ISSN 0044-4537

Том 80, Номер 8 Август 2006

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 80 № 8 2006 Август

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.

Вниманию авторов и читателей

"Журнал физической химии" вводит новую рубрику "Физическая химия нанокластеров и наноматериалов", в которой будут публиковаться статьи, посвященные физико-химическим аспектам бурно развивающегося направления современной химии – нанохимии.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 80, номер 8, 2006

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические параметры образования ионов при взаимодействии алюминийалкилов с электронодонорами
А. Д. Марголин, Э. А. Фушман, Л. Ю. Устынюк, С. С. Лалаян 1351

Энтальпия испарения и энергия межмолекулярных взаимодействий 1-хлоралканов
М. Ф. Болотников, Ю. А. Неручев 1361

Структурные характеристики и области гомогенности твердых фаз в системе фторид диграфита–ацетонитрил
Д. В. Пинаков, К. А. Халдояниди, Г. Н. Чехова, В. А. Логвиненко, Ю. В. Шубин, В. П. Фадеева 1368

Термодинамические свойства тетрагидрата уранобората магния
Н. Г. Чернорукова, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина, А. В. Ершова 1376

Термохимия соединений ряда $A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot nH_2O$ (A^{III} – Y, Ln, n = 0, 10)
Н. Г. Чернорукова, А. В. Князев, Т. А. Гурьева 1381

Термодинамические параметры дефектов кислородной нестехиометрии в кобальтите лантана, легированном акцепторными примесями (Sr и Ni)
Т. В. Аксенова, А. Н. Петров, В. А. Черепанов, Л. Я. Гаврилова 1386

Уравнение состояния газовых смесей в канонической форме
В. И. Недоступ, О. В. Недоступ 1392

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Взаимосвязь между электрохимической активностью алкил- и тиоалкилзамещенных фенолов и их антиокислительным действием
М. А. Бойко, Е. И. Терах, А. Е. Просенко 1396

Углекислотная конверсия метана на алюминидах никеля
Л. А. Аркатова, Т. С. Харламова, Л. В. Галактионова, Л. Н. Курина, В. Н. Белоусова, Ю. С. Найбороденко, Н. Г. Касацкий, Н. Н. Голобоков 1403

Инициирование реакции присоединения тиильных радикалов по связи C≡C комплексами дисульфидов с $AlBr_3$
К. И. Дюсенгалиев, Т. П. Сериков, А. З. Бисенов, Ю. А. Борисов 1407

Сорбционные свойства и фотокаталитическая активность рутила в реакциях деструкции красителей
Е. И. Капинус, Т. А. Халявка, Т. И. Викторова 1412

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпии комплексообразования меди(II) с никотинамидом в водном этаноле и ДМСО
А. С. Курышева, С. Ф. Леденков, В. А. Шарнин 1417

Термодинамические характеристики и межмолекулярные взаимодействия в водных растворах N-метилформамида
А. М. Зайчиков, М. А. Крестьянинов 1422

Процессы комплексообразования гемина с пиридином и их влияние на состояние гемина в водно-пиридиновом растворе
Н. Ш. Лебедева, А. О. Романова, А. И. Вьюгин 1429

Моделирование свойств и структуры мицелл гексадецилтриметиламмоний хлорида различной формы в водно-солевых растворах методом Монте-Карло
С. В. Буров, Е. М. Пиотровская 1434

Электролитные системы перхлорат (тетрафтороборат) лития–диэтилкарбонат–пропиленкарбонат
Т. М. Варламова, Е. С. Юрина 1441

Энергии Гиббса переноса никотинамида из воды в водно-этанольную среду и реакции образования никотинамидного комплекса серебра (I)
М. А. Зевакин, К. В. Граждан, С. В. Душина, В. А. Шарнин 1445

Корреляции вращательного и поступательного движений молекул метанола в жидкой фазе в отсутствие и в присутствии Li^+
О. Н. Калугин, В. В. Чабан, Я. В. Колесник 1449

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Теория и расчет ангармонических поправок второго порядка функции плотности распределения межъядерных расстояний многоатомной молекулы
Б. К. Новосадов, И. В. Кочиков, Ю. И. Тарасов 1457

Расчеты электронных состояний молекул HgI и HgTe методом ССП-X_α-РВ
В. М. Ковба, Е. А. Пазюк 1461

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция метана, азота и их смесей в порах слоистого углеродного адсорбента по данным компьютерного моделирования
А. А. Ванин, К. Рул, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская 1465

Взаимодействие смеси вода–ДМСО с целлюлозой
А. Г. Захаров, М. И. Воронова, А. Н. Прусов, О. В. Суров, М. В. Радугин, Т. Н. Лебедева 1472

Энтальпия набухания сетчато-сшитых сополимеров β-винилоксиэтиламида акриловой кислоты в воде и этаноле
Е. М. Тажбаев, Е. С. Мустафин, М. Ж. Буркеев, Б. К. Касенов 1477

Адсорбционные свойства высокодисперсных кремнеземов с частично гидрофобизованной поверхностью
О. Н. Ставинская, И. В. Лагута, П. А. Кузема 1482

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Кинетика восстановления молекулярного кислорода из воды ультрадисперсной медью в ионообменной матрице
Д. В. Конев, Т. А. Кравченко, А. И. Калиничев, Н. В. Соцкая, Л. Н. Полянский 1486

Влияние параметров потока подвижной фазы на величины удерживания и термодинамические характеристики сорбции в газожидкостной хроматографии
Л. А. Онучак, С. Ю. Кудряшов, Ю. И. Арутюнов, В. А. Даванков 1493

Влияние циклов "модификация–регенерация" и заряда модифицирующего иона на водопроницаемость сульфокатионитной мембраны МФ-4СК
М. Б. Розенкевич, И. Л. Растунова, С. В. Прокунин 1499

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Повреждающее действие полистиролсульфоната на структуру гембелков
Е. А. Сабурова, Л. В. Басова, Ю. Н. Дыбовская, Б. И. Сухоруков 1503

Влияние надмолекулярной организации хрящевой ткани
на термическую стабильность коллагена II
Н. Ю. Игнатьева, С. В. Аверкиев, В. В. Лунин,
Т. Е. Гроховская, М. В. Обрезкова 1515

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Стандартная энтропия и теплоемкость твердого теллурида олова
А. С. Пашинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова 1522

Синтез озона под действием УФ-облучения
В. Т. Накашидзе, К. Д. Мгалоблишвили, Г. Г. Дадунашвили,
Д. К. Мгалоблишвили, Ц. Д. Туркадзе 1524

Эксклюзионная хроматография водорастворимых эфиров целлюлозы
А. С. Боймирзаев 1527

Цирконийсодержащие оксидные слои на титане
В. С. Руднев, Д. Л. Богута, К. Н. Килин, П. М. Недозоров, Т. П. Яровая 1530

Связь между частотами ЯКР ^{79}Br кристаллографически неэквивалентных
атомов брома CBr_4 и их полевыми постоянными
Г. К. Семин, Е. В. Брюхова, А. М. Раевский 1532

ХРОНИКА

Игорь Алексеевич Мясников (1918–2005) 1535

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на монографию Д. К. Белащенко
“Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ”
М.: МИСиС, 2005. 408 с. 1536

Contents

Vol. 80, No. 8, 2006

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Thermodynamic Parameters of Formation of Ions in the Interaction of Alkylaluminum with Electron Donors
A. D. Margolin, E. A. Fushman, L. Yu. Ustynyuk, and S. S. Lalayan 1351

The Enthalpy of Vaporization and Intermolecular Interaction Energy of 1-Chloroalkanes
M. F. Bolotnikov and Yu. A. Neruchev 1361

The Structural Characteristics and Homogeneity Regions of Solid Phases in the Digraphite Fluoride–Acetonitrile System
D. V. Pinakov, K. A. Khaldoyanidi, G. N. Chekhova, V. A. Logvinenko, Yu. V. Shubin, and V. P. Fadeeva 1368

The Thermodynamic Properties of Magnesium Uranoborate Tetrahydrate
N. G. Chernorukov, N. N. Smirnova, A. V. Knyazev, M. N. Marochkina, and A. V. Ershova 1376

The Thermochemical Characteristics of $A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot nH_2O$ Series Compounds (A^{III} – Y and Ln and $n = 0$ and 10)
N. G. Chernorukov, A. V. Knyazev, and T. A. Gur'eva 1381

The Thermodynamic Parameters of Oxygen Nonstoichiometry Defects in Lanthanum Cobaltite Doped with Acceptor Impurities (Sr and Ni)
T. V. Aksenova, A. N. Petrov, V. A. Cherepanov, and L. Ya. Gavrilova 1386

The Equation of State for Gas Mixtures in the Canonical Form
V. I. Nedostup and O. V. Nedostup 1392

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Interrelation between the Electrochemical Activity of Alkyl- and Thioalkylphenols and Their Antioxidant Action
M. A. Boiko, E. I. Terakh, and A. E. Prosenko 1396

Methane Conversion with Carbon Dioxide on Nickel Aluminides
L. A. Arkatova, T. S. Kharlamova, L. V. Galaktionova, L. N. Kurina, V. N. Belousova, Yu. S. Naiborodenko, N. G. Kasatskii, and N. N. Golobokov 1403

The Initiation of the Addition of Thiyl Radicals at the C≡C Bond by $AlBr_3$ Complexes with Disulfides
K. I. Dyusengaliev, T. P. Serikov, A. Z. Bisenov, and Yu. A. Borisov 1407

The Sorption Properties of Rutile and Its Catalytic Activity in the Destruction of Dyes
E. I. Kapinus, T. A. Khalyavka, and T. I. Viktorova 1412

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Enthalpies of Formation of Copper(II) Complexes with Nicotinamide in Aqueous Ethanol and DMSO
A. S. Kurysheva, S. F. Ledenkov, and V. A. Sharnin 1417

The Thermodynamic Characteristics of Aqueous Solutions of N-Methylformamide and Intermolecular Interactions in Them
A. M. Zaichikov and M. A. Krest'yaninov 1422

Complex Formation between Hemin and Pyridine and Its Influence on the State of Hemin in Water–Pyridine Solutions
N. Sh. Lebedeva, A. O. Romanova, and A. I. V'yugin 1429

Monte Carlo Simulations of the Properties and Structure of Hexadecyltrimethylammonium Chloride Micelles of Various Shapes in Aqueous–Salt Solutions
S. V. Burov and E. M. Piotrovskaya 1434

Lithium Perchlorate (Tetrafluoroborate)–Diethyl Carbonate–Propylene Carbonate Electrolyte Systems
T. M. Varlamova and E. S. Yurina 1441

The Gibbs Energies of Transfer of Nicotinamide from Water to Water–Ethanol Mixtures and Formation of the Nicotinamide–Silver Complex
M. A. Zevakin, K. V. Grazhdan, S. V. Dushina, and V. A. Sharnin 1445

Correlation of the Rotational and Translational Motions of Methanol Molecules in a Pure Solvent and an Infinitely Dilute Solution of Lithium Chlorate
O. N. Kalugin, V. V. Chaban, and Ya. V. Kolesnik 1449

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Theory and Calculations of Second-order Anharmonic Corrections to the Radial Distribution Function of Polyatomic Molecules
B. K. Novosadov, I. V. Kochikov, and Yu. I. Tarasov 1457

Calculations of the Electronic States of the HgI and HgTe Molecules by the SCF-X_α-SW Method
V. M. Kovba and E. A. Pazyuk 1461

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Computer Simulation of the Adsorption of Methane, Nitrogen and Mixtures Thereof in Pores of a Lamellar Carbon Adsorbent
A. A. Vanin, K. Rul, E. M. Piotrovskaya, and E. N. Brodskaya 1465

Interaction of Water–DMSO Mixtures with Cellulose
A. G. Zakharov, M. I. Voronova, A. N. Prusov, O. V. Surov, M. V. Radugin, and T. N. Lebedeva 1472

Enthalpy of Swelling of Crosslinked Copolymers of Acrylic Acid β-Vinyloxyethylamide in Water and Ethanol
E. M. Tadzhbaev, E. S. Mustafin, M. Zh. Burkeev, and B. K. Kasenov 1477

Adsorption Properties of Highly Dispersed Silica with a Partially Hydrophobic Surface
O. N. Stavinskaya, I. V. Laguta, and P. A. Kuzema 1482

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Kinetics of the Reduction of Molecular Oxygen from Water by Ultrafine Copper in an Ion-Exchange Matrix
D. V. Konev, T. A. Kravchenko, A. I. Kalinichev, N. V. Sotskaya, and L. N. Polyanskii 1486

Influence of Flow Parameters of the Mobile Phase on the Retention and Thermodynamic Characteristics of Sorption in Gas–Liquid Chromatography
L. A. Onuchak, S. Yu. Kudryashov, Yu. I. Arutyunov, and V. A. Davankov 1493

Influence of Modification–Regeneration Cycles and the Charge of the Modifying Ion on the Water Permeability of MF-4SK Sulfocationite Membrane
M. B. Rozenkevich, I. L. Rastunova, and S. V. Prokunin 1499

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Effect of Polystyrene Sulfonate on the Structure of Hemoproteins
E. A. Saburova, L. V. Basova, Yu. N. Dybovskaya, and B. I. Sukhorukov 1503

Effect of Supramolecular Organization of a Cartilaginous Tissue on Thermal Stability of Collagen II
N. Yu. Ignat'eva, S. V. Averkiev, V. V. Lunin, T. E. Grokhovskaya, and M. V. Obrezkova 1515

SHORT COMMUNICATIONS

Standard Enthalpy and Heat Capacity of Solid Tin Telluride
A. S. Pashinkin, A. S. Malkova, and M. S. Mikhailova 1522

Ozone Synthesis under UV Irradiation
V. T. Nakashidze, K. D. Mgaloblishvili, G. G. Dadunashvili, D. K. Mgaloblishvili, and Ts. D. Turkadze 1524

Size-Exclusion Chromatography of Water-Soluble Cellulose Esters
A. S. Boimirzaev 1527

Zirconium-Containing Oxide Layers on Titanium
V. S. Rudnev, D. L. Boguta, K. N. Kilin, P. M. Nedozorov, and T. P. Yarovaya 1530

Relationship between the ^{79}Br NQR frequencies of the Crystallographically Different Bromine Atoms in CBr_4 and Their Field Constants
G. K. Semin, E. V. Bryukhova, and A. M. Raevskii 1532

CHRONICLE

Igor' Alekseevich Myasnikov (1918–2005) 1535

BOOK REVIEWS

A Review of the Monograph *Computer Modeling of Liquids and Solids* by D.K. Belashchenko
G. E. Norman 1536

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1351–1360

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.132:541.49

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРАМИ

© 2006 г. А. Д. Марголин*, Э. А. Фушман*, Л. Ю. Устынюк, С. С. Лалаян***

**Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*

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

E-mail: elga@polymer.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 11.10.2005 г.

Определены термодинамические параметры образования ионов в системе $AlMe_3$ + электронодонор (D) в присутствии и в отсутствие микропримесей воды. Изучены структуры этих ионов и оценена их концентрация в неполярных средах на примере D = Py (пиридин). На основании данных расчета сделан вывод, что участие воды приводит к значительному увеличению концентрации ионов.

Особенности ионной диссоциации алюминийсодержащих соединений AlR_3 (R – галоген или алкил) и их комплексов с другими веществами представляют интерес в связи с тем, что эти соединения являются катализаторами ряда процессов, активные центры которых обладают ионной природой. Для полимеризации олефинов и диенов на катионных частицах традиционно использовались галогениды алюминия, в частности $AlBr_3$ [1, 2, а также 3 и ссылки там]. Позднее было обнаружено, что определенные катионы – продукты реакции $AlMe_3$ и полидентатных азотсодержащих оснований – являются катализаторами полимеризации этилена и метилакрилата [4], а также оксиранов [5]. В координационной полимеризации олефинов активность связывают с системой с общей структурой $[L_nM(Pol)]^{\delta+}A^{\delta-}$ (M – переходный металл, L – лиганд, Pol – растущая полимерная цепь, A – алюминий- или борсодержащий сокатализатор) [6], которую принято рассматривать как ионную пару.

Указанные выше процессы проводятся в неполярных или малополярных средах (углеводородах и хлоруглеводородах). В этих средах электропроводность (σ) увеличивается в 10–100 раз при образовании комплексов AlR_3 с соединениями переходных металлов или органическими электронодонорами (D) [7–9]. Для систем AlR_3 + D она возрастает по мере увеличения отношения концентраций компонентов ($\alpha = [D]/[AlR_3]$), достигает максимального значения вблизи эквимолярных концентраций и резко снижается при $\alpha > 1$ [8–10].

Считается, что в системах AlR_3 + D положительными ионами являются $[AlR_2]^+$, $[AlR_2 \cdot D]^+$, $[Al_2R_5 \cdot 2D]^+$, $[AlR_2 \cdot 2D]^+$, характеризующиеся тетраэдрической координацией лигандов с атомом Al, а анионами – R^-, AlR_4^-, $Al_2R_7^-$ [8, 9 и ссылки там, 11, 12]. В ряде случаев был сделан вывод об образовании катионов октаэдрической структуры (например, $[AlR_2(THF)_4]^+$ [11]). Для объяснения данных по электропроводности AlR_3 в электронодонорных растворителях наиболее удачной была признана [9, 12] схема образования ионов:

$$2AlR_3 \cdot D \longleftrightarrow [AlR_2 \cdot 2D]^+ + [AlR_4]^-.$$

Однако имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что в образование ионов в системах рассматриваемого типа могут, помимо основных компонентов, вносить вклад микропримеси H_2O. Так, было найдено [2], что электропроводность $AlBr_3$ (и количество ионов) в гептане и бензоле существенно увеличивается в присутствии этих микропримесей. Известно также [13], что они способствуют появлению структур с разделением заряда в растворе KBr в эфире.

К выводу об участии молекул воды в образовании ионов нас привело теоретическое рассмотрение условий появления ионов в системах AlR_3 + D. Поскольку для систем подобного типа отсутствовала достаточная информация о константах реакций образования соответствующих комплексов и ионов в растворе, в работе [14] анализировалась эффективная реакция, связывающая концентрацию ионов с концентрацией нейтральных компонентов – D, AlR_3, H_2O в несвязанном состоянии:

$$mD + nAlR_3 + qH_2O \longleftrightarrow c^+ + c^-.$$

Определялась область соотношений констант равновесия реакций:

$$D \cdot AlR_3 \longleftrightarrow AlR_3 + D, \quad (1)$$

$$(AlR_3)_2 \longleftrightarrow 2AlR_3, \quad (2)$$

$$H_2O \cdot AlR_3 \longleftrightarrow AlR_3 + H_2O, \quad (3)$$

$$R_3Al \cdot OH_2 \cdot D \longleftrightarrow D + H_2O \cdot AlR_3, \quad (4)$$

$$R_3Al \cdot OH_2 \cdot 2D \longleftrightarrow D + R_3Al \cdot OH_2 \cdot D \quad (5)$$

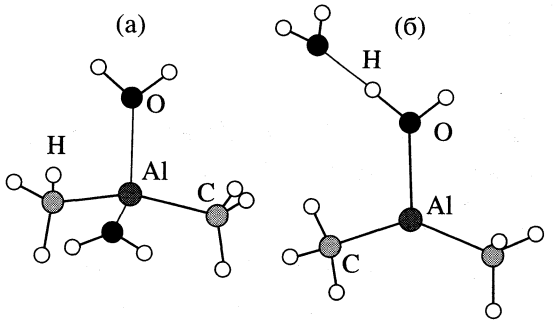


Рис. 1. Структуры конформеров комплекса $[AlMe_2 \cdot 2H_2O]^+$.

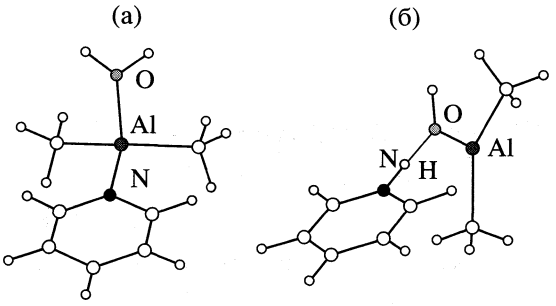


Рис. 2. Структуры конформеров комплекса $[H_2O \cdot AlMe_2 \cdot 2Py]^+$.

и коэффициентов m, n и q, где концентрация ионов и соответственно электропроводность имеют характерную зависимость от α (острый максимум при $\alpha \approx 1$), наблюдаемую экспериментально. При этом оказалось, что существование острых максимумов σ в малой окрестности $\alpha = 1$ возможно только в присутствии примеси H_2O [14].

