frac{1-B_1/B_0}{1-A_1/A_0} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2}, \quad \beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}$$

и уравнениями

$$B_1/B_0 = (\alpha-\beta)/(\alpha-1), \quad B_2/B_0 = (\beta-1)/(\alpha-1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha-\beta)/\beta(\alpha-1),$$

$$A_2/A_0 = \alpha(\beta-1)/\beta(\alpha-1).$$

Степень деления фракций и степень деления исходной смеси следуют из уравнений

$$\Theta = \frac{A_1+B_1}{A_0+B_0} = \frac{1}{2}\left(\frac{A_1}{A_0}+\frac{B_1}{B_0}\right),$$

$$1-\Theta = \frac{A_2+B_2}{A_0+B_0} = \frac{1}{2}\left(\frac{A_2}{A_0}+\frac{B_2}{B_0}\right),$$

$$\frac{A_{01}+B_{01}}{A_0+B_0} = \frac{B_{01}}{B_0} = \frac{A_{01}}{A_0} = \frac{C_0}{C_0+D_0} = \frac{k_0}{1+k_0},$$

$$\frac{A_{02}+B_{02}}{A_0+B_0} = \frac{B_{02}}{B_0} = \frac{A_{02}}{A_0} = \frac{D_0}{C_0+D_0} = \frac{1}{1+k_0},$$

где

$$k_0 = \frac{B_{01}}{B_{02}} = \frac{A_{01}}{A_{02}} = \frac{A_{01}+B_{01}}{A_{02}+B_{02}} = \frac{C_0}{D_0}.$$

Для рассматриваемой системы справедливы равенства

$$\frac{A_{01}}{A_{01}+B_{01}} = \frac{A_{02}}{A_{02}+B_{02}} = \frac{A_0}{A_0+B_0},$$

$$\frac{B_{01}}{A_{01}+B_{01}} = \frac{B_{02}}{A_{02}+B_{02}} = \frac{B_0}{A_0+B_0}$$

и

$$\frac{A_{01}}{A_{01}+B_{01}+C_0} = \frac{A_{02}}{A_{02}+B_{02}+D_0},$$

$$\frac{B_{01}}{A_{01}+B_{01}+C_0} = \frac{B_{02}}{A_{02}+B_{02}+D_0}.$$

Для совершенных растворов A и B в фазах C и D перенос A и B через границу раздела фаз отсутствует, и, согласно [11, 12], имеем $\alpha = 1$. В тех случаях, когда указанные растворы являются предельно разбавленными

$$\alpha = \frac{\gamma_B^{\infty D}}{\gamma_B^{\infty C}}\Big/\frac{\gamma_A^{\infty D}}{\gamma_A^{\infty C}},$$

где γ_i^{∞} – коэффициенты активности при бесконечном разбавлении [11, 12].

Как известно [11], при разделении компонентов бинарной смеси жидкостной экстракцией наилучшие результаты получают при объемном соотношении экстрагентов C и D, соответствующем симметричному разделению

$$\lambda_{опт} = V_C/V_D = (1/K_A K_B)^{1/2},$$

где

$$K_A = (A_1/V_C)/(A_2/V_D),$$

$$K_B = (B_1/V_C)/(B_2/V_D),$$

$$\alpha = K_B/K_A,$$

V_C и V_D – объемы фаз C и D. Оптимальному значению λ отвечают соотношения

$$k_B = 1/k_A = \alpha^{1/2},$$

$$\lambda^*_{опт} = C_0/D_0 = (1/K^*_A K^*_B)^{1/2} = k_0 = 1/K^*_0,$$

$$\beta = \frac{k_B}{k_A}\frac{1+k_A}{1+k_B} = \alpha^{1/2},$$

где

$$k_B = B_1/B_2, \quad k_A = A_1/A_2,$$

$$k_B/k_A = \alpha,$$

$$K^*_B = (B_1/C_0)/(B_2/D_0), \quad K^*_A = (A_1/C_0)/(A_2/D_0),$$

$$K^*_B/K^*_A = \alpha.$$

Согласно [13], изменение энергии Гиббса в экстракционной системе следует из уравнения

$$-\Delta G = \Delta n_B RT \ln K^*_B - \Delta n_A RT \ln K^*_A - T\Delta S,$$

где

$$\Delta n_B = B_1 - B_{01} = B_{02} - B_2 = B_0\left(\frac{\alpha-\beta}{\alpha-1} - \frac{k_0}{1+k_0}\right),$$

$$\Delta n_A = A_2 - A_{02} = A_{01} - A_1 = A_0\left(\frac{\alpha\beta-1}{\beta\alpha-1} - \frac{1}{1+k_0}\right)$$

и

$$\Delta S = R\left\{B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{C_0/(C_0+D_0)} + \frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{D_0/(C_0+D_0)}\right] + \right.$$

$$+ A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{C_0/(C_0+D_0)} + \frac{A_2}{A_0}\ln\frac{A_2/A_0}{D_0/(C_0+D_0)}\right]\Bigg\}.$$

Сумма величин переноса компонентов A и B через границу раздела фаз для изучаемой системы следует из соотношений

$$\Delta n_B + \Delta n_A = B_1 - A_1 = A_2 - B_2 =$$
$$= \frac{A_0 + B_0}{2}\frac{\alpha-\beta}{\alpha-1}\frac{\beta-1}{\beta}.$$

Производная $d(\Delta n_A + \Delta n_B)/d\beta$ при приравнивании ее к нулю приводит к оптимальному значению $\beta = \alpha^{1/2}$. Этому значению β соответствуют $\lambda_{опт}$ и максимальная степень разделения компонентов A и B, характеризуемая с учетом [11] величиной

$$\frac{B_1}{B_0} - \frac{A_1}{A_0} = \frac{\alpha-\beta}{\alpha-1}\frac{\beta-1}{\beta} = \frac{2(\Delta n_B + \Delta n_A)}{A_0 + B_0}.$$

Для симметричного разделения [11], т.е. для такого разделения, при котором доля компонента B в фазе C, выходящей из ступени, равна доле компонента A в фазе D, покидающего ту же ступень, справедливы уравнения

$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2}+1),$$
$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha^{1/2}+1),$$
$$A_1 = B_2, \quad A_2 = B_1,$$
$$\Theta = 1 - \Theta = 0.5.$$

Для симметричного разделения при $C_0 = D_0$, $\beta = \alpha^{1/2}$ и значениях α, близких к единице, в соответствии с данными [13] и приведенными выше уравнениями

$$-\Delta G_I = RT\frac{A_0 + B_0}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2} =$$
$$= RT\frac{\Delta n_A + \Delta n_B}{4}\ln\alpha = T\Delta S_{см,\alpha},$$

т.е. в рассматриваемом случае жидкостной экстракции приращение ценности смеси, как это следует из приведенных равенств, достигается не за счет подвода энергии от внешнего источника, а за счет убыли энергии Гиббса системы при переносе Δn_A и Δn_B молей A и B через границу раздела фаз. Наибольшая работа, которую можно совершить в обратимом процессе [9] с использованием выделенных фракций (A_1, B_1 – в одной фракции и A_2, B_2 – в другой), следует из уравнения

$$W_T = T\Delta S_{см,\alpha}.$$

Рассматриваемым условиям разделения ($C_0 = D_0$, $\beta = \alpha^{1/2}$) отвечают максимальный термодинамический эффект разделения и соответствующее изменение энергии Гиббса. Изложенное можно подтвердить следующим образом. Изучаемую симметричную систему (и идеальный каскад [13]) характеризуют равенства

$$\beta = \alpha^{1/2},$$
$$K_B^* = 1/K_A^* = \alpha^{1/2}.$$

С учетом последнего уравнения в общем случае имеем

$$k_0 = C_0/D_0 = \left(\frac{B_1}{B_2}/\frac{A_2}{A_1}\right)^{1/2} = (k_B k_A)^{1/2},$$

и

$$B_1/B_0 = k_0\alpha^{1/2}/(1 + k_0\alpha^{1/2}),$$
$$B_2/B_0 = 1/(1 + k_0\alpha^{1/2}),$$
$$A_1/A_0 = k_0/(\alpha^{1/2} + k_0),$$
$$A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + k_0),$$
$$\beta = \alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + k_0)/(1 + k_0\alpha^{1/2}).$$

При $k_0 \ll 1$ получим $\beta = \alpha$, при $k_0 = 1$ имеем $\beta = \alpha^{1/2}$ (основное условие построения идеального каскада [14]), при $k_0 \gg 1$ найдем $\beta = 1$. Из трех особых случаев легко видеть, что β лежит в известном интервале [14]:

$$1 \le \beta \le \alpha.$$

Для указанных трех значений β по аналогии с данными [14, 15] принимаем

$$\frac{k_0}{1+k_0} = \frac{C_0}{C_0+D_0} =$$
$$= \frac{\alpha-\beta}{(\beta+\alpha^{1/2})(\alpha^{1/2}-1)} = \frac{\alpha-\beta}{\alpha-1}\frac{\beta+1}{2\beta} = \Theta,$$
$$\frac{1}{1+k_0} = \frac{D_0}{C_0+D_0} =$$
$$= \frac{(\beta-1)\alpha^{1/2}}{(\beta+\alpha^{1/2})(\alpha^{1/2}-1)} = \frac{\beta-1}{\alpha-1}\frac{\alpha+\beta}{2\beta} = 1-\Theta.$$

Учитывая приведенные соотношения, получим уравнения

$$B_1 = B_{01}\frac{1+k_0}{k_0}\frac{\alpha-\beta}{\alpha-1} \cong 2B_{01}\frac{\beta}{\beta+1},$$
$$A_1 = A_{01}\frac{1+k_0}{k_0}\frac{\alpha-\beta}{\beta(\alpha-1)} \cong 2A_{01}\frac{1}{\beta+1},$$
$$B_2 = B_{02}(1+k_0)\frac{\beta-1}{\alpha-1} \cong 2B_{02}\frac{\beta}{\alpha+\beta},$$

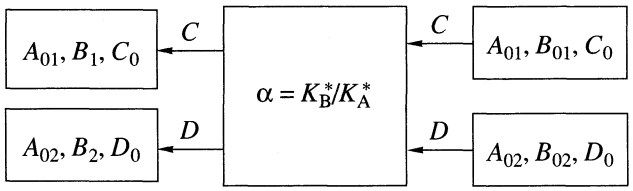


Рис. 2. Ступень экстракции II ($A_{01} + A_{02} = A_0 = B_0 = B_1 + B_2$, $K_B^* = \alpha$ и $K_A^* = 1$).

$$A_2 = A_{02}(1 + k_0)\frac{\alpha\beta - 1}{\beta\alpha - 1} \cong 2A_{02}\frac{\alpha}{\alpha + \beta},$$

$$\beta A_1 = B_1,$$

$$\beta A_2 = \alpha B_2.$$

Отсюда

$$A_1 + B_1 \cong A_{01} + B_{01}, \quad A_2 + B_2 \cong A_{02} + B_{02},$$

$$\frac{A_{01}}{A_{02}} = \frac{B_{01}}{B_{02}} = \frac{A_{01} + B_{01}}{A_{02} + B_{02}} \cong \frac{A_1 + B_1}{A_2 + B_2} = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \cong k_0,$$

и

$$\Delta n_A \cong \Delta n_B \cong \frac{A_0 + B_0}{2}\frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1}\frac{\beta - 1}{2\beta}.$$

При $\beta = \alpha^{1/2}$ сумма $\Delta n_A + \Delta n_B$ максимальна и справедливы равенства

$$A_1 + B_1 = A_{01} + B_{01}, \quad A_2 + B_2 = A_{02} + B_{02},$$

$$\Delta n_A = \Delta n_B = \frac{A_0}{2}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} = \frac{B_0}{2}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}.$$

Учитывая данные [13] и приведенные в настоящей статье уравнения, для значений α, близких к единице, получим

$$\Delta S_I = R\frac{A_0 + B_0}{8}\frac{\alpha - \beta}{\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha$$

и

$$-\Delta G_I = RT\frac{A_0 + B_0}{8}\frac{\alpha - \beta}{\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha =$$

$$= RT\frac{A_0 + B_0}{8}\left(\frac{B_1}{B_0} - \frac{A_1}{A_0}\right)\ln\alpha =$$

$$= RT\frac{\Delta n_A + \Delta n_B}{4}\ln\alpha = T\Delta S_{см,\beta}.$$

Значению $\beta = \alpha^{1/2}$ отвечает максимальная величина $\Delta S_{см,\beta} = \Delta S_{см,\alpha}$. Таким образом, в рассматриваемой экстракционной системе термодинамический эффект разделения является наибольшим и по своей величине не отличается от достигаемого в системе разделения с подводом энергии от внешнего источника [9, 13].

Интересной представляется оценка изменения энергии Гиббса соответствующей экстракционной системы в условиях, когда через границу раздела фаз имеет место перенос лишь одного из разделяемых компонентов, например компонента B. Этому случаю отвечает рис. 2 и следующие равенства:

$$K_B^* = \frac{B_1 D_0}{B_2 C_0} = \alpha, \quad K_A^* = \frac{A_{01} D_0}{A_{02} C_0} = 1,$$

$$\frac{A_{01}}{A_{02}} = \frac{C_0}{D_0} = \frac{B_1}{B_2}\frac{1}{\alpha} = \frac{B_{01}}{B_{02}} = \frac{\alpha - \beta}{\beta - 1}\frac{1}{\alpha},$$

$$\frac{A_{01}}{A_0} = \frac{B_{01}}{B_0} = \frac{C_0}{C_0 + D_0} = \frac{\alpha - \beta}{\beta(\alpha - 1)},$$

$$\frac{B_{02}}{B_0} = \frac{A_{02}}{A_0} = \frac{D_0}{C_0 + D_0} = \frac{\alpha\beta - 1}{\beta\alpha - 1}.$$

С учетом приведенных равенств получим $\Delta n_A = 0$ и

$$\Delta n_B = B_1 - B_{01} = B_0\frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1}\frac{\beta - 1}{\beta} =$$

$$= \frac{A_0 + B_0}{2}\frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1}\frac{\beta - 1}{\beta}.$$

При $\beta = \alpha^{1/2}$ величина Δn_B максимальна. Указанному значению β соответствуют уравнения

$$\Delta S_{II} = RB_0\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\alpha^{1/2} = -\Delta G_{II}/T.$$

Эти уравнения справедливы для любых α.

При значениях α, близких к единице, имеем

$$-\Delta G_{II}/T = 2\Delta S_{см,\alpha} =$$

$$= R\frac{A_0 + B_0}{2}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\alpha^{1/2} = -2\Delta G_I/T.$$

Наибольшая работа, которую можно совершить в обратимом процессе [9] с использованием выделенных фракций (A_{01}, B_1 – в одной фракции и A_{02}, B_2 – в другой), остается неизменной и следует из уравнения

$$W_T = T\Delta S_{см,\alpha}.$$

В общем случае

$$\Delta S_{II} = RB_0\left(\ln\beta - \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha\right).$$

Принимая

$$\ln\beta = \frac{\alpha + \beta}{2\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha,$$

получим

$$\Delta S_{\text{П}} = RB_0\frac{\beta-1}{\alpha-1}\frac{\alpha-\beta}{2\beta}\ln\alpha = -\Delta G_{\text{П}}/T$$

и

$$\Delta G_{\text{В}} = -\frac{1}{2}RT\Delta n_{\text{В}}\ln K_{\text{В}}^{*},$$

где $K_{\text{В}}^{*} = \alpha$. Полученное уравнение определяет убыль энергии Гиббса экстракционной системы при переносе $\Delta n_{\text{В}}$ молей В через границу раздела фаз. Принимая $\Delta n_{\text{В}} = 1$ моль, найдем $\Delta G_{\text{В}} = \Delta G_{\text{В}}^{\circ}/2$, где $\Delta G_{\text{В}}^{\circ}$ – изменение стандартной энергии Гиббса при фазовом переходе [16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э.* Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
2. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 176, 231.
3. *Ран Ф., Адамантиадес А., Кентон Дж., Браун Ч.* Справочник по ядерной энерготехнологии. М.: Энергоатомиздат, 1989. 748 с.
4. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. чл.-корр. РАН В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. С. 72, 167.
5. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г.* Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982, 205 с.
6. *Березкин В.Г.* Что такое хроматография? М.: Наука, 2003, 75 с.
7. *Чижков В.П.* Способ хроматографического разделения смесей веществ: А.с. 231204 СССР // Б.И. 1968. № 35.
8. *Чижков В.П.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 161.
9. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1301.
10. *Бреслер С.Е.* Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд. техн.-теор. лит. 1957. С. 133.
11. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 722 с.
12. Жидкостная колоночная хроматография / Под ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янака. М.: Мир, 1978. С. 65.
13. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 78. № 3. С. 391.
14. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. С. 437–440.
15. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Шехтман Г.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 8. С. 1904.
16. *Эверет Д.* Введение в химическую термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 98.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 528–531

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 620.184

ВЛИЯНИЕ ДАЛЬНИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

© 2006 г. Е. А. Корочкова, Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

E-mail: grey@itp.uran.ru

Поступила в редакцию 25.03.2005 г.

Проанализировано влияние дальнодействующих взаимодействий на величину поверхностного натяжения межфазной границы жидкость – газ. В рамках ступенчатого профиля плотности выведено аналитическое выражение для поправки к поверхностному натяжению, обусловленной обрезанием потенциала межчастичных взаимодействий на расстоянии r_c. Для леннард-джонсовского флюида данная поправка рассчитана численно по данным об известных из компьютерного эксперимента профилях плотности. Установлено, что в окрестности тройной точки при радиусе обрезания потенциала $r_c = 6.78$ молекулярных диаметров величина поправки составляет ~6% и не чувствительна к виду профиля плотности в межфазном слое.

Компьютерные эксперименты (методы молекулярной динамики и Монте-Карло) стали в последнее время мощным инструментом исследования свойств молекулярных систем. Однако бурное развитие численных методов ставит перед исследователями новые проблемы – проблемы верификации. Результаты компьютерного эксперимента могут зависеть от размеров моделируемой ячейки, от ее геометрии, от наложенных граничных условий и от многих других факторов. Исследования двухфазных систем жидкость–пар [1–3] выявили сильную зависимость свойств межфазной границы от величины радиуса обрезания потенциала межчастичных взаимодействий r_c. Обрезание потенциала на некотором расстоянии r_c неизбежно ввиду конечных, и отнюдь не макроскопических, размеров модельной ячейки. Однако в первую очередь введение r_c обусловлено необходимостью уменьшения времени расчетов. Последнее пропорционально r_c^3. Таким образом, повышение точности численных экспериментов за счет увеличения r_c – весьма "дорогостоящий" путь.

Большинство авторов работ по моделированию леннард-джонсовских систем, выполненных в последние годы, использовали $r_c = 2.6d$, где d – диаметр частиц. В работах [1–3] обнаружено, что при такой величине r_c характеристики двухфазной системы еще далеки от своих предельных, соответствующих $r_c \longrightarrow \infty$, значений, и в первую очередь это относится к поверхностному натяжению σ. Так, при температурах, близких к тройной точке, увеличение r_c с $2.6d$ до $6.78d$ приводит к увеличению плотности жидкой фазы ρ' всего лишь на 6%, но почти к двухкратному увеличению σ [2]. Значение $r_c = 6.78d$ можно, по-видимому, считать достаточным для расчета ρ' и профиля плотности $\rho(z)$ в межфазном слое. Вопрос же о достижении при таком r_c поверхностным натяжением своего предельного (при $r_c \longrightarrow \infty$) значения остается открытым. Изучению данного вопроса и посвящена настоящая работа.

В случае парно-аддитивных потенциалов взаимодействия статистический анализ приводит к следующему (вириальному) выражению для поверхностного натяжения σ [4]

$$\sigma = \frac{1}{4}\int_{-\infty}^{+\infty} dz_1 \int d\mathbf{r}_{12}\left(r - 3\frac{z^2}{r}\right)\frac{\partial\phi}{\partial r}\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \qquad (1)$$

Здесь ось z направлена перпендикулярно межфазной границе (от жидкости к газу), $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, $r = |\mathbf{r}_{12}|$, $\phi(r)$ – потенциал межчастичного взаимодействия, $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – двухчастичная функция распределения. Данное выражение можно рассматривать как результат так называемого механического определения σ. Поскольку нулевой момент разности нормальной и тангенциальной компонент тензора давления инвариантен к выбору контура, соединяющего взаимодействующие молекулы, различные тензоры (Кирквуда–Баффа [5], Ирвина–Кирквуда [6]) дают одно и то же выражение (1).

Вводя радиальную функцию распределения $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(z_1)\rho(z_2)g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \qquad (2)$$

и, переходя к цилиндрическим координатам $\mathbf{r}_{12} = (r, \theta, z)$, представим (1) в виде

$$\sigma = \frac{\pi}{2}\int_0^\infty dr\frac{\partial\phi}{\partial r}\int_{-\infty}^{+\infty} dz_1\rho(z_1)\times$$
$$\times\int_{-r}^{+r} dz\rho(z_1+z)(r^2-3z^2)g(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2). \quad (3)$$

Разбивая интервал интегрирования по r на два подинтервала $(0, r_c)$ и (r_c, ∞), можем записать

$$\sigma = \sigma(r_c) + \Delta\sigma(r_c). \quad (4)$$

Вклад в полное поверхностное натяжение от взаимодействия частиц на расстояниях, не превышающих r_c, $-\sigma(r_c)$ – вычисляется в компьютерных экспериментах непосредственным суммированием при расчете компонент тензора давления. Второй вклад обусловлен взаимодействием частиц на расстояниях $r > r_c$ и представляет собой искомую поправку к поверхностному натяжению. Полагая распределение частиц на расстояниях $r > r_c$ не коррелирующим ($g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1$), приходим к

$$\Delta\sigma = \frac{\pi}{2}\int_{r_c}^\infty dr\frac{\partial\phi}{\partial r}I(r),$$
$$I(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} dz_1\rho(z_1)\int_{-r}^{+r} dz\rho(z_1+z)(r^2-3z^2). \quad (5)$$

Строгий расчет интеграла $I(r)$ требует сведений о распределении плотности $\rho(z)$ на межфазной границе. При низких температурах, в окрестности тройной точки, профиль плотности представляет собой достаточно резкую функцию координаты z. Уменьшение плотности на два-три порядка от значения в жидкой фазе ρ' до ее значения в газовой фазе ρ'' происходит на расстояниях z' в 2.0–3.0 молекулярных диаметра. Разумным приближением для профиля плотности $\rho(z)$ при этом является ступенчатая функция координаты

$$\rho(z) = \begin{cases}\rho', & z \le 0,\\ \rho'', & z > 0.\end{cases} \quad (6)$$

При низких температурах данное приближение позволяет достичь адекватного описания размерных эффектов [7] и широко используется в термодинамических подходах для качественного анализа свойств межфазной границы жидкость–газ [8, 9].

В приближении (6) области $|z_1| > r$ не дают вклада в интеграл $I(r)$, и мы можем записать

$$I(r) = \rho'\int_{-r}^{0} dz_1\int_{-r}^{+r} dz\rho(z_1+z)(r^2-3z^2) +$$
$$+\rho''\int_{0}^{r} dz_1\int_{-r}^{+r} dz\rho(z_1+z)(r^2-3z^2). \quad (7)$$

Разбивая интервал интегрирования по z на подинтервалы $(-r, -z_1)$, где $\rho(z_1 + z) = \rho'$, и $(-z_1, r)$, где $\rho(z_1 + z) = \rho''$, получаем

$$I(r) = \frac{r^4}{4}(\Delta\rho)^2, \text{ где } \Delta\rho = \rho' - \rho''. \quad (8)$$

Подстановка полученного результата в (5) дает

$$\Delta\sigma = \frac{\pi}{8}(\Delta\rho)^2\int_{r_c}^\infty\frac{\partial\phi}{\partial r}r^4 dr. \quad (9)$$

Итоговое выражение (9) представляет собой легко определяемую при заданном законе взаимодействий $\phi(r)$ поправку к поверхностному натяжению, учитывающую взаимодействия удаленных частиц ($r > r_c$), обрезаемые в компьютерных экспериментах. Для леннард-джонсовского потенциала

$$\phi = 4\varepsilon\left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^{6}\right] \quad (10)$$

в приведенных единицах ($r^* = r/d$, $\rho^* = \rho d^3$, $\tau = k_BT/\varepsilon$ и т.д.) имеем

$$\Delta\gamma = \Delta\sigma\frac{d^2}{\varepsilon} = \frac{3\pi}{2r_c^{*2}}(\Delta\rho^*)^2. \quad (11)$$

Следует отметить, что полученные выражения неприменимы для температур T в окрестности критической точки ($T = T_c$). Это видно уже из того, что при $T \longrightarrow T_c$ поверхностное натяжение должно исчезать гораздо быстрее, чем $(\Delta\rho)^2$. Неверное асимптотическое (при $T \longrightarrow T_c$) поведение поправки $\Delta\sigma$ обусловлено грубостью использованного при выводе приближения для радиальной функции распределения $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1$. С повышением температуры радиус корреляций быстро растет, и в окрестности критической точки распределения частиц нельзя рассматривать как некоррелирующие даже на относительно больших расстояниях $r > r_c$. Радиус корреляций по порядку величины совпадает с толщиной межфазного слоя [4], которая в леннард-джонсовской системе [2, 10] достигает значений в 6–7 d при температурах порядка 0.9 T_c. Более того, выражения (9), (11) могут оказаться неверны и при более низких температурах ввиду грубости использованной аппроксимации (6) для профиля плотности.

Для проверки применимости полученных выражений (9), (11) поправка к поверхностному на-

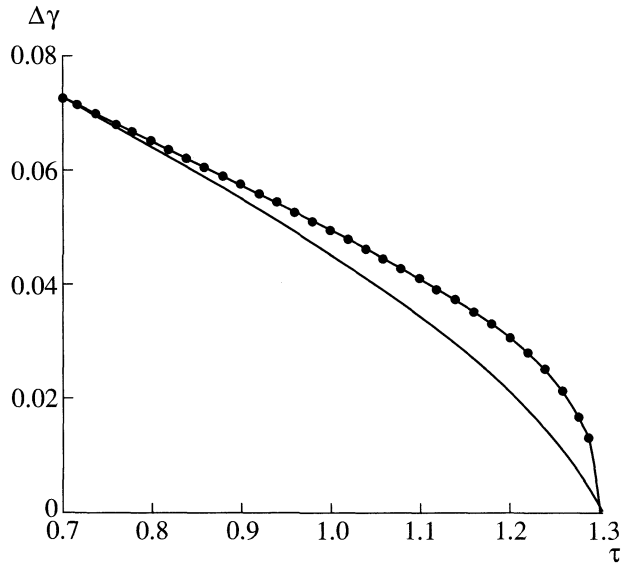


Рис. 1. Поправка к поверхностному натяжению леннард-джонсовского флюида $\Delta\gamma = \Delta\sigma d^2/\varepsilon$, обусловленная учетом взаимодействий на расстояниях $r > r_c = 6.78d$. Линия – по формуле (11), точки – численный расчет по известным данным [2, 9] о распределении частиц в межфазном слое, формулы (12)–(15).

тяжению (5) была рассчитана численно по известным данным о распределениях частиц в межфазном слое жидкость – пар в леннард-джонсовской системе [2, 10]. Как установлено в [10], профиль плотности в межфазном слое во всем интервале температур сосуществования жидкости и пара может быть аппроксимирован функцией гиперболического тангенса

$$\rho(z) = \frac{\rho_{sum}}{2} - \frac{\Delta\rho}{2}\,\mathrm{th}\left[\frac{z\ln(9)}{L}\right], \qquad (12)$$

где $\rho_{sum} = \rho' + \rho''$, L – эффективная толщина межфазного слоя, определяемая как расстояние, на котором плотность уменьшается от значения $0.9\rho' + 0.1\rho''$ до значения $0.1\rho' + 0.9\rho''$ (так называемая толщина "10 – 90"). Поверхностное натяжение σ, разность плотностей $\Delta\rho$ и толщина L обычно аппроксимируются различными степенными функциями параметра $\chi = 1 - T/T_c$ [2]. При этом критическая температура выступает одним из подгоночных параметров. Последнее приводит к разным критическим температурам в аппроксимационных формулах. В настоящей работе, устанавливая единую для всех свойств критическую температуру $\tau_c = 1.3$, результаты компьютерных экспериментов [2, 10] по моделированию двухфазных леннард-джонсовских систем с радиусом обрезания $r_c = 6.78d$ аппроксимированы следующими выражениями

$$\gamma = 2.854\chi^{1.256}, \quad L^* = 2.582\chi^{-0.473} - 1.869,$$
$$\Delta\rho^* = 1.100\chi^{0.345}, \quad \rho^*_{sum} = 0.618 + 0.484\chi. \qquad (13)$$

Последнее из соотношений (13) представляет собой известное правило "прямолинейного диаметра".

Для проведения численных расчетов выражение (5) было преобразовано к виду

$$\Delta\sigma = \frac{\pi}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} dz_1\rho(z_1)\int_{-\infty}^{+\infty} dz\rho(z_1+z)\int_{|z|}^{\infty} dr(r^2 - 3z^2)\frac{\partial\phi}{\partial r}. \qquad (14)$$

Используя потенциал (10) и интегрируя по r, получаем

$$\Delta\sigma = 6\pi\int_{-\infty}^{+\infty}\rho(z_1)dz_1\left\{\int_0^{r_c} dz[\rho(z_1+z) - \rho(z_1-z)]\times\right.$$
$$\left.\times\left(\frac{1}{2r_c^4} - \frac{2}{5r_c^{10}} - \frac{z^2}{r_c^6} + \frac{z^2}{r_c^{12}}\right) + J\right\}, \qquad (15)$$

где

$$J = \int_{r_c}^{\infty} dz[\rho(z_1+z) - \rho(z_1-z)]\left(\frac{3}{5z^{10}} - \frac{1}{2z^4}\right).$$

По переменной z_1 численный расчет проводился в интервале $(-M, +M)$, где M было принято равным $10r_c = 67.8d$. Необходимость учета межчастичных взаимодействий на столь больших расстояниях при анализе неоднородных систем отмечалась ранее [11]. Интегрирование по z также было ограничено значениями $z \le M$. Для учета области $z > M$ к рассчитываемому значению интеграла J добавлялась величина $\Delta J = -\Delta\rho/6M^3$, которая определяет соответствующее приращение данного интеграла для ступенчатого профиля (6). Шаг интегрирования составлял $0.02d$. Погрешность расчета $\Delta\sigma$ при этом не превышает 0.5%.

Сопоставление результатов численного расчета с теоретически определяемыми по формуле (11) значениями поправки $\Delta\sigma$ представлено на рис. 1. При температурах $\tau < 0.8$, т.е. в окрестности тройной точки, различие между численным расчетом и формулой (11) не превышает 1.5%. Это говорит о нечувствительности величины $\Delta\sigma$ к виду профиля плотности $\rho(z)$ в межфазном слое. С увеличением температуры различие быстро растет, что свидетельствует о неприменимости приближения (6) и, как следствие, формулы (11) при $\tau > 0.8$–0.9.

Таким образом, в области низких температур предложенная формула для поправки к поверхностному натяжению (формулы (9), (11)) позволяет определить предельное значение σ, соответствующее необрезанному потенциалу межчастичных взаимодействий. Результат для леннард-джонсов-

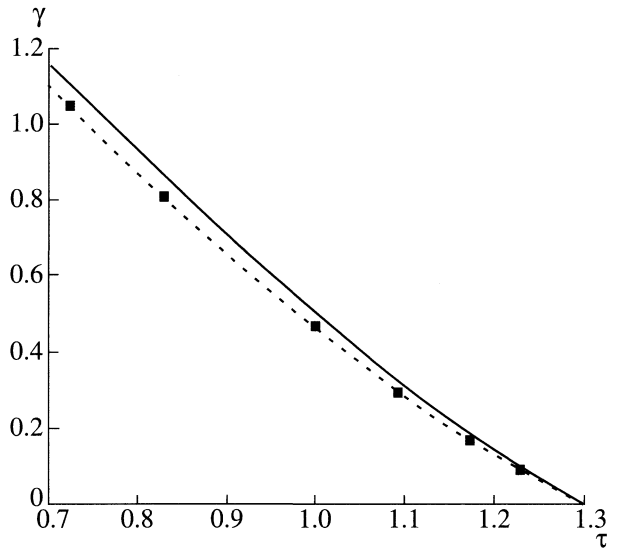


Рис. 2. Температурная зависимость поверхностного натяжения леннард-джонсовского флюида $\gamma = \sigma d^2/\varepsilon$. Точки – результаты молекулярно-динамических экспериментов при радиусе обрезания $r_c = 6.78d$ [2, 9], штриховая линия – аппроксимация (13), сплошная – поверхностное натяжение, соответствующее необрезанному потенциалу, формулы (4), (11), (13).

ского флюида представлен на рис. 2. В окрестности тройной точки ($\tau \simeq 0.7$) поправка к поверхностному натяжению составляет ~6% от значения σ, соответствующего радиусу обрезания $r_c = 6.78d$. Выход на предельное (при $r_c \longrightarrow \infty$) значение, как видно из уравнений (9), (11), происходит достаточно медленно: $\Delta\sigma \sim 1/r_c^2$. Так, величина $\Delta\sigma$ уменьшается с 6 до 1% лишь при радиусе обрезания $r_c \simeq 17d$. Переход к столь большим величинам r_c в компьютерном эксперименте невозможен без соответствующего увеличения размеров моделируемой ячейки. Последнее может привести к дополнительному изменению величины поверхностного натяжения вследствие факторов, не учитываемых в настоящем исследовании, например, возбуждение поверхностных капиллярных волн [12, 13]. Хотя имеющиеся данные [14] свидетельствуют скорее о незначительности данного фактора.

В заключение отметим, что введение поправок, учитывающих взаимодействия далеко расположенных друг от друга частиц, является традиционным, например, при расчете давления в однородном флюиде. Введение аналогичных поправок для свойств, характеризующих двухфазное равновесие, затруднено сложным характером пространственного распределения частиц. В настоящей работе поправка к поверхностному натяжению $\Delta\sigma$ определена в приближении ступенчатого профиля плотности в межфазном слое жидкость–пар. Применимость последнего в области низких температур обусловлена слабой чувствительностью величины $\Delta\sigma$ к конкретному виду распределения частиц в межфазном слое.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-02-16106), Программы Президиума РАН и Программы "Ведущие научные школы" (грант № НШ-905.2003.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nijmeijer M.J.P., Bakker A.F., Bruin C., Sikkenk J.H.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 6. P. 3789.
2. *Байдаков В.Г., Черных Г.Г., Проценко С.П.* // Жур. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1382.
3. *Dunikov D.O., Malyshenko S.P., Zhakhovskii V.V.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 14. P. 6623.
4. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376 с.
5. *Kirkwood J.G., Buff F.P.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 338.
6. *Irving J.H., Kirkwood J.G.* // Ibid. 1950. V. 18. P. 817.
7. *Boltachev G.Sh., Baidakov V.G.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 394. № 4–6. P. 329.
8. *Dietrich S., Napiorkowski M.* // Phys. Rev. A 1991. V. 43. № 4. P. 1861.
9. *Dietrich S., Schick M.* // Phys. Rev. B 1985. V. 31. P. 4718.
10. *Baidakov V.G., Protsenko S.P., Chernykh G.G., Boltachev G.Sh.* // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. № 4. 041601.
11. *Cornelisse P.M.W., Peters C.J., de Swaan Arons J.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 23. P. 9820.
12. *Buff F.P., Lovett R.A., Stillinger F.H.* // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 15. № 15. P. 621.
13. *Kayser R.F.* // Phys. Rev. A 1986. V. 33. № 3. P. 1948.
14. *Sides S.W., Grest G.S., Lacasse M.-D.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. P. 6708.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 532–536

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК: 544.6.018.462

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2006 г. А. В. Ковалевский, В. И. Шишалов

Вятский государственный университет, Киров

Поступила в редакцию 06.04.2005 г.

Изучена температурная зависимость удельной и молярной электропроводности расплавленных двойных смесей: $CeCl_3$–MCl (M = Li, Na, K, Cs) и $LnCl_3$–KCl (Ln = Er, Yb) различных составов. Показано влияние размера катионов щелочных и редкоземельных металлов на эффективность взаимодействия компонентов исследованных систем. Отклонения от аддитивного хода изотерм молярной электропроводности и их зависимость от соотношения компонентов изученных смесей объяснены с позиций комплексного строения расплавов.

Редкоземельные металлы (РЗМ) и их сплавы с другими металлами, в частности, с никелем и кобальтом, обладают рядом уникальных характеристик: высокоэффективными каталитическими, магнитными и сорбционными свойствами [1], повышенной жаростойкостью [2], сверхпроводимостью [3]. Несмотря на острую потребность современной промышленности в указанных материалах, до настоящего времени отсутствуют надежные технологии их получения в расплавленных солевых средах. Необходимой предпосылкой создания этих технологий является наличие развитой теории, базирующейся на достоверной информации о физико-химических свойствах расплавленных систем, перспективных с точки зрения их практического использования, и о процессах, протекающих при смешении компонентов солевых смесей.

Ранее нами были изучены объемные [4] и поверхностные [5] свойства бинарных смесей хлоридов щелочных и редкоземельных металлов. Настоящая работа посвящена исследованию удельной и молярной электропроводности этих солевых систем при различном соотношении компонентов расплавов в широком интервале температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение электропроводности исследуемых солевых смесей проводили в герметичной кварцевой пробирке в среде очищенного аргона на частоте 50 кГц с использованием капиллярной кондуктометрической ячейки из оксида бериллия. Постоянная ячейки составляла 60–65 $см^{-1}$. Калибровку ячейки проводили при температуре опыта через каждые два-три измерения в расплаве KCl по данным [6]. При измерении электропроводности учитывали сопротивление электродов и подводящих проводов. Для измерений использовали мост переменного тока Р 5021 в комплекте с генератором Г3–36 и нуль-индикатором Ф 582. Чувствительность моста составляла 10^{-5} См. В опытах использовали соли квалификации “х.ч.”, обезвоженные и переплавленные по методике, описанной ранее [5].

Температурная зависимость удельной электропроводности (κ, См/м) исследованных смесей удовлетворительно описывается уравнениями первого порядка:

$$\kappa = -a + bT. \quad (1)$$

Значение молярной электропроводности (μ, См $м^2$/моль) рассчитывали с использованием экспериментальных данных об удельной электропроводности и сведений о плотности [4] исследованных бинарных смесей. В исследованном интервале температур молярная электропроводность солевых систем $CeCl_3$–MCl (M = Li, Na, K, Cs) и $LnCl_3$–KCl (Ln = Er, Yb) удовлетворительно описывается уравнением вида:

$$\lg\mu = A - B/T. \quad (2)$$

Коэффициенты уравнений (1) и (2), найденные методом наименьших квадратов, представлены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы (1070K) молярной электропроводности расплавов MCl–$CeCl_3$. Наблюдаемое уменьшение молярной электро-

Составы изученных смесей $MCl–LnCl_3$ (M = Li, Na, K, Cs; Ln = Ce, Er, Yb), температурные интервалы и коэффициенты уравнений (1) и (2)

$[LnCl_3]$, мол. %	a	$b \times 10^3$	$\pm\Delta\kappa$, См/м	A	B	$\pm\Delta\lg\mu \times 10^4$	ΔT, K
			$LiCl–CeCl_3$				
0.0	−2.197	4.144	0.8	2.7239	449.8	5	950–1070
1.9	−0.081	5.631	9.5	2.8230	579.2	4	900–1070
10.3	−0.452	4.259	3.9	2.7494	538.4	3	900–1070
25.0	1.179	4.589	1.5	2.8722	727.0	8	900–1070
34.0	2.098	4.950	3.1	3.0242	915.7	3	900–1070
49.4	1.537	3.656	1.7	2.9593	918.7	4	900–1070
60.8	1.641	3.295	1.7	2.9965	1022.4	6	950–1070
76.6	1.997	3.185	3.7	3.1915	1314.3	3	1030–1100
			$NaCl–CeCl_3$				
0.0	−1.146	2.299	0.3	2.6244	528.0	4	1080–1140
2.6	−0.136	3.011	0.8	2.7054	633.8	6	1050–1170
11.3	0.310	2.939	3.1	2.7644	730.0	3	1000–1170
25.0	0.921	2.894	2.3	2.8567	895.2	3	1000–1170
35.6	1.136	2.799	1.6	2.8551	926.5	4	1000–1170
48.7	1.477	2.925	1.2	2.9988	1096.1	4	1000–1170
68.1	1.753	2.909	2.0	3.0886	1225.0	5	1000–1170
			$KCl–CeCl_3$				
3.3	0.597	2.535	1.1	2.7687	786.5	7	1020–1170
11.5	0.829	2.442	1.1	2.8127	884.7	4	1000–1170
25.0	1.083	2.302	1.1	2.8798	1039.9	4	1000–1170
36.0	0.991	2.074	0.8	2.8468	1038.4	5	1000–1170
47.6	1.335	2.335	0.8	2.9676	1175.7	3	1000–1170
73.1	1.732	2.614	0.7	3.1616	1382.7	4	1000–1170
			$CsCl–CeCl_3$				
0	0.598	1.941	0.9	2.7681	845.2	4	940–1100
7.1	0.708	1.760	1.9	2.7696	933.4	3	950–1100
14.6	0.735	1.482	1.0	2.7609	1061.4	3	910–1100
25.0	0.535	1.185	0.5	2.6916	1076.5	5	1060–1150
40.6	0.601	1.190	0.5	3.2067	1570.0	5	950–1150
61.4	1.444	2.053	0.7	3.2451	1525.0	8	950–1150
86.0	1.485	2.198	0.8	2.6440	993.4	4	1050–1170
			$KCl–ErCl_3$				
2.9	0.851	2.698	2.6	2.7872	825.4	4	1020–1170
10.5	1.373	2.937	1.1	2.9239	1009.7	3	1000–1170
25.0	1.259	2.365	2.4	2.8738	1066.6	5	1060–1170
33.6	1.616	2.479	1.7	3.0254	1306.7	3	1000–1170
45.0	0.808	1.639	0.8	2.6947	973.3	4	1000–1170
60.7	0.964	1.684	1.8	2.7582	1073.5	2	1000–1170
71.0	1.106	1.732	1.4	2.8604	1220.7	6	1000–1170
			$KCl–YbCl_3$				
2.9	0.454	2.334	2.0	2.7370	765.5	6	1020–1150
10.3	1.003	2.488	0.5	2.8032	907.3	3	1000–1150
25.0	1.030	2.018	1.3	2.7684	1009.4	4	1070–1150
33.1	1.011	1.875	1.1	2.7681	1052.0	3	1000–1150
44.5	1.068	1.799	0.6	2.8168	1154.5	2	1000–1150
60.2	1.103	1.731	0.3	2.8629	1240.7	4	1000–1150
70.6	0.925	1.508	0.6	2.7860	1184.9	4	1000–1150

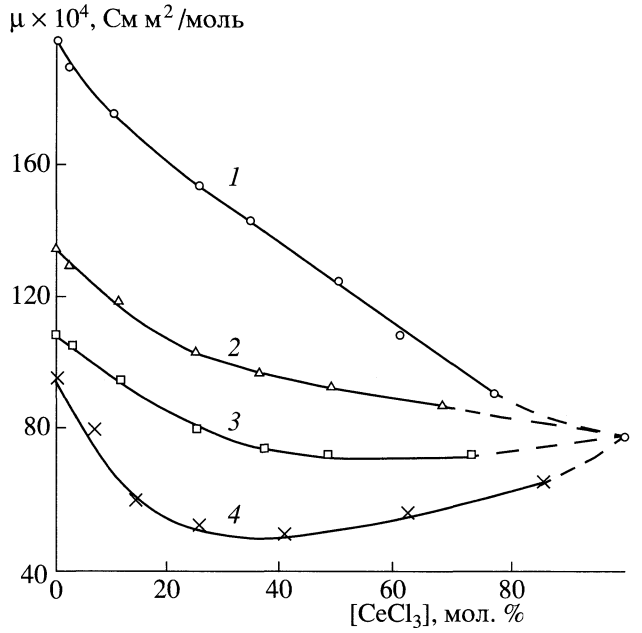


Рис. 1. Изотермы (1070K) молярной электропроводности расплавленных смесей $CeCl_3$ с хлоридами щелочных металлов: *1* – LiCl, *2* – NaCl, *3* – KCl, *4* – CsCl.

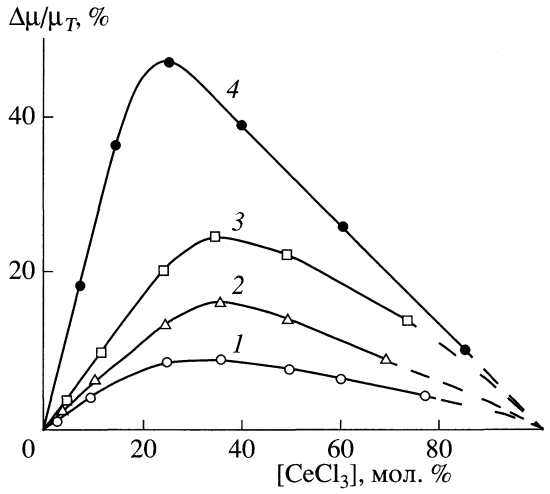


Рис. 2. Отклонение от аддитивности изотерм (1070K) молярной электропроводности расплавленных смесей $CeCl_3$ с хлоридами щелочных металлов. Обозначения см. рис. 1.

проводности в расплавах при добавлении к хлориду щелочного металла хлорида церия можно объяснить с учетом структуры индивидуальных расплавленных солей и физико-химических процессов, протекающих при смешении компонентов.

Характерным для расплавов индивидуальных хлоридов щелочных металлов является существование комплексных ионов вида MCl_4^{3-}, для хлоридов РЗМ – наличие цепных комплексных группировок ($Ln_nCl_{3n+m}^{m-} + Ln_nCl_{3n-m}^{m+}$). При смешении эти комплексные ионы взаимодействуют между собой.

В отличие от индивидуальных хлоридов лантаноидов или щелочных металлов их смеси содержат катионы, различающиеся размерами и способностью к комплексообразованию. Эффективность взаимодействия между компонентами расплавленных солевых смесей зависит от разности между размерами, поляризуемостью и ионными моментами замещающих друг друга частиц. Взаимодействие между ионами сопровождается образованием комплексных ионов, отличающихся по составу от группировок, характерных для индивидуальных солей. При этом в качестве комплексообразователей выступают частицы с большим ионным моментом, т.е., катионы лантаноидов. Однако при их недостатке в расплаве комплексные ионы на основе катиона лантаноида и щелочного металла могут сосуществовать.

Значительное снижение молярной электропроводности бинарных солевых смесей $MCl–CeCl_3$ в области до 25 мол. % $CeCl_3$ определяется образованием в расплавах малоподвижных комплексных ионов $CeCl_6^{3-}$ по реакции:

$$MCl_4^{3-} + CeCl_2^{+} \longleftrightarrow CeCl_6^{3-} + M^{+}, \qquad (3)$$

где $CeCl_2^{+}$ рассматривается как $Ce_nCl_{3n-m}^{m+}$ при $m = n = 1$. Уменьшение темпа снижения молярной электропроводности смесей $MCl–CeCl_3$ (M = Na, K, Cs) при содержании хлорида церия выше 25 мол. % объясняется образованием в расплавах более подвижных ионов $CeCl_5^{2-}$. Близкий к аддитивному ход зависимости от состава молярной электропроводности для системы $LiCl–CeCl_3$ обусловлен наименьшей прочностью комплексных группировок в данной смеси. Подобный ход изотерм молярной электропроводности для расплавленных смесей $LaCl_3–MCl$ (M = Li, Cs) отмечают авторы работы [7]. Они указывают на небольшое отрицательное отклонение от аддитивного хода изотермы системы $LiCl–LaCl_3$ и на образование в области 30–40% мол. $LaCl_3$ комплексных ионов $LaCl_5^{2-}$.

Более отчетливо влияние катиона щелочного металла на эффективность взаимодействия компонентов в системах $MCl–LnCl_3$ наблюдается при рассмотрении относительного отклонения ($\Delta\mu/\mu_T$) изотерм молярной электропроводности от адди-

тивности ($\mu_T = \sum \mu_i x_i$, где μ_i – молярная электропроводность индивидуальных солей, x_i – мольные доли компонентов). Для расплавленных смесей $MCl–CeCl_3$ отклонения от аддитивности приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что отклонения от аддитивного хода для всех смесей отрицательны и возрастают в ряду катионов щелочных металлов от Li^+ к Cs^+. Если для системы $LiCl–CeCl_3$ зависимость отклонения от состава относительно равномерна (рис. 2, кривая *1*), то для остальных расплавов наблюдаются максимумы, приходящиеся на 25–35 мол. % $CeCl_3$, причем в ряду $NaCl–KCl–CsCl$ максимумы сдвигаются в сторону уменьшения концентрации хлорида церия (рис. 2, кривые *2–4*). Минимальное отклонение от аддитивного хода изотермы расплава $LiCl–CeCl_3$ объясняется близостью ионных моментов катионов Li^+ и Ce^{3+}, что ведет к образованию неустойчивых комплексных ионов. Для расплава, содержащего ионы Na^+ и Ce^{3+}, разность ионных моментов возрастает, увеличивается и устойчивость комплексных ионов состава $CeCl_5^{2-}$ и $CeCl_6^{3-}$. В смесях, содержащих хлориды калия и цезия, доля ионов состава $CeCl_6^{3-}$ возрастает и достигает максимума в расплаве $CsCl–CeCl_3$, что объясняется наибольшей устойчивостью октаэдрических ионов в этой системе. Таким образом, из анализа полученных результатов следует, что с увеличением размера катиона щелочного металла эффективность взаимодействия расплавленных смесей хлорид церия – хлорид щелочного металла усиливается.

Для определения влияния катионов РЗМ на электропроводность систем $MCl–LnCl_3$ на рис. 3 приведены изотермы (1073K) молярной электропроводности смесей хлоридов натрия и калия с хлоридами РЗМ, построенные по результатам наших измерений и по данным [8].

Из графиков видно, что ход изотерм подчиняется общим закономерностям. При увеличении концентрации хлорида РЗМ до 20–25 мол. % во всех рассматриваемых смесях наблюдается значительное снижение молярной электропроводности, которое можно объяснить образованием в расплавах малоподвижных октаэдрических ионов $LnCl_6^{3-}$. Уменьшение темпа снижения μ в области 30–40 мол. % $LnCl_3$ указывает на перестройку структуры расплавов и появление в них более подвижных комплексных ионов $LnCl_5^{2-}$. При содержании в расплавах хлорида РЗМ больше 50 мол. % ход изотерм определяется, в основном,

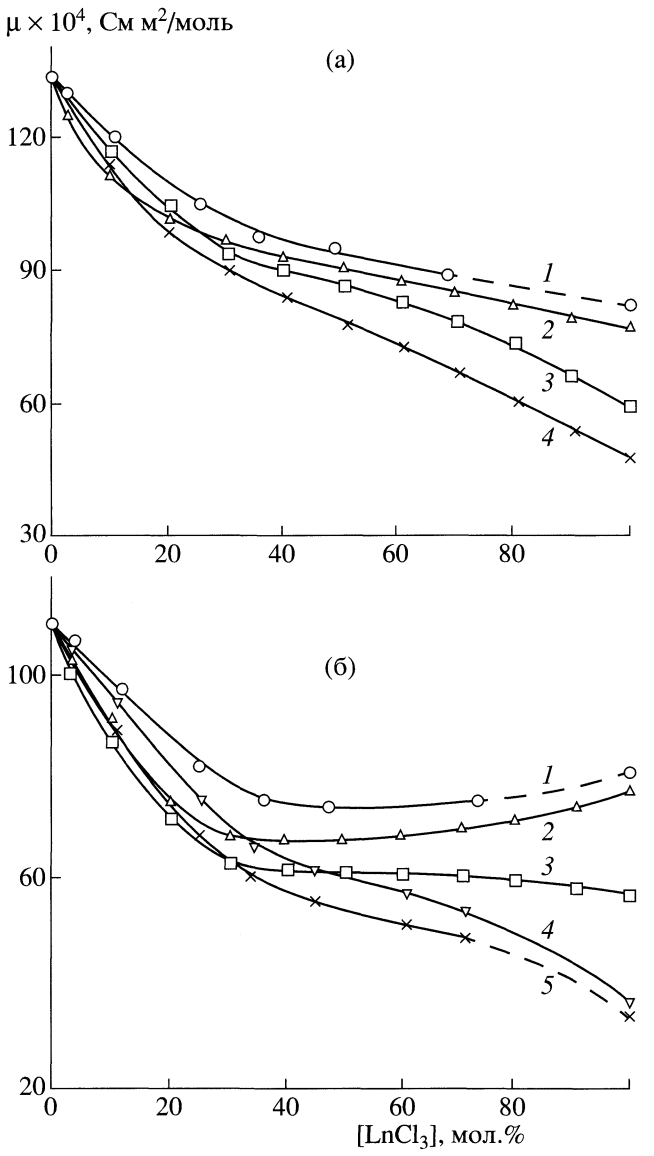


Рис. 3. Изотермы (1073K) молярной электропроводности расплавленных смесей NaCl (а) и KCl (б) с хлоридами РЗМ: *1* – $CeCl_3$, *2* – $PrCl_3$ [8], *3* – $GdCl_3$ [8], *4* – $DyCl_3$ [8] (а), $ErCl_3$ (б), *5* – $YbCl_3$.

природой данной соли – молярная электропроводность смеси монотонно изменяется, приближаясь к величинам μ чистых солей. Следует отметить, что в изученных нами смесях $KCl–LnCl_3$ (Ln = Ce, Er, Yb) (см. рис. 3б, кривые *1*, *4*, *5*) темп снижения молярной электропроводности с ростом концентрации $LnCl_3$ до 20–25 мол. % возрастает с уменьшением размера иона РЗМ. Это указывает на усиление взаимодействия хлорида калия с хлоридами РЗМ в ряду Ce–Er–Yb, которое вызвано повышением ионного момента РЗМ в

данном ряду и, следовательно, увеличением прочности образующихся октаэдров $LnCl_6^{3-}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Редкоземельные элементы. Технология и применение / Под. ред. Ф. Виллани. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. 376 с.
2. *Кащук В.А.* Влияние переходных металлов на свойства металлов и сплавов. Томск: ТГУ, 1981. 275 с.
3. *Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимов Е.А.* Физико-химические основы создания аморфных металлических систем. М.: Наука, 1983, 145 с.
4. *Ковалевский А.В., Шишалов В.И., Козловских С.Л.* // Расплавы. 1988. Т. 2. № 5. С. 123.
5. *Ковалевский А.В., Шишалов В.И.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 12. С. 2232.
6. Справочник по расплавленным солям / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1971. Т. 1. 168 с.
7. *Смирнов М.В., Хохлов В.А.* // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43. № 2. С. 302.
8. *Förtmann R., Schneider A.* // Z. anorg. und allg. chem. 1969. B. 367. № 1–2. S. 27.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 537–544

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.64:537.5

ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ ИК-ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА И ТЕТРА-15-КРАУН-5-ФТАЛОЦИАНИНАТА РУТЕНИЯ(II) С АКСИАЛЬНО-КООРДИНИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНА

© 2006 г. А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Ю. Г. Горбунова, Ю. Ю. Енакиева, Т. В. Кривенко, В. В. Савельев, А. Ю. Цивадзе

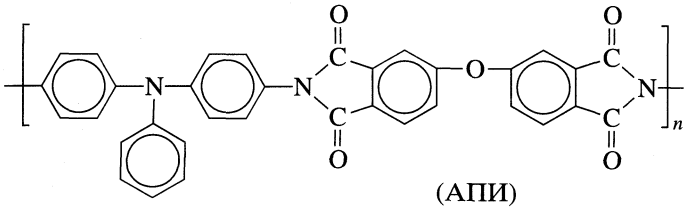
Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: van@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 21.02. 2005 г.

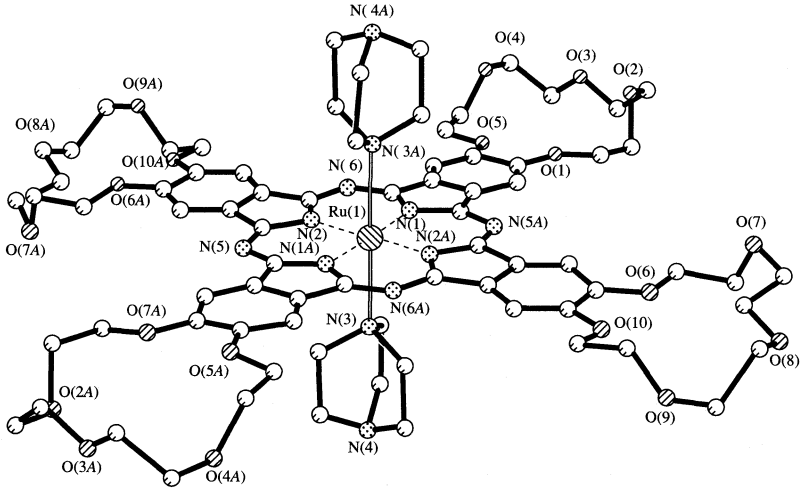
Установлено, что супрамолекулярные ансамбли на основе комплекса рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и аксиально-координированными молекулами триэтилендиамина (R_4Pc)Ru(TED)$_2$ (R_4Pc^{2-} = [4,5,4',5',4",5",4"',5"'-тетракис-(1,4,7,10,13-пентаоксатридекаметилен) фталоцианинат-ион], TED – триэтилендиамин) являются сенсибилизаторами фотоэлектрической чувствительности слоя из ароматического полиимида к излучению Nd : YAG лазера (1064 нм), характеризуются нелинейной восприимчивостью третьего порядка и, как следствие, отвечают за фоторефрактивные свойства полимерного слоя при 1064 нм.