Отметим, что судя по литературным данным комплексы AlR_3 с H_2O, а также одновременно с H_2O и D, существуют несмотря на известную склонность связей Al–R к протонолизу. Такие комплексы (R = Me, Et, Mes, C_6F_5, Cl) идентифицированы методами ЯМР [15, 16] и УФ-спектроскопии [17], а также методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [18].

В данной работе на примере системы триметилалюминий + пиридин мы рассматриваем строение и термодинамические параметры образования как указанных выше ионов, так и ионов, в состав которых входит молекула воды и/или ее фрагменты. При этом гидролизом пренебрегаем, поскольку при малых концентрациях воды реакции комплексообразования могут опережать гидролиз. Это косвенно подтверждается, так как подобные комплексы, как было указано выше, наблюдались экспериментально. В системах рассматриваемого типа, как и в других случаях, существует множество различных ионов. Однако обычно за электропроводность отвечает лишь небольшое число пар ионов, имеющих наибольшую концентрацию. Для выявления именно этих частиц анализируются полученные в работе термодинамические характеристики.

МЕТОД РАСЧЕТА

Исследования выполнены методом функционала плотности (DFT). Использован функционал плотности PBE [19], включающий градиент электронной плотности и не содержащий эмпирических параметров. Расчеты проведены в рамках программы "PRIRODA" [20], включающей расширенные базисы гауссова типа для решения уравнений Кона–Шэма и разложения электронной плотности во вспомогательном базисе. Включены релятивистские поправки в рамках метода псевдопотенциала ([21–23]) для всех атомов, кроме H. Орбитальные базисы сжаты как (5*s*1*p*)/[3*s*1*p*] для H, (5*s*5*p*2*d*)/[3*s*3*p*2*d*] для C, N, O и Al. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые наборы гауссовых функций размера (5*s*1*p*) для H, (6*s*3*p*3*d*1*f*) для C, N, O и Al. Оптимизация геометрии проведена без ограничений на симметрию молекулы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структуры ионов в системе $(AlMe_3)_2$ + Py + H_2O

Рассмотрим структуры катионов, содержащих $AlMe_2^+$ и молекулы обоих электронодоноров: H_2O и Py. Благодаря способности воды быть как электронодонором, так и образовывать водородные связи, такие катионы имеют несколько изомеров. В качестве примера можно привести оптимизированные геометрии двух изомеров катиона $[AlMe_2 \cdot \cdot 2H_2O]^+$ (рис. 1), в одном из которых (а) обе молекулы воды выступают в качестве доноров, а в другом (б) – одна из молекул воды совмещает указанные выше функции. Во втором изомере вторая молекула H_2O связана внутримолекулярной водородной связью с атомом H первой, присоединенной к атому Al; при этом катион находится по энергии на 7 ккал/моль выше, чем первый изомер.

Два изомера комплексного иона $[H_2O \cdot AlMe_2 \cdot \cdot Py]^+$ построены аналогичным образом (рис. 2). В первом из них (а) атом Al, связанный с двумя метильными группами, а также с пиридином и водой (через азот и кислород соответственно) является тетракоординированным, во втором (б) – атом Al трехкоординирован. В нем молекула Py связана внутримолекулярной водородной связью с атомом O фрагмента Me_2AlOH. Расстояния N–H и H–O составляют соответственно 1.09 и 1.55 Å, т.е. фактически имеет место переход протона во-

ды к молекуле Ру. Изомеры мало отличаются по энергии образования: второй изомер расположен на 2 ккал/моль выше.

Катион, в состав которого входят две молекулы пиридина: $[H_2O \cdot AlMe_2 \cdot 2Py]^+$, также имеет два изомера, различающиеся степенью координационной насыщенности атома Al (рис. 3). В первом из них (а) атом Al тетракоординирован: два координационных места занимают атом O воды и атом N одной из молекул пиридина, а вторая молекула пиридина связана внутримолекулярной водородной связью с атомом H воды. Этот протон сильно смещен и фактически находится на атоме N, а не на O (расстояния N–H и H–O составляют 1.14 и 1.43 Å). Во втором изомере (б) атом Al трехкоординирован, а H_2O образует две внутримолекулярные водородные связи с атомами азота двух молекул Ру. Для одного из протонов расстояния N–H и H–O составляют соответственно 1.18 и 1.35 Å, в то время как длины связей другого протона с атомами N и O составляют 1.62 и 1.04 Å. Таким образом, один из двух протонов молекулы воды смещен в сторону атома азота. Изомер (б) находится по энергии на 14 ккал/моль выше, чем (а), и следовательно, в их равновесной смеси преобладает изомер (а).

Могут образоваться катионы и с тремя молекулами Ру. Основные особенности структуры соединения $[H_2O \cdot AlMe_2 \cdot 3Py]^+$ (рис. 4): тетракоординированный атом Al связан с атомом кислорода молекулы воды и атомом азота одной из трех молекул Ру. Две другие молекулы Ру образуют внутримолекулярные водородные связи с протонами воды, причем не наблюдается переноса протонов на атомы азота. Расстояния N–H и H–O в одном мостике N–H–O составляют 1.58 и 1.05 Å, а в другом – 1.53 и 1.07 Å.

Оптимизированы также геометрии комплексов типа $[(2H_2O) \cdot AlMe_2 \cdot 2Py]^+$ с тетраэдрической и октаэдрической координацией лигандов к атому Al (рис. 5). Комплекс (а) характеризуется симметрией C_{2v} и по сути представляет собой аддукт, образованный $AlMe_2(OH)_2^-$ с двумя частицами PyH^+. Атомы водорода в мостике N–H–O находятся на расстояниях 1.23 и 1.27 Å от N и O. В комплексе октаэдрического типа (б) обе связи Al–C одинаковы (2.02 Å), обе связи Al–O также одинаковы (2.15 Å), а расстояния Al–N составляют 2.23 и 2.28 Å. Тетраэдрическая структура намного более стабильна (на 26 ккал/моль), чем октаэдрическая. Это свидетельствует о практической невозможности существования последней при образовании ионов, в состав которых входят $AlMe_2^+$, Ру и H_2O.

Как мы увидим ниже, когда в паре ионов анионом является $[(AlMe_3)_2OH]^-$, ионообразование значительно облегчается. В структуре этого аниона

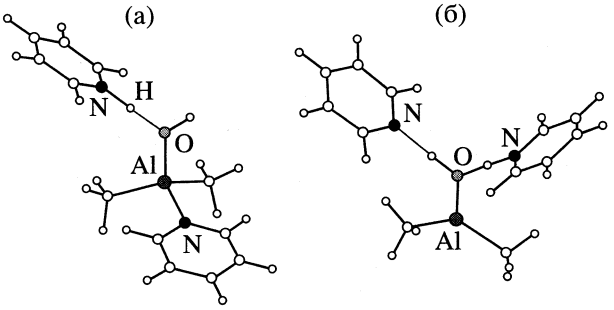


Рис. 3. Структуры конформеров комплексов $[H_2O \cdot AlMe_2 \cdot 2Py]^+$.

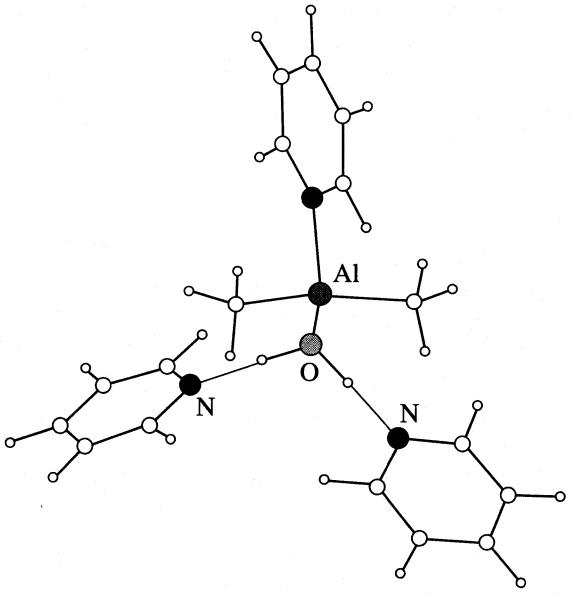


Рис. 4. Структура комплекса $[H_2O \cdot AlMe_2 \cdot 3Py]^+$.

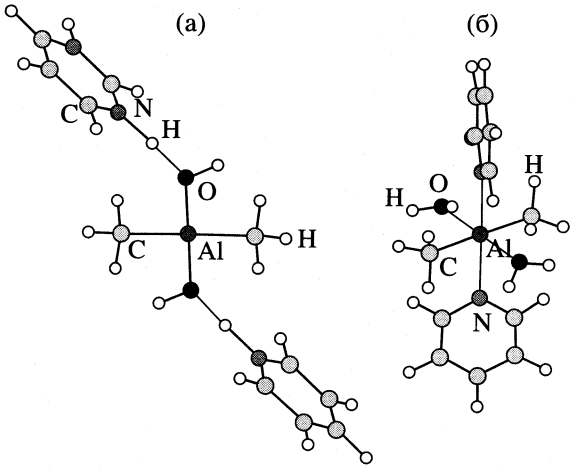


Рис. 5. Структуры комплексов типа $[(2H_2O) \cdot AlMe_2 \cdot 2Py]^+$, характеризующихся тетраэдрической (а) и октаэдрической (б) координацией лигандов к атому Al.

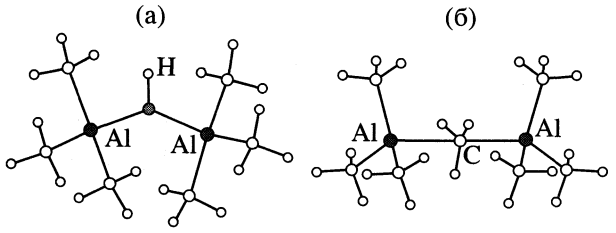


Рис. 6. Структуры анионов $[(AlMe_3)_2OH]^-$ (а) и $Al_2Me_7^-$ (б).

(рис. 6а) два Al-содержащих фрагмента связаны кислородным мостиком. На рис. 6б приведена также структура аниона $Al_2Me_7^-$ с одним метильным мостиком. Сравнение с димером $(AlMe_3)_2$ показывает, что при образовании этого аниона в молекуле димера разрывается одна мостиковая связь Al–Me–Al.

Термодинамические параметры образования ионов в системе $(AlMe_3)_2$ + Ру + H_2O

Термодинамические параметры образования ионов рассчитаны: для индивидуального триметилалюминия, для случая взаимодействия основных компонентов – $AlMe_3$ и Ру, а также с участием воды, присутствующей в виде микропримеси. Данные табл. 1 описывают образование трех типов катионов: $Py_m(AlMe_3)_nAlMe_2^+$ (группа I), $Py_m(H_2O)_qAlMe_2^+$ (группа II) и $Py_m(H_2O)_qH^+$ (группа III).

Найденные нами энергетический эффект (ΔE) и энтальпия ($\Delta H_{i(298)}$) реакции

$$AlMe_3 \longrightarrow AlMe_2^+ + Me^-, \qquad (6)$$

равные 228 и 224 ккал/моль соответственно, близки к значению ΔE (224 ккал/моль), найденному из суммы расчетного (MP4(SDTQ)/MP2) [24]) энергетического эффекта реакции $AlMe_3 \longrightarrow AlMe_3^+ + e$ (8.62 эВ) и экспериментальных тепловых эффектов реакций: $AlMe_3 \longrightarrow AlMe_2^+ + Me^{\cdot}$ (27 ккал/моль [25, 26]) и $Me^{\cdot} + e \longrightarrow Me^-$ (–1.8 ккал/моль [27]).

Энтальпия образования аниона $AlMe_4^-$:

$$AlMe_3 + Me^- \longrightarrow AlMe_4^-$$

составляет, согласно нашему расчету, –82 ккал/моль и совпадает с найденной методом MP2 [28]. Энтальпия образования из Me^- и двух молекул $AlMe_3$ более сложного аниона ($Al_2Me_7^-$) составляет –103 ккал/моль. Эндотермичность образования пар ионов $AlMe_2^+ + AlMe_4^-$ и $AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$ меньше соответственно на 82 и 103 ккал/моль, чем этот параметр при образовании ионов по реакции (6) (строки 1–3, табл. 1).

В присутствии электронодонора образуются содержащий этот компонент катионы, что приводит к соответствующему понижению эндотермичности ионообразования. Энтальпия присоединения первой молекулы Ру к $AlMe_2^+$ составляет –56 ккал/моль, а второй – –40 ккал/моль (строки 4 и 6, 5 и 7 в табл. 1). Могут образоваться также массивные катионы, включающие два атома Al и две молекулы Ру (строки 8 и 9), на что указывает анализ спектров ЯМР [11]. Такие катионы обеспечивают минимальную эндотермичность ионообразования в отсутствие H_2O (группа I).

Присоединяясь к $AlMe_2^+$ в качестве донора (группа II), вода дает меньший эффект, чем Ру: энтальпия присоединения первой молекулы H_2O к $AlMe_2^+$ составляет –38 ккал/моль, а второй – –30 ккал/моль (строки 10 и 12, 11 и 13 в табл. 1). Однако, как мы видели в предыдущем разделе, вода при вхождении в состав катионов несет еще одну функцию – донора протонов. Это делает возможным присоединение к $AlMe_2^+$ трех и четырех молекул электронодонора, сопровождающееся понижением эндотермичности ионообразования (группа II в табл. 1, строки 12–19).

В группе III для появления пары ионов H^+ и $AlMe_3OH^-$ из $AlMe_3$ и H_2O (строка 24) необходимо затратить 305 ккал/моль. Эта величина ΔH_i, полученная в нашем расчете, совпадает с алгебраической суммой (306 ккал/моль) тепловых эффектов реакций: $OH^- + AlMe_3 \longrightarrow AlMe_3OH^-$ (–84 ккал/моль, MP2/6-31++G(*d*, *p*) [28]) и ионной диссоциации воды (390 ккал/моль)[1]. Рассчитанная нами величина ΔH_i реакции присоединения молекулы воды к H^+

$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ \qquad (7)$$

составляет –165 ккал/моль и соответствует экспериментальному значению (–169 ± 2 ккал/моль [33]). Присоединение молекулы Ру к H^+ (H_i = = –221 ккал/моль) дает больший эффект, чем присоединение H_2O (ср. строки 25 и 27, а также 26 и 28). Присоединение двух молекул Ру приводит к дальнейшему уменьшению эндотермичности (ср. строки 27 и 28 со строками 31 и 32). Для процессов группы III существенная роль воды обусловлена анионом $[(AlMe_3)_2OH]^-$, величина ΔH_i образования которого составляет –42 ккал/моль.

[1] Тепловой эффект этой реакции (390 ккал/моль) найден из термоцикла: $H_2O \longrightarrow H^{\cdot} + OH^{\cdot}$ (ΔH^{298} = 116.8 ккал/моль в эксперименте [29], ΔE = 116 ккал/моль в расчете методом MP4/6-31G**[30]), $H^{\cdot} - e \longrightarrow H^+$ (13.7 эВ в эксперименте [31]) и $OH^{\cdot} + e \longrightarrow OH^-$ (1.828 эВ в эксперименте [32]).

Таблица 1. Расчетные термодинамические параметры ($\Delta H_{i(298)}$, $\Delta G_{i(298)}$, ккал/моль) образования ионов и их концентрация (c, моль/л) при 300 K, $\alpha = 0.5$, $[AlMe_3]_0 = 0.1$ моль/л, $[H_2O] = 10^{-6}$ моль/л

№	Реакция	ΔH_i	ΔG_i	c
	группа I			
1	$AlMe_3 \longrightarrow AlMe_2^+ + Me^-$ (6)	224	217	5×10^{-80}
2	$2AlMe_3 \longrightarrow AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	142	147	2×10^{-55}
3	$3AlMe_3 \longrightarrow AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	121	140	1.5×10^{-53}
4	$2AlMe_3 + Py \longrightarrow Py \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	86	101	3×10^{-41}
5	$3AlMe_3 + Py \longrightarrow Py \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	65	94	3×10^{-40}
6	$2AlMe_3 + 2Py \longrightarrow Py_2 \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	46	72	2×10^{-34}
7	$3AlMe_3 + 2Py \longrightarrow Py_2 \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	25	65	6×10^{-33}
8	$3AlMe_3 + 2Py \longrightarrow Py_2 \cdot AlMe_2^+ \cdot AlMe_3 + AlMe_4^-$	38	76	6×10^{-37}
9	$4AlMe_3 + 2Py \longrightarrow Py_2 \cdot AlMe_2^+ \cdot AlMe_3 + Al_2Me_7^-$	18	70	4×10^{-39}
	группа II			
10	$2AlMe_3 + H_2O \longrightarrow H_2O \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	104	117	4×10^{-48}
11	$3AlMe_3 + H_2O \longrightarrow H_2O \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	84	111	1×10^{-46}
12	$2AlMe_3 + 2H_2O \longrightarrow (H_2O)_2 \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	74	97	7×10^{-45}
13	$3AlMe_3 + 2H_2O \longrightarrow (H_2O)_2 \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	53	90	4×10^{-43}
14	$2AlMe_3 + Py + H_2O \longrightarrow Py \cdot H_2O \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	59	84	2×10^{-39}
15	$3AlMe_3 + Py + H_2O \longrightarrow Py \cdot H_2O \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	38	77	1×10^{-37}
16	$2AlMe_3 + 2Py + H_2O \longrightarrow Py_2 \cdot H_2O \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	28	63	4×10^{-35}
17	$3AlMe_3 + 2Py + H_2O \longrightarrow Py_2 \cdot H_2O \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	7	56	2×10^{-33}
18	$2AlMe_3 + 3Py + H_2O \longrightarrow Py_3 \cdot H_2O \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	11	55	8×10^{-36}
19	$3AlMe_3 + 3Py + H_2O \longrightarrow Py_3 \cdot H_2O \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	–10	48	5×10^{-34}
20	$2AlMe_3 + 2Py + 2H_2O \longrightarrow Py_2 \cdot (H_2O)_2 \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	11	53	4×10^{-35}
21	$3AlMe_3 + 2Py + 2H_2O \longrightarrow Py_2 \cdot (H_2O)_2 \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	–10	46	2.5×10^{-33}
22	$2AlMe_3 + 2Py + 2H_2O \longrightarrow Py_2 \cdot (H_2O)_2 \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	40	86	5×10^{-47}
23	$3AlMe_3 + 2Py + 2H_2O \longrightarrow Py_2 \cdot (H_2O)_2 \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	19	79	3×10^{-45}
	группа III			
24	$H_2O + AlMe_3 \longrightarrow H^+ + AlMe_3OH^-$	305	316	0
25	$2H_2O + AlMe_3 \longrightarrow H_2O \cdot H^+ + AlMe_3OH^-$	140	151	2×10^{-63}
26	$2H_2O + 2AlMe_3 \longrightarrow H_2O \cdot H^+ + Al_2Me_6OH^-$	98	122	6×10^{-54}
27	$Py + H_2O + AlMe_3 \longrightarrow Py \cdot H^+ + AlMe_3OH^-$	84	95	1×10^{-42}
28	$Py + H_2O + 2AlMe_3 \longrightarrow Py \cdot H^+ + Al_2Me_6OH^-$	42	66	6×10^{-33}
29	$Py + 2H_2O + AlMe_3 \longrightarrow H_2O \cdot H^+ \cdot Py + AlMe_3OH^-$	66	85	2×10^{-39}
30	$Py + 2H_2O + 2AlMe_3 \longrightarrow H_2O \cdot H^+ \cdot Py + Al_2Me_6OH^-$	25	58	1×10^{-33}
31	$2Py + H_2O + AlMe_3 \longrightarrow Py \cdot H^+ \cdot Py + AlMe_3OH^-$	56	76	4×10^{-39}
32	$2Py + H_2O + 2AlMe_3 \longrightarrow Py \cdot H^+ \cdot Py + Al_2Me_6OH^-$	14	48	1×10^{-29}

Примечание. Концентрация ионов c найдена по формуле (8) с учетом реакций (1)–(5), расчетных констант равновесия этих реакций и уравнений материального баланса. Если при определении c ввести константы K_1–K_5, уменьшенные в 10^4 раз (о таком варианте см. в тексте), то концентрация ионов уменьшается на 3–5 порядков величины. Для строк 22 и 23 – октаэдрическая координация лигандов к атому Al в катионе, в остальных строках координация лигандов к атому Al в катионе – тетраэдрическая.