Фоторефрактивный (ФР) эффект заключается в образовании в регистрирующем слое фазовой голограммы, смещенной на некоторое расстояние по отношению к интерференционной картине, формируемой двумя перекрещивающимися лазерными лучами. В данной статье рассмотрены фотоэлектрические, нелинейные оптические и ФР свойства ароматического полиимида (АПИ),



(АПИ)

допированного комплексом рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и аксиально-координированными молекулами триэтилендиамина, (R_4Pc)Ru(TED)$_2$, строение которого было установлено ранее методом рентгеноструктурного анализа [1]:



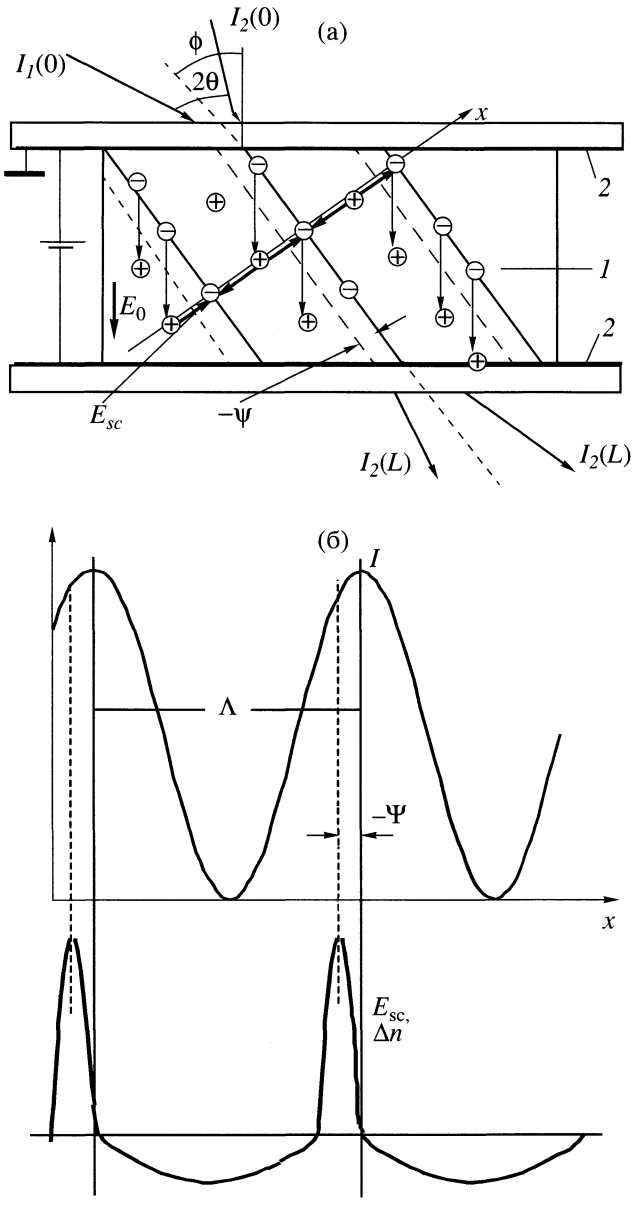


Рис. 1. Образец для измерения ФР-характеристик и картина формирования дифракционной решетки в полимерном слое (а); полимерный слой (*1*), электроды из ITO (In_2O_3 : SnO_2) (*2*), нанесенные на стеклянные подложки. В полимерном слое наклонными сплошными линиями обозначены яркие интерференционные полосы, пунктирными – дифракционная решетка. Захваченные электроны обозначены знаком минус, дырки – знаком плюс. (Пояснения в тексте). Распределение по оси x интенсивности света (верхняя кривая), поля E_{sc} и модуляции показателя преломления Δn (нижняя кривая) при смещении дифракционной решетки относительно интерференционной полосы на фазу -30° (б).

В последнее время показано, что наиболее перспективными материалами для реализации ФР-эффекта являются полимерные слои, которые обладают электронно-транспортными свойствами, фотоэлектрической чувствительностью и содержат хромофоры, ответственные за электрическую восприимчивость материала. В этом случае на голографической установке под воздействием двух интерферирующих лазерных лучей записывается фазовая дифракционная решетка, смещенная относительно ярких интерференционных полос. Следствием такого смещения является усиление луча, идущего в направлении от интерференционной полосы к дифракционной решетке (сигнального луча), за счет ослабления второго, накачивающего луча.

Перспективы практического использования полимерных ФР-материалов чрезвычайно разнообразны [2]. Особый интерес к проблеме связан с возможностью использования ФР-эффекта при оптической передаче информации для усиления информационного лазерного луча. Следует отметить также возможность использования этого явления при записи голограмм движущихся объектов, поскольку вполне доступно создание полимерного материала с коротким (несколько миллисекунд) временем записи – стирания изображения [2–6].

В работе [7] предложен ФР-метод медицинской диагностики живых организмов. Биологические ткани сильно рассеивают излучение во всем оптическом диапазоне, но достаточно прозрачны в ближней ИК-области. Авторы использовали прошедший через ткань свет импульсного фемтосекундного лазера. Для диагностики тканей необходимо отделить рассеянное излучение от регулярного (не рассеянного) излучения, несущего полезную информацию о диагностируемом органе. С этой целью используется задержка рассеянного излучения (за счет удлинения оптического пути в рассеивающей среде) по отношению к регулярному в сигнальном луче. Голограмма в ФР-слое формируется только при взаимодействии регулярной части сигнального луча и накачивающего луча, а задержанное рассеянное излучение достигает ФР-слоя после того, как импульс накачивающего луча закончился. Восстановление голограммы производится по стандартной оптической схеме.

В настоящей работе в полимерном слое в качестве простейшей голограммы записывалась дифракционная решетка. Измерительная ячейка показана на рис. 1а. Два пересекающихся лазерных луча диаметром ~3 мм (их оси условно показаны на рис. 1а стрелками) создают в полимерном слое (*1*) интерференционную картину. В области светлых интерференционных полос (на рис. 1а сплошные линии внутри слоя) происходит генерация электрон – дырочных пар. Заряды разных знаков смещаются в приложенном поле E_0 в противоположном направлении и постепенно захватываются в ловушки. Необходимым условием возникновения ФР-эффекта является различное

смещение зарядов разных знаков до захвата на ловушках. В большинстве разработанных ФР полимерных материалов дырки более подвижны, чем электроны, и смещаются на большее расстояние от интерференционной полосы. На рис. 1а условно показано, что электроны захватываются в области светлых интерференционных полос, а дырки под воздействием постоянного поля E_0 смещаются в темные области. Разделенные электроны и дырки формируют периодическое поле пространственного заряда E_{sc}, направленное перпендикулярно интерференционным полосам (по оси x). Как видно на рис. 1а, из-за преимущественного движения дырок в направлении поля E_0 максимум поля E_{sc} оказывается смещенным на фазу $-\psi$ относительно яркой интерференционной полосы. При изменении полярности электродов изменение направления поля E_0 обусловливает движение дырок вверх на рис. 1а, что приводит к перемене знака фазового смещения на $+\psi$ и, следовательно, к изменению направления передачи энергии от одного луча к другому.

Поляризация в суммарном (total) периодическом поле $\bar{E}_{tot} = \bar{E}_{sc} + \bar{E}_0$ хромофоров с нелинейными оптическими свойствами приводит к модуляции показателя преломления, Δn, т.е. к формированию дифракционной решетки, совпадающей по фазе с полем E_{sc}. Действительно, известное соотношение $n^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$ между показателем преломления n и линейной электрической восприимчивостью $\chi^{(1)}$ в присутствии электрического поля E преобразуется к виду: $n^2(E) = 1 + 4\pi[\chi^{(1)}_{(E)} + E(\chi^{(2)} + \chi^{(3)}E)]$ за счет вкладов нелинейных членов $\chi^{(2)}E + \chi^{(3)}E^2$. Здесь $\chi^{(1)}_{(E)}$ – линейная восприимчивость в присутствии электрического поля, $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ – восприимчивости второго и третьего порядка соответственно. В ходе образования периодического поля пространственного заряда E_{sc} вместо действующего в слое приложенного постоянного поля E_0 формируется модулированное суммарное поле $\bar{E}_{tot}$, которое вызывает модуляцию показателя преломления $\Delta n = [n^2(E_{tot}) - n^2(E_0)]/[n(E_{tot}) + n(E_0)]$. Поскольку $\Delta n \ll n$ и $n(E_{tot}) + n(E_0) \approx 2n$, то после подстановки в вышеприведенную формулу для $n^2(E)$ значений E_{tot} и E_0 получаем

$$\Delta n = (2\pi/n)[\chi^{(1)}_{Esc} + E_{sc}(\chi^{(2)} + \chi^{(3)}(2E_0 + E_{sc})].$$

При поливе полимерной композиции из раствора в высушенном твердом слое сохраняется хаотическая ориентация функциональных допантов, в том числе и нелинейных оптических хромофоров. В этих условиях равны нулю восприимчивости первого и второго порядка. Можно предположить, что в твердом слое полиимида, имеющем температуру стеклования ~240°C, затруднено переориентирование хромофоров под воздействием приложенного поля E_0 с целью получения анизотропной среды, в которой эти восприимчивости приобретают ненулевые значения. При хаотической ориентации допантов только восприимчивость третьего порядка имеет ненулевое значение и, следовательно, $\Delta n = (2\pi/n)\chi^{(3)}E_{sc}(2E_0 + E_{sc})$.

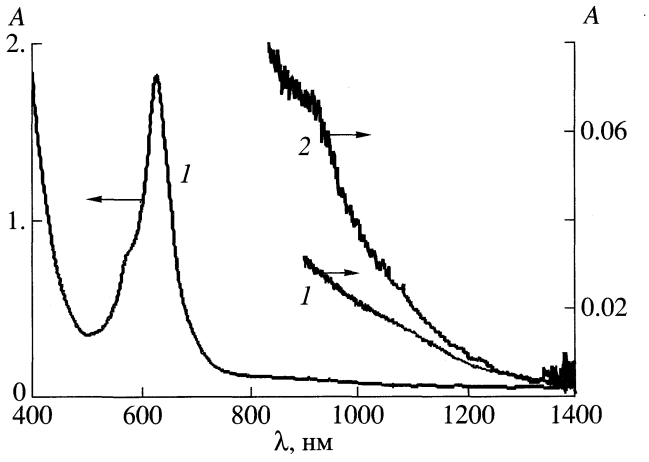


Рис. 2. Спектры электронного поглощения слоя из АПИ, содержащего $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в количестве 2.5 (*1*) и 7.5 мас. % (*2*).

На рис. 1б в качестве примера показано распределение интенсивности света при интерференции (верхняя кривая), а также поля E_{sc} и модуляции показателя преломления Δn при смещении поля E_{sc} на фазу $\psi = -30°$ (нижняя кривая).

Длинноволновая граница электронного поглощения АПИ близка к 470 нм. Поэтому только структуры из $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ могут быть ответственными за фотоэлектрическую чувствительность полимерного слоя к лазерному излучению в ИК-области (при 1064 нм), а также за обладание нелинейными оптическими свойствами третьего порядка. Эти факторы определяют ФР-свойства полимерных слоев.

В настоящей работе проведено сопоставление фотоэлектрических, а также ФР-характеристик слоев, содержащих $(R_4Pc)Ru(TED)_2$, в отсутствие дополнительных допантов, когда электронно-транспортными центрами являются трифениламиновые звенья АПИ, и при добавлении ферроцена (Fc) в количестве, достаточном для обеспечения транспорта зарядов путем перескока электрона между молекулами Fc.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и молекулами триэтилендиамина в качестве аксиальных заместителей осуществляли по разработанной ранее методике [1]. Состав и чистоту комплекса контролировали спе-

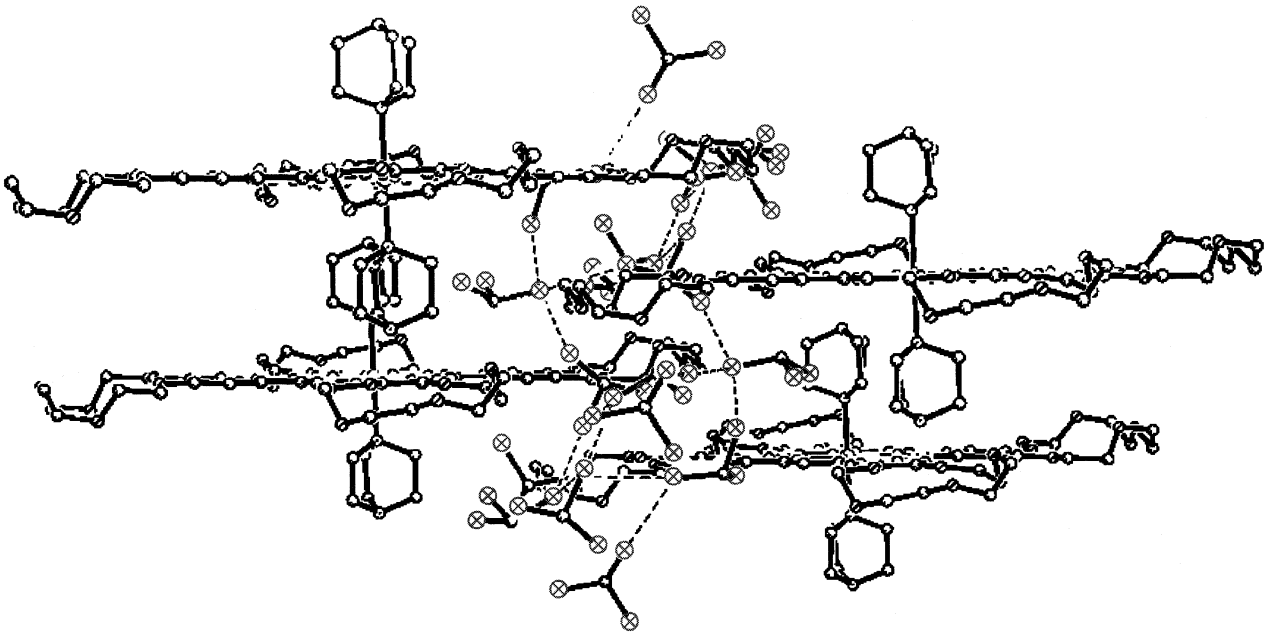


Рис. 3. Фрагмент упаковки кристалла $(R_4Pc)Ru(TED)_2 \cdot 7CHCl_3$.

ктральными методами (электронная и ИК-спектроскопия, ЯМР, масс-спектрометрия).

При получении полимерного слоя на стеклянные подложки, покрытые проводящей пленкой $In_2O_3 : SnO_2$ (ITO) (рис. 1а), поливали раствор полимерной композиции в тетрахлорэтане и высушивали при 60°С. Очищенный ферроцен в виде крупных кристаллов получали его возгонкой при повышенной температуре. Твердый полимерный слой имел толщину ~5 мкм. Спектры электронного поглощения твердого слоя были записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC.

Фотоэлектрические и ФР-характеристики измеряли при использовании Nd : YAG лазера непрерывного действия, излучающего свет в ИК-дапазоне – при длине волны 1064 нм. При измерении фототока слой освещали одним лучом лазера со стороны прозрачного электрода из ITO, а в качестве второго электрода была применена непрозрачная серебряная паста.

Нелинейные оптические свойства оценивали по интенсивности (J) второй гармоники (ВГ, 532 нм), генерированной полимерным слоем под воздействием излучения импульсного Nd : YAG лазера (основная длина волны 1064 нм) при приложении постоянного электрического поля и после его выключения. При измерении второй гармоники ITO заземляли, а свободную поверхность полимерного слоя заряжали до отрицательного потенциала нанесением отрицательно заряженных частиц, преимущественно CO_3^-, образующихся при коронном разряде воздуха вблизи поверхности слоя. При импульсном лазерном воздействии (1064 нм) возникновение в слое излучения с длиной волны 532 нм свидетельствует о присутствии хромофоров с нелинейными оптическими свойствами. Это излучение выделялось светофильтрами и регистрировалось с помощью фотоумножителя и цифрового вольтметра. Показания цифрового вольтметра (J) были отградуированы по эталонному образцу из полиметилметакрилата (толщиной 5 мкм), допированному нецентросимметричным хромофором – 4-анилино-4'-нитроазобензолом (краситель Дисперсионный Оранжевый, DO-3) 0.5 моль/дм^3, для которого $J^{0.5} \propto 6.8$ пм/В [8].

Двухлучевой метод и измерительная ячейка, представленная на рис. 1а, использовались при измерении ФР-эффекта. Входные лучи 1 и 2 (рис. 1а) имели равные интенсивности $I_1(0) = I_2(0) = 0.14$ Вт/см^2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры электронного поглощения (ЭСП) слоя из АПИ, содержащего $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в количестве 2.5 и 7.5 мас. %, представлены на рис. 2. Как видно, электронное поглощение слоя простирается до 1400 нм. Длинноволновый порог поглощения АПИ без добавок лежит вблизи 470 нм. Следовательно, в видимой и ближней ИК-области электронное поглощение обусловлено присутствием Ru-комплекса, а именно наличием интенсивной Q-полосы, соответствующей $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходу тетра-15-краун-5-фталоцианинового макроцикла. Синтез, физико-химические и оптические свойства краунзамещенных фталоцианинатов различных металлов и их супрамолекулярных структур подробно рассмотрены в обзоре [9]. Спектраль-

ные свойства комплексов рутения с тетра-15-краун-5-фталоцианином и различными аксиальными лигандами приводятся в работах [1, 10, 11]. Известно [1, 10], что полуширина Q-полосы раствора $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в хлороформе концентрации 10^{-4} моль/л составляет 820 $см^{-1}$, что соответствует мономерному состоянию комплекса в растворе. В интервале концентраций 10^{-4} моль/л–10^{-6} моль/л наблюдается выполнение закона Бугера–Ламберта–Бера. Увеличение концентрации раствора приводит к уширению Q-полосы и нарушению закона Бугера–Ламберта–Бера. Согласно модели экситонного взаимодействия [12] уширение Q-полосы комплекса с батохромным смещением ее положения связывают с образованием супрамолекулярного агрегата в виде так называемой "кирпичной кладки". С другой стороны, ранее были выращены монокристаллы и методом РСА расшифрована структура комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ [1]. Необходимо отметить, что на одну молекулу комплекса в кристалле приходится семь сольватных молекул хлороформа, которые располагаются между краун-эфирными фрагментами соседних молекул (рис. 3). Интересным является тот факт, что молекулы хлороформа оказывают влияние на конформацию краун-эфиров, способствуя при этом упорядочиванию молекул в кристалле в виде так называемой "кирпичной кладки".

Нами записан спектр диффузного отражения соответствующих монокристаллов $(R_4Pc)Ru(TED)_2 \cdot 7CHCl_3$ и показано, что Q-полоса при этом уширяется до 4000 $см^{-1}$ по сравнению с электронным спектром поглощения раствора, а также появляется дополнительное поглощение в области 900 нм. Эти эффекты обусловлены наличием плотной упаковки молекул комплекса в кристалле в виде так называемой "кирпичной кладки". По аналогии с этим можно предположить, что уширение Q-полосы и появление заметного поглощения в ближней ИК-области в композитах из АПИ, содержащих 7.5 мас. % $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ (рис. 2) также обусловлено аналогичным супрамолекулярным взаимодействием, т.е. упаковкой комплексов в виде "кирпичной кладки".

Фотоэлектрические свойства

Полевые зависимости фототока $j_{ph}(E_0)$ измерены в композите из АПИ и 7.5 мас. % $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в отсутствие дополнительных добавок и в присутствии ферроцена. На рис. 4 показана зависимость квантовой эффективности образования подвижных зарядов от приложенного поля E_0, рассчитанной из соответствующей зависимости фототока по формуле:

$$\varphi(E_0) = j_{ph}(E_0)hc/e\lambda[I_0(1 - 10^{-A(1064)})], \qquad (1)$$

где $hc/\lambda = 1.165$ эВ – энергия кванта света длиной волны 1064 нм, $I_0 = 5.2$ $Вт/см^2$ – интенсивность падающего света, $(1 - 10^{-A(1064)})$ – доля энергии света, поглощенная в слое.

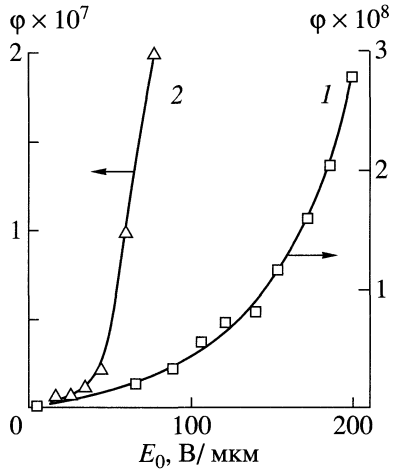


Рис. 4. Зависимость квантовой эффективности образования подвижных зарядов от приложенного поля, $\varphi(E_0)$, в композите из АПИ и $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ 7.5 мас. % в отсутствие (*1*) и в присутствии ферроцена (*2*).

Ранее было установлено [5, 6], что в АПИ в отсутствие добавок подвижными зарядами являются дырки и транспортными центрами для дырок служат трифениламиновые (ТФА) звенья АПИ. Сенсибилизация к излучению 1064 нм слоев, рассматриваемых в настоящей работе, обусловлена присутствием $(R_4Pc)Ru(TED)_2$:

$$(R_4Pc)Ru(TED)_2 \xrightarrow{1064\ нм} [(R_4Pc)Ru(TED)_2]^*.$$

При использованной низкой концентрации $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ фотогенерация и транспорт дырок осуществляется по схеме

$$ТФА + [(R_4Pc)Ru(TED)_2]^* \longrightarrow \longrightarrow ТФА^{+\cdot} + (R_4Pc)Ru(TED)_2^{-\cdot}, \quad (\Delta G), \qquad (2)$$

$ТФА^{+\cdot} + ТФА \longrightarrow ТФА + ТФА^{+\cdot} \longrightarrow$ и т.д. (транспорт дырок по перескоковому механизму). Здесь ΔG – энергия Гиббса переноса электрона с основного уровня ТФА на низший наполовину заполненный уровень электронно-возбужденного комплекса (2). На рис. 4 видно, что введение Fc в количестве 20 мас. % приводит к почти десятикратному увеличению квантовой эффективности образования подвижных дырок.

Низкая квантовая эффективность образования дырок в отсутствие Fc может быть обусловлена тем, что перенос электрона от ТФА на фотовозбужденный $(R_2Pc)Ru(TED)_2$ осуществляется с положительной свободной энергией. Действительно, основной уровень ТФА соответствует равновесному потенциалу окисления ТФА 0.76 В (относительно насыщенного каломельного элек-

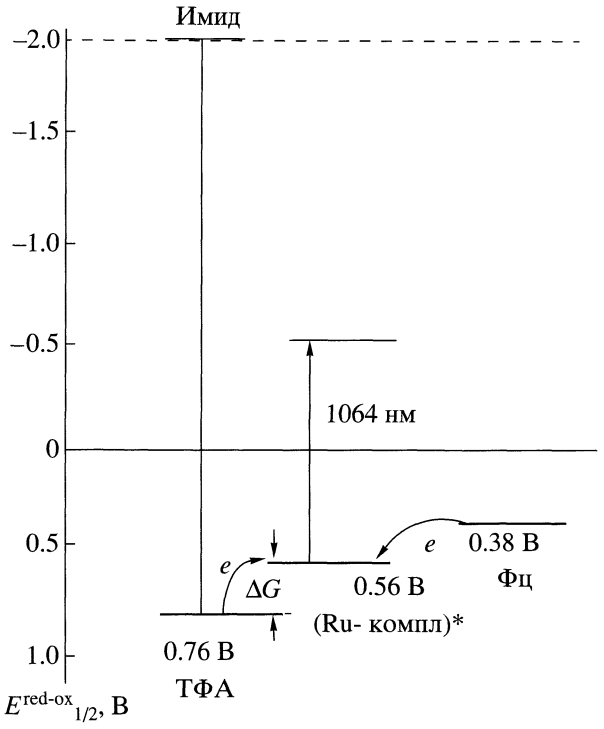


Рис. 5. Взаимное положение основных уровней ТФА и имидного фрагментов полимера, ферроцена и $(R_4Pc)Ru(TED)_2$; ΔG – энергия Гиббса переноса электрона (*e*) с транспортного центра на низший вакантный уровень фотовозбужденного $(R_4Pc)Ru(TED)_2$.

трода), а равновесный потенциал восстановления возбужденного $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ близок к равновесному потенциалу его окисления, равному 0.56 В по аналогии с комплексом $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ [11]. Соответственно, как схематически показано на рис. 5, энергия Гиббса переноса электрона с основного уровня ТФА на низший наполовину незаполненный уровень возбужденного комплекса составляет $\Delta G \sim +0.2$ эВ. При введении Fc, имеющего равновесный потенциал окисления 0.38 В, подвижные дырки ($Fc^{+\cdot}$) образуются в результате переноса электрона по реакции

$$[(R_2Pc)Ru(TED)_2]^* + Fc \longrightarrow \longrightarrow [(R_2Pc)Ru(TED)_2]^{-\cdot} + Fc^{+\cdot} \quad (3)$$

и далее следует транспорт дырок путем перескока электрона между молекулами Fc:

$$Fc^{+\cdot} + Fc \longrightarrow Fc + Fc^{+\cdot} \text{ и т.д.}$$

Фотоперенос электрона по реакции (3) энергетически более выгоден, чем по (2), поскольку, как показано на рис. 5, соответствует снижению энергии Гиббса до отрицательной величины $\Delta G \sim -0.18$ эВ.

Таким образом, введение в слои из АПИ комплексов $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ обеспечивает возникновение фотоэлектрической чувствительности при длине волны 1064 нм. Квантовая эффективность образования подвижных дырок зависит от свободной энергии переноса электрона с основного уровня транспортного центра на фотовозбужденный комплекс рутения.

Нелинейные оптические свойства

С целью обнаружения нелинейных оптических свойств была измерена генерация второй гармоники слоями из АПИ, содержащими $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ (7.5 мас. %). Интенсивность второй гармоники J связана с электрическими восприимчивостями второго и третьего порядка соотношением

$$J^{0.5} \propto (\chi^{(2)} + \chi^{(3)}E_0). \quad (4)$$

При хаотическом распределении нелинейных хромофоров нелинейная восприимчивость второго порядка $\chi^{(2)} = N\beta\langle\cos^3\xi\rangle$ равняется нулю, так как среднее значение $\langle\cos^3\xi\rangle = 0$. Здесь N – концентрация хромофоров, β – молекулярная поляризуемость второго порядка, ξ – угол между главной осью хромофора и заданным направлением, например, нормалью к поверхности слоя. Слои из АПИ без добавок не генерируют вторую гармонику. Измерено, что слои из АПИ и $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ генерируют вторую гармонику после включения постоянного электрического поля E_0. При этом при сопоставлении с эталоном оценено, что $\chi^{(2)} + \chi^{(3)}E_0 = 7.4$ пм/В. Следовательно, $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ отвечает за нелинейные оптические свойства композита. Поскольку в АПИ ($T_g \sim 240$°C) хаотическая ориентация хромофоров заморожена при комнатной температуре, то согласно соотношению (4) индуцированная электрическим полем вторая гармоника обусловлена нелинейной восприимчивостью третьего порядка. Медленный спад интенсивности ВГ после выключения коронного разряда обусловлен временем темнового разряда отрицательно заряженных частиц, нанесенных короной на поверхность слоя. Время темнового полуспада поверхностного потенциала $\tau_{1/2} = 12$ с определяется проводимостью слоя σ: $\tau_{1/2} = (8.85 \times 10^{-14}\varepsilon\ln 2)/\sigma$, где ε – диэлектрическая постоянная слоя.

Таким образом, слои из АПИ, содержащие $(R_4Pc)Ru(TED)_2$, обладают фотоэлектрической чувствительностью при 1064 нм и нелинейными оптическими свойствами, что позволяет ожидать возникновения ФР-свойств в этих системах.

Фоторефрактивные характеристики

Приведенная на рис. 1а геометрия измерения ФР-свойств соответствует фактору $Q = 2\pi L\lambda/\Lambda^2 n = 4.8$, где $L = d/\cos\phi$ – оптический путь вдоль биссектрисы угла между лучами ($d = 5$ мкм); при длине волны $\lambda = 1064$ нм, $\theta = 15°$ и $n \sim 1.5$ пространст-

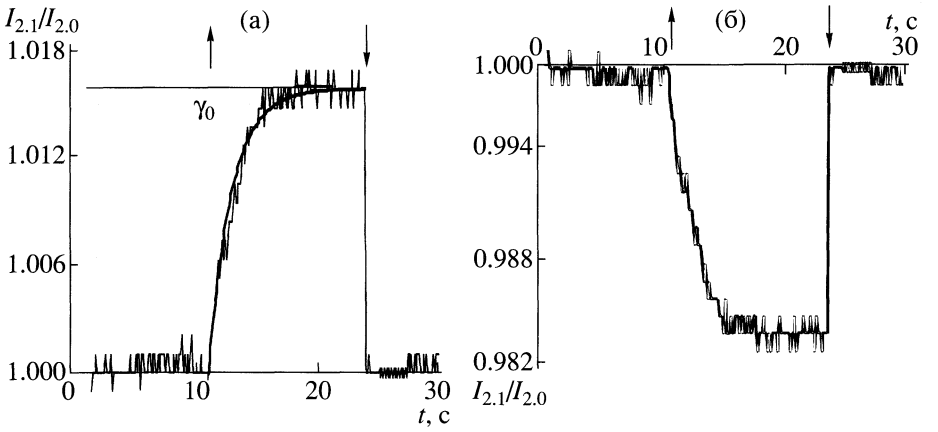


Рис. 6. Кинетические кривые изменения интенсивности выходного луча 2 при включении и выключении луча 1 (стрелка вверх и вниз). Строение образца показано на рис. 1а. Толщина полимерного композита 5 мкм; $I_1(0) = I_2(0) = 0.14$ Вт/см^2. Приложенное поле $E_0 = 57$ В/мкм. Кривые измерены: а – при поле E_0, направленном, как показано на рис. 1а, и б – в противоположном направлении.

венный период Λ [$=\lambda/2n\sin(\theta/2)$] равен 2548.6 нм. Как известно [13], фактор Q, близкий к 5, более соответствует дифракции брегговского типа, чем дифракции Рамана–Натта.

Нами измерена зависимость хода кинетических кривых нарастания – снижения интенсивности лазерных лучей от приложенного к слою постоянного электрического поля E_0. На рис. 6 представлен типичный ход кинетической кривой, измеренной в композите из АПИ, содержащего 7.5 мас. % $(R_4Pc)Ru(TED)_2$, и 20 мас. % ферроцена. При записи кривой на рис. 6 осуществляли следующую последовательность операций: в момент $t = 0$ включали луч 2 и измеряли его интенсивность на выходе из ячейки $I_{2,0}$. Затем в слое создавали поле E_0. Интенсивность луча 2 при этом не изменялась. Через несколько секунд включали луч 1 (стрелка вверх). Интенсивность луча 2 во время действия луча 1 обозначена, как $I_{2,1}$. При этом интенсивность луча 2 возрастала (рис. 6а) при отрицательном потенциале на выходном электроде (направление поля E_0 показано на рис. 1а), но снижалась (рис. 6б), когда к выходному электроду прикладывали положительный потенциал. Такой асимметричный ход кривых является однозначным свидетельством ФР-эффекта и обусловлен изменением направления дрейфа дырок на противоположное по отношению к показанному на рис. 1а. В результате формируется дифракционная решетка, смещенная вправо от интерференционных полос (т.е. на фазу $+\psi$, а не на $-\psi$). В этих условиях усиливается луч 1 за счет ослабления луча 2.

Показанное на рис. 6а относительное возрастание интенсивности луча 2 в результате действия луча 1 может быть представлено зависимостью (плавная кривая на рис. 6а):

$$I_{2,1}/I_{2,0} = 1 + (\gamma_0 - 1)\{1 - \mathrm{EXP}[-(t - t_0)/\tau]\}, \quad (5)$$

где γ_0 – отношение интенсивностей $I_{2,1}/I_{2,0}$ в условиях, когда $I_{2,1}$ достигает насыщения (см. рис. 6а), τ – постоянная времени отклика композита на двухлучевое воздействие, или постоянная времени формирования ФР дифракционной решетки. Плавная кривая на рис. 6а соответствует параметрам $\gamma_0 = 1.016$, $\tau = 2$ с. При равной интенсивности входных лучей, $I_1(0) = I_2(0)$ (рис. 1а), коэффициент усиления (Γ) рассчитывается по уравнению [14]

$$\Gamma = \ln[\gamma_0/(2 - \gamma_0)]/L, \quad (6)$$

где $L = d/\cos(\phi - \theta)$ – оптический путь луча 2 в слое.

На рис. 7а показано, что коэффициент усиления растет с увеличением приложенного поля E_0. Как видно, композит из АПИ и $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в отсутствие дополнительных допантов (кривая *1*) характеризуется низким коэффициентом усиления, который достигает коэффициента поглощения $\alpha = 37$ см$^{-1}$ (пунктир на рис. 7а) только при постоянном поле ~105 В/мкм. При поле 125 В/мкм "чистый" коэффициент усиления, т.е. разность $\Gamma - \alpha$, составляет 12.5 см$^{-1}$. Показанное на рис. 7б время формирования дифракционной решетки снижается от 4 до 3 с при увеличении E_0 от 100 до 125 В/мкм. Можно предположить, что небольшое значение Γ и достаточно продолжительное время отклика могут быть обусловлены низкой квантовой эффективностью образования подвижных зарядов (рис. 4). Действительно, скорость формирования дифракционной решетки $\partial(\Delta n)/\partial t$ связана с $\varphi(E_0)$ (формула (1)) соотношением [13]:

$$\partial(\Delta n)/\partial t \sim \partial E_{sc}/\partial t \sim \partial N_{cc}/\partial t = \\ = [\varphi(E_0)I_0(1 - 10^{-A(\lambda)})/h\nu] - N_{cc}/t_{cc}. \quad (7)$$

Здесь N_{cc} и t_{cc} – концентрация и время жизни фотогенерированных подвижных зарядов.

Как видно на рис. 7, в присутствии ферроцена коэффициент усиления Γ растет от 40 см$^{-1}$ до

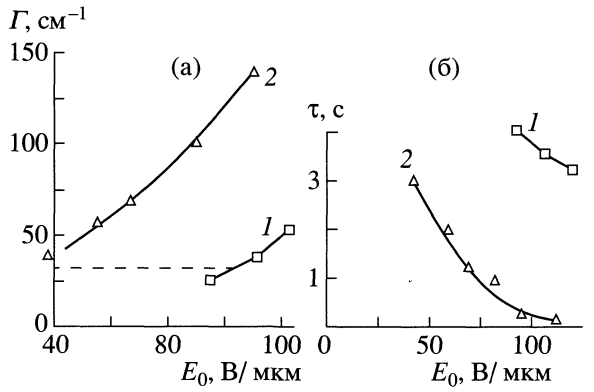


Рис. 7. Зависимости от приложенного поля E_0: а – коэффициента двухлучевого усиления Γ и б – постоянной времени формирования дифракционной решетки τ. Кривые *1* относятся к двухкомпонентному слою из АПИ и $(R_4Pc)Ru(TED)_2$, кривые *2* – к трехкомпонентному слою из АПИ, Ru-комплекса и ферроцена.

140 $см^{-1}$ с увеличением E_0 от 37 до 110 В/мкм. Отсюда разность Γ – α соответствует достаточно высоким значениям и при E_0 = 110 В/мкм достигает 103 $см^{-1}$. При увеличении поля E_0 от 25 до 110 В/мкм постоянная времени формирования дифракционной решетки снижается от 3.4 с до 0.1 с, что полностью соответствует соотношению (7): увеличению $\partial(\Delta n)/\partial t$ с ростом $\varphi(E_0)$ (см. рис. 4).

Таким образом, в настоящей работе установлено, что супрамолекулярные ансамбли на основе $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ 1) являются сенсибилизаторами фотоэлектрической чувствительности полимерных слоев к излучению Nd : YAG лазера (1064 нм), 2) характеризуются нелинейной восприимчивостью третьего порядка и, как следствие, 3) ответственны за ФР-свойства полимерных слоев.

Квантовая эффективность образования подвижных носителей заряда зависит от энергии Гиббса переноса электрона с основного уровня транспортного центра на фотовозбужденный $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ и возрастает более, чем на порядок, в результате снижения ΔG от +0.2 эВ до ~–0.18 эВ при замене транспортных центров – трифениламиновых звеньев АПИ на ферроцен. Соответственно, при E_0 = = 110 В/мкм коэффициент двухлучевого усиления сигнального луча увеличивается от ~40 $см^{-1}$ до 140 $см^{-1}$, а постоянная времени формирования дифракционной решетки снижается от ~3.5 с до ~0.1 с.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-08051, 05-03-33206 и 05-03-32984) и Международного научно-технического центра (проект 2207).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu.G., Nefedov S.E., Tsivadze A.Yu.* // Mendeleev Comm. 2004. V. 14. № 5. P. 193.
2. *Ванников А.В., Гришина А.Д.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С. 531.
3. *Grunnet-Jepsen A., Thompson C.L., Twieg R.J., Moerner W.E.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. P. 1515.
4. *Park S.-H., Ogino K., Sato H.* // Synthetic Metals. 2000. V. 113. P. 135.
5. *Ванников А.В., Гришина А.Д., Шапиро Б.И. и др.* // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 6. С. 457.
6. *Grishina A.D., Pereshivko L.Ya., Tameev A.R. et al.* // Synthetic Metals. 2004. V. 144. P. 213.
7. *Kippelen B., Marder S.R., Hendrickx E. et al.* // Sci. 1998. V. 279. P. 54.
8. *Burland D.M., Miller R.D., Walsh C.A.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 1. P. 31.
9. *Цивадзе А.Ю.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 6.
10. *Gorbunova Yu. G., Enakieva Yu.Yu., Sakharov S.G., Tsivadze A.Yu.* // J. Porphyrins and Phthalocyanines, 2003. V. 7. № 12. P. 795.
11. *Арсланов В.В., Горбунова Ю.Г., Селектор С.Л. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 11. С. 2426.
12. *Kasha M., Rawls H.R., Et-Bayoumi M.A.* // Pure Appl. Chem. 1965. V. 37. №. 11. P. 371.
13. *Kippelen B., Meerholz K., Peyghambarian N.* Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers / Ed. by H.S. Nalwa and S. Miyata. CRC Press: Boca Raton, 1997. P. 465.
14. *Moerner W.E., Silence S.M.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 1. P. 127.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 545–547

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.128.363

О МЕХАНИЗМЕ ТУШЕНИЯ O_2 ($^1\Delta_g$) ТЕТРА(4-*трет*-БУТИЛ)ФТАЛОЦИАНИНОМ ЭРБИЯ

© 2006 г. Е. А. Венедиктов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: eav@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 22.03.2005 г.

Люминесцентным методом исследовано тушение синглетного молекулярного кислорода ($^1O_2$, $^1\Delta_g$) тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианином Er^{3+} в бензоле. Показано, что тушение протекает по смешанному механизму, включающему физический и химический процессы; в физическом тушении $^1O_2$ предпочтение отдается донорно-акцепторному механизму.

Одна из особенностей фталоцианинов – их способность образовывать "двух- и трехпалубные" комплексные соединения, которые обнаруживают целый ряд уникальных и практически важных физико-химических свойств [1].

"Двухпалубные" соединения лантаноидов (Ln–$Фц_2$) являются эффективными тушителями синглетного молекулярного кислорода ($^1O_2$, $^1\Delta_g$) [2]. Тушение $^1O_2$ имеет исключительно физическую природу и протекает по механизму переноса энергии на Ln–$Фц_2$. Чтобы ответить на вопрос, какую специфику в поведение Ln–$Фц_2$ вносит структура, представляет интерес исследовать этот процесс на примере "классических" соединений.

В настоящей работе изучено тушение $^1O_2$ тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианином Er^{3+} в бензоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианин Er^{3+} (Er–Фц) синтезировали из соответствующего фталонитрила и ацетата Er^{3+} {$Er(OAc)_3$} в ИГХТУ (Иваново) по методу [3]. Тетрафенилпорфин Zn^{2+} (Zn–ТФП) получали согласно [4]. Тетрацен синтезировали, как описано в [5–7]. Антрацен "ч" и бензол квалификации "для УФ-спектроскопии" использовали без дополнительной очистки.

Полную константу скорости процесса (k_Q) находили методом тушения люминесценции $^1O_2$, сенсибилизированной антраценом ($c \sim 10^{-4}$ М). Об изменении свойств $^1O_2$ судили на основании константы скорости затухания интенсивности его люминесценции (k).

Химическое тушение $^1O_2$ моделировали реакцией фотоокисления Er–Фц ($c_0 = 1.2 \times 10^{-6}$ М), сенсибилизированной Zn–ТФП ($c_0 = 3.3 \times 10^{-5}$ М). Константу скорости процесса (k_r) находили методом конкурирующих реакций, используя тетрацен ($c_0 = 8 \times 10^{-5}$ М) в качестве эталонной ловушки $^1O_2$. Методика измерений аналогична описанной в работе [8].

В фотохимических экспериментах использовали свет от галогенной 70 Вт-лампы КГМ-9-70 (осветитель ОВС-1). Растворы, помещенные в 1 см кювету из кварцевого стекла, облучали в камере от спектрального комплекса КСВУ-2 через комбинацию светофильтра GV K48 с коротковолновой границей пропускания при 440 нм и интерференционного фильтра с максимумом полосы пропускания при 545 нм и полушириной 6 нм. Эти условия обеспечивали поглощение света исключительно в области Q (1,0)-полосы поглощения сенсибилизатора при 550 нм и устраняли возможность возбуждения обоих акцепторов $^1O_2$. Кинетику окисления контролировали спектрофотометрически по изменению оптической плотности раствора при 475 нм ($\varepsilon = 1.1 \times 10^4$ см$^{-1}$ М$^{-1}$) и 681 нм ($\varepsilon = 8 \times \times 10^4$ см$^{-1}$ М$^{-1}$) для тетрацена и Er–Фц соответственно.

Электронные спектры поглощения записывали на двухлучевом спектрофотометре "Specord-M40". Зависящую от времени интенсивность люминесценции $^1O_2$ измеряли на модернизированном лазерном импульсном флуориметре LIF-200 [9]. Все эксперименты выполняли при комнатной температуре (25°C). Обработку кинетических данных проводили по методу наименьших квадратов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика затухания интенсивности (I) фотосенсибилизированной люминесценции $^1O_2$ в бензоле описывается моноэкспоненциальной функцией, как показано в [9]. Угол наклона этой зависимости в полулогарифмических координатах $\ln I$ – время (t) дает k. В отсутствие Er–Фц этот параметр (k_0) равен 33800 с$^{-1}$, что согласуется с литературными данными для бензола [10, 11].

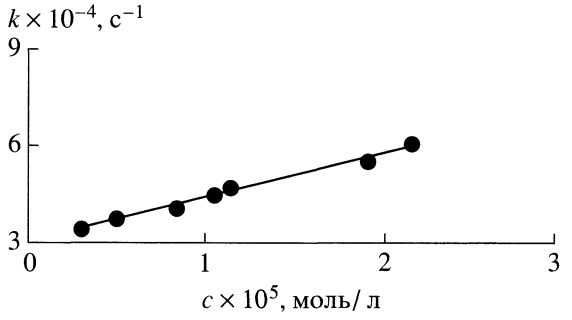


Рис. 1. Зависимость константы скорости затухания фотосенсибилизированной люминесценции $^1O_2$ от концентрации тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианина Er^{3+} в бензоле.

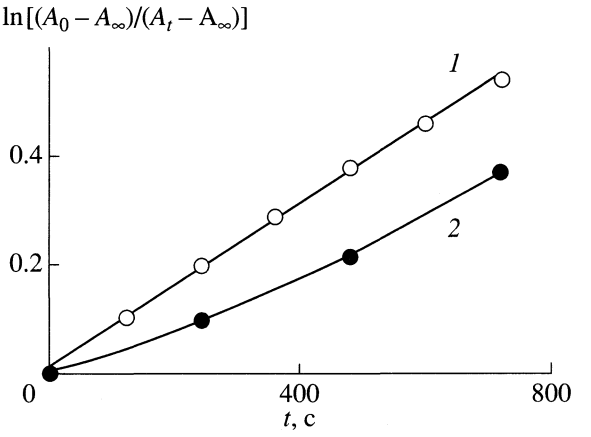


Рис. 2. Кинетические зависимости сенсибилизированного Zn–ТФП фотоокисления тетрацена (*1*) и тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианина Er^{3+} (*2*) при их совместном присутствии в бензоле.

Величина k растет с увеличением концентрации Er–Фц в растворе (рис. 1). Этот факт отражает динамический характер тушения $^1O_2$ молекулами Er–Фц. Концентрационная зависимость следует линейному закону и описывается уравнением Штерна–Фольмера

$$k = k_0 + k_Q[\text{Er–Фц}]. \quad (1)$$

Угол наклона прямой дает константу скорости тушения $^1O_2$ ($k_Q = (1.4 \pm 0.1) \times 10^9$ М$^{-1}$с$^{-1}$).

Тушение люминесценции $^1O_2$ сопровождается расходованием Er–Фц, которое, однако, не превышает 5% от исходной концентрации тушителя. Это обусловлено химическим путем процесса, что подтверждается окислением Er–Фц в насыщенном воздухом растворе, легко протекающим в присутствии сенсибилизатора Zn–ТФП. Согласно [12], подобные реакции осуществляются с участием $^1O_2$. Для оценки константы скорости этого процесса было изучено сенсибилизированное фотоокисление Er–Фц в присутствии конкурентного акцептора $^1O_2$ – тетрацена, кинетические параметры которого известны [12–14]. Экспериментальные данные приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что кинетика окисления тетрацена в полулогарифмических координатах $\ln\{(A_0 - A_\infty)/(A_t - A_\infty)\}$–$t$ (A_0, A_t и A_∞ – начальная, текущая и конечная оптические плотности акцептора) представляет собой прямую. Из этого можно сделать вывод, что окисление тетрацена следует закону псевдопервого порядка. Угол наклона прямой дает эффективную константу скорости реакции ($k_{эф,\,т}$). Близкий кинетический закон имеет реакция окисления Er–Фц. Тем не менее, обращает на себя внимание медленное нарастание скорости расходования Er–Фц по мере окисления тетрацена. Этот факт можно объяснить, если предположить, что небольшая часть Er–Фц расходуется в реакции с пероксидом тетрацена. Поэтому эффективную константу скорости окисления Er–Фц ($k_{эф}$) находили из угла наклона начального участка зависимости. Отношение $k_{эф,\,т}/k_{эф} = 1.9 \pm 0.1$. Согласно [8], эта величина отражает различие в истинных константах скорости ($k_{г,\,т}/k_г$). Отсюда легко найти $k_г$, зная $k_{г,\,т}$.

Данные [12] показывают, что каждое активное столкновение тетрацена с $^1O_2$ в растворе заканчивается химической реакцией. Следовательно, $k_{г,\,т}$ можно аппроксимировать константой скорости тушения $^1O_2$ тетраценом ($k_{Q,\,т}$). Используя $k_{Q,\,т} = 1.4 \times 10^7$ М$^{-1}$ с$^{-1}$ в дейтеробензоле (бензол-d_6) [14], нашли $k_г = 7.4 \times 10^6$ М$^{-1}$ с$^{-1}$.

Результаты исследования показывают, что k_Q приблизительно на два порядка больше, чем $k_г$. Этот результат объясняется преобладанием физического тушения $^1O_2$ над химическим, как отмечено было ранее для Er–Фц$_2$ [2]. Если продолжить сравнение, можно отметить, что для Er–Фц величина k_Q на порядок ниже, а $k_г$ на несколько порядков выше. Совершенно очевидно, что в этом случае имеет место сближение k_Q и $k_г$. Мы полагаем, что наблюдаемый факт связан с усилением донорно-акцепторного взаимодействия между $^1O_2$ и Er–Фц и увеличением эндотермичности тушения $^1O_2$ по механизму переноса энергии на низколежащие возбужденные уровни тушителя, постулированному для Er–Фц$_2$ [2].

Из [13] видно, что сближение значений k_Q и $k_г$ можно связать с увеличением вклада состояния с переносом заряда между реагентами (СПЗ) в тушение $^1O_2$ ($k_{Q,\,пз}$). Согласно этой работе, между $k_{Q,\,пз}$ и $k_г$ в ряду тетрапиррольных соединений имеет место зависимость, которая может быть описана уравнением вида

$$\ln k_{Q,\,пз} = (11.929 \pm 0.295) + (0.551 \pm 0.025)(\ln k_г) \quad (2)$$

($r = 0.987$). Используя уравнение (2), по результатам измерения $k_г$ можно найти $k_{Q,\,пз}$. Оценка дает $k_{Q,\,пз} = 0.9 \times 10^9$ М$^{-1}$ с$^{-1}$. Это близко к значению k_Q.

Отсюда следует, что образование СПЗ – важная составляющая физического тушения $^1O_2$. Такой подход, хотя и позволяет понять роль СПЗ в этом процессе, но является лишь первым приближением в рассмотрении механизма взаимодействия $^1O_2$ с молекулами Er–Фц. Очевидно, что более глубокое понимание природы процессов, лежащих в основе тушения $^1O_2$, может быть достигнуто путем изучения фотофизических и оптических свойств Er–Фц, которые дополнят описание процесса. Тем не менее, из приведенных данных следует очевидное различие в кинетике и механизме тушения $^1O_2$ моно- и дифталоцианинами Er^{3+}, отражающее особенности их электронного строения.

Автор выражает благодарность В.Е.Майзлишу за синтез металлофталоцианина.

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы РАН "Новые принципы и методы создания и направленного синтеза веществ с заданными свойствами" (проект "Направленный синтез циклических и линейных полипирролов – катализаторов, полупроводников и фотопреобразователей") и Программы фундаментальных исследований РАН "Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе" (№ 34/03 И от 01.04.2003 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buchler J.W., Ng D.K.P.* // The Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. N.Y. etc.: Acad. Press, 2000. V. 3. P. 245.
2. *Венедиктов Е.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 555.
3. *Федотова Е.Н., Снегирева Ф.П., Альянов М.И., Бородкин В.Ф.* // Межвузов. сб. "Химия и технология крашения, синтеза красителей и полимерных материалов". Иваново, 1976. Вып. 2. С. 60.
4. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 517 с.
5. *Gabriel S., Leupold E.* // Ber. 1898. B. 31. S. 1159.
6. *Gabriel S., Leupold E.* // Ibid. 1898. B. 31. S. 1272.
7. *Клар Э.* Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1971. 455 с.
8. *Венедиктов Е.А., Можжухин В.В., Липатов Н.Г., Березин Б.Д.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 4. С. 976.
9. *Венедиктов Е.А., Липатов Н.Г., Березин Б.Д.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 5. С 611.
10. *Дарманян А.П.* // Там же. 1987. Т. 6. № 9. С. 1192.
11. *Schmidt R.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 18. P. 6983.
12. *Венедиктов Е.А., Красновский А.А. (мл.).* // Химия высоких энергий. 1980. Т. 14. № 6. С. 531.
13. *Красновский А.А. (мл.), Венедиктов Е.А., Черненко О.М.* // Биофизика. 1982. Т. 27. № 6. С. 966.
14. *Venedictov E.A., Tulikova E.J.* // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. № 15. P. 3215.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 548–551

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 544.163.3

МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФЕРРИМАГНИТНЫХ НАНОСИСТЕМ. МАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ И СУСПЕНЗИИ НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА

© 2006 г. В. В. Королев, А. С. Романов, И. М. Арефьев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vvk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 25.03.2005 г.

Калориметрическим методом измерены магнетокалорический эффект (МКЭ) и теплоемкость магнетитовой магнитной жидкости, а также суспензий магнетита в циклогексане и воде при различных температурах и магнитных полях. Установлено, что магнетокалорический эффект во всех системах нелинейно возрастает с ростом индукции магнитного поля. В отличие от монокристаллического магнетита в наносистемах в исследуемом интервале температур обнаружен обратный ход температурной зависимости МКЭ, т.е. с увеличением температуры для всех систем величина МКЭ уменьшается. Установлено, что зависимость удельной теплоемкости от величины индукции магнитного поля для всех систем и при всех температурах имеет экстремальный характер, причем максимум увеличивается с увеличением температуры. Экстремальный характер зависимостей теплоемкости связан с образованием цепочечных структур наночастиц магнетита в магнитных полях.

Магнетокалорический эффект (МКЭ) является особенностью магнитных жидкостей [1, 2]. При наложении магнитного поля наряду с изменением магнитного состояния магнитной фазы происходит структурная перестройка магнитной жидкости в магнитном поле, которая в свою очередь сопровождается энергетическими изменениями. Существует ряд теоретических работ, в которых величина МКЭ связывается с природой магнитной фазы и полностью игнорируется вклад в эту величину энергетики адсорбционно-сольватационного характера, имеющего место в жидких коллоидных системах. С другой стороны, изучение магнетокалорического эффекта в таких системах тесно связано с рядом работ прикладного характера. Например, идеи Розенцвейга о магнитном преобразовании тепла в работу без движущихся механических частей, т.е. создание магнетокалорических и энергетических устройств [3], работы Van Der Voort и его концепция устройства для ядерного космического генератора энергии [4] и т.д. В последнее время одним из наиболее быстро развивающихся и привлекающих все большее внимание методов экспериментальной онкологии является метод магнитожидкостной гипертермии злокачественных опухолей, в котором используются магнитные наноферриты с определенными температурами магнитного перехода [5]. Очевидно, что для подобного рода разработок необходимы фундаментальные исследования магнетокалорического эффекта и зависимости его от различных физических параметров.

На калориметрической установке, приведенной в предыдущем сообщении [6], были определены МКЭ и теплоемкость магнитной жидкости, магнитной фазой которой являлся магнетит (объ-

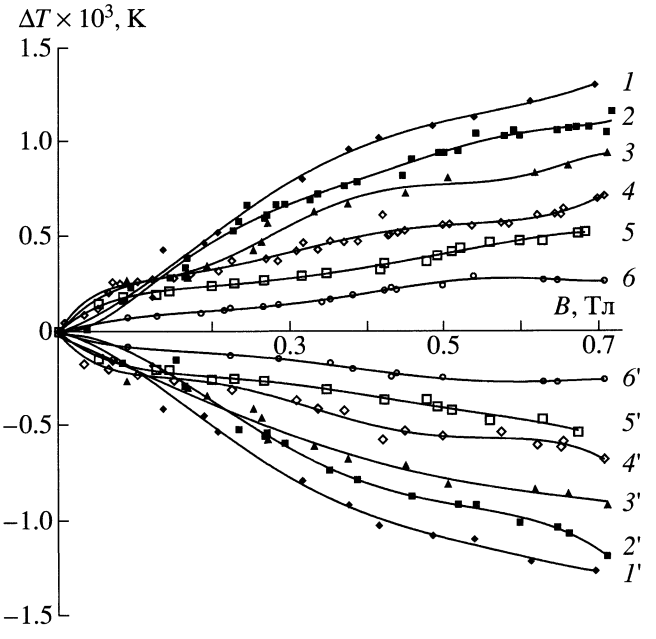


Рис. 1. Зависимости величины положительного и отрицательного магнетокалорического эффекта суспензии магнетита в воде от индукции магнитного поля при: *1*, *1'* – 20, *2*, *2'* – 25, *3*, *3'* – 30, *4*, *4'* – 35, *5*, *5'* – 40, *6*, *6'* – 45°C.

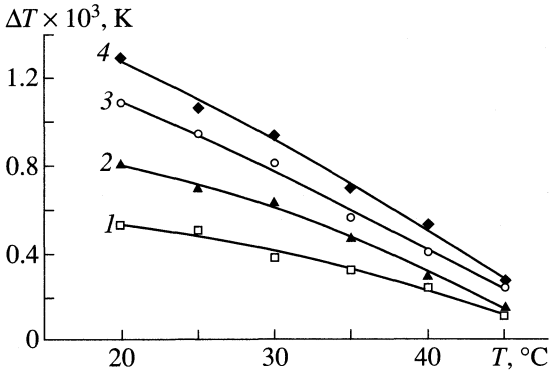


Рис. 2. Зависимости МКЭ от температуры при: *1* – 0.202; *2* – 0.318; *3* – 0.496; *4* – 0.699 Тл.

емное содержание которого составляет φ = 22% и φ = 7.4% для первого и второго образцов соответственно), а также суспензий магнетита в циклогексане и воде (объемное содержание магнитной фазы 36.24% и 35.6% соответственно). Исходный коллоид и суспензии магнетита приготовлены в лабораторных условиях по методикам [7, 8].