Таблица 2. Сравнение расчетных и экспериментальных значений термодинамических параметров реакций (1)–(5)

Реакции	ΔH_{298} (расчет)	$\Delta H°$ (опыт)	ΔG_{298} (расчет)	$\Delta G°$ (опыт)
(1)	20	27.6 [34]	9	–
(2)	14	20.2 ± 1.0 [35]	0.5	6.2 [36, 37]
(3)	13	20–21	4	–
(4)	15	–	5	–
(5)	10	–	1	–

Примечание. Для реакции (3) значение $\Delta H°$ получено, исходя из энтальпий ($\Delta H°$) взаимодействия $AlMe_3$ с эфирами $(CH_3)_2O$, $(C_2H_5)_2O$, $(C_4H_9)_2O$ [34, 38].

Концентрация ионов связана с концентрацией свободных нейтральных компонентов уравнением

$$c = c^+ = c^- = (K_i[\text{Py}]^m[\text{AlMe}_3]^n[\text{H}_2\text{O}]^q)^{1/2}, \quad (8)$$

где K_i – константа ионообразования. Поскольку в формулу (8) входят концентрации несвязанных $AlMe_3$, Py, H_2O, которые в смеси находятся в равновесии с другими соединениями (реакции (1)–(5)), концентрация ионов зависит от уравнений сохранения материального баланса и констант равновесия реакций (1)–(5):

$$K_1 = \frac{[\text{AlMe}_3][\text{Py}]}{[\text{Py}\cdot\text{AlMe}_3]}, \quad K_2 = \frac{([\text{AlMe}_3])^2}{[\text{AlMe}_3]_2},$$

$$K_3 = \frac{[\text{AlMe}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{AlMe}_3]},$$

$$K_4 = \frac{[\text{Py}][\text{H}_2\text{O}\cdot\text{AlMe}_3]}{[\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{OH}_2\cdot\text{Py}]},$$

$$K_5 = \frac{[\text{Py}][\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{OH}_2\cdot\text{Py}]}{[\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{OH}_2\cdot 2\text{Py}]}.$$

Эта зависимость рассмотрена [14] для случаев, когда H_2O является микропримесью, и ее концентрация значительно меньше концентраций AlR_3, а концентрация ионов в свою очередь много меньше концентрации воды.

Концентрации ионов для 300 K, $\alpha = [\text{Py}]_0/[\text{AlMe}_3]_0 = 0.5$, $[\text{AlMe}_3]_0 = 0.1$ моль/л (при этой концентрации проводились опыты в работе [8]), $[H_2O] = 10^{-6}$ моль/л и термодинамических параметров для реакций (1)–(5) приведены в табл. 1. Расчеты этих концентраций проводились с использованием двух наборов термодинамических параметров (табл. 2). В одном – использовали рассчитанные нами [14] значения энергий Гиббса, т.е. $\Delta G_1 = 9$, $\Delta G_2 = 0.5$, $\Delta G_3 = 4$, $\Delta G_4 = 5$, $\Delta G_5 = 1$ (ккал/моль), во втором – для реакций (1)–(5) мы ввели поправку 6 ккал/моль в расчетные значения ΔG, исходя из различия расчетных и имеющихся в литературе экспериментальных данных (табл. 2). В этом варианте концентрацию ионов c при $\alpha < 0.9$ можно оценить по упрощенному выражению:

$$c^2 \cong 2^{(m-n+q)/2}K_iK_1^mK_2^{(n-m-q)/2}K_3^q[\text{Al}]_0^{(n+m-q)/2}\times \times [\text{H}_2\text{O}]_0^q\alpha^m(1-\alpha)^{(n-m-q)/2}. \quad (9)$$

Введя обозначение K_Σ:

$$K_\Sigma = K_iK_1^mK_2^{(n-m-q)/2}K_3^q, \quad (10)$$

имеем

$$c^2 = 2^{(m-n+q)/2}K_\Sigma[\text{Al}]_0^{(n+m-q)/2}\times \times [\text{H}_2\text{O}]_0^q\alpha^m(1-\alpha)^{(n-m-q)/2}. \quad (11)$$

Используя связь между константой равновесия и энергией Гиббса, из формулы (10) получаем

$$\ln K_\Sigma = -\Delta G_\Sigma/RT = -(\Delta G_i + m\Delta G_1 + + ((n-m-q)/2)\Delta G_2 + q\Delta G_3)/RT. \quad (12)$$

Наряду с концентрацией ионов значения ΔG_Σ, соответствующие скорректированным значениям ΔG_1, ΔG_2 и ΔG_3, приведены в табл. 1.

Концентрация ионов в газовой фазе крайне мала. Для "оптимальной" пары $[\text{H}\cdot 2\text{Py}]^+ + [(\text{AlMe}_3)_2\text{OH}]^-$ (строка 32 в табл. 1) в первом варианте (с набором расчетных констант K_1–K_5) она составляет 1×10^{-29} моль/л. Такие концентрации свидетельствуют об образовании одной пары ионов на десятки кубометров газа. Отметим, что концентрация ионов $[\text{H}\cdot 2\text{Py}]^+ + [(\text{AlMe}_3)_2\text{OH}]^-$ как минимум в 10^4 раз превосходит концентрацию других ионов.

Для перехода к растворам с измеримыми величинами электропроводности и, следовательно, концентрациями ионов воспользуемся теорией Борна, в рамках которой различия в энергии Гиббса образования ионов в газовой фазе и растворах появляются вследствие влияния диэлектрической постоянной ε на кулоновскую энергию разделения ионов [39]. Константы ионообразования в растворителях с различными значениями ε в отсутствие специфических эффектов взаимодействия среды с молекулами и ионами описываются, исходя из этой теории, уравнением [39]:

$$-\ln K_i = -\ln K_i' + (ze)^2/\varepsilon kT(r_1 + r_2),$$

где K_i' – константа равновесия при диссоциации гипотетической пары, состоящей из двух незаряженных сферических частиц, r_1 и r_2 – эффективные радиусы ионов, ze – заряд иона. Существенно, что размер ионов в неводных средах слабо зависит от ε [39]. Поэтому любой термодинамический потенциал (обозначим его Ф) при диссоциации на

Таблица 3. Энергетические параметры (ккал/моль) разделения ионов в ионных парах на основе металлоценов в газовой фазе (ε = 1) и циклогексане (ε = 2.023)

Катионы	E	E'	E_0	E_1	E	E'	E_0	E_1
	$[B(C_6F_5)_4]^-$				$[B(C_6F_5)_3Me]^-$			
$(1,2\text{-}Me_2Cp)_2ZrMe^+$					86.98	52.34	18	69
$(NPMe_3)_2TiMe^+$					73.05	41.59	11	62
$(Cp)(NPMe_3)TiMe^+$	69.86	37.31	5	64	84.17	50.86	18	66
$(Cp)(NCMe_2)TiMe^+$	78.16	43.17	9	69	90.08	54.87	21	70
$(CpSiMe_2NMe)TiMe^+$	73.73	41.54	10	64	91.50	56.52	22	69
$(Cp)(OSiM_3)TiMe^+$	76.84	42.83	10	62	91.49	55.46	20	71
	$[AlMe_3 \cdot MAOMe]^-$				$[MAOMe]^-$			
$(1,2\text{-}Me_2Cp)_2ZrMe^+$	87.95	51.82	16	72	104.92	63.98	24	81
$(NPMe_3)_2TiMe^+$	82.50	49.87	18	65	102.05	62.05	23	79
$(Cp)(NPMe_3)TiMe^+$	93.10	55.34	18	75	113.91	73.41	34	80
$(Cp)(NCMe_2)TiMe^+$	99.41	60.20	22	78	122.94	80.41	39	84
$(CpSiMe_2NMe)TiMe^+$	104.32	67.36	31	73	129.81	88.24	48	82
$(Cp)(OSiMe_3)TiMe^+$	102.45	64.18	27	76	122.02	79.20	37	85

Примечание. Для газовой фазы и циклогексана приведены результаты квантово-химических расчетов [42] (E и E' соответственно); E_0 и E_1 рассчитаны по формуле (13). В нижней части таблицы – данные для модельных анионов, образующихся в присутствии полиметилалюмоксана с участием триметилалюминия $[AlMe_3 \cdot MAOMe]^-$ и без его участия $[MAOMe]^-$ [42].

ионы в различных средах в рамках теории Борна можно записать в виде выражения

$$\Phi = \Phi_0 + (1/\varepsilon)E_1, \qquad (13)$$

где $E_1 = (ze)^2/kT(r_1 + r_2)$, – энергия полного разведения ионов в газовой фазе, начиная с расстояния $r_1 + r_2$. Величина Φ_0 не зависит от ε.

Для ряда катализаторов полимеризации, в которых донором для Al- и B-содержащих компонентов является диметилированный металлоцен, проведены в рамках континуальной модели квантово-химические расчеты стабильности контактных ионных пар и ионов в средах с различными ε [40–43]. В частности, в работе [42] для ε = 1–2.38 (газовая фаза – циклогексан – толуол) рассчитаны ΔH_i образования пар ионов, в которых катионная часть представляет собой металлоценовый фрагмент, а анионная – B- и Al-содержащие комплексы (табл. 3, 4). Кроме того, применительно к процессам с образованием аниона $MeB(C_6F_5)_3^-$:

$$H_2Si(C_4H_4)(t\text{-}BuN)Ti(Me)^+MeB(C_6F_5)_3^- \longrightarrow H_2Si(C_5H_4)(t\text{-}BuN)Ti(Me)^+ + MeB(C_6F_5)_3^-, \qquad (14)$$

$$Cp_2ZrBu\text{–}C_2H_4\text{–}MeB(C_6F_5)_3 \longrightarrow Cp_2ZrBu\text{–}C_2H_4^+ + MeB(C_6F_5)_3^- \qquad (15)$$

имеются расчетные значения ΔE_i, ΔH_i, ΔG_i для реакции (14) [40, 43] и ΔH_i для реакции (15) [41]) в средах с ε в интервале 1–9.08 (газовая фаза – C_6H_6–C_6H_5Cl–CH_2Cl_2). Зависимости ΔE_i, ΔH_i и ΔG_i от 1/ε, построенные нами по результатам [41, 43], описываются прямыми линиями (рис. 7): для процесса (14) $\Delta E_i = 13.3 + 61.1/\varepsilon$, $\Delta G_i = -2.7 + 61.1/\varepsilon$ и для процесса (15) $\Delta H_i = -7.3 + 57.0/\varepsilon$.

Таким образом, теория Борна находится в согласии с квантово-химическими расчетами [40, 41, 43] для указанного типа соединений.

Таблица 4. Энергетические параметры (ккал/моль) разделения ионов в ионных парах на основе металлоценов в газовой фазе (ε = 1) и толуоле (ε = 2.38), анион – $B(C_6F_5)_3Me^-$

Катион	E	E'	E_0	E_1
$(NPH_3)_2TiMe^+$	81.8	45.8	20	62
$(Cp)(NCMe_2)TiMe^+$	87.4	52.4	27	60
$(Cp)_2TiMe^+$	79.5	47.1	24	56
$(Cp)TiMe_2^+$	95.3	58.2	31	64
$(Cp)(SiH_2NH)TiMe^+$	94.4	54.6	26	68
$(Cp)(SiMe_2NH)TiMe^+$	90.4	55.4	30	60
$(Cp)(OSiH_3)TiMe^+$	93.6	56.3	29	64
$(1,2\text{-}Me_2Cp)_2ZrMe^+$	80.5	49.6	27	53
$(Cp)_2ZrMe^+$	88.5	50.2	23	66
$(Cp)ZrMe_2^+$	93.3	51.6	22	72
$(CpSiH_2NH)ZrMe^+$	92.4	51.8	23	70

Примечание. Для газовой фазы и толуола приведены результаты квантово-химических расчетов [42] (E и E' соответственно); E_0 и E_1 рассчитаны по формуле (13).

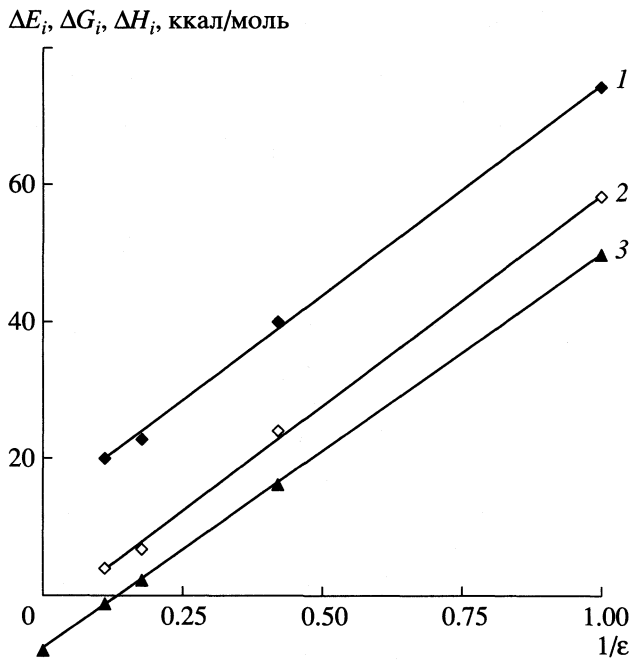


Рис. 7. Зависимости термодинамических параметров разделения на ионы: ΔE_i (*1*), ΔG_i (*2*) и ΔH_i (*3*) от диэлектрической постоянной среды (ε) по данным квантово-химических расчетов для процессов: *1*, *2* – (14), *3* – (15) [37].

При разделении на свободные ионы ионных пар, представленных в табл. 3, значение E_1, вычисленное по формуле (13), составляет 60–80 ккал/моль[2]. Используем среднее значение E_1, полученное для различных анионов табл. 3 (т.е. 70 ккал/моль), для оценки в первом приближении концентрации ионов, образующихся в системе $AlMe_3$ + Ру + H_2O в бензоле и толуоле. В этих растворителях в рамках континуальной модели энергия разведения ионов по сравнению с газовой фазой уменьшается соответственно на $70(1 - 1/\varepsilon) \cong 40$ ккал/моль, а их концентрация возрастает на 16 порядков.

Кроме того, для ароматических и ряда других растворителей следует учесть дополнительно энергию специфической сольватации. Согласно результатам квантово-химического (MP2) расчета [43], эта энергия для ионообразования в случае Ti-содержащих ионных пар с $B(C_6F_5)_3$ в бензоле составляет 13–16 ккал/моль. Полагая, что энергия специфической сольватации ≅15 ккал/моль, получаем за счет нее увеличение концентрации ионов в ароматических растворителях при комнатной температуре еще на 4 порядка.

[2] Величина E_1 зависит в большей степени от природы аниона: отклонение от среднего значения E_1 для ионных пар с одним и тем же анионом составляют 3–6%, в то время как для одного и того же катиона и различных анионов оно в 2–3 раза больше.

В итоге концентрация ионов при переходе от газовой фазы к ароматическим растворителям увеличивается в 10^{20} раз. В этих растворителях концентрация оптимальной пары $[H \cdot 2Py]^+ + [(AlMe_3)_2OH]^-$ может достигать для первого варианта расчета 10^{-9} моль/л при [Al] = 0.1 моль/л и 300 K. Учитывая значение подвижности ионов ($\mu \approx 10^{-3}$ см^2/сВ) [44], можно заключить, что она соответствует измеряемой величине σ для растворов в ароматических углеводородах (10^{-8}–10^{-9} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ [8, 9]).

Во втором варианте расчета (с энергиями Гиббса реакций (1)–(5), увеличенными на 6 ккал/моль) концентрация ионов в ароматических растворителях составляет 10^{-15} моль/л, что на 4–5 порядков меньше концентрации, соответствующей экспериментально наблюдаемой электропроводности.

Следует отметить, что согласно расчету (группа I табл. 1), наибольшую концентрацию при образовании ионов из индивидуального $AlMe_3$ имеет пара ионов $AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$. Однако эта концентрация как в газовой фазе, так и в растворе на 10–20 порядков меньше, чем расчетная концентрация в присутствии Ру. Между тем экспериментально наблюдалось [8–10], что добавление донора к раствору AlR_3 повышает электропроводность всего на 1–2 порядка. Это приводит к предположению, что неконтролируемые примеси увеличивают электропроводность исходного раствора индивидуального AlR_3 на много порядков величины. Так, по расчету, комплексы $AlMe_2^+$ с H_2O (возможной примесью) повышают концентрацию ионов на 10 порядков (часть II табл. 1). В растворе AlR_3 могут быть и другие примеси, ответственные за электропроводность, например, алюмоксаны.

Одним из условий существования острых максимумов на кривых σ(α) для систем AlR_3 + D (как уже отмечалось, такие максимумы часто наблюдаются экспериментально) наряду с наличием примесей воды является одновременное выполнение двух неравенств [14], связывающих показатели степени в уравнении (8):

$$m - n + q > 0 \quad \text{и} \quad m - n - q < 0$$
$$\text{или} \quad m - n + q > 0 \quad \text{и} \quad m - n < 0. \qquad (16)$$

В частности, неравенствам (16) удовлетворяет пара ионов с участием воды, имеющая наибольшую концентрацию (строка 32 в табл. 1). Не удовлетворяют указанным условиям, например, реакции, приведенные в строках 15 и 31, но соответствующие ионы имеют значительно меньшую концентрацию и слабо влияют на полное количество ионов и уровень электропроводности.

Сравним экспериментальную форму кривой σ(α) с расчетной (при скорректированных константах K_1–K_5). Выше отмечалось, что расчетная

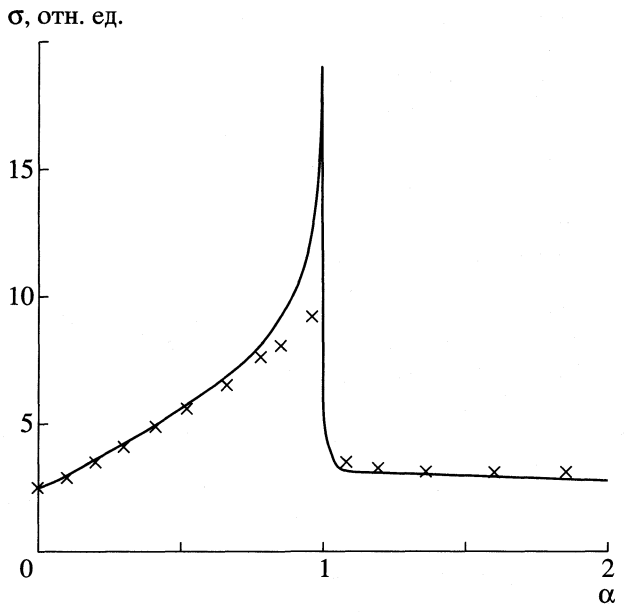


Рис. 8. Зависимость удельной электропроводности (σ) раствора AlR_3 от содержания донора D; линия – расчет для смесей $AlMe_3$ с пиридином в присутствии микропримеси воды при $[AlMe_3] = 0.1$ моль/л, 300 K и константах равновесия (моль/л): $K_1 = 2.3 \times 10^{-11}$, $K_2 = 3 \times 10^{-5}$, $K_3 = 9.2 \times 10^{-8}$, $K_4 = 1.8 \times 10^{-8}$, $K_5 = 1.4 \times 10^{-5}$; точки – экспериментальные данные [10] для системы $AlEt_3$ + хинолин в циклогексане. Экспериментальные и расчетные значения совмещены при $\alpha = 0.4$ и $\alpha = 0$.

концентрация ионов в этих случаях на 4–5 порядков ниже наблюдаемой в эксперименте. Поэтому сравним именно форму (а не абсолютные значения) для оптимальной пары ионов. Для этого совместим экспериментальную и расчетную величины в точках $\alpha = 0.4$ и 0. Расчетная кривая, как и опытная, резко обрывается при $\alpha \approx 1$ (рис. 8). При $\alpha < 0.7$ расчетная кривая совпадает с экспериментом. Однако при $0.8 < \alpha < 1$ в расчете имеется отсутствующий в данном опыте (но имеющий место в других) острый пик. Отметим, что при увеличении константы K_1 в 10^2 раз ($K_1 = 2.3 \times 10^{-9}$, $K_2 = 3 \times 10^{-5}$, $K_3 = 9.2 \times 10^{-8}$, $K_4 = 1.8 \times 10^{-8}$, $K_5 = 1.4 \times 10^{-5}$ (моль/л)) пик в расчете исчезает, и с экспериментальной совпадает по форме практически вся расчетная кривая.