На рис. 1 представлены зависимости положительных и отрицательных значений МКЭ водной суспензии магнетита от величины магнитного поля при различных температурах. Положительные значения МКЭ в пределах погрешности по абсолютной величине равны отрицательным значениям МКЭ. С увеличением магнитного поля значения МКЭ растут, причем наибольший рост МКЭ наблюдается при низких температурах. С ростом температуры (рис. 2) значения МКЭ уменьшаются, причем более резко в сильных полях. Согласно литературным данным [9], для монокристаллического магнетита в этом диапазоне температур наблюдается обратный ход температурной зависимости.

На рис. 3 представлены зависимости значений МКЭ от индукции магнитного поля для суспензий магнетита в воде, циклогексане и двух образцов магнетитовой магнитной жидкости. Обращает на себя внимание тот факт, что значения МКЭ для образцов магнитной жидкости на порядок больше значений МКЭ для суспензий. Анализируя известное термодинамическое уравнение [10]

$$\Delta T = -(T/C)(\partial M/\partial T)\Delta H, \qquad (1)$$

где ΔT – магнетокалорический эффект, T – температура, C – удельная теплоемкость, ΔH – изменение напряженности магнитного поля, $\partial M/\partial T$ – пиромагнитный коэффициент, можно предположить, что основной вклад в величину магнетокалорического эффекта вносит теплоемкость, которая определяется природой компонентов системы и состоянием частиц магнитной фазы в магнитном поле. Значения пиромагнитного коэффициента $\partial M/\partial T$ сравнительно невелики. В магнитной жидкости частицы имеют размер от 6 до 10 нм и разделены стабилизирующей оболочкой ПАВ. В суспензиях частицы находятся в составе крупных агрегатов, которые имеют микронный размер и система достаточно полидисперсна. Как видно из рис. 3, для водных систем, обладающих самой высокой теплоемкостью, значения МКЭ самые низкие. На рис. 4 представлены зависимости величин пиромагнитного коэффициента исследуемых систем от напряженности магнитного поля, которые рассчитывались из (1). Наиболее отрицательные значения $\partial M/\partial T$ относятся к образцу магнитной жидкости, обладающей самой низкой теплоемкостью и высокой намагниченностью.

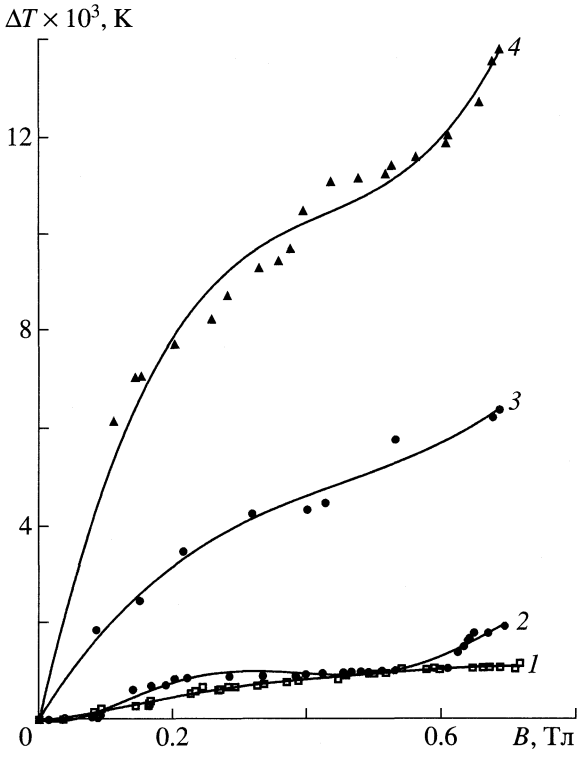


Рис. 3. Зависимости величины магнетокалорического эффекта от индукции магнитного поля при 25°C: *1* – суспензия магнетита в воде, *2* – суспензия магнетита в циклогексане, *3* – магнитная жидкость 1 (7% магн. фазы), *4* – магнитная жидкость 2 (22% магн. фазы).

На рис. 5 представлены зависимости удельной теплоемкости изученных систем от величины магнитного поля. Нужно отметить, что характер зависимости удельной теплоемкости от величины индукции магнитного поля для образцов магнитной жидкости аналогичен характеру зависимости удельной теплоемкости для суспензии магнетита

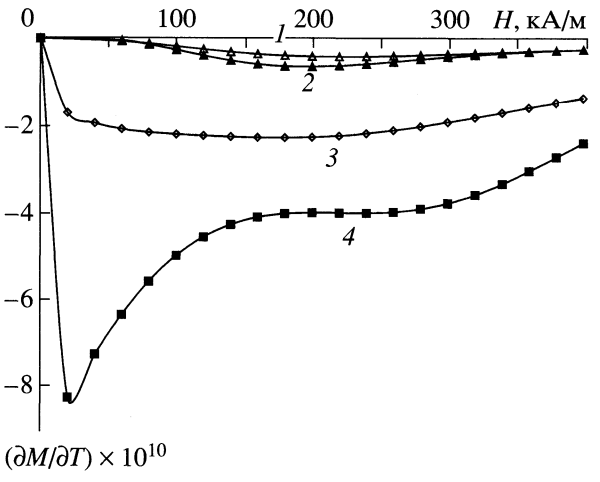


Рис. 4. Зависимости величины пиромагнитного коэффициента $\partial M/\partial T$ от напряженности магнитного поля при 25°С. Обозначения см. рис. 3.

в воде и циклогексане, т.е. для всех систем зависимости имеют экстремальный характер, причем максимальные значения теплоемкости лежат в интервале 0.3–0.4 Тл. Обращает на себя внимание тот факт, что в точке максимума значения теплоемкости для всех систем возрастают более чем в 2 раза по сравнению с первоначальными, а в полях порядка 0.7 Тл для некоторых систем становятся меньше, чем в нулевом поле. Первоначальное увеличение теплоемкости связано с образованием отдельных кластерных структур в объеме магнитного коллоида. Далее, с увеличением магнитного поля происходит объединение структур и теплоемкость уменьшается. Так как теплоемкость является параметром, чувствительным к изменению структуры, ее уменьшение можно связать со структурированием магнитной жидкости и суспензии в магнитном поле.

На рис. 6 представлена зависимость удельной теплоемкости от величины индукции магнитного поля для суспензии магнетита в воде при различных температурах. С ростом температуры удельная теплоемкость увеличивается. При всех температурах зависимость теплоемкости от индукции магнитного поля носит также экстремальный характер, причем максимум увеличивается с увеличением температуры. Экстремальный характер зависимостей теплоемкости связывается с образованием структур наночастиц магнитной фазы в магнитных полях.

Таким образом, из анализа полученных данных установлено, что с увеличением магнитного поля величина МКЭ увеличивается, зависит от природы компонентов и размера частиц магнитной фазы. В сравнении с монокристаллическим магнетитом наблюдается обратный ход температурной зависимости МКЭ, т.е. с ростом температуры его значения уменьшаются, причем более резко в сильных полях. С ростом температуры удельная теплоемкость увеличивается. Впервые установлено, что зависимость удельной теплоемкости от величины индукции магнитного поля для всех систем при всех температурах имеет экстремальный характер, причем максимум увеличивается с ростом температуры. Значения теплоемкости в сильных полях становятся меньше значений в нулевом поле. Подобный характер полевой зависимости теплоемкости подтверждает образование структур магнитных частиц в магнитных полях.

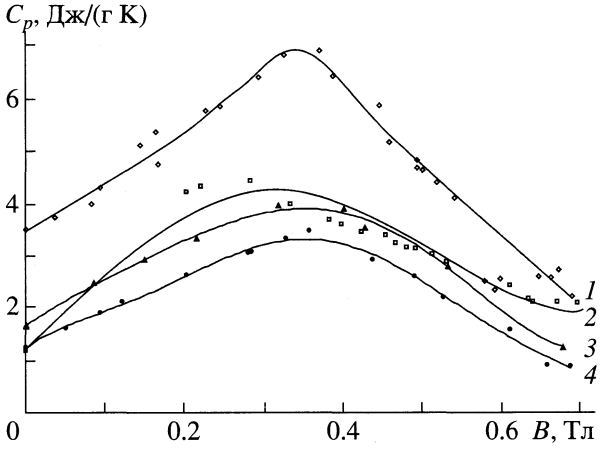


Рис. 5. Зависимости удельной теплоемкости от индукции магнитного поля при 25°С. Обозначения см. рис. 3.

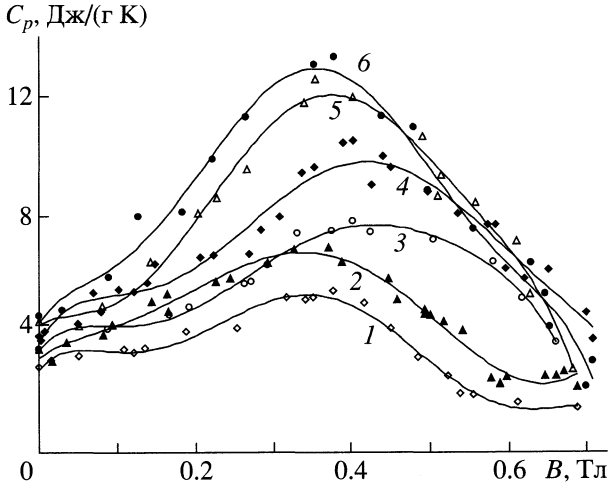


Рис. 6. Зависимость удельной теплоемкости водной суспензии магнетита от индукции магнитного поля при: *1* – 20, *2* – 25, *3* – 30, *4* – 35, *5* – 40, *6* – 45°С.

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" (0002-251/П-08/128-134/030603-455).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карлин Р.* Магнетохимия. М.: Мир. 1989. С. 400.
2. *Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О.* Магнитные жидкости. Рига: Зинатне. 1989. С. 386.
3. *Розенцвейг Р.* Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 356 с.
4. *Van Der Voort E.* // Appl. Sci.Res. 1969. 20. № 2. 3. P. 98.
5. *Jordan A.* // Magn. Magn. Mater. 2001. 225. P. 118.
6. *Королев В.В., Романов А.С., Арефьев И.М.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 380.
7. *Королев В.В., Завадский А.Е., Яшкова В.И. и др.* // Докл. АН. 1998. Т. 361. № 3. С. 362.
8. *Королев В.В., Дюповкин Н.Н., Савина Л.Н.* Способ получения высокотемпературной ферромагнитной жидкости. Патент № 5047739/02 (015991), 1993.
9. *Красовский В.П., Факидов И.Г.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1960. Т. 39. Вып. 2(8). С. 235.
10. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. С. 1032.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 552–559

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОННОГО И ПРОТОННОГО ТРАНСПОРТА В ХЛОРОПЛАСТАХ С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ БЕЛКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В МЕМБРАНАХ ТИЛАКОИДОВ

© 2006 г. А. В. Вершубский, В. И. Приклонский, А. Н. Тихонов

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

E-mail: an_tikhonov@newmail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2005 г.

Рассмотрена математическая модель электронного и протонного транспорта в хлоропластах высших растений с неоднородным распределением фотосистемы 1 (ФС1) и фотосистемы 2 (ФС2) между тилакоидами гран и межгранными тилакоидами. В этой модели наряду с нециклическим (линейным) транспортом электронов от ФС2 к конечному акцептору ФС1 учтены циклический перенос электронов вокруг ФС1, процессы синтеза АТФ, сопряженного с трансмембранным переносом протонов через АТФ-синтазу, а также потребление АТФ в цикле Кальвина. Проведены численные расчеты кинетики фотоиндуцированных редокс-превращений первичного донора ФС1 (P_{700}), изменений pH во внутритилакоидном пространстве (pH_i) и в межтилакоидной щели (pH_0), а также кинетика изменений концентрации АТФ в зависимости от условий функционирования хлоропласта.

Математическое описание световых стадий фотосинтеза, основанное на использовании традиционных подходов химической кинетики, давно применяется для анализа световых и темновых стадий фотосинтеза (см. подробнее работы [1–12] и ссылки в них). Однако количественное описание биоэнергетических процессов в фотосинтетических системах осложняется высокой степенью структурированности фотосинтетического аппарата на разных уровнях структурной организации. Процессы фотосинтеза у высших растений протекают в хлоропластах – энергопреобразующих органеллах растительной клетки. Под оболочкой хлоропласта находятся мембраны ламелл, которые образуют замкнутые мембранные везикулы – тилакоиды. В тилакоидных мембранах расположены электрон-транспортные и АТФ-синтазные комплексы фотосинтетического аппарата [1, 2, 13–19].

Ключевым процессом биоэнергетики является синтез АТФ из АДФ и ортофосфата (P_i). Этот процесс является эндэргоническим, он протекает за счет энергии внешних источников энергии. У фототрофных организмов – это энергия солнечного света, усваиваемая высшими растениями, цианобактериями и фотосинтезирующими бактериями [13]. У фотосинтезирующих организмов оксигенного типа (растения и цианобактерии) имеются две фотосистемы – фотосистема 1 (ФС1) и фотосистема 2 (ФС2), которые используют энергию поглощенных квантов света для переноса двух электронов от молекулы воды (донор электронов в ФС2) на молекулу $НАДФ^+$ – конечный акцептор электронов в ФС1. Энергодонорные процессы электронного транспорта сопряжены с генерацией трансмембранной разности электрохимических потенциалов ионов водорода, за счет которой обеспечивается работа АТФ-синтазных комплексов. Образуемые в ходе световых стадий фотосинтеза молекулы НАДФН и АТФ используются для синтеза углеводов в темновых стадиях фотосинтеза (цикл Кальвина).

В настоящее время хорошо изучены структурная и функциональная организации фотосинтетического аппарата растений, водорослей и фотосинтезирующих бактерий, установлена последовательность световых и темновых стадий фотосинтеза (см. ссылки в [13–17]). Одной из наиболее актуальных задач биохимии и биофизики фотосинтеза остается выяснение механизмов регуляции фотосинтетических процессов, благодаря которым обеспечивается максимальная эффективность работы фотосинтетического аппарата [18–20].

В нормальных физиологических условиях в строме обычно формируются граны – стопки уплощенных, тесно прижатых друг к другу тилакоидов, имеющих форму дисков. Продолжением отдельных тилакоидов гран являются выступающие из них удаленные друг от друга межгранные тилакоиды. В липидной матрице тилакоидной мембраны находятся переносчики цепи электронного транспорта, организованные в полиферментные комплексы – ФС1, ФС2, пластохинон–пластоцианин–оксиредуктаза (*b/f*-комплекс) и ферредоксин–НАДФ–оксидоредуктаза. Характерная особен-

ность тилакоидных мембран – их сильно выраженная латеральная гетерогенность, обусловленная неравномерным распределением белковых комплексов: комплексы ФС1 в основном сосредоточены в мембранах межгранных тилакоидов, а ФС2 – в тилакоидах гран [21, 22]. Во взаимодействии пространственно удаленных белковых комплексов ФС1 и ФС2 важную роль играют диффузионно-контролируемые процессы, протекающие с участием мобильных электронных переносчиков (пластохинол, пластоцианин, ферредоксин) [23, 24].

МОДЕЛЬ

Для описания процессов протонзависимой регуляции электронного и протонного транспорта в [5–8] нами была построена математическая модель нециклического (линейного) электронного транспорта в хлоропластах. В настоящей работе рассматривается более общий случай, когда наряду с нециклическим транспортом электронов учитываются циклический перенос электронов вокруг ФС1 и процессы потребления АТФ, сопряженного с реокислением конечного акцептора электронов ФС1. Разветвление потока электронов на два (нециклический и циклический) происходит на акцепторном участке ФС1. Циклический поток электронов в хлоропластах не связан с восстановлением $НАДФ^+$, но вносит дополнительный вклад в генерацию трансмембранной разности электрохимических потенциалов ионов водорода ($\Delta\mu_{H^+}$), обеспечивая тем самым синтез дополнительного количества молекул АТФ. Считается, что благодаря определенному сочетанию нециклического и циклического потоков электронов обеспечивается стехиометрическое отношение АТФ : НАДФН = 3 : 2, необходимое для эффективного функционирования цикла Кальвина [25–29].

В модели рассматриваются процессы электронного (рис. 1а) и протонного (рис. 1б) транспорта, протекающие в тилакоидах (гранальных и межгранных), которые имеют форму соосно расположенных цилиндров радиусов a и b. Внешний цидиндр с радиусом b включает в себя тилакоид граны (цилиндр с радиусом a), который непрерывно переходит в межгранный тилакоид. В мембранах гранальной области равномерно распределены неподвижные комплексы ФС2; в мембранах, экспонированных в строму, равномерно расположены неподвижные комплексы ФС1; цитохромные b/f-комплексы равномерно распределены в обеих областях (рис. 1). Схема моделируемого хлоропласта и более подробное описание топологических особенностей модели даны в [13].

Для описания электрон-транспортных процессов введем следующие переменные: $[P^+_{700}(\mathbf{r}, t)]$ – локальная концентрация окисленных реакционных центров ФС1 (P^+_{700}); [Pc($\mathbf{r}$, t) – локальная концентрация окисленного пластоцианина, диффундирующего внутри тилакоидов; [Q($\mathbf{r}$, t)] – локальная концентрация окисленного пластохинона, диффундирующего в мембране; (C($\mathbf{r}$, t)] – локальная концентрация окисленного переносчика электронов С, включенного в циклический перенос электронов вокруг ФС1. Мы предполагаем, что этот переносчик восстанавливается на акцепторной стороне ФС1, а затем окисляется, отдавая электрон молекуле пластохинона.

Для описания протон-транспортных процессов мы использовали переменные $H_i(\mathbf{r}, t)$ и $H_o(\mathbf{r}, t)$, соответствующие локальным концентрациям ионов водорода внутри тилакоида и в межтилакоидном пространстве гран. В рассматриваемой нами системе ионы водорода могут диффундировать в водной фазе внутритилакоидного объема и в узкой щели межтилакоидного пространства граны (рис. 1б). При этом также учитывалось взаимодействие ионов водорода с протонакцепторными буферными группами, фиксированными на внутренней и внешней поверхностях тилакоидной мембраны. Все эти переменные определены как локальные концентрации соответствующих компонентов в окрестности точки $\mathbf{r}$ в момент времени t. Методика численного интегрирования систем дифференциальных уравнений, описывающих поведение переменных, так же как и выбор констант скоростей элементарных стадий электронного и протонного транспорта, подробно рассмотрены в работах [5–8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общие закономерности кинетики окислительно-восстановительных превращений P^+_{700}

В качестве одной из переменных модели, поведение которой хорошо изучено экспериментально [30–32], используется величина, соответствующая относительной концентрации P^+_{700}. Расчеты проводили как для условий, когда возможен интенсивный синтез АТФ (состояние 3), а также для состояния фотосинтетического контроля, в котором синтез АТФ не происходит (состояние 4). На рис. 2а показана типичная кинетика фотоиндуцированных изменений величины относительной концентрации P^+_{700}, рассчитанная для того случая, когда на акцепторном участке ФС1 происходит разделение электронного потока на нециклический (перенос электронов к акцептору А, соответствующему $НАДФ^+$) и циклический поток вокруг

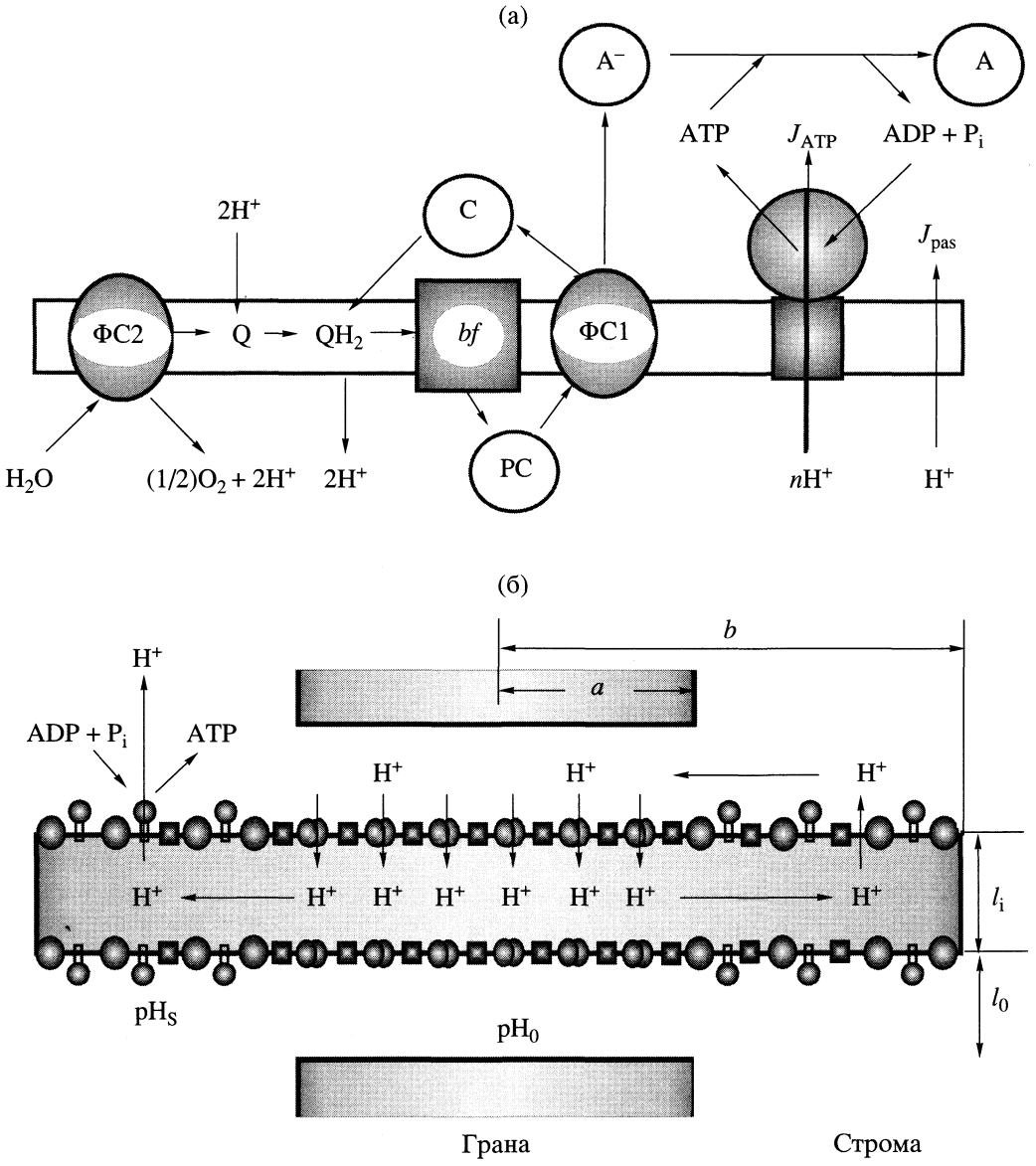


Рис. 1. Цепь электронного транспорта (а) и пути переноса протонов (б), рассматриваемые в модели.

ФС1, происходящий при участии переносчика С. Приведенные на рис. 2а кинетические кривые получены для двух разных концентраций мембранно-связанных буферных групп. Видно, что в обоих случаях кинетика окисления P_{700} имеет многофазный характер: сразу после включения света наблюдается быстрый скачок уровня P^+_{700}, после которого наблюдается четко выраженная задержка ($\Delta\tau$), вслед за которой происходит постепенный рост концентрации P^+_{700} до стационарного уровня (85% от максимальной концентрации). Многофазная кинетика фотоиндуцированного окисления P_{700}, подобная представленной на рис. 2а, часто наблюдается в опытах с листьями растений [30], хлоропластами [31] и интактными клетками цианобактерий [32].

Одна из причин немонотонных изменений уровня P^+_{700}, как известно [31, 33], – торможение электронного транспорта между ФС2 и ФС1, обусловленное фотоиндуцированным закислением внутритилакоидного пространства. С увеличением концентрации буферных групп, как видно из рис. 2а, наблюдается увеличение длительности задержки $\Delta\tau$, и происходит замедление скорости окисления P_{700}. Из рис. 2б видно, что время полуокисления P_{700} (параметр $\tau_{1/2}$) пропорционально концентрации буферных групп B_0. Замедление скорости окисления P_{700} с увеличением буферной емкости

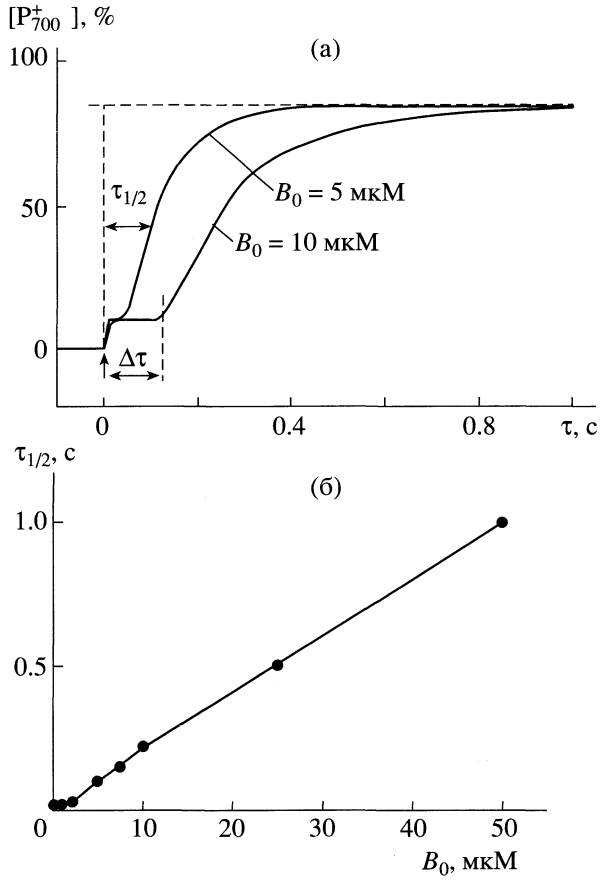


Рис. 2. Кинетика фотоиндуцированных изменений относительной концентрации P^{+}_{700}, рассчитанная для различных концентраций мембранно-связанных буферных групп B_0 (а), и время полуокисления P_{700} (параметр $\tau_{1/2}$) в зависимости от параметра B_0 (б); τ – время освещения.

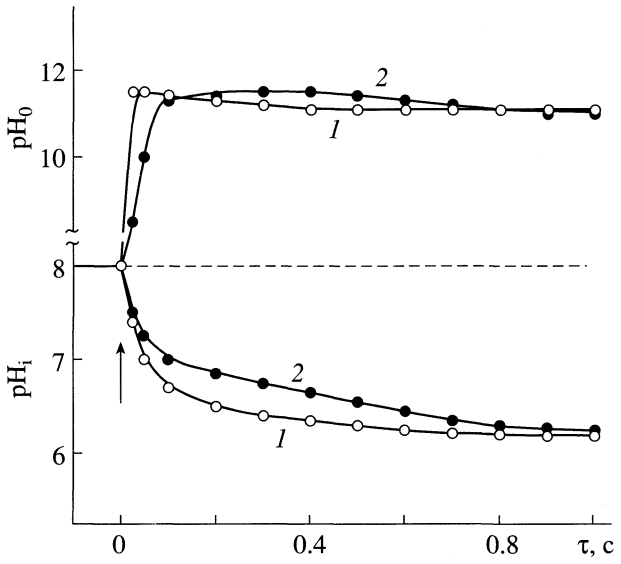


Рис. 3. Кинетика фотоиндуцированных изменений pH во внутритилакоидном пространстве (pH_i) и в межтилакоидной щели (pH_0), рассчитанная в точке $r = b$ для состояния 3 при различных значениях параметра B_0, характеризующего буферные свойства системы: *1* – 5, *2* – 10 мкМ.

объясняется замедлением скорости закисления внутритилакоидного пространства. Результаты численных расчетов, представленные на рис. 3, наглядно показывают, что с ростом параметра B_0 фотоиндуцированные изменения pH во внутритилакоидном пространстве (pH_i) происходят медленнее. Наряду с этим замедляется рост pH в межтилакоидной щели (pH_0). Как показали результаты расчетов, выполненных нами ранее [5–8], рост pH_0 может вызывать уменьшение скорости электронного транспорта за счет замедления переноса электронов от ФС2 к пластохинону.

Заметим, что стационарные концентрации всех переменных, как и следовало ожидать, не зависят от концентрации протонакцепторных буферных групп B_0. Однако скорость достижения стационарного состояния системы напрямую зависит от буферной емкости системы (рис. 2б), что обусловлено наличием pH-зависимых стадий электронного транспорта, влияющих на скорости переноса электронов и протонов. Следует отметить, что форма кинетических кривых, приведенных на рис. 2а, сохраняется практически неизменной при заметном варьировании буферной емкости; изменяются лишь длительности различных стадий окислений P_{700}. Поэтому в модели можно получить достаточно большие времена переходных процессов (секунды – десятки секунд), наблюдаемые в эксперименте при изучении кинетики окислительно-восстановительных превращений P_{700} [30–32], увеличивая значение параметра модели B_0.