В каталитических системах полимеризации олефинов донором, понижающим эндотермичность процесса ионообразования и на порядки величины увеличивающим концентрацию ионов, является мономер [45]. Поэтому в присутствии мономера степень диссоциации каталитического комплекса на ионы может быть такой, что в основном за полимеризацию ответственны активные центры, представляющие собой свободные катионы. К увеличению концентрации ионов должны приводить и микропримеси воды как донорные молекулы. Следует иметь в виду, что H_2O может координироваться как на катионах, содержащих переходный металл, так и на ионах, образующихся из сокатализатора. В первом случае H_2O может конкурировать с мономером за необходимое для роста полимерной цепи координационное место, что должно нарушать пропорциональность (симбатность) между скоростью полимеризации и электропроводностью. Во втором случае H_2O повышает общую концентрацию ионов, не мешая росту цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-33042 и № 05-03-33114), а также гранта в рамках программы "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов" (1 ОХНМ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катионная полимеризация / Пер. с англ. под ред. П. Плеша. М.: Мир, 1966.
2. *Svestka M.* // Collection of Czechoslovak Chem. Commun. 1972. V. 37. P. 3837.
3. *Nuyken O., Pask S.D.* // Comprehensive Polymer Science / Ed. by G. Allen, J.C. Bevington. N.Y.: Pergamon, 1989. V. 3. P. 619.
4. *Ihara E., Young V.G., Jordan R.F.* // J. Amer. Chem. Soc. V. 120. № 32. P. 8277.
5. *Munoz-Hernandez M-A, McKee M.L., Keizer T.S. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002. № 3. P. 410.
6. *Chen E. Y.-X., Marks T.J.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1391.
7. *Dyachkovskii F.S., Shilova A.K., Shilov A.E.* // J. Pol. Sci. Pt. C. Pol. Symp. 1967. № 16. Pt. 4 (1). P. 2333.
8. *Bonitz E.* // Ber. 1955. B. 88. S. 742.
9. *Алпатова Н.М., Гавриленко В.В., Кесслер Ю.М. и др.* Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия. М.: Наука, 1970. 296 с.
10. *Граевский А.И., Щеголь Ш.С., Смолян З.С.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 119. № 1. С. 101.
11. *Noth H., Rurlander R., Wolfgardt P.* // Naturforsch. 1982. B. 37b. № 1. S. 29.
12. *Лебедев Н.Н.* // Журн. физ. химии. 1948. Т. 22. № 12. С. 1505.
13. *Панков А.А., Боровков Ю.В., Казанский В.Б.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 5. С. 639.
14. *Марголин А.Д., Фушман Э.А., Устынюк Л.Ю., Лалаян.* С.С. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1262.
15. *Boleslavski M., Servatovski J.* // J. Organomet. Chem. 1983. V. 255. № 2. P. 269.
16. *Storre J., Klemp A., Roesky H.W. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 6. P. 1380.
17. *Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В. и др.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 8. С. 1854.
18. *Chakraborty D., Chen E. Y.-X.* // Organometallics. 2003. V. 22. № 1. P. 207.

19. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof.* M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
20. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
21. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6026.
22. *Stevens W.J, Basch H., Krauss M., Jasien P.* // Can. J. Chem.. 1992. V. 70. P. 612.
23. *Cundari T.R., Stevens W.J.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5555.
24. *Berthomieu D., Bacquet Y., Peddochi L., Goursot A.* // J. Phys. Chem. Pt A. 1998. V. 102. № 40. P. 7821.
25. *Winters R.E., Kiser R.W.* // J. Organomet. Chem. 1967. V. 10. P. 7.
26. *Tsang W.* Heats of formation of organic free radicals by kinetic methods. In Energetics of Organic Free Radicals / Ed. by M. Simoes, J. Greenberg, J.F. Liebman. L.: Blackie Academic & Professional, 1996. P. 22–58.
27. *Ellis G.B., Engelking P.C., Lineberger W.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 8. P. 2556.
28. *Damrauer R., Krempp M., Damrauer N.H. et al.* // Ibid. 1993. V. 115. № 12. P. 5218.
29. *Damkohler G., Edse R.* // Naturwissenschaften. 1943. B. 31. S. 310.
30. *Siehl H.-U., Schreiner P.* Introduction and Application to Computational Chemistry // 8th Postgraduate Winter School on Organic Reactivity WISOR VIII. Bressanone (Italy), 8–16 January 1999.
31. *Веденеев В.И., Гуревич Л.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
32. *Pele A., Scheier P., Probst M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 361. № 3–4. P. 277.
33. *Tal'rose V.L., Frankevich E.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 9. P. 2344.
34. *Henrickson C.H., Duffy D., Eyman D.P.* // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 1047.
35. *Laubengayer A.W., Gilliam W.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 2. P. 477.
36. *Корнеев Н.Н.* Химия и технология алюминийорганических соединений. М.: Химия, 1979. 256 с.
37. *Мосин А.М., Голосова Р.М.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 5. С. 1315.
38. *Everson W.L., Ramirez E.M.* // Analyt. Chem. 1965. V. 37. P. 807.
39. *Энтелис С.Г., Тигер Р.П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. 416 с.
40. *Lanza G., Fragala I.L., Marks T.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 51. P. 12764.
41. *Chan M.S.W., Ziegler T.* // Organometallics. 2000. V. 19. № 24. P. 5182.
42. *Xu Z., Vanka K., Firman T. et al.* // Ibid. 2002. V. 21. № 12. P. 2444.
43. *Lanza G., Fragala I.L., Marks T.J.* // Ibid. 2002. V. 21, № 25. P. 5594.
44. *Поройков И.В.* Краткий курс лекций по физике. М.: Высш. школа, 1965.
45. *Lohrenz J.C.W., Woo T.K., Fan L., Ziegler T.* // J. Organomet. Chem. 1995. V. 497. P. 91.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1361–1367

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.332:547.222

ЭНТАЛЬПИЯ ИСПАРЕНИЯ И ЭНЕРГИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ 1-ХЛОРАЛКАНОВ

© 2006 г. М. Ф. Болотников, Ю. А. Неручев

Курский государственный университет

E-mail: bolotnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2005 г.

На основе данных о давлении насыщенных паров рассчитаны энтальпии испарения в гомологическом ряду 1-хлоралканов с числом атомов углерода в молекуле $n = 3 \div 20$. Показана возможность расчета энтальпии парообразования 1-хлоралканов на основе модельных представлений о структуре жидкости по экспериментальным данным о плотности жидкости и скорости звука.

В отличие от *н*-алканов систематические исследования моногалогенных *н*-алканов начались сравнительно недавно. Научный и технический интерес к этим веществам связан с их разнообразной и широкой областью применения. Они используются в нефтеперерабатывающей, фармацевтической, лакокрасочной, текстильной и бумажной промышленностях; при приготовлении полимерных материалов, а также во многих других областях. Именно поэтому получение достоверных данных об индивидуальных свойствах таких веществ в настоящее время приобретает особый интерес. В этой связи, под эгидой комиссии по термодинамике IUPAC, в последние годы проведены представительные международные конференции по термохимическим, термодинамическим и транспортным свойствам галогенозамещенных углеводородов и их смесей: 1999 г. – Пиза (Италия), 2001 г. – Париж (Франция) и 2002 г. – Росток (Германия).

К сожалению, до сих пор лишь незначительное число моногалогенных *н*-алканов были предметом комплексных исследований [1, 2]. Подавляющая часть полученных данных об их физико-химических свойствах имеет фрагментарный, ограниченный характер, а проводимые исследования в большей своей части не являются последовательными. В настоящее время практически нет таблиц термодинамических свойств моногалогенных *н*-алканов на линии насыщения. Имеющиеся данные рассеяны по многочисленным источникам. В результате чего выявление общих закономерностей в поведении физико-химических свойств в гомологических рядах галогенозамещенных парафинов не представляется возможным.

Ранее авторами были проведены экспериментальные исследования скорости ультразвука, плотности, изобарной теплоемкости и диэлектрической проницаемости некоторых представителей моногалогенных *н*-алканов [3, 4]. В настоящей работе представлены результаты расчета энтальпии парообразования $\Delta_{vap}H_m$ в гомологическом ряду 1-хлорзамещенных *н*-алканов, полученные на основе данных о давлении их насыщенных паров.

Наиболее полную информацию об энтальпии парообразования в 1-хлоралканах можно найти в монографии [5] и обзоре [6]. Анализ данных [5, 6] показал, что температурные зависимости величины $\Delta_{vap}H_m$ для 1-хлоралканов практически отсутствуют; приводятся значения только для отдельных температур. Только в работе [7] представлены данные о $\Delta_{vap}H_m$, полученные калориметрическим методом, для 1-хлорбутана в температурном интервале (298–358 K), 1-хлорпентана (298–363 K) и 1-хлоргексана (298–368 K); в работе [8] приведены данные о $\Delta_{vap}H_m$ для 1-хлортетрадекана (313–373 K) и 1-хлороктадекана (333–393 K), полученные с помощью газовой хроматографии.

Согласно [6], один из наиболее распространенных и удобных методов оценки зависимости величины $\Delta_{vap}H_m$ от температуры – ее расчет по давлению насыщенных паров. Как правило, в справочной литературе, давление насыщенных паров представляют уравнением Антуана:

$$\lg P = A - B/(C + T), \qquad (1)$$

в котором T – абсолютная температура, A, B и C – эмпирические константы.

Считая, паровую фазу идеальным газом и пренебрегая молярным объемом жидкости в сравнении с молярным объемом пара, из уравнения Клапейрона–Клаузиуса для расчета $\Delta_{vap}H_m(T)$ можно получить[6]:

$$\Delta_{vap}H_m = 2.3026RB[T/(T + C)]^2. \qquad (2)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, B и C – константы уравнения Антуана (1). Проведенная оценка показывает, что ожидаемая ошибка расчета энтальпии испарения по формуле (2) для

Таблица 1. Температуры кипения некоторых 1-хлоралканов ($C_nH_{2n+1}Cl$)

n	M, г/моль	$T_{кип}$, K [12]	$T_{кип}$, K (расчет)
3	78.542	319.6	319.4
		321 ± 2	
		319.65 ± 0.2	
		318.87 ± 0.2	
		319.75 ± 0.15	
4	92.569	351.6	351.5
		351.7	
		351.55	
		351.65 ± 0.5	
		351.35 ± 0.5	
		351.55 ± 0.3	
		351.59 ± 0.07	
5	106.596	381.0	380.9
		381.08 ± 0.2	
		380.9	
		381.05 ± 0.2	
		380.91 ± 0.2	
6	120.623	408.1	408.7
		408.22 ± 0.08	
		407.7	
7	134.650	432.2	433.8
		433.15 ± 0.3	
		431.55 ± 1	
8	148.677	455.2	456.9
		456.95 ± 0.3	
9	162.704	476.7	478.5
		475.15 ± 1.5	
10	176.731	496.4 ± 1.5	499.0
		496.6	
		495.65 ± 1.5	
11	190.758	–	518.5
12	204.785	533.2	536.5
13	218.812	–	550.1
14	232.839	–	570.4
15	246.866	–	580.9
16	260.893	595.2	594.9
17	274.920	–	608.4
18	288.947	621.2	620.9
19	302.974	–	634.1
20	317.001	–	646.2

температур, находящихся вблизи середины температурного интервала, для которого известны коэффициенты Антуана, составляет ~1%. Однако расчет $\Delta_{vap}H_m(T)$ по формуле (2) для широкого интервала температур не гарантирует столь высокую точность. Это связано с тем, что формула Антуана (1) является интерполяционной. Она вполне удовлетворительно воспроизводит величину давления насыщенных паров в фиксированном интервале температур, но недостаточно точно описывает особенности его зависимости от температуры. В этой ситуации для расчета $\Delta_{vap}H_m(T)$ следует использовать другие методы, которые более точно воспроизводят зависимость давления пара от температуры, например, методику, описанную в работе [9].

Основным соотношением, используемым в этой методике, также является уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Однако для описания температурной зависимости давления пара используется соотношение [9]:

$$R\ln p = a + b/T + \Delta_l^g C_p \ln(T/T_0). \qquad (3)$$

В уравнении (3) $\Delta_l^g C_p$ – разность молярных изобарных теплоемкостей газовой и жидкой фаз при опорной температуре (T_0 = 298.15 K), a и b – коэффициенты, которые находятся по экспериментальным данным о давлении насыщенных паров методом наименьших квадратов при условии, что $\Delta_l^g C_p$ принимается постоянной величиной. В этом случае для расчета энтальпии испарения можно получить формулу:

$$\Delta_{vap}H_m(T) = -b + \Delta_l^g C_p T, \qquad (4)$$

прогнозирующую линейную зависимость энтальпии испарения от температуры [9]. Она достаточно хорошо выполняется для широкого класса органических жидкостей для температур, не превышающих нормальную температуру кипения. По оценкам авторов [9], погрешность расчета величины $\Delta_{vap}H_m$ по этой методике составляет ±(0.3–0.6) кДж/моль.

В работе [10] показано, что, располагая данными о давлении насыщенных паров высококипящих веществ для среднего интервала давлений (от p_s = 1 кПа до давлений, соответствующих температурам на 30–40 K ниже нормальной температуры кипения), можно провести расчет энтальпии испарения и для области низких давлений (от p_s = 1 кПа до давлений в тройной точке) с погрешностью ~1%.

Экспериментальные значения изобарной теплоемкости жидкой фазы (C_p^l) 1-хлоралканов C_3–C_{10} при 298.15 K, необходимые для расчета величины

$\Delta_l^g C_p$ взяты из [11]. Величины C_p^l для 1-хлоралканов C_{11}–C_{20} рассчитаны с помощью группового метода [12]. При расчетах использованы групповые инкременты, рекомендованные в [12] для линейных 1-хлоралканов: 28.42, 39.84 и 34.59 Дж/(моль K) для CH_2, CH_3 и Cl соответственно. Величины изобарной молярной теплоемкости газовой фазы 1-хлоралканов C_p^g при 298.15 K рассчитаны с помощью метода, рекомендованного в работе [13].

Экспериментальные значения насыщенных паров $p(T)$ для 11 1-хлоралканов, с числом атомов углерода в молекуле n = 3, 4, 6–12, 14 и 16 для интервала давлений 5–760 мм рт. ст. приведены в работе [14]. Наиболее полную информацию о зависимости $p(T)$ можно найти в работе [15], в которой приведены коэффициенты уравнения Антуана для первых 20 членов гомологического ряда 1-хлоралканов. Эти коэффициенты позволяют провести расчет давления насыщенных паров указанных веществ в интервале 10–1500 мм рт. ст.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпии испарения $\Delta_{vap}H_m(T)$ 1-хлоралканов с $n = 3 \div 20$ в интервале температур от 293.15 K до нормальных температур кипения были рассчитаны по данным [14, 15] с помощью соотношения (4). Температуры кипения $T_{кип}$ 1-хлоралканов, рассчитанные нами по данным о давлении паров, приведенным в [15] и имеющимся в базе данных WEBBOOK NIST [16], представлены в табл. 1. Величины коэффициентов a и b, а также рассчитанные значения $\Delta_l^g C_p$ для всех объектов исследования представлены в табл. 2.

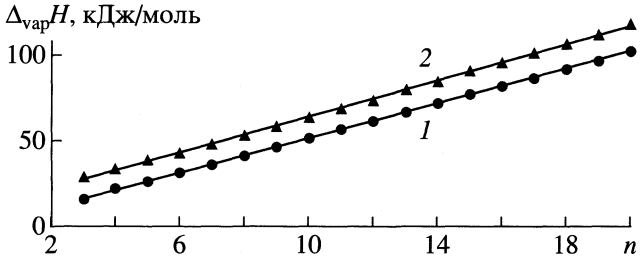
Величины $\Delta_{vap}H_m(T)$, рассчитанные по формуле (4) для 1-хлоралканов, представлены в табл. 3 и 4. Их среднеквадратичное отклонение от экспериментальных данных, приведенных в работе [7], составляет 1.3, 0.9 и 1.5% для n = 4, 5 и 6 соответственно. Значения энтальпии испарения $\Delta_{vap}H_m$, полученные для T = 298.15 K, совместно с имеющимися литературными данными, приведены в табл. 5. Как правило, они хорошо согласуются друг с другом. На рисунке представлены зависимости энтальпии испарения $\Delta_{vap}H_m$ (для T = 298.15 K) от числа атомов углерода n в молекуле для *н*-алканов и 1-хлоралканов. Данные о величинах $\Delta_{vap}H_m$ для *н*-алканов взяты из работ [6, 22]. Как видно, энтальпия испарения практически линейно зависит от n.

Особый интерес представляет информация об энергии межмолекулярных сил $|E_p|$ в 1-хлоралканах, величину которой можно найти по энтальпии испарения. В работе [7] приведены данные о температурной зависимости величины $|E_p|$ для C_4H_9Cl, $C_5H_{11}Cl$ и $C_6H_{13}Cl$.

Таблица 2. Параметры уравнений (3) и (4) используемые для расчетов $\Delta_{vap}H_m(T)$ 1-хлоралканов $C_nH_{2n+1}Cl$

n	$\Delta_l^g C_p$, Дж/(моль K)	$-a$, Дж/(моль K)	$-b$, Дж/моль
3	44.4	42783.2	232.7845
4	52.0	49261.3	244.4233
5	59.6	56307.7	258.1118
6	67.1	63563.9	272.4406
7	74.7	71011.0	287.4042
8	82.2	78598.9	302.8003
9	89.8	86214.8	318.2874
10	97.3	93721.2	333.5098
11	104.9	101479	349.3364
12	112.4	109313	365.3549
13	120.0	117293	382.1456
14	127.5	124617	397.4503
15	135.1	132906	414.2362
16	142.6	140411	429.8383
17	150.2	148372	446.2867
18	157.7	155846	461.8932
19	165.3	164016	478.5924
20	172.9	171744	494.6526

Ранее в рамках дискретно-континуальной модели авторами было получено дифференциаль-



Зависимости стандартной энтальпии испарения $\Delta_{vap}H_m$(298.15 K) от числа атомов углерода в молекуле n в гомологических рядах: *1* – *н*-алканы, *2* – 1-хлоралканы.

Таблица 3. Энтальпия испарения ($\Delta_{vap}H_m$, кДж/моль) 1-хлоралканов C_3–C_{11}

T, K	3	4	5	6	7	8	9	10	11
293.15	29.8	34.0	38.8	43.9	49.1	54.5	59.9	65.2	70.7
303.15	29.3	33.5	38.2	43.2	48.4	53.7	59.0	64.2	69.7
313.15	28.9	33.0	37.9	42.6	47.6	52.9	58.1	63.3	68.6
323.15		32.5	37.0	41.9	46.9	52.0	57.2	62.3	67.6
333.15		31.9	36.5	41.2	46.1	51.2	56.3	61.3	66.5
343.15		31.2	35.9	40.5	45.4	50.4	55.4	60.3	65.5
353.15			35.3	39.9	44.6	49.6	54.5	59.4	64.4
363.15			34.7	39.2	43.9	48.7	53.6	58.4	63.4
373.15			34.1	38.5	43.1	47.9	52.7	57.4	62.3
383.15				37.9	42.4	47.1	51.8	56.4	61.3
393.15				37.2	41.6	46.3	50.9	55.5	60.2
403.15				36.5	40.9	45.5	50.0	54.5	59.2
413.15					40.1	44.6	49.1	53.5	58.1
423.15					39.4	43.8	48.2	52.5	57.1
433.15					38.7	43.0	47.3	51.6	56.0
443.15						42.2	46.4	50.6	55.0
453.15						41.3	45.5	49.6	53.9
463.15							44.6	48.7	52.9
473.15							43.7	47.7	51.8
483.15								46.7	50.8
493.15								45.7	49.7
503.15									48.7
513.15									47.6

ное соотношение [23]:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{|E_p|}{V} + \frac{NkT}{V}, \qquad (5)$$

которое связывает энергию межмолекулярных сил $|E_p|$ с термодинамическими параметрами простой конденсированной системы. С его помощью можно провести оценку величины $|E_p|$ в жидкости на линии насыщения по экспериментальным данным о скорости звука c, термическому коэффициенту расширения α_p и отношению теплоемкостей γ

$$|E_p| = c^2\alpha_p T/\gamma - RT/M. \qquad (6)$$

Здесь M – молярная масса вещества, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная. Формулу (6) легко получить из известного термодинамического соотношения

$$(\partial p/\partial T)_V = \alpha_p c^2 \rho/\gamma$$

и формулы (5), исключив из них коэффициент термического давления $(\partial p/\partial T)_V$ и учитывая, что V – удельный объем жидкости.

Анализ обширного эмпирического материала, представленный в работах [1, 23, 24], приводит к выводу о том, что вдали от температур плавления в достаточно широком интервале температур, включающем область, примыкающую к критической точке, энергия межмолекулярных сил в неассоциированных жидкостях пропорциональна

Таблица 4. Энтальпия испарения ($\Delta_{vap}H_m$, кДж/моль) 1-хлоралканов C_{12}–C_{20}

T, K	12	13	14	15	16	17	18	19	20
293.15	76.4	81.9	87.2	93.3	98.6	104.3	109.6		
303.15	75.2	80.7	86.0	92.0	97.2	102.8	108.0	113.9	
313.15	74.1	79.5	84.7	90.6	95.8	101.3	106.5	112.3	117.6
323.15	73.0	78.3	83.4	89.2	94.3	99.8	104.9	110.6	115.9
333.15	71.9	77.1	82.1	87.9	92.9	98.3	103.3	108.9	114.1
343.15	70.7	75.9	80.9	86.5	91.5	96.8	101.7	107.3	112.4
353.15	69.6	74.7	79.6	85.2	90.1	95.3	100.2	105.6	110.7
363.15	68.5	73.5	78.3	83.8	88.6	93.8	98.6	104.0	109.0
373.15	67.4	72.3	77.0	82.5	87.2	92.3	97.0	102.3	107.2
383.15	66.2	71.1	75.8	81.1	85.8	90.8	95.4	100.7	105.5
393.15	65.1	69.9	74.5	79.8	84.3	89.3	93.8	99.0	103.8
403.15	64.0	68.7	73.2	78.4	82.9	87.8	92.3	97.4	102.0
413.15	62.9	67.5	71.9	77.1	81.5	86.3	90.7	95.7	100.3
423.15	61.8	66.3	70.7	75.7	80.1	84.8	89.1	94.1	98.6
433.15	60.6	65.1	69.4	74.4	78.6	83.3	87.5	92.4	96.9
443.15	59.5	63.9	68.1	73.0	77.2	81.8	86.0	90.8	95.1
453.15	58.4	62.7	66.8	71.7	75.8	80.3	84.4	89.1	93.4
463.15		61.5	65.6	70.3	74.4	78.8	82.8	87.5	91.7
473.15		60.3	64.3	69.0	72.9	77.3	81.2	85.8	89.9
483.15		59.1	63.0	67.6	71.5	75.8	79.7	84.2	88.2
493.15			61.7	66.3	70.1	74.3	78.1	82.5	86.5
503.15			60.5	64.9	68.7	72.8	76.5	80.8	84.7
513.15				63.6	67.2	71.3	74.9	79.2	83.0
523.15					65.8	69.8	73.3	77.5	81.3
533.15					64.4	68.3	71.8	75.9	79.6
543.15						66.8	70.2	74.2	77.8
553.15							68.6	72.6	76.1
563.15								70.9	74.4
573.15								69.3	72.6
583.15									70.9

Таблица 5. Энтальпия испарения ($\Delta_{vap}H_m$, кДж/моль) 1-хлоралканов $C_nH_{2n+1}Cl$ при $T = 298.15$ K

n	$\Delta_{vap}H_m$	n	$\Delta_{vap}H_m$	n	$\Delta_{vap}H_m$
3	29.5, 29.0 [17], 28.5 ± 0.2 [18]	9	59.4, 55.9 [17]	14	86.6
4	33.8, 33.5 ± 0.1 [7]	10	64.7, 64.0 ± 0.2 [21]	15	92.6
5	38.5, 38.8 [19], 38.2 ± 0.1 [7]	11	70.2, 65.9 [17]	17	103.6
6	43.6, 42.0 [17], 42.8 ± 0.1 [7]	12	75.8, 73.9 ± 1.4 [21], 71.9 ± 0.1 [18]	18	108.8
7	48.7, 47.9 [19], 47.7 ± 0.1 [20]	13	81.3	19	114.7
8	54.1, 51.4 [17], 52.4 ± 0.1 [20]	16	97.9, 96.4 ± 0.9 [21], 91.8 ± 1.1 [19]	20	120.2

Таблица 6. Константы дисперсионных сил (B, Дж м^6/кг^3) 1-хлоралканов C_2–C_{20}

n	B	n	B	n	B	n	B
2	0.3526	7	0.4535	12	0.4856	17	0.5014
3	0.3870	8	0.4624	13	0.4896	18	0.5036
4	0.4112	9	0.4697	14	0.4931	19	0.5057
5	0.4290	10	0.4758	15	0.4962	20	0.5075
6	0.4427	11	0.4811	16	0.4989		

квадрату плотности и с высокой точностью описывается соотношением:

$$|E_p| = B\rho^2. \quad (7)$$

Из соотношения (7) следует вывод о том, что в жидкостях, в которых отсутствуют водородные связи, доминируют дисперсионные силы притяжения. Индивидуальная константа этих сил B зависит от особенностей структуры молекул жидкости и в рамках атом-атомного механизма взаимодействия для моногалогенных *н*-алканов может быть представлена формулой [24]:

$$B = B_0(M_0/M)^3(\xi^2 + (1-\xi)^2 a + 2\xi(1-\xi)a^{1/2}). \quad (8)$$

Здесь B_0 и M_0 – константа дисперсионных сил и молярная масса опорного *н*-алкана, B и M – аналогичные величины, характеризующие соответствующий ему моногалогенный *н*-алкан, $\xi = (2n + 1)/(2n + 2)$ – концентрация водородных атомных центров в молекуле галогенного *н*-алкана. Постоянная a равна отношению констант парного потенциала дисперсионных сил для атомов галогена и атомов водорода. В случае хлоралканов $a = 17.13$.

В табл. 6 приведены значения константы B для 1-хлоралканов, рассчитанные по формуле (9). Они могут быть использованы для оценки величины энергии межмолекулярных сил 1-хлоралканов по известным данным об их плотности. Значения $|E_p|$, полученные с помощью соотношений (6) и (7) могут быть использованы для оценки энтальпии испарения жидкостей.

В области, где насыщенный пар можно считать идеальным газом, энтальпию испарения можно рассчитать по формуле:

$$\Delta_{vap}H_m(T) = M|E_p| + RT. \quad (9)$$

В качестве примера в табл. 7 приведены значения $\Delta_{vap}H_m$, рассчитанные с помощью формул (7) и (9), совместно с величинами относительного отклонения ε от значений $\Delta_{vap}H_m$, рассчитанных по соотношению (4). Для расчетов были использованы данные по плотности 1-хлоралканов, приведенные в работах [3] и [25]. В табл. 8 приведены величины $|E_p|$ для 1-хлоргексана, рассчитанные по экспериментальным значениям скорости звука, плотности и теплоемкости, совместно с данными, полученными в работе [7]. Хорошее согласие величин, представленных в табл. 7 и 8, указывает на то, что атом-атомный механизм взаимодействия частиц жидкости – вполне приемлемая модель, позволяющая прогнозировать величину энергии ММВ 1-хлоралканов.

Авторы считают своим долгом выразить глубокую признательность С.П. Веревкину (Rostock University, Германия) за обсуждение полученных в работе результатов.

Таблица 7. Результаты расчета энтальпии ($\Delta_{vap}H_m$, кДж/моль) испарения 1-хлоралканов C_6–C_{16} по формуле (7), в скобках приведены относительные отклонения (%)

T, K	6	7	8	9	10	12	14	16
293.15	43.6 (–0.7)	49.2 (0.1)	54.8 (0.6)	60.9 (1.7)	66.1 (1.3)	77.3 (1.2)	88.5 (1.5)	99.6 (1.0)
303.15	42.8 (–1.0)	48.3 (–0.1)	53.9 (0.4)	60.0 (1.6)	65.0 (1.1)	76.0 (1.0)	87.1 (1.4)	98.1 (0.9)
313.15	42.0 (–1.3)	47.5 (–0.2)	53.0 (0.2)	59.0 (1.6)	63.9 (1.0)	74.8 (1.0)	85.8 (1.3)	96.6 (0.9)
323.15	41.3 (–1.5)	46.6 (–0.5)	52.0 (0.0)	58.0 (1.4)	62.8 (0.9)	73.6 (0.8)	84.4 (1.2)	95.1 (0.8)
333.15	40.5 (–1.8)	45.8 (–0.7)	51.2 (–0.1)	57.0 (1.2)	61.8 (0.8)	72.4 (0.8)	83.1 (1.2)	93.6 (0.8)
343.15	39.7 (–2.1)	44.9 (–1.0)	50.2 (–0.3)	56.0 (1.1)	60.7 (0.7)	71.3 (0.7)	81.8 (1.1)	92.1 (0.7)
353.15	38.9 (–2.4)	44.1 (–1.2)	49.3 (–0.5)	55.0 (0.9)	59.7 (0.6)	70.1 (0.7)	80.4 (1.1)	90.7 (0.7)
363.15	39.0 (–0.4)	43.3 (–1.4)	48.5 (–0.6)	54.1 (0.9)	58.7 (0.6)	69.0 (0.7)	79.2 (1.1)	89.4 (0.8)
373.15	38.3 (–0.5)	42.5 (–1.5)	47.6 (–0.6)	53.3 (1.0)	57.8 (0.6)	67.9 (0.8)	78.0 (1.2)	88.0 (0.9)

Таблица 8. Сравнение энергии межмолекулярного взаимодействия ($|E_p|$, кДж/моль) для 1-хлоргексана, представленной в работе [7] и рассчитанной по соотношениям (6) и (7)

T, K	[7]	(6)	(7)
298.15	40.36	40.95	40.77
303.15	40.02	40.65	40.32
308.15	39.69	40.46	39.88
313.15	39.35	39.73	39.44
318.15	39.01	39.67	39.01
323.15	38.67	39.03	38.57
328.15	38.33	38.55	38.14
333.15	37.99	38.12	37.71
338.15	37.65	37.61	37.28
343.15	37.30	37.11	36.86
348.15	36.96	36.46	36.44
353.15	36.61	36.05	36.02
358.15	36.26	35.50	35.60
363.15	35.91	34.93	35.18
368.15	35.55	34.31	34.77
373.15	35.20	33.75	34.36

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мелентьев В.В.* Комплексные исследования теплофизических свойств н-алканов и их галогенозамещенных: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск: КГТУ, 1997. 125 с.
2. *Болотников М.Ф.* Исследование избыточных свойств бинарных смесей жидкостей парафинового ряда на основе акустических и калорических измерений: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск: КГТУ, 1999. 195 с.
3. *Bolotnikov M.F., Neruchev Yu.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. P. 202.
4. *Bolotnikov M.F., Neruchev Yu.A.* // Ibid. 2004. V. 49. P. 895.
5. *Majer V., Svoboda V.* Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation. Oxford. Blackwell Scientific Publications, 1985. P. 300.
6. *Chickos J., Acree W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2003. V. 32. № 2. P. 519.
7. *Tekac V., Majer V., Svoboda V., Hynek V.* // J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. P. 659.
8. *Jonsson A., Mathiasson L., Olsson A.-M.* // Acta Chem. Scand. 1980. V. 34A. P. 147.
9. *Kulikov D., Verevkin S., Heinntz A.* // Fluid Phase Equlib. 2001. V. 192. № 1–2. P. 187.
10. *Ruzicka K., Majer V.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. V. 23. P. 1.
11. *Chorazewski M., Goralski P., Tkaczyk M.* // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. P. 619.
12. *Shehatta I.* // Thermochimica Acta. 1993. V. 213. P. 1.
13. *Domalski E.S., Hearing E.D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. P. 805.
14. *Kemme H.R., Kreps S.I.* // J. Chem. Eng. Data. 1969. V. 14. P. 98.
15. *Li J. C., Rossini F.* // Ibid. 1961. V. 6. P. 268.
16. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Ed. by P.J. Linstrom and W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (http://webbook.nist.gov).
17. *Boublik T., Fried V., Hala E.* The Vapor Pressures of Pure Substances: Selected Values of the Temperature Dependence of the Vapor Pressures of Some Pure Substances in the Normal and Low Pressure Region. Amsterdam: Elsevier, 1984.
18. *Mansson M., Sellers P., Stridh G., Sunner S.* // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 9. P. 91.
19. *Chickos J.S., Hosseini S., Hesse D.G.* // Thermochimica Acta. 1995. V. 249. P. 41.
20. *Wadso I.* // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 2438.
21. *Puri S., Chickos J.S., Welsh W.J.* // Anal. Chem. 2001. V. 73. P. 1480.
22. *Chickos J. S., Wilson J.A.* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 190.
23. *Неручев Ю.А.* Дискретно-континуальная модель для прогнозирования равновесных свойств органических жидкостей. Курск, 2002. 139 с.
24. *Болотников М.Ф., Неручев Ю.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 1. С. 127.
25. *Seng C.E., Teoh S.B., Liew K.Y.* // J. Sol. Chem. 1998. V. 27. № 8. P. 761.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1368–1375

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49:572.7:546.26-162:541.123

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ТВЕРДЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ ФТОРИД ДИГРАФИТА–АЦЕТОНИТРИЛ

© 2006 г. Д. В. Пинаков*, К. А. Халдояниди*, Г. Н. Чехова*, В. А. Логвиненко*, Ю. В. Шубин*, В. П. Фадеева**

Российская академия наук, Сибирское отделение

**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск*

***Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск*

E-mail: val@che.nsk.su

Поступила в редакцию 05.05.2005 г.

При изучении бинарной системы фторид диграфита ("хозяин") – ацетонитрил ("гость") в интервале температур 110–600 K методами дифференциально-термического, рентгеноструктурного анализа, Скрейнемакерса, визуально-политермическим, гравиметрическим и изопиестическим показано наличие трех клатратных фаз с периодами идентичности I_c = 9.47, 15.52, 27.7 Å, инконгруэнтно разлагающихся при 373.6, 430.1, 530 K, и твердых растворов на основе фторированной матрицы ($I_c \approx 6.05$ Å), а также низкотемпературных фазовых переходов компонента-"гостя" и соединений включения. Для соединения включения первой ступени заполнения определена энергия активации разложения на соединение второй ступени и газообразный ацетонитрил (51.0 кДж/моль).

В работах [1, 2] особо отмечается чрезвычайная неустойчивость соединений включения (СВ) фторида диграфита $C_2F_x \cdot yA$ (x = 0.9–1.0, A – молекула-"гость", y – стехиометрический коэффициент) первой ступени (СВ-1) с легколетучими веществами в обычных условиях. Препаративное выделение СВ-1 (чередование слоев матрицы-"хозяина" и "гостя" [1]) сопровождается разложением на газообразный компонент-"гость" и СВ-2 (заполнение молекулами "гостя" каждого второго слоя матрицы [1]). По этой причине отсутствуют (за редким исключением [2–6]) количественные данные о стехиометрии СВ-1, которые представляют определенный интерес для понимания природы СВ слоистого типа с макромолекулярной матрицей компонента-"хозяина", взаимодействующей с включенными молекулами на уровне сил Ван-дер-Ваальса [1]. В литературе отсутствуют данные по исследованию степени гомогенности составов фаз и типа диаграмм состояния системы "гость"–"хозяин" для этого класса СВ. С целью получения количественных данных использованы методы, позволяющие определять некоторые свойства фаз в равновесных условиях. Такой подход оказался плодотворным для изучения неустойчивых СВ канального [7–9], клеточного [7, 10] и слоистого [6, 11] типов полостей "хозяина".

Цель настоящей работы – изучение бинарной системы фторид диграфита ("хозяин") – "гость" при широком варьировании концентраций и температур с целью установления реализующихся фаз, их стехиометрии и областей устойчивости, а также определения энергии активации процесса термолиза СВ-1 в изотермических условиях. В качестве компонента-"гостя" выбран ацетонитрил, что обусловлено его высокой химической и термической устойчивостью, "вскрывающим" действием и образованием СВ-1 с "простым" заполнением слоев матрицы [1]. Достаточно простая конфигурация молекулы-"гостя" значительно упрощает интерпретацию полученных количественных данных по организации общей супрамолекулярной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Ацетонитрил, используемый в качестве компонента-"хозяина" и в ходе синтеза первичного СВ-2, после двойной перегонки по стандартной методике [12] имел $T_{пл}$ = 231 ± 0.4 и $T_{кип}$ = 355.3 ± 0.4 K. В качестве "исходного" компонента-"хозяина" использовали СВ-2 с ацетонитрилом, синтез которого проводили при комнатной температуре по методике [2, 13, 14], характеризующейся получением минимально деформированной матрицы "хозяина", что важно для воспроизведения свойств СВ, получаемых на ее основе. По данным гравиметрического и элементного анализов, продукт синтеза содержал (мас. %): "матричного" углерода – 50.021 ± 0.005, F – 36.24 ± ± 0.28, N – 3.98 ± 0.30, Br – 1.65 ± 0.31, что соответствует формуле $C_2F_{0.92\pm0.01}Br_{0.011\pm0.003} \cdot 0.136(\pm0.006)CH_3CN$. Согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА, ДРОН-3, отфильтрованное CuK_α-излучение, внутренний эталон – кремний "ос. ч."), период идентичности в направ-

лении *c*-оси (*I*) 15.52 Å достаточно близко к приведенным в литературе данным 15.30 Å для $C_2F_{0.9} \cdot 0.12CH_3CN$ [1]. В ИК-спектре синтезированного СВ-2 (фурье-спектрометр Scimitar FTS 2000, таблетка KBr) наблюдались полосы 1123 и 1229.7 $см^{-1}$ в области поглощения C–F-связи [15], а также полосы 743.6, 918.5, 1373.3, 1431.2, 2253.4 и 2293 $см^{-1}$, практически совпадающие с основными полосами поглощения чистого ацетонитрила [16]. Попытка получения "пустой" матрицы глубоким вакуумированием при температурах до 430 K оказалась безуспешной: потери массы не превышали 0.1%. Исходная матрица сохраняет неизменный состав в исследуемом интервале температур, что позволяет рассматривать ее в качестве компонента бинарной системы [17]. Температурная обработка при 660 K приводила к необратимой деструкции СВ, сопровождавшейся, в частности, выделением HF, при этом изменялась компонентность системы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Метод дифференциально-термического анализа (ДТА), детально описанный в работе [18], использовали для изучения бинарной системы. При этом навески (30–40 мг) СВ-2 и ацетонитрила помещали в сосудики Степанова. После глубокого охлаждения (жидкий азот) оттягивали капилляр диаметром ~0.2 мм и длиной 30–35 мм, который по истечении срока установления равновесия вскрывали непосредственно перед записью кривых нагревания. При таком проведении опыта газовая фаза представляла собой компонент-"гость" с давлением насыщенного пара [19], так как растворимость СВ в ацетонитриле меньше 0.001 мас. %. Точность измерения температуры ±0.4 K, скорость подъема температуры $V \approx 0.6$–0.7 K/мин. Контроль фазового состава осуществляли методом РСА.

Метод Скрейнемакерса. Точные навески СВ-2, ацетонитрила и третьего компонента в разных соотношениях – "исходные навески" [20, 21] – термостатировали (298.1 ± 0.1 K) при перемешивании не менее 8 ч (экспериментально установлено, что равновесие в системах устанавливается за 5–6 ч), после чего навески жидкой фазы (1.2–2.5 г) отбирали на анализ. Содержание третьего компонента определяли гравиметрическим методом, так как растворимость СВ-2 в ацетонитриле во всей области существования СВ-1 не превышала 0.001 мас. %. Коэффициент вариации единичного измерения 0.12%. Лучи Скрейнемакерса сходились в "точке", соответствующей составу СВ-1, что свидетельствовало об отсутствии заметной области гомогенности. В качестве третьего компонента использовали CdI_2 [22] квалификации "ос. ч." и трижды перекристаллизованный из этилацетата тетра-*н*-бутиламмонийбромид (S) – вещества, инертные относительно клатратообразования с матрицей "хозяина".

Изопиестический метод использовали для синтеза СВ-1 и определения его состава. При этом в термостатированную (±0.1 K) ячейку над смесью СВ-1 и ацетонитрила (~ 1 : 1 по массе) помещали навеску СВ-2. Процесс насыщения СВ-2 ацетонитрилом контролировали периодическим взвешиванием до постоянной массы. Проводили несколько независимых измерений с разными навесками (80–550 мг) при разных температурах.