Влияние метаболического состояния на кинетику окислительно-восстановительных превращений P_{700}

Кинетика фотоиндуцированных редокс-превращений P_{700} существенно зависит от условий функционирования электрон-транспортной цепи. На рис. 4 приведены три набора кинетических кривых, полученных при различных соотношениях эффективных констант скоростей циклического и нециклического транспорта электронов. Варьируя параметры модели, нетрудно смоделировать поведение системы в зависимости от метаболического состояния и при действии ингибиторов, блокирующих перенос электронов на различных участках цепи. Так, например, из рис. 4 видно, при разрыве цепи переноса электронов на участке *b/f*-комплекса, имитирующем действие ингибитора дибромтимохинона (кривые *1*), на-

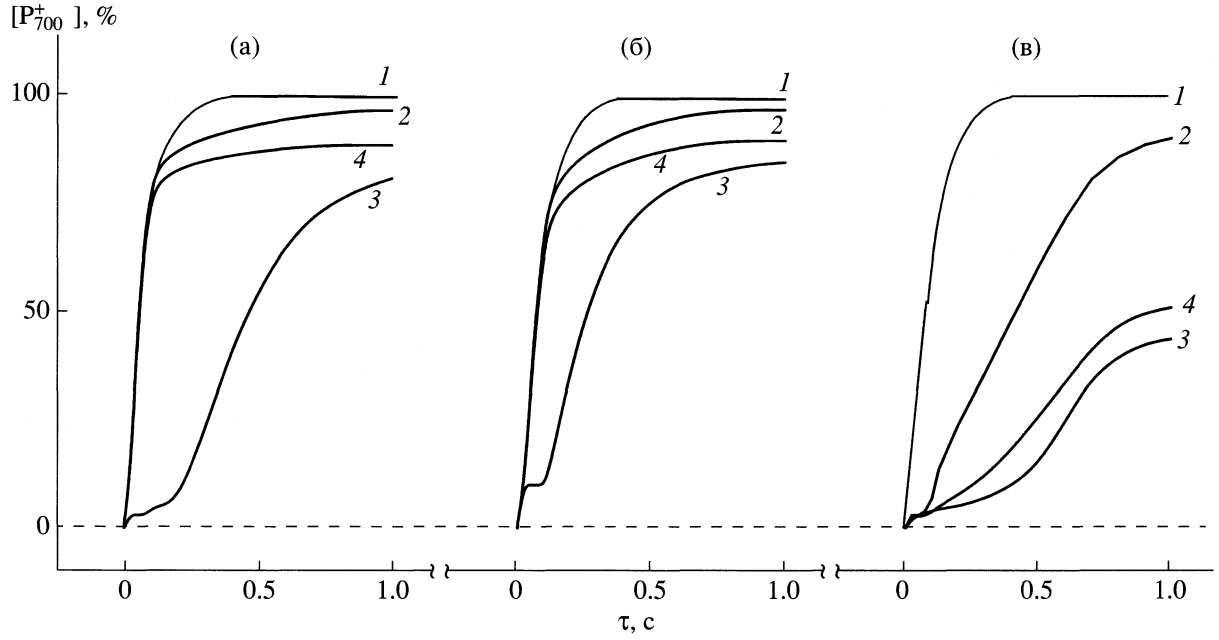


Рис. 4. Кинетика фотоиндуцированных редокс-превращений P_{700} в зависимости от условий функционирования электрон-транспортной цепи: а – нециклический транспорт, б – циклический и нециклический транспорт, в – циклический транспорт. Приведенные кинетические кривые соответствуют различным ингибиторам электронного транспорта: на участке *b/f*-комплекса (*1*), ингибирование ФС2 (*2*), электронный транспорт в условиях синтеза АТФ (*3*), электронный транспорт при ингибировании синтеза АТФ (*4*).

блюдается сравнительно быстрое окисление всех центров P_{700}, связанное с тем, что приток электронов к P^+_{700} во всех случаях полностью блокирован. В том случае, когда вклад циклического транспорта электронов невелик по сравнению с нециклическим потоком (рис. 4а и 4б), доминирующим источником электронов для ФС1 является ФС2. В этом случае при ингибировании ФС2 также устанавливаются сравнительно высокие стационарные уровни P^+_{700} (ср. кривые *2*). Однако при существенном увеличении вклада циклического потока электронов вокруг ФС1 (рис. 4в) стационарная концентрация P^+_{700} устанавливается на гораздо более низком уровне даже при ингибировании ФС2.

Различие между стационарными уровнями P^+_{700}, устанавливающимися при различных соотношениях циклического и нециклического потоков электронов, особенно заметно при функционировании обеих фотосистем. Во всех трех случаях, показанных на рис. 4, в состоянии 3 (в условиях синтеза АТФ) стационарная концентрация P^+_{700} всегда ниже, чем в состоянии 4, когда нет синтеза АТФ и соответственно не происходит утечки протонов наружу через АТФ-синтазу. Кинетические кривые фотоиндуцированного окисления P_{700}, рассчитанные для состояний 3 и 4, заметно различаются. Во всех случаях, показанных на рис. 4, лаг–фаза, характерная для состояния 3, отсутствует в состоянии 4. Это объясняется тем, что в состоянии 4 происходит гораздо более быстрое снижение pH_i по сравнению с состоянием 3, в результате чего в состоянии 4 приток электронов к P^+_{700} быстро замедляется.

Влияние акцепторного участка ФС1 на окислительно-восстановительное состояние P_{700}

Варьирование соотношения между концентрациями акцепторов А и С, участвующих в нециклическом и циклическом транспорте электронов, заметно влияет на стационарные уровни различных переносчиков. На рис. 5 показано, как зависят концентрации P^+_{700} и окисленной формы переносчика С от концентрации терминального акцептора А. Приведенные на этом рисунке кривые *1* и *2* рассчитаны для состояния 3 для двух случаев, соответствующих различным суммарным концентрациям (окисленная и восстановленная формы) переносчика С в системе. Видно, что с увеличением концентрации акцептора А концентрации P^+_{700} и окисленной формы переносчика С заметно возрастают. Эти данные, наряду с приведенными на рис. 4, хорошо согласуются с известными из

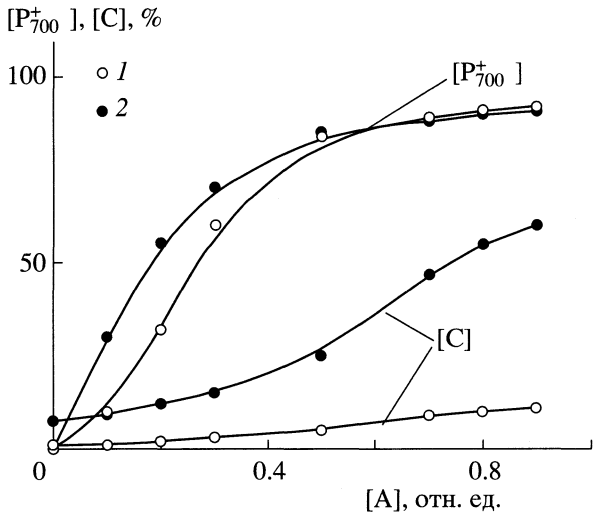


Рис. 5. Стационарные концентрации окисленных реакционных центров ФС1 (P^+_{700}) и окисленного медиатора циклического переноса электронов вокруг ФС1 (переносчик электронов С), от концентрации конечного акцептора электронов ФС1 (А). Приведенные зависимости получены для различных соотношений констант скоростей, соответствующих нециклическому (*1*) и циклическому (*2*) электронному транспорту.

литературы результатами исследования влияния состояния акцепторного участка ФС1 на кинетику окислительно-восстановительных превращений P_{700} [30, 32].

Влияние циклического транспорта электронов на кинетику синтеза АТФ

Наряду с изменениями степени окисленности P_{700} (рис. 5) и кинетики электронного транспорта (рис. 6а), варьирование соотношения между электронными акцепторами А и С, участвующими в нециклическом и циклическом транспорте электронов, приводит к заметным изменениям кинетики синтеза АТФ. Из рис. 6б видно, что при увеличении концентрации медиатора циклического транспорта электронов (переносчик С) возрастает стационарный уровень АТФ. Этот результат объясняется тем, что функционирование цепи циклического транспорта электронов вокруг ФС1 в хлоропластах обеспечивает более сильное снижение pH_i (рис. 7а), в свою очередь сопровождаемое дополнительным увеличением скорости синтеза АТФ по сравнению с нециклическим транспортом электронов. В стационарном состоянии 4 (рис. 7б), когда отсутствует утечка протонов наружу через АТФ-синтазные комплексы, латеральные профили значений pH_i практически не зависят от соотношения между числом акцепторов, участвующих в нециклическом (переносчик А) и циклическом (переносчик С) транспорте электронов. Аналогичная картина наблюдается и для латеральных профилей pH в межтилакоидной щели (pH_0). В состоянии 3 профили $pH_0(r)$ заметно различаются (рис. 7а), но это различие практически полностью нивелируется в состоянии 4 (рис. 7б).

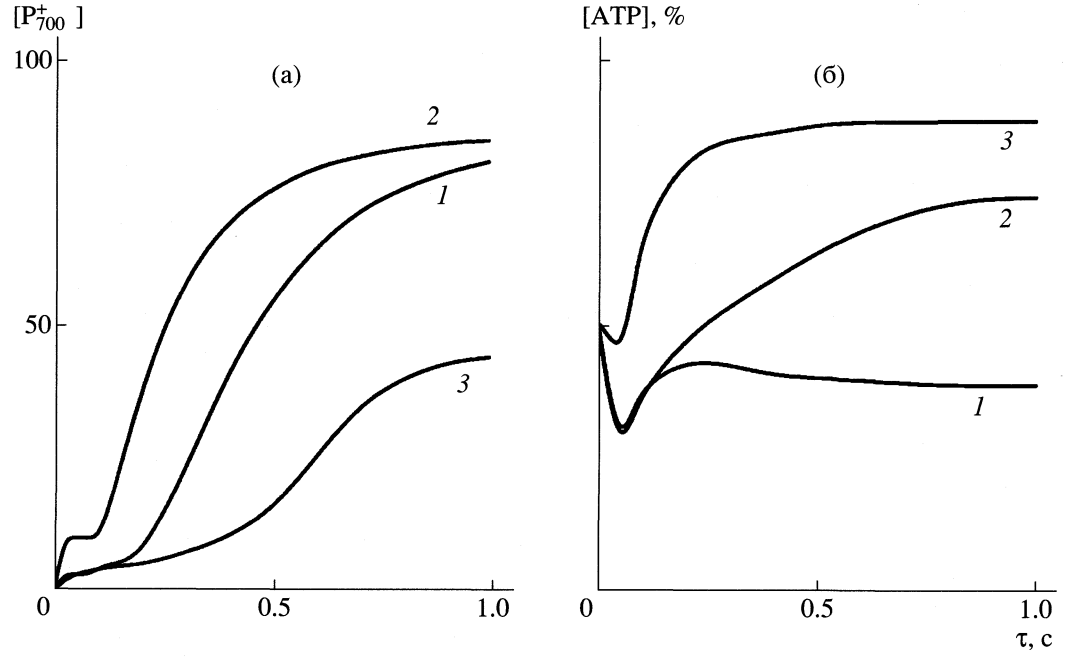


Рис. 6. Кинетика фотоиндуцированного окисления реакционных центров ФС1 (а) и производства АТФ (б), рассчитанная при разных соотношениях констант скоростей, характеризующих нециклический и циклический транспорт электронов; *1*, *2* и *3* – варианты (а), (б) и (в) рис. 4 соответственно.

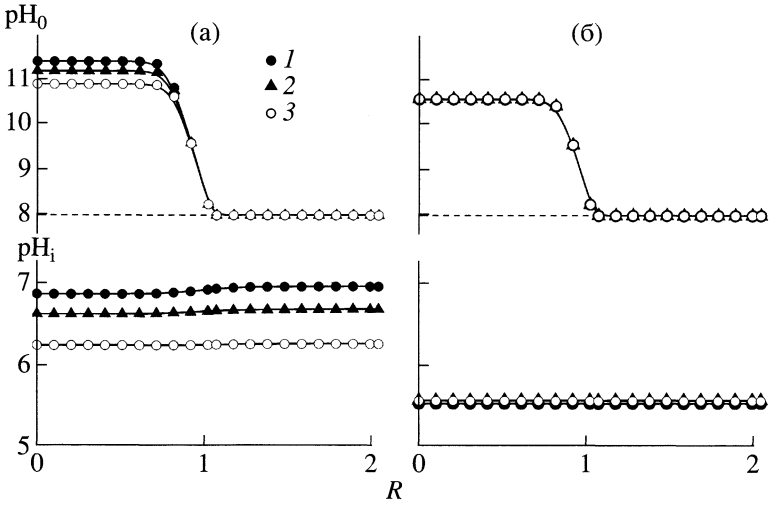


Рис. 7. Латеральные профили pH внутри (pH_i) и снаружи тилакоида (pH_0) в стационарных состояниях 3 (а) и 4 (б), рассчитанные при различных соотношениях констант скоростей, характеризующих нециклический и циклический транспорт электронов. Безразмерная переменная $R = r/a$ характеризует удаленность от центра граны. Значения констант при расчете кривых *1*, *2* и *3* соответствуют вариантам (а), (б) и (в) рис. 4.

Результаты наших расчетов, приведенные на рис. 6б, хорошо согласуются с представлениями о роли циклического транспорта электронов в поддержании оптимального баланса между процессами восстановления $НАДФ^+$ и синтеза АТФ в хлоропластах, активно обсуждаемыми в последнее время в литературе [25–28]. Считается, что разветвление потока электронов на акцепторном участке ФС1 на нециклический и циклический потоки позволяет повысить скорость образования АТФ за счет усиления транспорта протонов внутрь тилакоидов. Благодаря этому достигается оптимальное соотношение между числом синтезируемых молекул АТФ и числом восстановленных молекул НАДФН, потребляемых в цикле Кальвина. Действительно, как показали наши расчеты (рис. 6б), при возрастании доли циклического потока электронов наблюдается заметное увеличение уровня АТФ.

Влияние разветвления потока электронов на акцепторном участке ФС1 на отношение скорости синтеза АТФ к скорости нециклического транспорта электронов (параметр $J_{АТР}/J_N$) можно рассчитать, воспользовавшись формулами, приведенными в работе [8].

Наши расчеты показали, что отношение $J_{АТР}/J_N$ может существенно изменяться при варьировании параметров модели, определяющих распределение потоков электронов на акцепторном участке ФС1. Величина $J_{АТР}/J_N$ растет при увеличении доли циклического потока электронов. При параметрах модели, которым на рис. 6б соответствуют кривые *1*, *2* и *3*, получаются следующие стационарные значения величины $J_{АТР}/J_N$ (в относительных единицах). В условиях, когда вклад циклического транспорта электронов очень мал (кривая *1*), отношение $J_{АТР}/J_N = 1$; при равномерном разделении потока электронов на циклический и нециклический потоки (кривая *2*) значение $J_{АТР}/J_N = 1.6$; в условиях, когда практически все электроны направляются в цепь циклического транспорта электронов (кривая *3*), получается завышенное отношение $J_{АТР}/J_N = 23.8$.

Рассчитанное значение $J_{АТР}/J_N$ пропорционально экспериментально измеряемому параметру $P/2e$, равному отношению стационарных скоростей синтеза АТФ и нециклического транспорта электронов. Известно, что в хлоропластах класса Б, у которых не работает цепь циклического транспорта электронов вследствие потери ферредоксина, отношение $P/2e \approx 1$ [34–36]. С другой стороны, считается, что для оптимального функционирования цикла Кальвина отношение АТФ/НАДФН должно быть равно 1.5 [24]. Недостающее число молекул АТФ, как предполагается, может восполняться за счет функционирования цепи циклического транспорта электронов [24–28] и/или работы Q-цикла Митчелла [10, 13, 37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках кинетической модели, учитывающей циклический и нециклический транспорт электронов, сопряженный с трансмембранным переносом протонов в тилакоидах и процессами синтеза и потребления АТФ, изучены закономерности окислительно-восстановительных превращений реакционного центра ФС1 и кинетики синтеза АТФ в зависимости от метаболического состояния хлоропластов. Показано, в частности, что в условиях

синтеза АТФ кинетика окисления P_{700} имеет многофазный характер в соответствии с известными экспериментальными данными. Описанные выше результаты численного эксперимента, в ходе которого изменялось соотношение между циклическим и нециклическим транспортом электронов, показали, что функционирование цепи циклического транспорта электронов вокруг ФС1 в хлоропластах обеспечивает более сильное снижение pH_i, которое сопровождается дополнительным увеличением стационарной концентрации АТФ по сравнению с условиями нециклического транспорта электронов. Эти результаты хорошо согласуются с известными представлениями о важной роли циклического транспорта электронов в поддержании оптимального баланса между процессами восстановления $НАДФ^+$ и синтеза АТФ в хлоропластах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03-04-48981 и № 06-04-48620), ИНТАС (грант № 01–483), МНТЦ (грант № 2296), Программы поддержки Ведущих научных школ России (НШ-1881.2003.4) и Программы "Университеты России" (проект № 01.04.081).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рубин А.Б., Шинкарев В.П.* Транспорт электронов в биологических системах. М.: Наука, 1984.
2. *Кукушкин А.К., Тихонов А.Н.* Лекции по биофизике фотосинтеза высших растений. М.: Изд-во МГУ, 1988.
3. *Караваев В.А., Кукушкин А.К.* // Биофизика. 1993. Т. 38. № 6. С. 958.
4. *Дубинский А.Ю., Тихонов А.Н.* // Там же. 1997. Т. 42. № 3. С. 644.
5. *Вершубский А.В., Приклонский В.И., Тихонов А.Н.* // Там же. 2001. Т. 46. № 3. С. 471.
6. *Вершубский А.В., Приклонский В.И., Тихонов А.Н.* // Биологические мембраны. 2003. Т. 20. № 2. С. 184.
7. *Вершубский В.А., Приклонский В.И., Тихонов А.Н.* // Биофизика. 2004. Т. 49. № 1. С. 57.
8. *Вершубский А.В., Приклонский В.И., Тихонов А.Н.* // Биохимия. 2004. Т. 69. № 9. С. 1251.
9. *Hope A.B.* // Biochim. Biophys. Acta. 2000. V. 1456. P. 5.
10. *Krichhoff G.E., Horstmann S., Weis E.* // Ibid. 2000. V. 1459. P. 148.
11. *Berry S., Rumberg B.* // Bioelectrochemistry. 2000. V. 53. P. 35.
12. *Лебедева Г.В., Беляева Н.Е., Демин О.В. и др.* // Биофизика. 2002. Т. 47. № 6. С. 1044.
13. *Blankenship R.E.* // Molecular Mechanisms of Photosynthesis. Blackweel Sci. 2002.
14. *Zouni A., Witt H.-T., Kern J. et al.* // Nature. 2001. V. 409. P. 739.
15. *Jordan P., Fromme P., Witt H.-T. et al.* // Ibid. 2001. V. 411. P. 909.
16. *Abrahams J.P., Leslie A.G.W., Lutter R., Walker J.E.* // Ibid. 1994. V. 370. P. 621.
17. *Stock D., Leslie A.G.W., Walker J.E.* // Sci. 1999. V. 286. P. 1700.
18. *McCarty R.E., Evron Y., Johnson E.A.* // Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 2000. V. 51. P. 83.
19. *Foyer C.H., Noctor G.* // J. Exp. Botany. 2000. V. 51. P. 15.
20. *Allen J.* // Trends Plant Sci. 2003. V. 8. P. 27.
21. *Anderson J., Melis A.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1983. V. 80. P. 745.
22. *Anderson B., Haehnel W.* // FEBS Lett. 1982. V. 146. P. 13.
23. *Almeida P.F.F., Vaz W.L.C.* // Handbook of biological physics. Ch. 6. Lateral Diffusion in Membranes. Amsterdam: Elaevier, 1995. P. 305.
24. *Tremmel I.G., Kirchhoff H., Weis E., Fraquhar G.D.* // Biochim. Biophsy. Acta. 2003. V. 1607. P. 97.
25. *Bendall D.S., Manasse R.S.* // Ibid. 1995. V. 1229. P. 23.
26. *Joliot P., Joliot A.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2002. V. 99. P. 10209.
27. *Munekage Y., Hojo M., Meurer J. et al.* // Cell. 2002. V. 110. P. 361.
28. *Munekage Y., Hashimoto M., Miyake C. et al.* // Nature. 2004. V. 429. P. 579.
29. *Hangarter R.P., Good N.E.* // Biochim. Biophys. Acta. 1982. V. 681. P. 379.
30. *Тихонов А.Н., Рууге Э.К.* // Биофизика. 1975. Т. 20. С. 1049–1053.
31. *Tikhonov A.N., Khomutov G.B., Ruuge E.K., Blumenfeld L.A.* // Biochim. Biphys. Acta. 1981. V. 637. P. 321.
32. *Trubitsin B.V., Mamedov M.D., Vitukhnovskaya L.A. et al.* // FEBS Lett. 2003. V. 544. P. 15.
33. *Kramer D.M., Sacksteder C.A., Cruz J.A.* // Photosynth. Res. 1999. V. 60. P. 151.
34. *Gould J.M., Izawa S.* // Biochim. Biophys. Acta. 1973. V. 314. P. 211.
35. *Ort D.R.* // Arch. Biochem. Biphys. 1975. V. 166. P. 629.
36. *Asada K.* // Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 1999. V. 50. P. 601.
37. *Rathenow M., Rubmerg B.* // Ber. Bunsen–Ges. Phys. Chem. 1980. B. 84. S. 1059.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 560–563

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.64+541.124

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ – ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН

© 2006 г. С. А. Завьялов*, Е. И. Григорьев*, А. Н. Пивкина**

**Государственный научный центр "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

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

E-mail: zavyalov@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 06.04.2005 г.

Изучен механизм формирования нанокомпозитов состава металл – поли-*n*-ксилилен методом вакуумной соконденсации мономера и металла на охлаждаемую жидким азотом поверхность. Показано, что формирование нанокомпозитов происходит в неравновесных условиях из метастабильного соконденсата в несколько стадий, начальная стадия образования зародышей наночастиц сменяется стадией полимеризации соконденсата. Установлено, что характер взаимодействия атомов металла и молекул *n*-ксилилена определяет вклад этих стадий в процесс формирования структуры нанокомпозита. Выявлено, что после синтеза в вакууме нанокомпозиты контактируют с воздухом и окисляются; кинетика окисления наночастиц на воздухе зависит от механизма токопереноса в композите.

В последнее время проявляется значительный интерес к гибридным нанокомпозитам на основе полимерной матрицы и наночастиц металла или полупроводника [1]. Невысокая стоимость, простота изготовления, возможность широкого варьирования свойств обусловливают применение полимерных нанокомпозитов в солнечных батареях, светоизлучающих диодах, магнитных запоминающих устройствах, химических сенсорах и т.д. Свойства нанокомпозитов во многом определяются их структурой, которая, в свою очередь, зависит от процесса формирования. В настоящее время разработан ряд методов синтеза полимерных нанокомпозитов [2], один из них – полимеризация из газовой фазы. Перспективный вариант этого метода – соконденсация паров мономера и металла на охлаждаемую подложку с последующей полимеризацией. В частности, этим способом были получены нанокомпозиты на основе матрицы из поли-*n*-ксилилена (ППК), содержащие наночастицы металлов, оксидов металлов и сульфидов [3, 4]. Экспериментально выявлены существенные различия в структуре и свойствах синтезированных нанокомпозитов в зависимости от природы и концентрации наночастиц. Эти различия обусловлены особенностями формирования нанокомпозитов, которые, в свою очередь, зависят от взаимодействия наночастиц и матрицы, скорости и теплового эффекта полимеризации.

Синтез нанокомпозитов происходит в вакууме, при последующем контакте с воздухом наночастицы металла взаимодействуют с кислородом воздуха. Наночастицы окисляются частично или полностью, при этом значительно изменяются электрофизические, оптические и химические свойства нанокомпозитов.

В данной работе рассмотрены особенности формирования гибридных нанокомпозитов на основе матрицы из поли-*n*-ксилилена и наночастиц металлического наполнителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез тонкопленочных нанокомпозитов проводили по методике вакуумной соконденсации потоков мономера и металла на охлаждаемую жидким азотом подложку [3, 4]. Состав метастабильного конденсата мономера и частиц наполнителя варьировали путем изменения соотношения величин этих потоков. При нагреве конденсата от 77 K до комнатной температуры происходят полимеризация и формирование конечной структуры композита; причем оба процесса протекают с высокой скоростью при достижении температуры 180–200 K [5]. В качестве материала подложек использовали полированные пластинки кварца и монокристаллического хлорида натрия. Образцы, нанесенные на подложку из хлорида натрия, исследовались на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000 EX-II. Кварцевые подложки при помощи вакуумных выводов подсоединяли к плате аналогово-цифрового преобразователя L-1250 и персональному компьютеру. Эта методика позволяет измерять сопротивление образца в процессах конденсации при температуре жидкого азота, полимеризации в ходе нагрева конденсата до комнатной температуры, а также определять температурный коэффициент сопротивления по-

сле полимеризации и формирования структуры нанокомпозита по зависимости:

$$\theta = \frac{1}{R_0}\frac{\Delta R}{\Delta T}, \qquad (1)$$

где R_0 – сопротивление композита при 77 K в вакууме, ΔR – изменение сопротивления в вакууме при возрастании температуры на величину ΔT. Кроме того, по этой методике определяется сопротивление композита при напуске воздуха в установку. Измерение величины θ в вакууме позволяет определять концентрацию металла в композите, соответствующую изменению закона температурной зависимости электропроводности. При малой концентрации металла (<10 об. %) процесс переноса зарядов лимитируется барьерами между наночастицами и описывается характерной для островковых пленок зависимостью электропроводности σ от температуры $\sigma \propto \exp(-E/RT)$, где E – энергия активации электропроводности. При этом $\theta < 0$ [6]. При больших концентрациях (>10 об. %) сопротивление композита определяется сопротивлением собственно металлических наночастиц, и температурная зависимость сопротивления имеет вид, характерный для массивных металлов: $R = R_0(1 + \theta\Delta T)$. В этом случае $\theta > 0$. Изменение знака величины θ при увеличении концентрации металла в композите происходит при достижении порога перколяции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показана зависимость сопротивления образцов от времени в вакууме. В начальный момент времени $t = 0$ производится включение потоков мономера и металла и начинается их конденсация на подложке. При $t = 55$ мин выключаются потоки атомов металла и мономера, заканчивается конденсация, и производится разогрев конденсата до комнатной температуры за счет удаления жидкого азота из объема держателя. При $t = 60$ мин достигается температура 180–200 K, и начинается полимеризация. Как указано в [5], полимеризация в этих условиях протекает достаточно быстро, в течение нескольких секунд.

Из рис. 1 видно, что для образцов 1, 2 и 4, содержание металла в которых выше порога перколяции ($\theta > 0$), сопротивление композита после достижения комнатной температуры незначительно отличается от сопротивления до начала его разогрева и полимеризации. Если эти образцы после формирования структуры снова охладить до 77 K, то их сопротивление равно сопротивлению конденсата после выключения потоков мономера и металла, т.е. после завершения конденсации (при $t = 55$ мин). Приведенные результаты показывают, что токопроводящая структура

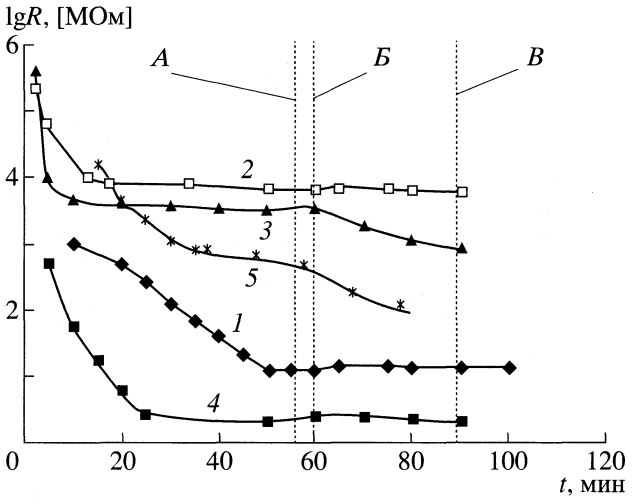


Рис. 1. Зависимости сопротивления формирующихся нанокомпозитов М/ППК в вакууме от времени; М: *1* – Pd (12%), *2* и *3* – Sn (11 и 9%), *4* и *5* – Cu (14 и 7%); *А* – начало разогрева конденсата, *Б* – начало полимеризации, *В* – достижение комнатной температуры.

указанных композитов формируется уже на стадии конденсации.