Кинетику термолиза СВ-1 изучали в изотермических условиях *термогравиметрическим методом* [23] при разных температурах (±0.2 K) периодическим фиксированием потери массы навески СВ-1, синтезированного изопиестическим способом. Экспериментальные данные степени превращения α от времени τ для каждой температуры обрабатывали по уравнению

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n\ln(k/n) + n\ln\tau$$

(получаемому после двукратного логарифмирования уравнения Ерофеева [24] с учетом соотношения Саковича [25], где n – безразмерная константа, k – обобщенная константа скорости, $с^{-1}$). Приведенное выше уравнение с успехом использовано рядом авторов для исследования как кинетики термического разложения соединений разной природы, в том числе СВ карбамида с *н*-парафинами [26], так и кинетики фазовых и полиморфных переходов, растворения и адсорбции [23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бинарная система

На рис. 1 представлена изученная часть бинарной системы с определением областей устойчивости реализующихся фаз и оценкой стехиометрии СВ-1 (табл. 1) с помощью измерения удельных величин тепловых эффектов на кривых ДТА [27]. Фазовая диаграмма перитектического типа с вырожденной эвтектикой (содержание матрицы <0.001 мас. %, 231.5 K). Температуры полиморфных превращений ацетонитрила в пределах погрешности ±0.4 K не отличались от приведенных в работе [28] (217.2 и 226.0 K). В области температур 120–138 K при содержании в образцах 54–88 мас. % матрицы на кривых нагревания фиксировались небольшие эндо-эффекты неустановленной природы: их число и температура зависели от скорости и глубины охлаждения, но не от состава. По-видимому, наблюдаемые фазовые превращения по своей природе аналогичны фазовым переходам типа "плавления" в "гостевой" подсистеме, обнаруженным в этой области тем-

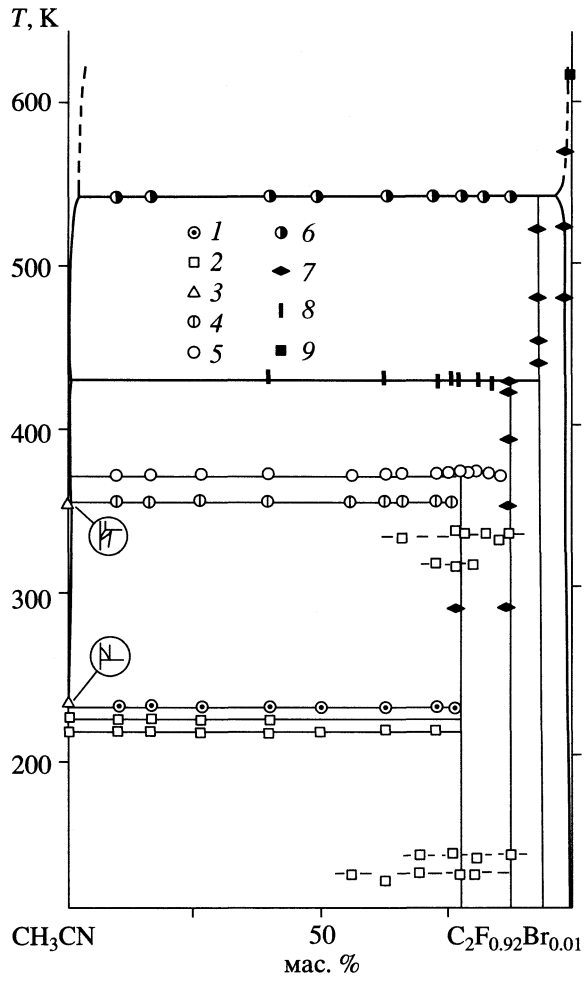


Рис. 1. Фазовая диаграмма фторид диграфита – ацетонитрил: *1* – солидус, *2* – полиморфные превращения ацетонитрила и СВ-1, *3* – кипение и плавление ацетонитрила, *4* – равновесие пар + насыщенный раствор + СВ-1, *5* – равновесие пар + СВ-1 + СВ-2, *6* – равновесие пар + СВ-4 + тв.р., *7* – рентгеноструктурные данные, *8* – равновесие пар + СВ-2 + СВ-4, *9* – деструкция матрицы. Значения координат фигуративных точек ликвидуса и парообразной фазы значительно увеличены по содержанию матрицы и нанесены без учета масштаба.

пературы методом ЯМР для СВ-2 с рядом "гостей": BrF_3, IF_5 ($T \sim 190$ K [29, 30]), $(CD_3)_2CO$ (~165 K [5]), HNO_3 (~210 K [4]), CH_3CN (~145 K [31]), ClF_3, $(CH_3)_2CO$ (~110–160 K [32]).

Линия трехфазного равновесия пар – жидкая фаза–твердая фаза (СВ-1) проходит при 355.5 ± ± 0.4 K. Инконгруэнтное разложение СВ-1 наблюдается в широком концентрационном интервале при 373.6 ± 0.6 K – на 18 K выше температуры кипения чистого компонента "гостя". На кривых нагревания до 380 K для смесей, содержащих не более 78 мас. % матрицы, фиксировались два эндоэффекта: первые практически совпадали с температурой кипения компонента-"гостя", вторые эффекты, отвечающие, согласно данным РСА, разложению СВ-1 на СВ-2 (и газообразный "гость"), регистрировались при одинаковой температуре, которая в пределах ±0.6 K не зависела от изменения скорости нагрева от 2.6 до 7.0 K/мин. После охлаждения, внесения в ампулу чистого "гостя" и выдерживания при комнатной температуре в течение 30–40 ч кривые нагревания при повторных записях многократно воспроизводились. Величина исходной навески СВ-2 после разложения СВ-1 уменьшалась не более чем на 0.1–0.2 мас. %, что практически не влияло на состав соединения: при таких потерях "гостя" он изменялся в пределах $C_2F_{0.92}Br_{0.01} \cdot (0.133–0.135)CH_3CN$. Термический анализ с добавлением компонента-"гостя" (без выдерживания во времени) на кривых нагревания иногда фиксировал еще два небольших эндо-эффекта (314 и 333 K), вызванные, по нашему мнению, реализацией метастабильных состояний матрицы (например, сдвигом слоев относительно друг друга). Метастабильные состояния в клатратных системах – довольно распространенное явление: ранее наблюдалось при изучении систем с СВ канального [33] и клеточного [10] типов полостей "хозяина".

Инконгруэнтное разложение СВ-2 (430 ± 1.7 K) сопровождалось образованием новой фазы с $I_{эксп}$ = = 27.77 Å. Величина $I_{эксп}$ практически совпадала с рассчитанным периодом идентичности для СВ четвертой ступени слоистого соединения включения (СВ-4): $I_{расч} = (6.05 \times 4 + 3.42) = 27.62$ Å, где 6.05 Å – толщина незаполненного слоя матрицы, 3.42 Å – толщина "гостевого" слоя. Эти значения были определены из величин $I_{эксп}$ для СВ-1 (9.47 Å) и СВ-2 (15.52 Å). Проведение термолиза СВ-2 в заведомо неравновесных условиях (V = 4–6 K/мин) приводило к образованию смешанно-слойного состояния (на дифрактограмме присутствовали две серии рефлексов, индицируемых как смесь микрофаз СВ-1 и СВ-4), нагревание со скоростью 60–80 K/мин до 700–800 K приводило к диспергированию – 10-кратному увеличению объема исходного образца с явным нарушением плоскопараллельной ориентации кристаллитов. Следует отметить, что такие образцы в течение года не восстанавливали структуру СВ-1 (или СВ-2): на их дифрактограммах присутствовали уширенные одиночные рефлексы со значениями 5.7–5.9 и (или) 3.3–3.4 Å, характерные для аморфных фторуглеродных и углеродных материалов.

На дифрактограммах равновесных образцов (V = 0.6 K/мин, отжиг в течение 6–7 ч в области температур 480–520 K) кроме рефлексов СВ-4 присутствует четкий максимум, отвечающий межплоскостному расстоянию 6.03–6.07 Å, который сохраняется и для образцов, получаемых при температурах выше перитектического разложения СВ-4 (530 ± 8 K) вплоть до начала заметной деструкции матрицы с выделением HF ($I_{эксп} \approx 5.9$ Å,

Таблица 1. Содержание матрицы и "гостя" в СВ-1 $C_2F_{0.92}Br_{0.01} \cdot yCH_3CN$ по данным разных методов (N – число измерений)

Метод	T, K	N	$C_2F_{0.92}Br_{0.01}$, мас. %	y
Таммана	217.2 ± 0.4	7	79.24 ± 1.8	0.27 ± 0.03
	231.6 ± 0.4	8	78.64 ± 2.2	0.28 ± 0.03
	355.5 ± 0.6	9	77.44 ± 2.3	0.30 ± 0.04
	369.5 ± 0.6	14	78.03 ± 2.8	0.29 ± 0.05
Изопиестирование	291 ± 0.2	9	78.10 ± 0.57	0.289 ± 0.009
	298 ± 0.2	12	78.64 ± 0.31	0.280 ± 0.005
Скрейнемакерса	293 ± 0.1	20	78.36 ± 0.33	0.285 ± 0.006
	298 ± 0.1	16	78.28 ± 0.25	0.286 ± 0.004

например, при 600 K). Данные ИК-спектроскопии, гравиметрии и элементного анализа свидетельствуют о наличии "гостя" в таких образцах. Очевидно, как в случае СВ графита [34] и фторированного графита $C_{17.7}F_{7.6} \cdot BrF_5$ [35], полное удаление "гостя" из слоев матрицы практически невозможно, что определяет наличие области гомогенности вблизи состава матрицы (рис. 1) – области "остаточных соединений" фторида диграфита – твердых растворов на основе матрицы "хозяина".

Отметим, что толщина "хозяйского" слоя составляет 6.03–6.07 Å в довольно широком интервале температур (231–530 K). Это постоянство, по-видимому, обусловлено плотнейшей (по принципу "выступ–впадина" [36]) укладкой слоев матрицы "хозяина". Существование СВ-1, СВ-2 и обратимость их взаимных переходов с участием компонента-"гостя" при обычных температурах позволяют исследовать такие малоизученные свойства СВ-1, как стехиометрия, термическая и кинетическая устойчивости на количественном уровне.

Стехиометрия СВ-1

Состав СВ-1 уточнялся построением кривой насыщения (рис. 2) при фиксированной температуре. Кривые насыщения получены в атмосфере "гостя" через газовую фазу, кривые разложения – на воздухе при той же температуре. Из полученных данных следует, что в пределах указанной погрешности состав СВ-1 не изменялся при проведении опытов при разных температурах (табл. 1). Это следует также из линейного характера температурной зависимости логарифма равновесного давления пара ацетонитрила над СВ1 от обратной температуры [2]. Так как "плато" на кривых насыщения СВ-2, отвечающее предельному включению "гостя", не дает однозначную информацию о степени гомогенности состава СВ-1, были изучены изотермы растворимости тройных систем в широком концентрационном интервале третьего компонента. Этому способствовала высокая растворимость S (68.5% мас.) и CdI_2 (45.7% мас.) в ацетонитриле при 293.1 и 298.1 K соответственно.

Результаты представлены в табл. 1, 2 и на рис. 3. Область существования СВ-1 – от 0 до 45.83% мас. CdI_2. В системе с S при его содержании 36–37 мас. % в жидкой фазе наблюдалось образование мелкодисперсной фазы, что затрудняло

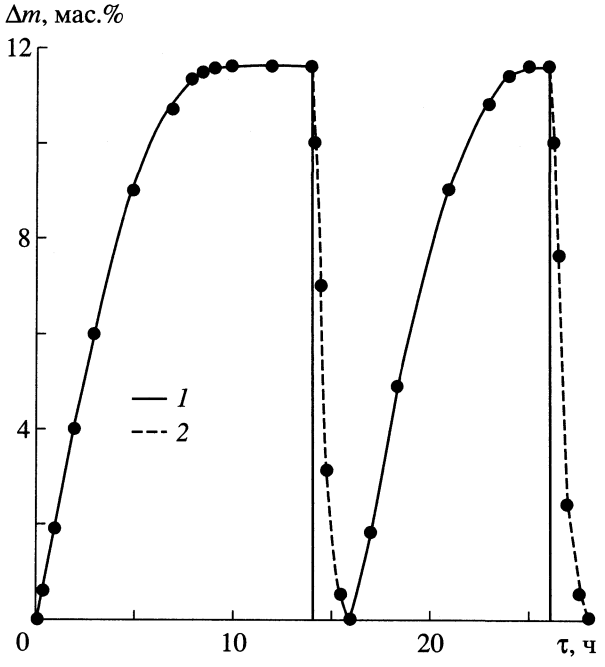


Рис. 2. Кривые насыщения СВ-2 ацетонитрилом в атмосфере "гостя" через газовую фазу (1) и разложения СВ-1 на воздухе (2) при многократном повторении процесса СВ-2(тв.) + CH_3CN(г.) ⇔ СВ-1(тв.) при 291 K.

Таблица 2. Изотерма растворимости (293.1 ± 0.1 K) в тройной системе $C_2F_{0.92}Br_{0.01}$–CH_3CN–тетра-*н*-бутиламмоний бромид (S)

c_S	c'_S	$c'_м$	$c_м$
2.136	1.511	22.87	78.15
2.961	2.107	22.50	78.03
2.964	1.716	22.63	78.99
5.745	3.759	27.16	78.56
5.768	4.073	23.00	78.25
6.316	4.548	22.28	79.58
8.616	5.335	29.86	78.41
10.21	6.601	22.82	78.82
11.95	7.566	28.73	78.32
11.97	8.742	21.11	78.37
11.98	8.450	23.01	78.13
11.10	6.968	36.09	78.19
12.00	6.472	36.09	78.34
13.81	8.987	27.32	78.20
14.53	9.339	28.44	79.62
17.08	11.73	24.54	78.34
19.82	13.22	26.28	77.98
23.09	17.41	19.53	79.41
25.71	21.87	11.52	77.02
40.75	29.86	20.57	76.97

Примечание. Растворимость матрицы в жидкой фазе во всей области существования меньше 0.01 мас. %; c_S – содержание S в жидкой фазе, c'_S – в остатке, $c'_м$ – содержание матрицы в остатке, мас. %); $c_м$ – содержание матрицы в СВ-1 по пересечению лучей Скрейнемакерса с осью "гость"–"хозяин", его среднее арифметическое (78.36 ± 0.33 мас. %) соответствует составу $C_2F_{0.92}Br_{0.01} \cdot 0.285(\pm 0.006)CH_3CN$.

отбор жидкой фазы на анализ. По этой причине часть системы с концентрированными растворами количественно не изучалась. Однако твердая фаза, выделенная, например, из маточника с содержанием S ~53% мас., имела согласно РСА те же характеристики, что и СВ-1 в присутствии чистого ацетонитрила, а на дифрактограмме твердого остатка, равновесного с жидкой эвтоникой, кроме рефлексов СВ-1 (9.47, 4.73, 2.359 и 1.887 Å) присутствовали полосы чистого S. Результаты определения состава СВ-1 сведены в табл. 1.

Данные метода Таммана следует считать ориентировочными, хотя и полезными для определения областей существования фаз на поле диаграммы. Проведена статистическая обработка результатов, полученных методами изопиестирования и Скрейнемакерса: 57 единичных определений представлены в виде гистограммы (рис. 4б). Из рис. 4а видно, что совокупность этих данных с хорошим приближением подчиняется нормальному распределению. Это позволило по средним арифметическим (табл. 1) рассчитать с учетом статвеса [37] средневзвешенную величину содержания матрицы (78.39 ± 0.17 мас. %) в СВ-1 и его состав $C_2F_{0.92}Br_{0.01} \cdot (0.284 \pm 0.003)CH_3CN$. После оценки предельной относительной ошибки на основе законов их движения с "оценкой на максимум" [38] окончательно имеем: $C_2F_{0.92}Br_{0.01} \cdot (0.284 \pm 0.009)CH_3CN$. Средневзвешенное значение состава СВ-1 близко к удвоенному содержанию "гостя" по сравнению с СВ-2, что подтверждает однослойное строение "гостевой" подсистемы в СВ-1 с ацетонитрилом [1]. Согласно моделированию укладки "гостей" в межслоевом пространстве, оси их молекул расположены параллельно плоскостям слоев матрицы, при этом толщина "гостевого слоя" (~3.42 Å) заметно меньше размера CH_3-группы (4.0 Å [36]) и близка к удвоенному ван-дер-ваальсову радиусу атома углерода (1.72 Å [36]).

Термолиз СВ-1

Изотермическое разложение СВ-1 изучали при температурах заведомо более низких, чем температуры возможных метастабильных фазовых переходов, выявленных при изучении бинарной системы (рис. 1). Кинетические кривые разложения (рис. 5) аппроксимируются практически параллельными прямыми (рис. 6), что свидетельствует о постоянстве параметра n в изученном интервале температур. Так как $n \approx 1.20$–$1.21 > 1$, то согласно [39], процесс протекает в кинетической области. Значение энергии активации (E_a), найденное из наклона зависимости $\ln k$–$10^4/T$ (рис. 7) составляет 51.0 ± 4.4 кДж/моль, что на 11 кДж/моль больше энтальпии разложения СВ-1 на СВ-2 и газообразный ацетонитрил [40] и на 18 кДж/моль – теплоты испарения чистого ацетонитрила. Найденная величина E_a сравнима с энергией разложения канального СВ гексагональной мочевины с *н*-гексаном (80 кДж/моль [41]), но заметно меньше энергии разложения клатрата гидрохинона с ацетонитрилом (146.7 кДж/моль [42]) – довольно устойчивого СВ, имеющего клеточный тип строения полостей "хозяина". Энергии активации разложения СВ на основе фторида диграфита с другими молекулами "гостя" в 3–7 раз больше по величине (180–360 кДж/моль "гостя" [43]) и относятся, судя по приведенной стехиометрии образцов, к процессам разложения СВ-2.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных, полученных в равновесных (или близких к таковым) условиях, свидетельствовала о наличии в изученной бинарной системе трех клатратных фаз и твердых растворов на основе

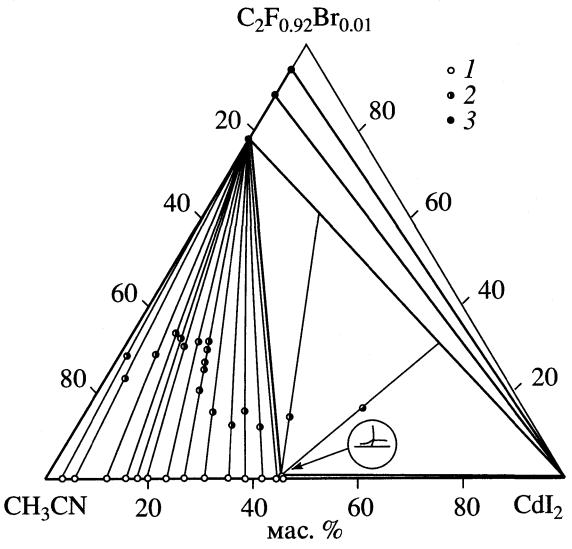


Рис. 3. Изотерма (298.1 ± 0.1 K) растворимости в системе фторид диграфита–ацетонитрил–иодид кадмия; *1* – жидкая фаза, *2* – "исходная навеска"; *3* – состав соединений СВ-1 (78.32%), СВ-2 (88.35%), СВ-4 (94.21 мас. % матрицы). Координаты эвтонической точки (45.83% CdI_2, ≤0.01 мас. % матрицы) значительно увеличены по содержанию компонента-"хозяина".

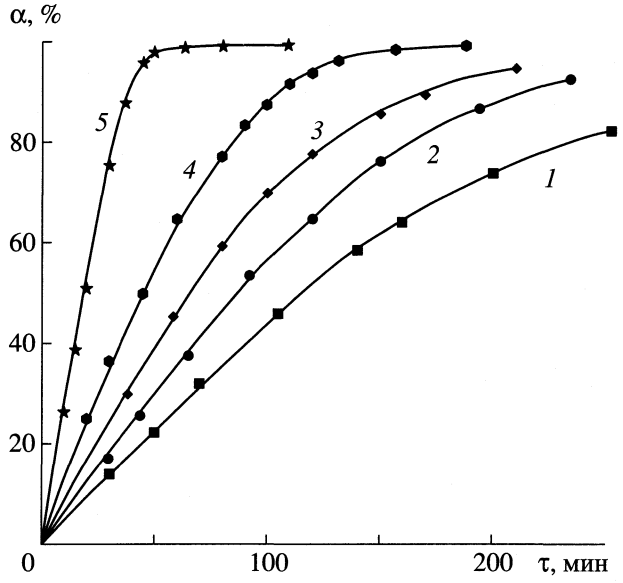


Рис. 5. Кинетические зависимости разложения СВ-1 при 288.1 (*1*), 291.2 (*2*), 298.7 K (*3*), 306.9 (*4*) и 313.2 K (*5*).