Напротив, для образцов 3 и 5, содержание металла в которых ниже порога перколяции ($\theta < 0$), наблюдалось значительное и необратимое изменение сопротивления при нагреве конденсата до комнатной температуры. Для этих образцов характерно, что после повторного охлаждения до 77 K их сопротивление много меньше, чем сопротивление конденсата до начала полимеризации. Токопроводящая структура композитов образцов 3 и 5 образуется в процессе полимеризации до достижения комнатной температуры. Указанное различие в кинетике формирования токопроводящей структуры может быть связано с характером взаимодействия атомов металла и мономера, который определяется природой и концентрацией неорганических частиц.

Можно полагать, что при содержании металла ниже порога перколяции ($\theta < 0$) при конденсации центры адсорбции с высокой энергией связи мономера и металла заполняются в первую очередь. Отсюда следует, что в таких композитах (образцы 3, 5) подвижность абсорбированных атомов металла при 77 K будет гораздо ниже , чем для образцов с $\theta > 0$ (образцы 1, 2, 4). Поэтому, как видно из характера изменения сопротивления образцов 3 и 5 при нагреве исходного конденсата, наночастицы и токопроводящая сетка формируются на стадии полимеризации, наблюдается необратимое изменение сопротивления.

В ряде случаев в момент времени *Б* (рис. 1) наблюдается рост сопротивления образцов (образец 4). Температура конденсата при этом достигает 180–200 K, что соответствует температуре по-

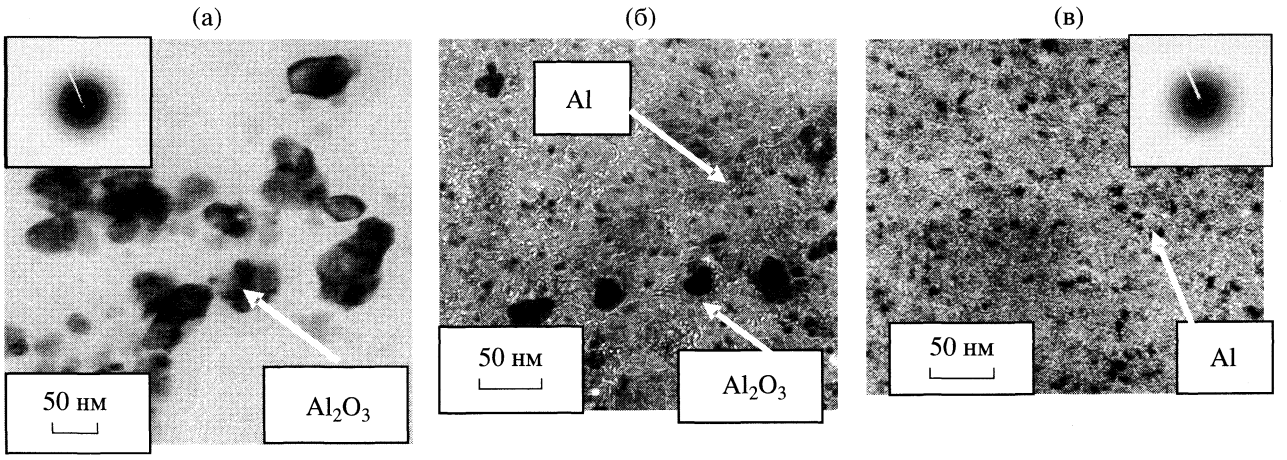


Рис. 2. Просвечивающая электронная микроскопия образцов: а – 6, б – 7, в – 8.

лимеризации ППК [5]. Полимерная матрица, как показывают исследования методом атомно-силовой микроскопии [7], имеет глобулярную структуру с характерным размером 200 нм. Вследствие экзотермичности процесса зона полимеризации характеризуется повышенной температурой [8, 9]. Поэтому наночастицы в этой зоне обладают высокой подвижностью. В результате происходит вытеснение металлических наночастиц на межгранульные границы [7]. Это перемещение наночастиц в композите приводит к изменению расстояния между ними, что в данном случае находит свое отражение в росте сопротивления образца 4.

Рассмотрим влияние процесса окисления наночастиц на структуру композита на примере композитов алюминий – поли-*n*-ксилилен. Концентрация металла в образце 6 ниже порога перколяции (7 об. %). Этот образец в вакууме имеет активационный характер проводимости с энергией активации $E_a \sim 5 \times 10^{-2}$ эВ. При напуске воздуха сопротивление нанокомпозита резко увеличивается ($\Delta R/R_0 > 600\%$) в течение нескольких секунд. Анализ образца на просвечивающем электронном микроскопе (рис. 2а) показывает, что в результате полного окисления наночастиц алюминия образуются кристаллические наночастицы корунда α-Al_2O_3. Средний размер наночастиц 55 нм (рис. 3). Сопротивление образца 7 с концентрацией металла вблизи порога перколяции (10 об. %) практически не зависит от температуры. При напуске воздуха сопротивление в течение ~200 с значительно увеличивается ($\Delta R/R_0 \sim 400\%$).

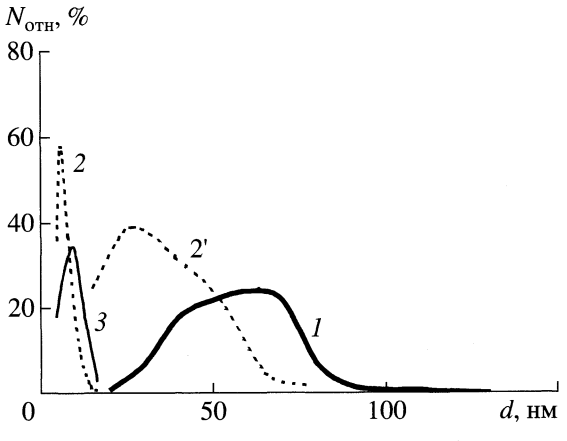


Рис. 3. Распределение наночастиц в составе нанокомпозитов по размеру по результатам просвечивающей электронной микроскопии: *1* – Al_2O_3 (образец 6), *2* – Al, *2'* – Al_2O_3 (образец 7), *3* – Al (образец 8); *d* – диаметр, $N_{отн}$ – число частиц.

На изображении, полученном на электронном микроскопе (рис. 2б), выявлены наночастицы α-Al_2O_3 со средним размером 28 нм и Al со средним размером 6 нм (рис. 3). В этом случае полного окисления наночастиц Al не происходит. Образец 8 с концентрацией металла выше порога перколяции (12 об. %) в вакууме обладает металлическим характером проводимости. Величина θ при комнатной температуре составляет 4×10^{-4} K^{-1}, что на порядок ниже значения θ для объемного алюминия, равного 4.6×10^{-3} K^{-1} [10]. Низкая величина θ для наночастиц связана с рассеянием электронов на их границах. При напуске воздуха сопротивление нанокомпозита образца в течение 400 с слабо увеличивается ($\Delta R/R_0 \sim 5.5\%$). Анализ образца 8 на электронном микроскопе показывает присутствие только наночастиц алюминия (рис. 2) со средним размером ~10 нм (рис. 3). Из рис. 2в видно, что наночастицы алюминия не образуют контактирующих цепочек. Однако уже при таком расположении наночастиц сопротивление композита лимитируется сопротивлением самих наночастиц. Такой результат может быть связан либо с наличием частиц, размер которых не контролируется применяемым методом исследования, либо с особенностями токопереноса по ансамблю наночастиц.

Образование кристаллических оксидных наночастиц (α-Al_2O_3) в образцах 6 и 7 (содержание металла ниже порога перколяции) свидетельствует о том, что при окислении наночастиц алюминия достигаются температуры выше 800°C [11]. Как следует из рис. 3, размер наночастиц оксида в несколько раз превышает размер исходных частиц алюминия, что свидетельствует о высокой подвижности наночастиц алюминия.

Особый интерес представляет зависимость скорости окисления наночастиц алюминия от их концентрации в полимерной матрице. Если токоперенос по ансамблю наночастиц определяется сопротивлением барьеров между ними ($\theta < 0$, образец 6), то эти частицы окисляются как изолированные частицы алюминия. В противном случае, когда токоперенос лимитируется сопротивлением самих наночастиц и вклад барьеров между ними незначителен ($\theta > 0$, образец 8), наночастицы алюминия окисляются подобно массивным пленкам металла. На пороге перколяции (образец 7, $\theta \cong 0$) реализуются оба рассмотренных случая.

Как известно [12], кинетика окисления металла определяется диффузией ионов кислорода и металла к границе реакции. На начальной стадии на скорость диффузии этих ионов существенное влияние оказывают внутренние электрические поля, обусловленные адсорбированными на границе оксид–газ ионами кислорода и индуцированными электронами на границе оксид–металл. Можно полагать, что характер токопереноса по ансамблю наночастиц определяет условия формирования этих полей, а значит, и кинетику окисления наночастиц алюминия. Формирование нанокомпозитов на основе матрицы из поли-*п*-ксилилена и металлических наночастиц методом вакуумной соконденсации происходит в несколько стадий. В зависимости от природы и концентрации металла металлические наночастицы формируются либо на стадии конденсации, либо на стадии полимеризации нанокомпозита. Экзотермический процесс полимеризации, в свою очередь, также оказывает влияние на распределение наночастиц и определяет их локализацию в матрице. Степень окисления наночастиц композита на воздухе зависит от содержания металла: изолированные наночастицы (ниже порога перколяции) окисляются полностью, выше порога перколяции полного окисления наночастиц не происходит. За счет энергии, выделяющейся при окислении металлических наночастиц, происходят их частичное перемещение в матрице и окончательное формирование структуры композита.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03-03-32162 и № 04-03-32273а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report. Vision for Nanotechnology R and D in the Next Decade / Ed. by M.C. Roco, R.S. Williams, P. Ailivisatos. Dordrecht; Boston; L.: Kluwer Acad. Publ., 2000.
2. *Помогайло А.Д., Розенберг Д.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
3. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 283.
4. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 287 с.
5. *Кардаш И.Е., Пебалк А.В., Праведников А.Н.* // Химия и технология высокомол. соед. (ВИНИТИ АН СССР). 1984. Т. 19. С. 66.
6. *Трусов Л.И., Холмянский В.А.* Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973. 3256 с.
7. *Zavyalov S.A., Pivkina A.N., Schoonman J.* // Solid State Ionics. 2002. V. 147. P. 415.
8. *Treiber G., Boehlke K., Weitz A., Wunderlich B.* // J. Polymer. Sci., Pol. Phys. Ed. 1973. V. 11. P. 1111.
9. *Gazicki M., Surendran G., James W., Yasuda H.* // Ibid. 1986. V. 24. P. 215.
10. Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейликова. М.: Энергоатомиздат, 2001.
11. *Pivkina A., Streletski A., Kolbanev I. et al.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39 (16–17). P. 5451.
12. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. II. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 273 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 564–567

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.544.6

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МАЛЕИНИЗИРОВАННЫМ ЛЬНЯНЫМ МАСЛОМ

© 2006 г. К. А. Кузьмина, Т. И. Тихомирова, С. Х. Исаева, П. Н. Нестеренко

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

E-mail: kuzmina.ksenia@gmail.com

Поступила в редакцию 30.06.2005 г.

Методом потенциометрического титрования изучены протолитические равновесия на поверхности нового типа карбоксильных катионообменников на основе кремнезема, покрытого слоем малеинизированного льняного масла (МЛМ). Определена ионообменная емкость полученных сорбентов и установлено, что при увеличении содержания МЛМ на поверхности кремнезема эта величина сначала увеличивается, а затем уменьшается. Величины pK_a двухосновных карбоксильных групп МЛМ равны 3.99 ± 0.04 и 4.73 ± 0.04, что близко к значениям pK_a гомогенного аналога – янтарной кислоты.

Определение катионов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония в различных водных образцах является важной аналитической задачей, поскольку эти катионы обычно присутствуют совместно и определяют некоторые важные качества образцов (жесткость воды, ионный состав и т.д.). Ионная хроматография (ИХ) является наиболее удобным и распространенным методом решения данной задачи. Для эффективного и селективного разделения катионов щелочных и щелочноземельных металлов используют карбоксильные катионообменники. Синтез таких сорбентов – трудоемкий и дорогостоящий процесс, что, безусловно, сказывается на себестоимости готовых хроматографических колонок. Поэтому продолжается поиск простых подходов к синтезу карбоксильных катионообменников.

Одним из возможных путей решения этой проблемы может служить использование малеинизированного льняного масла (МЛМ) для создания карбоксилсодержащего слоя. Это обусловлено тем, что малеинизация растительного масла хорошо изучена, МЛМ является недорогим продуктом многотоннажного синтеза, при гидролизе которого группы малеинового ангидрида становятся карбоксильными группами. Интересным свойством малеинизированных масел является их способность высыхать с образованием прочной полимерной пленки [1]. Это свойство было использовано для получения катионообменников на основе кремнезема, инкапсулированного в полимерный слой МЛМ. Такой способ получения позволяет синтезировать сорбенты с различной емкостью за счет варьирования содержания МЛМ, что влияет на ионообменные свойства сорбентов. В данной работе оценена ионообменная емкость сорбентов по сорбции катионов меди (II) и методом потенциометрического титрования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. В работе использовали хроматограф для ВЭЖХ (насос К-120 Knauer, Германия), петлевой дозатор 7125 (Rheodyne, США), кондуктометрический детектор СД-510 ("Стайер", Россия). Для исследования удерживания катиона лития на полученных сорбентах использовали колонку 250×4.6 мм. Спектрофотометрические определения проводили на фотоколориметре КФК-2. Потенциометрическое титрование осуществлялось с использованием pH-метра "милливольтметра-121".

Исходные вещества и реагенты. В работе использовали водные растворы азотной кислоты, соляной кислоты, гидроксида натрия ("ч.", Реахим, Россия), пикрамина-эпсилон ("ч.д.а.", Реахим, Россия), стандартные растворы меди (12.86 мг/мл) ("ч.д.а.", Реахим, Россия), а также малеинизированое льняное масло. В качестве элюента использовали водный раствор азотной кислоты ("ч.", Реахим, Россия), в качестве адсорбата – 10 мМ раствор нитрата лития ("ч.д.а.", Реахим, Россия). Для синтеза сорбентов был использован Силохром С-120, $d_{част} = 100–200$ мкм, $d_{пор} = 50–200$ нм (Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез сорбентов. Синтез карбоксильных катионообменников проводится по следующей схеме: поверхность кремнезема обрабатывают раствором МЛМ в эфире, затем сорбент подвергается термической обработке. При этом происходится процесс сшивания молекул МЛМ и образования полимерной сетки на поверхности сорбента. Сле-

дующая стадия – гидролиз малеинового ангидрида с образованием фрагмента янтарной кислоты, карбоксильные группы которой являются функциональными группами полученного катионообменника.

В табл. 1 приведены сорбенты, полученные при различной концентрации МЛМ в эфире, а также рассчитанные значения концентрации на 1 г и 1 м^2 сорбента (при условии количественного закрепления масла на сорбенте). Для определения процентного содержания нанесенного на силохром малеинизированного льняного масла проведен элементный анализ сорбентов на содержание углерода (табл. 1). Эти данные были сопоставлены с теоретическим процентным содержанием углерода (при условии полного закрепления масла на поверхности сорбента), из чего был сделан вывод о том, что на поверхности сорбента закрепляется в среднем на 90% МЛМ от исходного количества. С увеличением содержания МЛМ в эфире увеличивается его содержание на поверхности сорбента, т.е. можно получать сорбенты с различной емкостью.

Существует несколько способов определения концентрации групп на поверхности сорбента. В работе использованы: методы кислотно-основного титрования сорбента, а также метод определения емкости сорбента при сорбции ионов металлов, поскольку янтарная кислота способна образовывать комплексные соединения с рядом ионов металлов. В этом случае концентрация групп рассчитывается с учетом того, что при комплексообразовании две карбоксильные группы связаны с одним ионом металла с образованием цикла. Таким образом, определенная емкость по иону металла при расчете удваивалась.

Определение ионообменной емкости сорбента построением изотерм сорбции иона меди (II). Для определения концентрации ионогенных групп использовали катион меди (II), поскольку он образует комплексные соединения с янтарной кислотой ($\lg K$ комплекса состава 1 : 1 равен 2.6 [2]). Контроль за содержанием ионов меди в водной фазе после проведения сорбции проводили спектрофотометрически с пикрамином-эпсилон [3]. Равновесную концентрацию в фазе сорбента рассчитывали по разности между исходным содержанием и равновесным содержанием в водной фазе. Время установления сорбционного равновесия составляет 10 мин. Область максимальной сорбции меди лежит в диапазоне pH 6–7. В оптимальной области извлечения построена изотерма сорбции. Полученные значения ионообменной емкости, а также значения емкости, рассчитанные на основании данных элементного анализа, приведены в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при небольших содержаниях МЛМ на поверхности (сорбенты СХМЛМ-2 и СХМЛМ-3) емкость по ионам меди превышает расчетную емкость. Вероятно, это связано с наличием на поверхности сорбента силанольных групп поверхности кремнезема при низкой степени покрытия, на которой возможна дополнительная сорбция ионов металлов. Далее эти величины практически совпадают (сорбенты СХМЛМ-4 и СХМЛМ-1), а затем емкость, определенная сорбцией меди (II), становится меньше расчетной. Можно предположить, что при больших содержаниях МЛМ на поверхности сорбента удерживаются несколько слоев модификатора. В этом случае возможно частичное экранирование ионогенных групп и как следствие этого падение емкости сорбента.

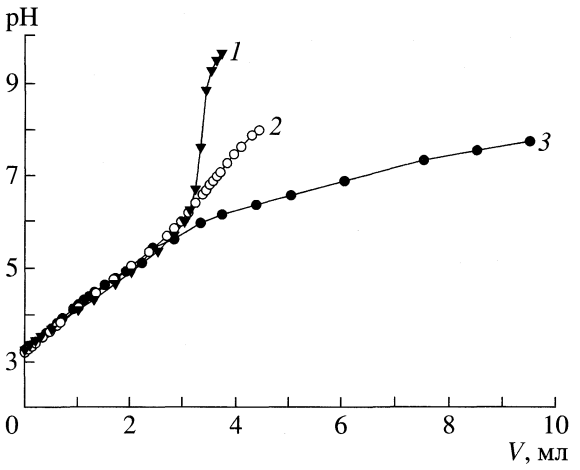


Рис. 1. Кривые титрования: *1* – янтарной кислоты (m = 0.006 г), *2* – янтарной кислоты в присутствии силохрома (масса янтарной кислоты 0.006 г, масса силохрома 0.502 г), *3* – сорбент СХМЛМ-1 (m = 1.279 г). Ионная сила раствора I = 1, начальный объем 20 мл.

Определение емкости сорбента методом кислотно-основного титрования сорбента. Сложность определения концентрации ионогенных групп, определяющих катионообменную емкость карбоксильных сорбентов методом кислотно-основного титрования, заключается в отсутствии

Таблица 1. Сорбенты на основе силохрома с различным содержанием малеинизированного льняного масла

Сорбент	x, мг	[C], %
СХМЛМ-3	0.29	1.23
СХМЛМ-2	0.43	2.74
СХМЛМ-1	0.57	4.92
СХМЛМ-4	1.15	7.55
СХМЛМ-5	2.29	13.70
СХМЛМ-6	4.59	26.61

Обозначения: x – количество МЛМ (мг) на 1 м^2 SiO_2, [C] – элементный анализ.

Таблица 2. Значения емкостей (ммоль/г) образцов сорбентов, рассчитанные по данным: элементного анализа (I), сорбции меди (II) и потенциометрического титрования (III)

Сорбент	I	II	III
СХМЛМ-3	0.05	0.182	0.05
СХМЛМ-2	0.113	0.19	0.08
СХМЛМ-1	0.203	0.182	0.08
СХМЛМ-4	0.312	0.202	0.10
СХМЛМ-5	0.566	0.154	0.06
СХМЛМ-6	0.943	0.140	0.05

Таблица 3. Характеристики распределения МЛМ на поверхности сорбентов

Сорбент	$V_{пр.с} \times 10^2$	h, нм	n
СХМЛМ-3	1.6	0.15	0.5
СХМЛМ-2	3.7	0.35	1
СХМЛМ-1	6.6	0.62	1.8
СХМЛМ-4	1	0.93	2.7
СХМЛМ-5	18.3	1.71	5
СХМЛМ-6	31	2.9	8

скачка на кривой титрования. Среди различных расчетных методов, позволяющих решить данную задачу, наиболее простой – метод для расчета емкости слабокислотного сорбента на основе силикагеля [4].

Сущность метода заключается в следующем: проводится титрование гомогенного аналога (в нашем случае – янтарной кислоты, $pK_1 = 3.98$, $pK_2 = 5.08$ [5]) и определяется объем щелочи, пошедшей на титрование от pH 6 (до этого значения pH практически отсутствует влияние силанольных групп матрицы сорбента) до точки эквивалентности (ТЭ). На кривой титрования (рис. 1) янтарной кислоты существует только один скачок, соответствующий количеству щелочи, пошедшей на титрование обеих карбоксильных групп. Середина скачка (ТЭ) находится при pH 8.1, количество щелочи, пошедшее на титрование от pH 6 до 8.1, соответствует 13% от количества щелочи от начала титрования до pH 6. Следовательно, объем титранта, соответствующий ТЭ сорбента ($V_{экв}$), рассчитывали как:

$$V_{экв} = V_{pH\,6} \times 1.13. \quad (1)$$

Таким образом были определены значения катионообменной емкости различных образцов сорбентов (табл. 2). При сравнении значений емкости сорбентов по методу потенциометрического титрования и теоретически рассчитанных значений можно сделать следующие выводы: при низких содержаниях МЛМ (сорбенты СХМЛМ-2 и СХМЛМ-3) эти два значения достаточно хорошо совпадают. При дальнейшем увеличении МЛМ на поверхности кремнезема значение емкости увеличивается, проходя через максимум, а затем начинает уменьшаться. Та же закономерность была отмечена и ранее при определении емкости сорбентов по сорбции ионов меди (II).

Подтверждают полученную закономерность и значения факторов удерживания ионов лития на хроматографических колонках, заполненных различными образцами сорбентов. Так, при элюировании 0.1 М раствором азотной кислоты через колонки, заполненные сорбентами СХМЛМ-2, СХМЛМ-4 и СХМЛМ-5, фактор удерживания катионов лития составил 9.7, 11.3 и 8.7 соответственно. Концентрация карбоксильных групп на поверхности сорбента определяет хроматографическое поведение металлов, а именно фактор удерживания (k). Поэтому по изменению фактора удерживания можно судить об изменении емкости сорбента.

Таким образом, на основании трех независимых методов показано, что катионнообменная емкость полученных сорбентов при увеличении содержания МЛМ увеличивается, а затем уменьшается. При больших содержаниях МЛМ на поверхности теоретическая емкость и экспериментально найденные величины резко разнятся, что, вероятно, связано с толщиной слоя модификатора на поверхности сорбента и, возможно, с экранированием функциональных карбоксильных групп верхними слоями МЛМ. Предпринята попытка оценить количество этих слоев следующим образом.

На основании данных элементного анализа рассчитаны значения удельного объема закрепленного на поверхности сорбента МЛМ по формуле:

$$V_{пр.с} = [C]M_{МЛМ}/100n_C A_C \rho, \quad (2)$$

где $M_{МЛМ}$ – молярная масса МЛМ, n_C – количество атомов углерода в МЛМ, A_C – атомная масса углерода, ρ – плотность МЛМ.

С учетом площади поверхности сорбента оценена в каждом случае высота (h) слоя модификатора (табл. 3). При параллельной ориентации молекул МЛМ относительно поверхности сорбента высоту адсорбционного слоя в первом приближении принимают равной 0.35 нм [6]. Зная высоту слоя модификатора, можно оценить число слоев МЛМ на поверхности сорбента (n).

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что при заполнении поверхности сорбента от одного до трех слоев молекулами МЛМ катионообменная емкость сорбента увеличивается. При более плотном заполнении, вероятно, происходит экранирование функциональных групп сорбента верхними слоями молекул МЛМ. Оптимальный диапазон содержаний МЛМ (один–три слоя) составляет $0.5 \le x \le 1.4$ мг/м^2. При меньшем

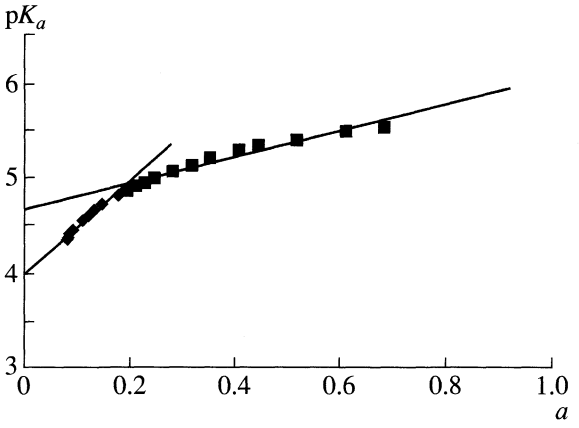


Рис. 2. Зависимость pK_a от степени оттитрованности при $I = 1$ для сорбента СХМЛМ-1.

содержании наблюдается неполное покрытие поверхности, что может вызвать нежелательное влияние силанольных групп поверхности, при большем содержании катионнообменная емкость уменьшается.

Определение констант кислотности карбоксильных групп сорбента. Для определения констант кислотности карбоксильных групп кремнезема, модифицированного МЛМ, выбран сорбент СХМЛМ-1, который удовлетворяет требованию оптимального диапазона содержаний МЛМ. С учетом полученной из потенциометрического титрования емкости сорбента СХМЛМ-1 по уравнению $pK_a = pH - \lg[a/(1-a)]$ (a – степень оттитрованности) построена зависимость константы кислотности от степени оттитрованности при значении ионной силы $I = 1$ (рис. 2). Так как график $pK = f(a)$ имеет перегиб, можно предположить, что отражено влияние сразу двух констант диссоциации. При линейной экстраполяции зависимости до значения при $a = 0$ нашли константы кислотности – $pK_1 = 3.99 \pm 0.04$ ($n = 9$, $P = 0.95$) и $pK_2 = 4.73 \pm 0.04$ ($n = 10$, $P = 0.95$). Как видно, полученные константы кислотности сорбента на основе кремнезема, покрытого слоем МЛМ, и константы кислотности янтарной кислоты (гомогенного анализа) близки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тютюнников Б.Н., Бухштаб З.И., Гладкий Ф.Ф. и др.* Химия жиров. М.: Колос, 1992. С. 448.
2. IUPAC – Stability Constants Database. Version 2.62. Academic Software Royal Society of Chemistry IUPAC. 1994.
3. *Подчайнова В.Н., Смирнова Л.Н.* Медь. М.: Наука, 1990. 279 с.
4. *Мильченко Д.В., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1986. № 2. С. 247.
5. NIST Critically Selected Stability. Constants of Metal Complexes Database, Version 5.0. 1997.
6. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 255 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 568–570

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

ОБ УПРУГОСТИ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИАМИНОВ, ДИОЛОВ И АМИНОСПИРТОВ

© 2006 г. М. Н. Родникова*, Т. М. Вальковская*, Йозеф Бартел, Д. Б. Каюмова***

**Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва*

***Институт теоретической и физической химии университета г. Регенсбурга*

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 22.03.2005 г.

Из данных по изотермической сжимаемости водных растворов диаминов, диолов и аминоспиртов во всей области концентраций в интервале температур 278–333 K оценена упругость сетки H-связей в этих растворах и сделан вывод о структурных особенностях исследованных смесей.

Диамины, диолы и аминоспирты – растворители с пространственной сеткой водородных связей [1] – смешиваются с водой при нормальных условиях во всех соотношениях, образуя единую сетку H-связей. Одна из важнейших особенностей пространственной сетки водородных связей – ее упругость. С этим свойством пространственной сетки связываются такие явления, как гидрофобные взаимодействия, микрорасслаивание и микрогетерогенность водных растворов неэлектролитов в области их малых концентраций и др. [1]. Особую роль играет это свойство пространственной сетки в биологических системах.

В работах [2, 3] в качестве меры упругости был предложен модуль всестороннего сжатия K_T – величина, обратная изотермической сжимаемости ($K_T = 1/\beta_T$), и оценена упругость пространственной сетки H-связей в диаминах, диолах и аминоспиртах при 298 K. В цитированных работах мы опирались на утверждение И.З. Фишера [4] о том, что при медленном воздействии на жидкость единственным откликом на это воздействие будет изотермическая сжимаемость $\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, а характеристикой упругости – модуль всестороннего сжатия K_T. В работах [2, 3] нами была оценена упругость жидких алканов и алифатических спиртов – растворителей, не обладающих пространственной сеткой H-связей, и диаминов, диолов, аминоспиртов и воды – растворителей с пространственной сеткой H-связей. Было показано, что упругость жидкостей с пространственной сеткой H-связей в ~4 раза больше, чем у алканов, и в 2 раза больше, чем у алифатических спиртов, причем зависимость от величины углеводородного мостика в молекуле различна для указанных двух классов растворителей. С увеличением числа CH_2-групп в молекуле алканов и алифатических спиртов упругость жидкости увеличивается, а у диаминов, диолов и аминоспиртов – уменьшается. Углеводородный мостик может рассматриваться как дефект пространственной сетки H-связей, уменьшающий ее упругость.