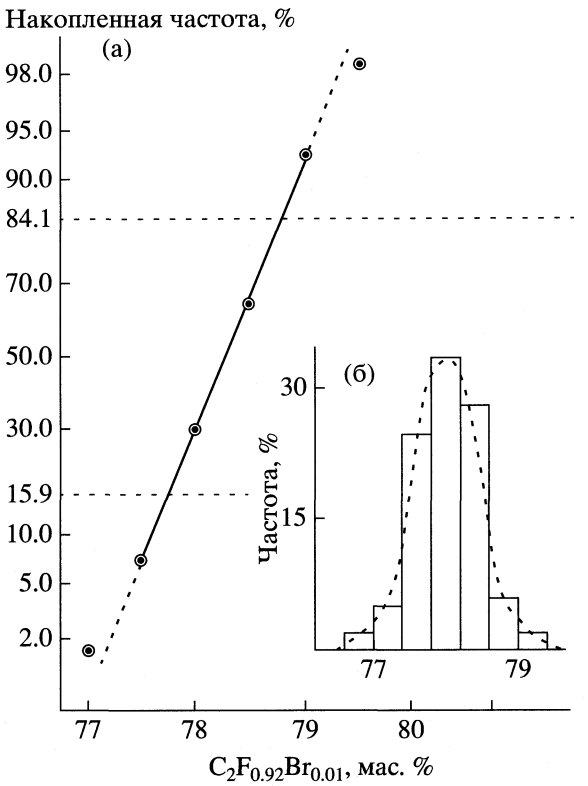


Рис. 4. Эмпирическое распределение содержания матрицы в СВ-1 (мас. %) по данным методов Скрейнемакерса и изопиестирования: а – проверка на вероятностной бумаге, б – построение гистограммы и сравнение ее с теоретической кривой нормального распределения (σ = 0.3).

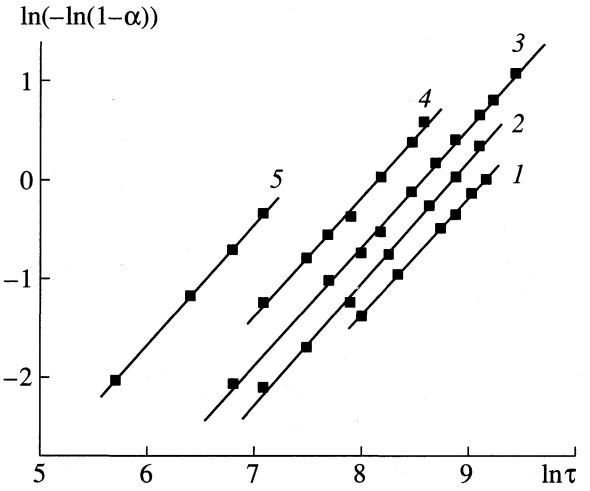


Рис. 6. Зависимости ln[–ln(1 – α)] от lnτ; *1*–*5* – см. рис. 5.

фторграфитовой матрицы. Для обнаруженных фаз определены области существования, а также периоды идентичности; для соединений первой и второй ступеней заполнения – их стехиометрия. Соединение включения первой ступени насыщения термодинамически устойчиво в широком интервале концентраций и температур лишь при постоянном (в пределах погрешности измерений) соотношении "гость" : "хозяин". Принцип "максимальной занятости мест" [7, 36, 44] для СВ с ацетонитрилом проявляется в структурном плане определяющей ролью радиуса атома углерода

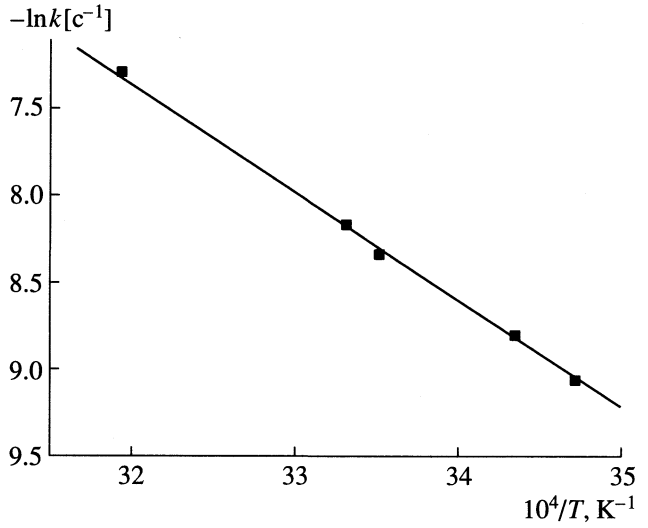


Рис. 7. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ при изотермическом разложении СВ-1.

включенной молекулы. Малая величина энергии активации разложения коррелирует с поведением СВ-1 при его препаративном выделении. Проведение процесса термолиза СВ-1 и (или) СВ-2 в заведомо неравновесных условиях приводит к метастабильным состояниям общей клатратной системы с возможным образованием наноразмерных композитов типа гость–фторуглерод и (или) гость–углерод.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33209-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Юданов Н.Ф., Чернявский Л.И.* // Журн. структур. Химии. 1987. Т. 28. № 4. С. 86.
2. *Юданов Н.Ф., Украинцева Э.А., Чернявский Л.И., Яковлев И.И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. Вып. 3. С. 30.
3. *Панич А.М., Даниленко А.М., Назаров А.С. и др.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 2. С. 55.
4. *Даниленко А.М., Назаров А.С., Михеев А.Н., Яковлев И.И.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. Вып. 5. С. 1133.
5. *Панич А.М., Сабылинский А.В., Габуда С.П. и др.* // Журн. структур. химии. 1989. Т. 30. № 1. С. 66.
6. *Чехова Г.Н., Яковлев И.И., Юданов Н.Ф. и др.* // Тез. докл. I Всесоюз. конф. "Химия и физика соединений внедрения": Ростов-на-Дону, 1990. С. 63.
7. *Дядин Ю.А., Бондарюк И.В.* Аладко Л.С. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 6. С. 1088.
8. *Чехова Г.Н., Семенов А.Р., Кригер Ю.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1581.
9. *Чехова Г.Н., Дядин Ю.А.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. Вып. 2. С. 72.
10. *Chekhova G.N., Dyadin Yu.A.* // Polish J. Chem. 1982. V. 56. P. 407.
11. *Юданов Н.Ф., Чехова Г.Н., Лисойван В.И. и др.* // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 1. С. 144.
12. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.
13. *Бауск Н.В., Эренбург С.Б., Юданов Н.Ф., Мазалов Л.Н.* // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 6. С. 1081.
14. *Юданов Н.Ф., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 12. С. 1960.
15. *Митькин В.Н.* // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 1. С. 99.
16. *Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В.* Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. С. 215.
17. *Халдояниди К.А.* Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. С. 382.
18. *Дядин Ю.А., Чехова Г.Н.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1975. № 14. Вып. 6. С. 18.
19. *Логвиненко В.А.* Термический анализ координационных соединений и клатратов. Новосибирск: Наука, 1982. С. 128.
20. *Angla B.* // Ann. Chim. 1949. V. 4. P. 639.
21. *Дядин Ю.А., Чехова Г.Н.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. Вып. 5. С. 74.
22. *Юданов Н.Ф.* Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорган. химии СО РАН, 1995. С. 47.
23. *Влаев Л.Т., Господинов Г.Г., Гениев С.Д.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1591.
24. *Ерофеев Б.В.* // Докл. АН СССР. 1946. Т. 52. С. 515.
25. *Сакович Г.В.* // Уч. зап. Томского ун-та. 1955. Т. 26. С. 103.
26. *Патриляк К.И., Моторный В.Г.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 3. С. 582.
27. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 503.
29. *Дядин Ю.А., Журко Ф.В., Микина Т.В., Чехова Г.Н.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. № 2. Вып. 1. С. 48.
30. *Панич А.М., Даниленко А.М., Габуда С.П.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 2. С. 389.
31. *Панич А.М., Юданов Н.Ф.* // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 2. С. 79.
32. *Panich A.M.* // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. № 6–8. P. 1038.
33. *Чехова Г.Н., Дядин Ю.А.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1978. Вып. 5. № 12. С. 75.
34. *Juza R., Jonk P., Schmeckenbecher A.* // Z. anorg. und allg. Chem. 1957. B. 292. № 1. S. 34.
35. *Даниленко А.М., Назаров А.С., Яковлев И.И.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. Вып. 1. С. 42.

36. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 558.
37. *Сквайрс Д.* Практическая физика. М.: Мир, 1971. С. 246.
38. *Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И.* Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск: Наука, 1978. С. 255.
39. *Казеев С.А.* Кинетика в приложении к металловедению. М.: Оборонгиз, 1956. С. 211.
40. *Ukraintseva E.A., Chekhova G.N.* // IXth Intern. Seminar on Inclusion Compouds. Novosibirsk. Russia. June 22–27, 2003. P. 108.
41. *Патриляк К.И.* Соединения включения и некоторые проблемы гетерогенных равновесий. Киев: Наукова думка, 1987. С. 162.
42. *Николаев А.В., Логвиненко В.А., Гегола О.В., Дядин Ю.А. и др.* // Тез. докл. XII Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Новосибирск, 1975. С. 506.
43. *Logvinenko V.A., Paasonen V.M.* // Chem. Sust. Develop. 2002. V. 8. P. 93.
44. *Lehn J.M.* Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspective. Weinheim; N.Y.; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1376–1380

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАГИДРАТА УРАНОБОРАТА МАГНИЯ

© 2006 г. Н. Г. Чернорукова, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина, А. В. Ершова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 25.07.2005 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования кристаллического $Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$ при 298.15 K (–5563 ± 10 кДж/моль). Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 8–340 K изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции этого соединения. Вычислена его стандартная энтропия [–1692.2 ± 3.4 Дж/(моль K)] и функция Гиббса образования (–5059 ± 11 кДж/моль) при 298.15 K.

Тетрагидрат уранобората магния относится к классу ураноборатов щелочноземельных металлов общей формулой $M^{II}(BUO_5)_2 \cdot nH_2O$, являющимися объектами изучения в химии урана. Интерес к ним связан с разработкой процессов извлечения урана из природного сырья и переработкой радиоактивных отходов. В связи с этим актуально изучение термодинамических свойств данного соединения, поскольку эти данные необходимы для расчетов термодинамических характеристик различных реакций, протекающих с его участием.

Цель настоящей работы – определение стандартной энтальпии образования $\Delta_f H°$ тетрагидрата уранобората магния методом реакционной калориметрии, измерение его теплоемкости в области 8–340 K методом адиабатической вакуумной калориметрии, расчет и анализ термодинамических функций $C_p°$, $H°(T)–H°(0)$, $S°(T)$, $G°(T)–H°(0)$ для области 0–340 K, стандартной энтропии ($\Delta_f S°$) и функции Гиббса ($\Delta_f G°$) образования тетрагидрата уранобората магния из простых веществ при 298.15 K.

Исследованный образец тетрагидрата уранобората магния получен реакцией ионного обмена между ураноборатом калия и нитратом магния. Синтез осуществляли путем взаимодействия кристаллического соединения $KBUO_5$ [1] с 0.3 M водным раствором $Mg(NO_3)_2$ в гидротермальных условиях при температуре 200°C в течение 5 ч.

Элементный анализ полученного образца проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 ат.%. По данным элементного анализа, состав полученного соединения отвечал формульной единице $Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$. Ниже приведены результаты химического анализа $Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$ в пересчете на оксиды (в скобках – вычисленные значения), %:

MgO – 5.3 (5.34), UO_3 – 75.7 (75.87), B_2O_3 – 9.5 (0.23), H_2O – 0.5 (9.56). Рентгенофазовые исследования образца тетрагидрата уранобората магния проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 (FeK_α-излучение).

Термический анализ соединения выполняли с помощью дериватографа системы PAULIK-PAULIK-ERDEY в атмосфере воздуха. Установлено, что тетрагидрат уранобората магния является термически стабильным соединением до 120°C, а при дальнейшем нагревании протекает его дегидратация с образованием ряда промежуточных кристаллогидратов и безводного соединения.

Проведенный анализ рентгенометрических данных и оценка содержания примесей в исходных реагентах дают основание считать, что исследованный образец тетрагидрата уранобората магния является индивидуальным кристаллическим соединением, содержание примесей в котором не превышает 1–2 мас.%.

Термохимия тетрагидрата уранобората магния. Экспериментальный термохимический материал получен с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [2]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего (5 $см^3$), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего (40 $см^3$) с раствором хлороводородной кислоты. Смешивание реагентов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления с точностью 0.001 K. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2). Для оценки систематической погрешности измерений была проведена серия опытов по

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$ в 11.6 М растворе хлороводородной кислоты при 298.15 K

№	m, г	$\Delta t_{оп}$, K	$\Delta t_н$, K	q, Дж	W, Дж/K	$-\Delta_r h°(298)$, Дж	$-\Delta_r H°(298)$, кДж/моль
1	0.16000	0.230	0.162	29.71	183.4	42.18	198.2
2	0.16120	0.232	0.161	29.71	184.5	42.80	200.2
3	0.16100	0.231	0.161	29.71	184.5	42.62	199.6

Обозначения: m – масса вещества, $\Delta t_{оп}$ – подъем температуры в результате химической реакции, $\Delta t_н$ – подъем температуры в результате пропускания электрического тока через нагреватель, q – количество электрической энергии, прошедшей через нагреватель, W – энергетический эквивалент калориметрической системы, $\Delta_r h°(298)$ – стандартная энтальпия химической реакции в расчете на указанную навеску вещества. Среднее значение $\Delta_r H°(298) = -199.5 \pm 1.7$ кДж/моль.

определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации "ос.ч." в бидистиллированной воде. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%. В качестве иллюстрации в табл. 1 приводится протокол опыта и расчет стандартных энтальпий растворения тетрагидрата уранобората магния при 298.15 K в 11.6 М растворе хлороводородной кислоты.

Для расчета стандартной энтальпии образования тетрагидрата уранобората магния выбрана приведенная ниже термохимическая схема

$$Mg(BUO_5)_2(к) + HCl(р\text{-}р) \longrightarrow \text{раствор 1}, \quad (1)$$

$$4H_2O(ж) + \text{раствор 1} \longrightarrow \text{раствор 2}, \quad (2)$$

$$Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O(к) + HCl(р\text{-}р) \longrightarrow \text{раствор 3}. \quad (3)$$

При 298.15 K определили энтальпии реакций взаимодействия безводного уранобората магния и его тетрагидрата (табл. 1) с 11.6 М хлороводородной кислотой.

$\Delta_r H_1^\circ(298) = -274.5, -272.6, -270.1$ среднее значение -272.4 ± 5.6 кДж/моль.

Соотношения реагентов в реакциях (1)–(3) подбирались таким образом, чтобы составы растворов 2 и 3 были идентичными. Энтальпия реакции (2) в пределах погрешности измерений равна нулю ($\Delta_r H_2^\circ(298) \approx 0$). С учетом этих замечаний алгебраическая сумма уравнений (1)+(2)–(3) приводит к уравнению реакции

$$Mg(BUO_5)_2(к) + 4H_2O(ж) \longrightarrow Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O(к), \quad (4)$$

энтальпия которой в соответствии с законом Гесса равна

$$\Delta_r H_4^\circ(298) = \Delta_r H_1^\circ(298) + \Delta_r H_2^\circ(298) - \Delta_r H_3^\circ(298) = -72.9 \pm 5.9 \text{ кДж/моль}.$$

По величине $\Delta_r H_4^\circ(298)$ и известным энтальпиям образования кристаллического $Mg(BUO_5)_2$ (-4347.5 ± 8.0 кДж/моль) [3] и H_2O ($-285.83 \pm \pm 0.04$ кДж/моль) [4] вычислили стандартную энтальпию образования тетрагидрата уранобората магния при 298.15 K:

$$\Delta_f H°(298, Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O, к) = \Delta_r H_4^\circ(298) + \Delta_f H°(298, Mg(BUO_5)_2, к) + 4\Delta_f H°(298, H_2O, ж),$$

$$\Delta_f H°(298, Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O, к) = -5563 \pm 10 \text{ кДж/моль}.$$

Теплоемкость и термодинамические функции тетрагидрата уранобората магния. Измерение теплоемкости проводили с помощью полностью автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3 [5]. Вещество массой 1.0923 г (M = 754.0336) помещали в калориметрическую ампулу из титана, с внутренним объемом (V = 1.5 см^3). Температуру ампулы с веществом измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 3.0 кПа. Надежность работы калориметра определяли путем измерения теплоемкости меди марки особой чистоты, стандартных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта России. В результате калибровки и поверки выявлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах составляет ~2%, при повышении температуры до 40 K она уменьшается до 0.5% и при более высоких температурах становится равной ~0.2%.

Теплоемкость C_p тетрагидрата уранобората магния измерена в шести сериях, в которых было получено 112 экспериментальных точек (табл. 2). Она монотонно возрастала в области температур от 8–344 K, не проявляя каких-либо аномалий. Усреднение экспериментальных точек C_p° прово-

Таблица 2. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости кристаллического $Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$ (Дж/(моль K))

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		37.99	45.14	120.55	196.1	202.32	301.9	232.50	333.0
7.39	0.396	40.56	50.19	124.09	201.4	203.43	303.5	236.03	336.4
8.02	0.235	43.12	55.05	127.64	206.5	207.23	307.7	239.76	342.6
8.74	0.342	45.67	59.65	131.19	211.7	210.78	311.4	243.51	344.8
9.27	3.16	48.22	64.59	134.73	217.6	214.33	314.2	247.21	349.9
9.91	2.31	50.76	70.28	138.28	222.4	217.89	318.7	Серия 6	
10.58	3.00	53.30	76.13	141.83	226.5	Серия 3		246.29	346.8
11.22	3.43	56.45	83.90	145.38	231.7	221.67	323.2	249.99	352.0
11.88	4.24	59.14	86.93	148.93	237.0	225.42	325.7	253.75	354.9
12.73	4.45	62.51	90.23	152.49	241.5	228.96	330.1	300.46	391.7
13.72	5.43	66.18	99.64	156.04	247.7	232.50	333.0	303.81	393.3
14.69	6.49	Серия 2		159.61	250.9	236.03	336.4	Серия 7	
15.68	7.27	72.72	111.9	163.16	255.5	239.76	342.6	310.50	396.0
16.71	8.46	76.10	118.3	166.72	259.8	243.51	344.8	314.00	398.7
17.71	10.18	79.80	126.8	170.28	264.1	247.21	349.9	317.33	401.7
18.74	11.64	83.48	133.3	173.87	269.7	Серия 4		320.65	406.0
19.80	13.45	87.18	130.7	177.43	272.9	246.29	346.8	323.97	409.0
22.30	15.83	90.91	103.9	180.98	277.1	249.99	352.0	327.28	411.5
25.00	20.38	96.76	156.9	184.54	281.5	253.75	354.9	330.60	413.7
27.63	25.37	101.34	164.6	188.09	285.6	Серия 5		333.91	416.2
30.24	30.29	105.18	171.4	191.65	289.8	221.67	323.2	337.21	420.6
32.83	35.53	112.56	183.3	195.20	293.5	225.42	325.7	339.92	424.7
35.41	40.53	116.70	189.5	198.76	297.8	228.96	330.1		

дили с помощью степенных и полулогарифмических полиномов. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от соответствующей усредняющей кривой не превышало погрешности измерений.

Расчет энтальпии нагревания и абсолютной энтропии исследуемого соединения проводили путем численного интегрирования усредненных кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Функцию Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца при соответствующей температуре. Необходимые для этих расчетов данные по теплоемкости тетрагидрата уранобората магния ниже области измерений получили экстраполяцией к 0 K экспериментальных значений теплоемкости в области от 8 до 12 K по функции теплоемкости Дебая $C_p = nD(\theta_D/T)$. Коэффициент $n = 3$ и характеристическую температуру Дебая $\theta_D = 91.5$ K подбирали таким образом, чтобы экспериментальные значения теплоемкости тетрагидрата уранобората магния в области от 8 до 12 K описывались этим уравнением с указанными n и θ с погрешностью не превышающей 2.0%. Приняли, что и при более низких температурах полученное уравнение описывает теплоемкость исследуемого соединения с той же погрешностью. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости вещества для ряда температур приведены в табл. 3.