В настоящей работе мы оценили упругость сетки водородных связей в водных растворах диаминов, диолов и аминоспиртов – веществ, которые так же, как и вода, сами обладают трехмерной сеткой H-связей и экзотермически смешиваются с водой во всех соотношениях, образуя общую сетку водородных связей [1, 5, 6]. Мы исходили из данных по изотермической сжимаемости указанных водных систем, полученных нами

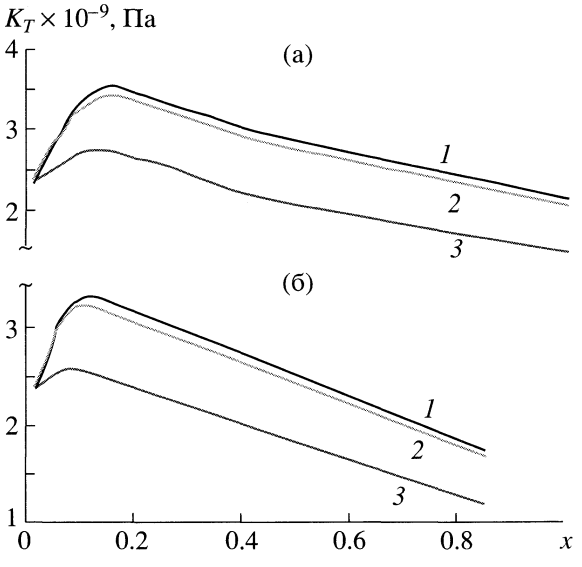


Рис. 1. Зависимости упругости сетки H-связей в водных растворах 1,3-диаминопропана (а) и 1,2-диаминопропана (б) от мольной доли диаминопропана при 278 (*1*), 283 (*2*) и 333 K (*3*).

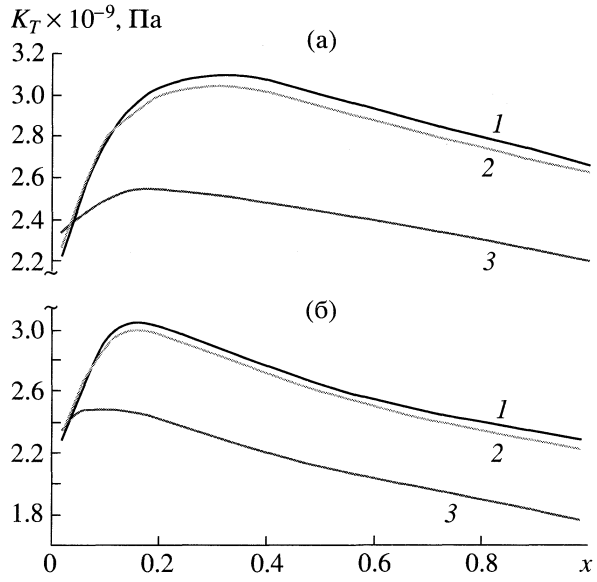


Рис. 2. Зависимости упругости сетки Н-связей в водных растворах 1,3-пропандиола (а) и 1,2-пропандиола (б) от мольной доли пропандиола; *1–3* – см. рис. 1.

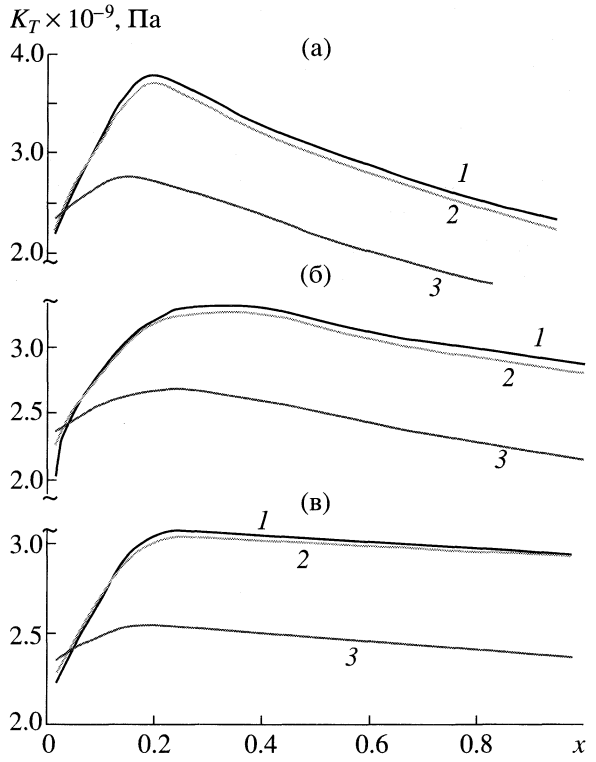


Рис. 3. Зависимости упругости сетки Н-связей в водных растворах этилендиамина (а), моноэтаноламина (б) и этиленгликоля (в) от мольной доли неэлектролита; *1–3* – см. рис. 1.

ранее и опубликованных в [7, 8]. Оценки упругости сетки Н-связей в исследованных водных растворах представлены на рис. 1–3 в виде зависимости модулей упругости от концентрации неводного компонента.

Из рисунков видно, что во всех случаях упругость общей сетки больше, чем упругость исходных компонентов, а зависимость упругости от концентрации проходит через максимум, что позволяет выявить область наибольшей упругости сетки. С повышением температуры максимум сдвигается в сторону меньших концентраций. Наличие максимума объяснено двумя противоположными процессами в исследованных системах: с одной стороны, упрочнением сетки за счет взаимодействия вода – неэлектролит, с другой – увеличением числа дефектов сетки за счет углеводородных мостиков в молекуле неэлектролита. Сравнение данных для 1,3- и 1,2-дизамещенных пропана показывает, что максимум упругости для 1,2-замещенных находится при меньшей концентрации, чем для 1,3-замещенных.

Отметим различные температурные зависимости исходных компонентов – воды и добавленных неэлектролитов: только изотермическая сжимаемость воды проходит через минимум при 45°С, а температурная зависимость сжимаемости, следовательно, и упругости всех остальных жидкостей имеет плавный ход. Эту аномалию воды лучше всего объяснил Холл [9], исходя из двухструктурной модели воды, не конкретизируя геометрический образ этих двух структур. Пересечение температурных зависимостей изотермических сжимаемостей, а следовательно, и всесторонних модулей сжатия происходит в области концентраций 0.01–0.08 мол. доли неводного компонента. Считаем, что образование клатратов, которые часто обсуждаются при исследовании температурной зависимости скорости звука и адиабатической сжимаемости, например в [10], неправомочно, во всяком случае, в наших системах.

Определение области наибольшей упругости общей пространственной сетки в исследованных нами растворах весьма важно при рассмотрении явлений, связанных с упругостью пространственной сетки Н-связей: гидрофобных взаимодействий, микрорасслаивания и микрогетерогенности разбавленных водных растворов неэлектролитов, в частности, при обсуждении явления гомеопатии и других процессов в биологических системах.

Работа поддержана грантами ОХНМ (ЦБО-1.9) и РФФИ (№ 03-03-32836).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии 1993. Т. 67. № 2. С. 275.

2. *Родникова М.Н., Вальковская Т.М., Карцев В.Н., Каюмова Д.Б.* // Там же. 2003. Т. 77. № 10. С. 1917.

3. *Родникова М.Н.* // Современные проблемы неорганической химии. М.: ИОНХ РАН, 2004. 276 с.
4. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: Изд-во физ-мат. лит., 1961. 280 с.
5. *Родникова М.Н., Цветков В.Г., Дудникова К.Т., Разумова А.Б.* // Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по химической термодинамике и калориметрии. Горький, 1988. С. 166.
6. *Родникова М.Н.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 1998.
7. *Карцев В.Н., Цепулин В.В., Родникова М.Н., Дудникова К.Т.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 4. С. 187.
8. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Маркова В.Г.* // Там же. 1986. Т. 60. № 4. С. 190.
9. *Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 514 с.
10. *Jerie K., Baranowski A., Glinski J., Przybylski J.* // J. Radioanalyt. and Nucl. Chem. 2000. V. 246. № 2. P. 343.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 571–573

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.51:546.77.31

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И СРОДСТВО К ВОДОРОДУ ЗАРЯЖЕННЫХ ОКСОКЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2006 г. В. Б. Гончаров

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: GVB@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 04.05.2005 г.

Из данных о сродстве к протону рассчитаны величины сродства к водороду (*HA*) кислородсодержащих кластеров молибдена. Показано, что по мере увеличения значений *HA* при взаимодействии с углеводородами механизм прямого внедрения иона в С–Н-связь углеводорода заменяется на механизм прямого отрыва атома водорода и переноса заряда на органический фрагмент.

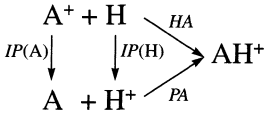
Сродство к водороду (точнее к атому водорода) какого-либо иона $HA(A^+)$ служит, как будет показано ниже, хорошей мерой прочности связи $D°(A^+–H)$ в этом ионе и определяется как

$$A^+ + H \longrightarrow AH^+, \quad -\Delta H° = HA(A^+), \qquad (1)$$

т.е. сродство иона к водороду $HA(A^+)$ (величина, которая легко вычисляется из значений сродства к протону *PA*) соответствует энергии, необходимой для разрыва связи $(A–H)^+$, когда оставшийся заряд локализован на фрагменте А. Следовательно, для ионов AH^+, у которых положительный заряд не локализован в сколько-нибудь существенной мере в области связи А–Н, энергия разрыва этой связи не должна значительно отличаться от энергии разрыва в нейтральной молекуле. Таким образом, сродство иона к водороду – очень удобная мера прочности связи, которой атом водорода связан с этим ионом, что позволяет прямое сравнение таких связей с аналогичными связями в нейтральных молекулах. Неудивительно, что данные о величинах сродства к водороду более востребованы, чем значения *PA*, поскольку позволяют достаточно точно оценивать возможность диссоциативной адсорбции молекул водорода и углеводородов на том или ином фрагменте катализатора вне зависимости от заряда фрагмента.

Соотношение между величинами *PA* и *HA* достаточно простое и определяется выражением

$$PA(A) + IP(A) = HA(A^+) + IP(H) \qquad (2)$$



Сродство к протону (*PA*) (или основность) нейтральной молекулы (А) представляет собой отрицательную энтальпию следующего процесса:

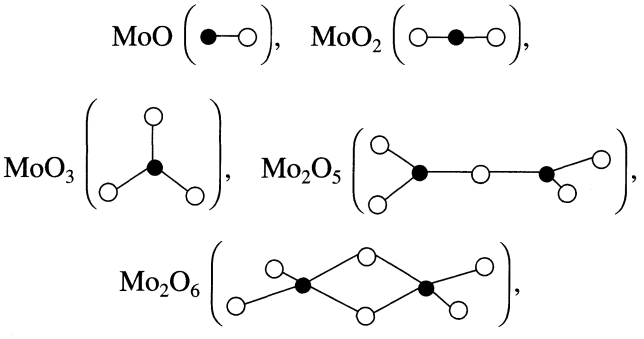
$$A + H^+ \longrightarrow AH^+, \quad -\Delta H° = PA(A). \qquad (3)$$

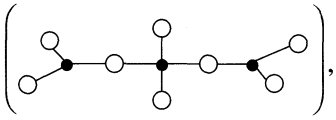
Определенное таким образом сродство к протону является фундаментальной физической величиной молекулы, оно положительно для всех известных молекул, а так как протон в газовой фазе (несольватированный) исключительно реакционноспособен, оно обычно составляет >100 ккал/моль. Поскольку измерение абсолютных значений сродства к протону очень затруднительно, большинство усилий направлено на нахождение сравнительных величин с использованием реакций типа

$$CH_5^+ + CH_3OH \longrightarrow CH_4 + CH_3OH_2^+. \qquad (4)$$

Так как изменение энтропии $\Delta S°$ для процесса переноса протона пренебрежимо мало, то основность становится равной сродству к протону и $PA(CH_3OH) > PA(CH_4)$. В настоящее время сродство к протону измерено для нескольких сотен молекул, преимущественно органических [1]. Измерение этой величины для большинства неорганических веществ связано с большими трудностями, в первую очередь – это проблема сублимации твердого вещества в газ.

Используя определенные нами ранее величины *PA* для нейтральных кислородсодержащих кластеров молибдена [2], данные таблицы и уравнение (2), мы рассчитали величины сродства к водороду для ионов следующих молекул:



Mo_3O_8  ,

Mo_3O_9

(в скобках приведены низкоэнергетические структуры оксидов). При этом получены $D°(MoO^+–H) < 35$, $D°(MoO_2^+–H) = 101$, $D°(Mo_2O_5^+–H) = 108$, $D°(Mo_3O_8^+–H) = 151$, $D°(MoO_3^+–H) > 166$, $D°(Mo_2O_6^+–H) > 169$, $D°(Mo_3O_9^+–H) > 166$ ккал/моль.

Из приведенных данных следует, что сродство к водороду возрастает по мере увеличения числа кислородных лигандов, связанных с молибденом. При этом наблюдается увеличение как потенциалов ионизации оксидов молибдена, так и значений сродства к протону (таблица). Считается, что сродство к протону зависит от поляризуемости нейтральной молекулы (А), т.е. от величины наведенного дипольного момента, индуцированного электрическим полем единичной интенсивности. Для молекулы поляризуемость анизотропна, и основные поляризуемости, которые индуцируются, когда поле параллельно одной из полуосей эллипсоида поляризуемости, могут быть описаны через поляризуемости индивидуальных связей.

Строение различных оксидов молибдена было исследовано нами ранее с помощью простой модели парных потенциалов [3]. Для каждого оксида молибдена найдено несколько низко энергетических изомеров. Оптимальные структуры для всех оксидов молибдена представлены выше. Среди представленных структур только ионы MoO_2^+ и MoO_3^+ содержат структурно и энергетически равноценные атомы кислорода. В структурах димеров и тримеров содержатся мостиковые и терминальные атомы кислорода. Более прочно связаны (мостиковые) атомы кислорода уголковых групп Mo–O–Mo, именно на них сосредоточена наибольшая электронная плотность вследствие менее сильного обратного d_π–p_π-взаимодействия. Считается, что эти же атомы являются центрами локализации внешних протонов в гетерополикислотах [4]. Среди представленных кластеров ион $Mo_2O_5^+$ не содержит группировки MoO_3, что косвенно отражают значения *PA* и *HA* (таблица).

Величины потенциалов ионизации (*IP*) нейтральных оксокластеров молибдена, сродство к протону (*PA*) и сродство к водороду (*HA*), ккал/моль

Оксид	*IP*	*PA*	*HA*
MoO	173	<180	<35
MoO_2	217	202	101
MoO_3	277	>207	>166
Mo_2O_5	238	188	108
Mo_2O_6	280	>207	>169
Mo_3O_8	282	>207	151
Mo_3O_9	277	>207	>166

Сравнение реакционной способности ионов Mo^+, MoO^+ и ионов $Mo_xO_y^+$ (x = 1–3, y = 2–9) в отношении углеводородов показывает, что по мере увеличения числа кислородных лигандов, связанных с металлическим центром, и увеличения значений *IP*, *PA* и *HA* механизм прямого внедрения иона в С–Н-связь углеводорода (интермедиат I) [5] заменяется на механизм прямого отрыва атома водорода и переноса заряда с оксометаллического кластера на органический фрагмент – интермедиат II:

$$\underset{\text{(I)}}{H–M^+–R} \longrightarrow \underset{\text{(II)}}{H–M–R^+}$$

Перестройка интермедиата I в II обусловлена увеличением потенциала ионизации оксокластера молибдена до 12 эВ и сродства к водороду до величин, превышающих прочность любой С–Н-связи углеводорода. Дополнительным фактором, способствующим термодинамической стабилизации интермедиата II, также является перенос заряда с иона оксокластера металла на органический фрагмент. Разность потенциалов ионизации составляет не менее 47 ккал/моль (для линейных алканов).

Таким образом, реакции дегидрирования углеводородов, характерные для "голых" ионов металлов и прочносвязанных монооксидов металлов [5], заменяются реакциями; элиминирования воды, отщепления углеводородного или ОН-радикала, образования оксометаллокарбеновых частиц и ряда других.

Финальная стадия взаимодействия интермедиата II – образование протонированных форм, таких как $Mo_xO_yH^+$, либо потеря молекулы H_2O с образованием олефиновых комплексов типа ($Mo_xO_{y-1}R_1^+$), где R_1 – моноолефин от соответствующего алкана:

$$Mo_xO_y^+ + R–H \longrightarrow Mo_xO_{y-1}(OH)(R^+).$$
$$\swarrow \quad \downarrow -H_2O$$
$$Mo_xO_yH^+ \qquad Mo_xO_{y-1}R_1^+$$

Следует отметить, что наличие одного или нескольких атомов кислорода, связанных с металлическим центром, может существенным образом изменить реакционную способность иона, поскольку помимо появления новых каналов реакции также образуются дополнительные коорди-

национные места, способствующие диссоциативной адсорбции молекул углеводородов.

Нами были предприняты попытки получения газофазных интермедиатов II в виде комплексов $Mo_xO_{y-1}(OH)(CH_3^+)$, т.е. комплексов с метаном. Поскольку прямое взаимодействие ионов $Mo_xO_y^+$ с метаном приводило только к образованию оксометаллокарбенов молибдена [6], то были использованы более сложные исходные реагенты. С использованием трех различных предшественников (оксид этилена [6], циклопропан [7] и метанол [8]) были синтезированы газофазные комплексы метана с катионами оксокластеров молибдена [9] ($MoO_2CH_4^+$, $MoO_3CH_4^+$, $Mo_2O_5CH_4^+$ и $Mo_3O_8CH_4^+$). Прочность данных комплексов в газовой фазе достаточно высока и сравнима с энергией разрыва первой С–Н-связи метана [10]. Следует отметить, что, за исключением иона $MoO_3CH_4^+$, все остальные ионы координационно ненасыщенны.

Строение ионов $MoO_3CH_4^+$ и $Mo_3O_8CH_4^+$ было исследовано методом двойного резонанса для осуществления столкновительно индуцированной диссоциации ионных продуктов. При этом исходный ион разгоняется до сотен эВ и сталкивается с нейтральным газом (Ar), регистрируемые ионные фрагменты от материнского иона позволяют делать выводы об исходной структуре иона на уровне брутто-состава. Во всех случаях регистрировалось образование иона CH_3^+ с преимущественной потерей нейтральных группировок MoO_3H и Mo_3O_8H, которая косвенно подтверждает, что строение ионов $MoO_3CH_4^+$ и $Mo_3O_8CH_4^+$ удовлетворительно описывается структурой интермедиата II.

Подобные нейтральные комплексы достаточно часто предполагались ранее в качестве промежуточных частиц для объяснения реакции метатезиса олефинов, фотоактивированной адсорбции алканов и окисления метана на нанесенных MoO_3/SiO_2-системах. Относительно низкая достоверность обнаружения их в реальных каталитических системах обусловлена низкими коэффициентами экстинкции адсорбированного метана и низкими степенями покрытий.

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. *Walder R., Franklin J.L.* // Int. J. Mass spectrom. Ion Phys. 1980. V. 36. P. 85.
2. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 681.
3. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 5. С. 838.
4. *Казанский Л.П.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 141.
5. *Eller K., Schwarz H.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 1121.
6. *Гончаров В.Б.* // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 4. С. 498.
7. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 854.
8. *Гончаров В.Б.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 4. С. 548.
9. *Гончаров В.Б.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1798.
10. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 3, с. 574–576

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544.45

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ, СПИРТОВ И АЛКИЛБЕНЗОЛОВ НА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЯХ АЛИЗАРИНАТОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ

© 2006 г. Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко

Томский государственный университет

E-mail: dce@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2005 г.

Исследовано газохроматографическое разделение смесей фенолов, спиртов и алкилбензолов на адсорбционных слоях ализаринатов никеля и меди. Рассчитаны термодинамические параметры и показано различие в силе взаимодействия сорбатов с ионами меди и никеля в составе ализаринового комплекса.

Применение металлсодержащих соединений в газовой хроматографии основано на способности центрального иона металла в комплексе образовывать неустойчивые координационные связи с нуклеофильными фрагментами молекул сорбата в подвижной и стационарной фазах [1, 2]. Исследования в этой области начались с работ Бредфорда [3] и Гил-Ава [4]. В настоящее время металлсодержащие сорбенты используют как для физико-химических исследований сорбционных процессов, так и для аналитического разделения широкого круга веществ [5–9]. При этом используют как соли металлов, так и новые материалы с возможностью образования нестабильных комплексов "металл–сорбат": комплексные соединения, металлорганические полимерные соединения, жидкие кристаллы и фуллерены с внедренными атомами металлов [10–13]. Комплексы, используемые в газовой хроматографии, должны обладать координационной ненасыщенностью центрального атома металла и термической устойчивостью. Другие свойства, такие как геометрическая доступность иона или координационная способность лигандов, могут служить для варьирования силы взаимодействия сорбент–сорбат. Изменение природы центрального иона металла также дает возможность регулирования донорно-акцепторных взаимодействий с сорбатами и расширения круга анализируемых веществ [14–16].

Ранее нами изучено газохроматографическое поведение органических веществ на диметилглиоксиматах и ацетилацетонатах [17, 18] металлов, в том числе в условиях парофазной хроматографии [19]. В настоящей работе представлены результаты по разделению смесей фенолов, спиртов и замещенных бензолов на ализариновых комплексах меди и никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проведена на хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянными колонками 1.2 м × 3 мм. В качестве газа-носителя использовали гелий со скоростью 25 см^3/мин, скорость водорода 40 см^3/мин и воздуха 400 см^3/мин. Все разделения проводили в изотермическом режиме от 80 до 150°C с интервалом в 10 K.

Синтез ализариновых комплексов проводили смешиванием нитратов меди и никеля с эквивалентным количеством ализарина в этанольном растворе. Полученный осадок высушивали под пониженным давлением. Состав полученного комплекса подтверждали ИК-спектроскопией и элементным анализом. Сорбенты готовили нанесением ализариновых комплексов металлов из этанола на поверхность Хроматона-N-AW в количестве 5 мас. %. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Сорбент помещали в колонки и кондиционировали 8 ч при 160°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ализариновые комплексы металлов обладают способностью к донорно-акцепторным взаимодействиям с нуклеофильными фрагментами сорбатов, поскольку лиганды не полностью компенсируют дефицит электронной плотности на центральном ионе металла. Для оценки способности фазы к селективным взаимодействиям оценены эффективная теплота сорбции, характеризующая удерживание сорбатов ($\Delta H°$), и чистая теплота сорбции, связанная с взаимодействием вещества непосредственно со стационарной фазой (ΔH_s). Разность между ними представляет собой величину теплоты адсорбции на границах раздела фаз в хроматографической системе.

Расчет ΔH_s проводили по уравнению

$$\ln K_l = -\frac{\Delta H_s}{RT} + \text{const},$$

где K_l – коэффициент распределения сорбата в системе газ – стационарная фаза. Величину K_l определяли через процентное содержание комплекса на носителе по формуле

$$1/V_l = (K_l/V_m)(1/k_{st}) = (1/P_{st})(1/V_{st}),$$

где P_{st} – масса носителя в колонке, V_{st} – объем слоя комплекса, нанесенного на 1 г носителя, k_{st} – константа, определяемая адсорбционными взаимодействиями [20]. Полученные термодинамические данные представлены в таблице.

Изменение эффективной теплоты сорбции для различных классов сорбатов соответствует их обычному порядку выхода на полярных фазах. Вклад адсорбции в удерживание достаточно высок и составляет свыше 70% для молекул с длинной углеводородной цепью и экранированным атомом кислорода. Вклад чистой теплоты сорбции не является преобладающим, но существенно изменяется между классами сорбатов. Наиболее отчетливо разница в удерживании соединений наблюдается на

Эффективная ($\Delta H°$, кДж/моль) и чистая (ΔH_s кДж/моль) теплоты сорбции кислородсодержащих соединений на слоях ализаринатов металлов

Соединение	$Ni(alz)_2$		$Cu(alz)_2$	
	$\Delta H°$	ΔH_s	$\Delta H°$	ΔH_s
Метанол	8.18	2.09	7.01	1.94
Этанол	9.30	2.26	7.97	2.09
изо-Пропанол	11.03	2.53	9.41	2.32
Пропанол-1	17.47	3.50	14.71	3.14
трет-Бутанол	12.40	2.73	10.50	2.49
изо-Бутанол	20.56	3.97	18.43	3.73
Бутанол-1	10.28	2.41	9.06	2.26
изо-Пентанол	14.37	3.03	12.06	2.73
Пентанол-1	15.48	3.20	12.66	2.83
Бензол	27.87	5.08	19.99	3.97
Толуол	29.84	5.36	20.95	4.12
о-Ксилол	20.56	3.97	14.47	3.11
м-Ксилол	35.04	6.16	24.56	4.68
п-Ксилол	24.77	4.61	17.59	3.59
Триметилбензол	13.38	2.88	10.98	2.56
Фенол	12.40	2.73	11.22	2.60
о-Крезол	15.48	3.20	11.94	2.71
м-Крезол	27.37	5.00	20.23	4.01
п-Крезол	31.95	5.70	25.16	4.78

ализаринате меди, вероятно, за счет большего положительного заряда по сравнению с ионом никеля.

Для замещенных бензолов донорная способность к комплексообразованию зависит от индуктивного эффекта в цепи заместителя. Для фенолов индуктивный эффект менее выражен и основой является геометрия молекулы. Фаза ализарината никеля удерживает спирты примерно также, как и комплекс меди, но не проявляет повышенной полярности к фенолам и алкилбензолам.

Отмечено, что при замене иона меди на никель возрастает скорость элюирования ароматических углеводородов. Одновременно улучшается симметричность хроматографических пиков, что позволяет проводить селективное разделение в изотермическом режиме при повышении экспрессности анализа.

Удерживание спиртов и фенолов на ализаринатах никеля и меди в меньшей степени зависит от донорно-акцепторного комплексообразования с электронодефицитным ионом металла, чем от физической адсорбции. Исключение составляют спирты С1, С2, для которых чистая теплота сорбции относительно высокая на всех исследованных фазах. При разделении спиртов на ализаринатах меди и никеля вклад комплексообразования составляет до 40%. Следует отметить, что при замене носителя на Силипор-075 спирты не элюируются, и сорбенты могут быть использованы для аналитического вычитания алифатических спиртов.

Таким образом, синтезированы новые сорбенты для газовой хроматографии с поверхностно-привитыми слоями ализаринатов меди и никеля. Определены хроматографические характеристики данных сорбентов и показана возможность их применения для селективного разделения спиртов, фенолов и алкилбензолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schurig V., Gil-Av E.* // Chem. Communications. 1971. Com. 171. P. 650.
2. *Schurig V.* // J. Chromatogr. 2002. V. 965. P. 315.
3. *Bradford W.B., Harvey D., Chalkey D.E.* // J. Inst. Petroleum. 1955. V. 41. P. 80.
4. *Shabtai J.S., Herling J., Gil-Av E.* // J. Chromatogr. 1959. V. 2. P. 406.
5. *Wawrzyniak R., Wasiak W.* // Chromatographia. 1999. V. 49. № 3. P. 147.
6. *Schurig V.* // J. Chromatogr. 2002. V. 965. P. 315.
7. *Metcalfe C., Adams H., Haq I. et al.* // Chem. Communications. 2003. № 10. С. 1152.
8. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* // Координац. химия. 2002. Т. 28. №.10. С. 783.
9. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. СПб.: Спецлит., 2003. 140 с.
10. *Yeh C.F., Chyueh S.D., Chen W.S.* // J. Chromatogr. 1992. V. 630. P. 275.

11. *Meirong H., Xingui L., Yanhui W.* // Gongneng Cailiao. 2002. V. 33. № 5. P. 468.
12. *Betts T.J.* // Chromatographia. 2003. V.58. № 7/8. P. 459.
13. *Карцова Л.А., Макаров А.А.* // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 58. № 8. С. 812.
14. *Wasiak W., Rykowska I.* // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 378. P. 101.
15. *Khuhawar M.Y., Memon A.A., Bhanger M.I.* // J. Chromatogr. 1996. V. 723. P. 313.
16. *Rykowska I., Wasiak W.* // Pol. Chemia Analityczna. 2003. V. 48. № 3. P. 495.
17. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Матвеева Т.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 297.
18. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 6. С. 638.
19. *Слижов Ю.Г., Березкин В.Г., Гавриленко М.А.* // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 5. С. 374.
20. *Березкин В.Г.* Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия, 1986. 111 с.

Сдано в набор 16.09.2005 г. Подписано к печати 10.01.2006 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.3 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 341 экз. Зак. 1100

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