По величинам абсолютных энтропий тетрагидрата уранобората магния и соответствующих простых веществ (32.68 ± 0.08 Mg [6]; 5.86 ± 0.29 B [6]; 50.21 ± 0.17 U [4]; 205.037 ± 0.033 O_2(г) [4], 130.57 ± 0.03 H_2(г) [4] Дж/(моль K)) вычислили стандартную энтропию образования изученного соединения при 298.15 K:

$$\Delta_f S^\circ(298, Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O, к) =$$

$$= -1692.2 \pm 3.4 \text{ Дж/(моль K)}.$$

По этой величине и стандартной энтальпии образования рассчитали стандартную функцию Гиббса образования тетрагидрата уранобората магния при 298.15 K:

$$\Delta_f G^\circ(298, Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O, к) =$$

$$= -5059 \pm 11 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена теплоемкость и рас-

Таблица 3. Термодинамические функции кристаллического $Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$ (p = 101.325 кПа)

T, K	C_p°, Дж/(моль K)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль K)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.318	0.0004	0.106	0.000132
10	2.42	0.0055	0.736	0.001841
15	6.64	0.0276	2.478	0.009549
20	12.56	0.0747	5.141	0.02817
25	20.36	0.156	8.733	0.06234
30	30.06	0.2817	13.29	0.1169
35	39.76	0.4563	18.65	0.1966
40	49.17	0.6788	24.59	0.3047
45	58.42	0.9477	30.91	0.4432
50	68.39	1.264	37.57	0.6143
60	88.44	2.051	51.87	1.061
70	106.6	3.025	66.85	1.654
80	126.3	4.189	82.36	2.399
90	145.2	5.548	98.34	3.303
100	162.4	7.087	114.5	4.367
110	179.2	8.796	130.8	5.594
120	195.0	10.67	147.1	6.983
130	210.1	12.69	163.3	8.535
140	224.6	14.87	179.4	10.25
150	238.4	17.18	195.4	12.12
160	251.5	19.63	211.2	14.16
170	264.1	22.21	226.8	16.35
180	276.1	24.91	242.2	18.69
190	287.8	27.73	257.5	21.19
200	299.2	30.67	272.5	23.84
210	310.2	33.72	287.4	26.64
220	320.9	36.87	302.1	29.59
230	331.2	40.13	316.6	32.68
240	341.2	43.49	330.9	35.92
250	350.6	46.95	345.0	39.30
260	359.5	50.50	358.9	42.82
270	367.9	54.14	372.7	46.48
273.15	370.5	55.30	376.9	47.66
280	375.8	57.86	386.2	50.27
290	383.4	61.66	399.5	54.20
298.15	389.3	64.81	410.2	57.50
300	390.6	65.53	412.6	58.26
310	397.9	69.47	425.6	62.45
320	405.3	73.49	438.3	66.77
330	413.4	77.58	450.9	71.22
340	422.6	81.76	463.4	75.79
344	426.7	83.46	468.3	77.65

считаны стандартные термодинамические функции кристаллического $Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$ в области от $T \longrightarrow 0$ до 340 K, а также определены стандартные термодинамические характеристики образования тетрагидрата уранобората магния из простых веществ при 298.15 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32363) и гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и их научных руководителей (№ МК-1612.2005.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Князев А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 211.
2. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьёв А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. С. 184.
3. *Черноруков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В.* // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 5. С. 427.
4. *Codata Key Values* // J. Chem. Thermodyn. V. 7. № 1. P. 1.
5. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибанин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
6. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР. 1968–1981. Вып. I–X.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1381–1385

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:546.791.6

ТЕРМОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА $A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot nH_2O$ (A^{III} – Y, Ln, n = 0, 10)

© 2006 г. Н. Г. Чернорукова, А. В. Князев, Т. А. Гурьева

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 22.06.2005 г.

Методом реакционной калориметрии при 298.15 K определены стандартные энтальпии образования безводных ураносиликатов редкоземельных элементов и их декагидратов. Рассчитаны стандартные энтальпии дегидратации и стандартные энтальпии реакций синтеза изученных соединений.

В данной работе приведены результаты термохимических исследований соединений ряда $A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot nH_2O$, где A^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu , Y; n = 0 и 10.

Исследуемые соединения состава $A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot nH_2O$ получали по реакции осаждения из раствора, содержащего хлорид редкоземельного элемента, метасиликат натрия и ацетат уранила в атомном соотношении A^{III} : Si : U = 0.33 : 1 : 1 [1]. Полученный аморфный осадок вместе с маточным раствором помещали в герметично закрытую стеклянную ампулу и выдерживали в термостате при температуре 90°C в течение недели. Затем, для увеличения кристалличности осадка ампулу переносили в термошкаф и выдерживали при температуре 60°C 14 дней. Осадок промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Синтез ураносиликата аммония проводили по методике описанной в [2].

Элементный анализ на содержание редкоземельного элемента, урана и кремния проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 ат.%. Количество кристаллизационной воды определяли статическим методом термического анализа. По данным элементного и термического анализов, состав полученных соединений соответствовал формульной единице $A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ и $NH_4HSiUO_6 \cdot 0.5H_2O$. Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 (FeK_α-излучение). По результатам рентгенофазового анализа исследуемые соединения имеют слоистое строение.

Согласно [1–4] слои образованы координационными полиэдрами атомов урана и кремния. Пентагональные бипирамиды UO_7 соединены по общему ребру в бесконечные цепи, связь которых между собой осуществляется с помощью тетраэдров SiO_3OH. Атомы металла и молекулы воды расположены в межслоевом пространстве и принимают участие в связывании слоев друг с другом. Индицирование рентгенограмм соединений выполнено в соответствии с данными работы [1] в триклинных осях. Оно показало полную фазовую аналогию ураносиликатов редкоземельных элементов.

Получение безводных ураносиликатов редкоземельных элементов проводили путем дегидратации декагидратов при 540–660 K в зависимости от природы межслоевого атома.

Экспериментальный термохимический материал получен с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [5, 6]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего (5 $см^3$), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего (40 $см^3$) с раствором азотной кислоты. Смешивание реагентов в случае декагидратов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда, тогда как в случае безводных соединений – путем разбивания запаянной стеклянной ампулы, содержащей вещество, о дно внешнего тефлонового сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали термометром Бекмана. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2). Систематическая погрешность измерений оценена в серии опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации "ос.ч." в бидистиллированной воде. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%. В качестве примера в табл. 1 приведены резуль-

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $La(HSiUO_6)_3$ в 4 М растворе азотной кислоты при 298.15 K

m, г	$\Delta t_{оп}$, K	$\Delta t_н$, K	q, Дж	W, Дж/K	$-\Delta_r h°$, Дж	$-\Delta_r H°$, кДж/моль
0.10245	0.121	0.121	29.3	242.1	29.29	351.2
0.09850	0.120	0.123	29.2	237.4	28.49	355.3
0.09915	0.120	0.122	29.2	239.3	28.72	355.8

Обозначения: m – масса вещества, $t_{оп}$ – подъем температуры в результате химической реакции, $t_н$ – подъем температуры в результате пропускания электрического тока через нагреватель, q – количество электрической энергии, прошедшей через нагреватель, W – энергетический эквивалент калориметрической системы, $\Delta_r h°$ – стандартная энтальпия химической реакции в расчете на указанную навеску вещества. Среднее значение $\Delta_r H° = -354.1 \pm 1.5$ кДж/моль.

таты определения энтальпии растворения $La(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ в 4 М водном растворе азотной кислоты при 298.15 K.

Для расчета стандартных энтальпий образования ураносиликатов редкоземельных элементов выбрана приведенная ниже термохимическая схема. При 298.15 K определяли энтальпии реакций соответствующих соединений с раствором азотной кислоты (4 М)

Таблица 2. Стандартные энтальпии ($-\Delta_r H°$, кДж/моль) растворения $A^{III}(HSiUO_6)_3$ (I), $A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ (II), $A^{III}(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (III) и $A^{III}(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (значение в скобках) в 4 М растворе HNO_3 при 298.15 K

A^{III}	I	II	III
La	354.1 ± 1.5	120.3 ± 0.8	−21.2 ± 0.2
Ce	367.0 ± 2.1	135.0 ± 1.0	−19.5 ± 0.2
Pr	379.2 ± 1.9	150.9 ± 1.2	−17.8 ± 0.2
Nd	364.0 ± 1.8	132.1 ± 0.9	−21.7 ± 0.1
Sm	356.0 ± 1.5	143.1 ± 1.1	−25.3 ± 0.3
Eu	393.8 ± 1.7	178.5 ± 1.2	−19.9 ± 0.2
Gd	380.0 ± 2.1	169.7 ± 0.9	−14.3 ± 0.1
Tb	385.2 ± 2.0	182.0 ± 1.0	−11.3 ± 0.1
Dy	353.9 ± 2.2	146.0 ± 0.8	−15.2 ± 0.1
Y	189.9 ± 1.1	343.7 ± 2.2	−13.7 ± 0.2
Ho	369.5 ± 2.5	147.8 ± 0.9	(5.4 ± 0.1)
Er	425.4 ± 1.9	191.2 ± 1.3	(17.1 ± 0.2)
Tm	418.4 ± 1.7	178.5 ± 0.9	(23.7 ± 0.2)
Yb	414.1 ± 2.1	177.3 ± 1.1	(14.7 ± 0.1)
Lu	394.2 ± 2.4	177.9 ± 1.0	(9.6 ± 0.1)

Примечание. Величина $-\Delta_r H° = 35.6 \pm 0.5$ ($NH_4HSiUO_6 \cdot 0.5H_2O$), -17.8 ± 0.1 кДж/моль (NH_4NO_3).

$$NH_4HSiUO_6 \cdot 0.5H_2O(к) + \\ + HNO_3(р\text{-}р\ в\ H_2O) \longrightarrow раствор\ 1, \quad (1)$$

$$A^{III}(NO_3)_3 \cdot mH_2O(к) + раствор\ 1 \longrightarrow \\ \longrightarrow раствор\ 2, \quad (2)$$

$$A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot nH_2O(к) + \\ + HNO_3(р\text{-}р\ в\ H_2O) \longrightarrow раствор\ 3, \quad (3)$$

$$NH_4NO_3(к) + раствор\ 3 \longrightarrow раствор\ 4, \quad (4)$$

$$H_2O(ж) + раствор\ 4 \longrightarrow раствор\ 5, \quad (5)$$

$m = 6$ (La – Dy, Y), $m = 4$ (Ho – Lu).

Поскольку атомные соотношения элементов в левых частях уравнений (2) и (5) одинаковы, полагали, что составы образующихся растворов (2) и (5) идентичны. С учетом этих замечаний вычитание суммы уравнений (3), (4) и (5) из суммы уравнений (1) и (2) приводит к схеме реакций:

$$3NH_4HSiUO_6 \cdot 0.5H_2O(к) + \\ + A^{III}(NO_3)_3 \cdot mH_2O(к) = \\ = A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot nH_2O(к) + 3NH_4NO_3(к) + \\ + (m - n + 1.5) \cdot H_2O(ж), \quad (6)$$

энтальпии которых по закону Гесса равны (T = = 298.15 K)

$$\Delta_r H_6^\circ = 3\Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ - \Delta_r H_3^\circ - 3\Delta_r H_4^\circ - \\ - (m - n + 1.5)\Delta_r H_5^\circ.$$

Энтальпия реакции (5) в пределах погрешности измерений равна нулю. Значения энтальпий реакций (1)–(4) приведены в табл. 2.

По величинам $\Delta_r H_6^\circ$ и известным энтальпиям образования вспомогательных веществ [7, 8], вычисляли стандартные энтальпии образования при 298.15 K ураносиликатов редкоземельных эле-

ментов (табл. 3). Погрешности энтальпий образования определяли по закону сложения ошибок.

Значения стандартных энтальпий образования декагидратов ураносиликатов трехвалентных элементов, их безводных аналогов и кристаллических хлоридов лантаноидов симбатно увеличиваются с увеличением порядкового номера элемента, проявляя аномалию в виде максимума, соответствующего производному европия (рис. 1). Получены корреляционные уравнения вида

$$\Delta_f H°(A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot nH_2O) = f(\Delta_f H°(A^{III}Cl_3)):$$

$$\Delta_f H°(A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O) =$$

$$= 0.902\Delta_f H°(A^{III}Cl_3) - 9809,$$

$$\Delta_f H°(A^{III}(HSiUO_6)_3) = 0.827\Delta_f H°(A^{III}Cl_3) - 6803.$$

Полученные функции позволяют сделать вывод, что изменение стандартных энтальпий образования ураносиликатов лантаноидов зависит от вида редкоземельного элемента, а их абсолютное значение обусловлено видом анионной части соединений. При этом средний вклад кристаллизационной воды в величину стандартной энтальпии образования декагидратов ураносиликатов редкоземельных элементов, рассчитанный по уравнению

$$\Delta[\Delta_f H°] = (1/10)[\Delta_f H°(A^{III}(HSiUO_6)_3) -$$

$$- \Delta_f H°(A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O)],$$

равен 308 ± 2 кДж в расчете на 1 моль воды.

По величинам энтальпий растворения безводных соединений и соответствующих декагидратов (табл. 2) по закону Гесса вычисляли энтальпии реакций (табл. 4) дегидратации кристаллогидратов:

$$A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O(к) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow A^{III}(HSiUO_6)_3(к) + 10H_2O(ж). \quad (7)$$

Зависимость энтальпии дегидратации (рис. 2) от порядкового номера межслоевого атома имеет внутреннюю периодичность и может быть пред-

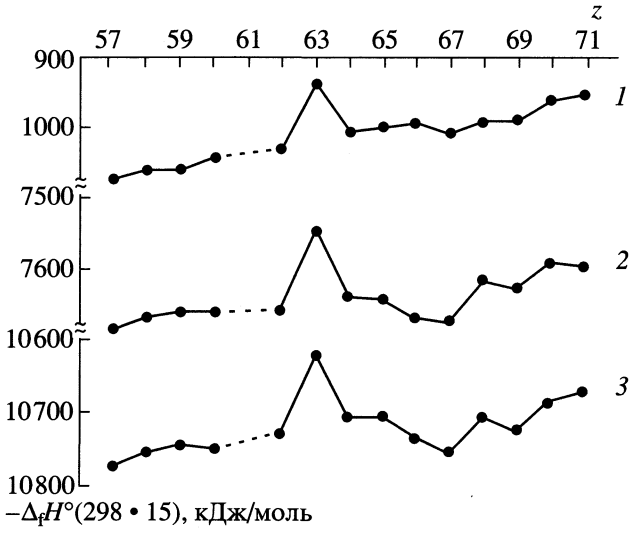


Рис. 1. Зависимости стандартных энтальпий образования хлоридов лантаноидов (*1*), декагидратов ураносиликатов редкоземельных элементов (*2*) и их безводных аналогов (*3*) от порядкового номера элемента.

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования ($-\Delta_f H°$, кДж/моль) образования $A^{III}(HSiUO_6)_3$ (I) и $A(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ (II) при 298.15 K

A^{III}	I	II
La	7682 ± 14	10774 ± 14
Ce	7665 ± 14	10755 ± 14
Pr	7659 ± 14	10745 ± 14
Nd	7658 ± 14	10748 ± 14
Sm	7656 ± 14	10727 ± 14
Eu	7544 ± 15	10618 ± 15
Gd	7636 ± 14	10705 ± 14
Tb	7641 ± 14	10702 ± 14
Dy	7667 ± 16	10733 ± 16
Ho	7676 ± 14	10756 ± 14
Er	7613 ± 14	10705 ± 14
Tm	7625 ± 14	10723 ± 14
Yb	7589 ± 14	10684 ± 14
Lu	7594 ± 16	10668 ± 16
Y	7700 ± 15	10712 ± 15

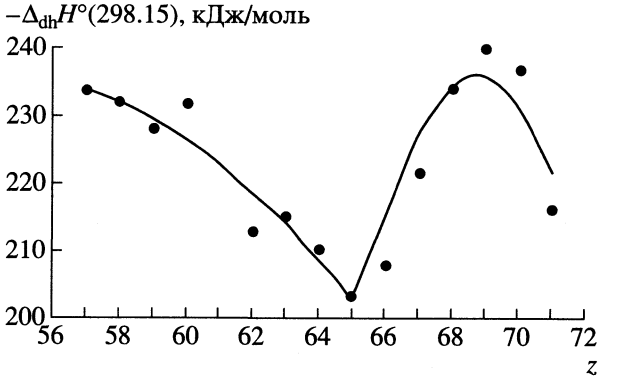


Рис. 2. Зависимость энтальпий дегидратации декагидратов ураносиликатов РЗЭ от порядкового номера элемента.

Таблица 4. Энтальпии (кДж/моль) и инкременты энтальпий реакций дегидратации соединений ряда $A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ при 298.15 K

A^{III}	$\Delta_{dh}H°$	A^{III}	$\Delta_{dh}H°$
La	233.8 ± 1.7	Dy	207.9 ± 2.3
Ce	232.0 ± 2.3	Ho	221.7 ± 2.7
Pr	228.1 ± 2.2	Er	234.2 ± 2.3
Nd	231.9 ± 2.0	Tm	239.9 ± 1.9
Sm	212.9 ± 1.9	Yb	236.8 ± 2.4
Eu	215.3 ± 2.1	Lu	216.3 ± 1.7
Gd	210.3 ± 2.3	Y	153.9 ± 2.5
Tb	203.2 ± 2.2		

Таблица 5. Стандартные энтальпии (кДж/моль) процессов (8)–(11) для $A(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ при 298.15 K

A	$\Delta_r H_8^\circ$	$\Delta_r H_9^\circ$	$\Delta[\Delta_{dh}H°(298)]$	$-\Delta[\Delta H_{реш}^\circ(298)]$
La	221 ± 14	0	0	0
Ce	233 ± 14	12	52	40
Pr	248 ± 15	27	86	59
Nd	235 ± 15	14	107	93
Sm	250 ± 15	29	186	157
Eu	279 ± 15	58	207	149
Gd	267 ± 15	46	228	182
Tb	280 ± 15	59	270	211
Dy	249 ± 17	28	287	259
Ho	250 ± 15	29	333	304
Er	288 ± 15	67	354	287
Tm	269 ± 15	48	375	327
Yb	279 ± 15	58	395	337
Lu	289 ± 17	68	420	352
Y	299 ± 15	78	1006	928

ставлена в виде двух функций. Первая функция характеризует изменение $\Delta_{dh}H°$ для соединений, содержащих редкоземельные элементы от лантана до гадолиния, на *f*-орбиталях которых содержится не более одного электрона, а вторая – изменение данной величины для производных от тербия до лютеция, в которых лантаноид содержит на *f*-подуровне спаренные электроны.

По полученным нами и известным термодинамическим функциям образования ионов в водном растворе [7], вычисляли стандартные энтальпии реакций (8) синтеза (табл. 5) декагидратов уранасиликатов редкоземельных элементов:

$$A^{3+}(\text{р-р}) + 3H_4SiO_4(\text{р-р}) + 3UO_2^{2+}(\text{р-р}) + 10H_2O(\text{ж}) \longrightarrow A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O(\text{к}) + 9H^+(\text{р-р}). \quad (8)$$

Как следует из полученных результатов, синтез изучаемых уранасиликатов является эндотермическим процессом ($220 < \Delta_r H_8^\circ < 300$ кДж/моль), т.е. энергия, выделяющаяся при образовании кристаллической решетки $A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$, не компенсирует энергетические затраты, связанные с дегидратацией ионно-молекулярных форм A^{3+}, H_4SiO_4 и UO_2^{2+} в водном растворе.

Для оценки различия энтальпий "решеток" соединений $A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O(\text{к})$ рассмотрим схему следующих гипотетических реакций:

$$A^{3+}(\text{р-р}) + La(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O(\text{к}) \longrightarrow A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O(\text{к}) + La^{3+}(\text{р-р}), \quad (9)$$

где A^{III} – Y, Ce – Lu, энтальпии которых с учетом стандартных энтальпий образования уранасиликатов редкоземельных элементов (табл. 3) и ионов A^{3+} в водном растворе [7] равны $\Delta_r H_9^\circ$ (табл. 5).

Эти величины определяются следующими разностями:

$$\Delta[\Delta H_{реш}^\circ] = [\Delta H_{реш}^\circ(La(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O) - \Delta H_{реш}^\circ(A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O)]$$
$$\text{и} \quad \Delta[\Delta_{dh}H°] = [\Delta_{dh}H°(A^{3+}, \text{р-р}) - \Delta_{dh}H°(La^{3+}, \text{р-р})] \quad [9] \text{ (табл 5).} \quad (10)$$

Таким образом, $\Delta_r H_9^\circ = \Delta[\Delta H_{реш}^\circ] + \Delta[\Delta_{dh}H°]$; откуда

$$\Delta[\Delta H_{реш}^\circ] = \Delta_r H_9^\circ - \Delta[\Delta_{dh}H°] \quad \text{(табл 5).} \quad (11)$$

Из приведенных расчетов видно, что энтальпии "решеток" уранасиликатов трехвалентных элементов уменьшаются в ряду производных Y → Lu → Yb → Tm → Ho → Er → Dy → Tb → Gd → Sm → Eu → Nd → Pr → Ce → La, что соответствует уменьшению устойчивости соединений по мере увеличения размера межслоевого атома.

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые определены и проанализированы стандартные энтальпии образования при

298.15 K кристаллических ураносиликатов редкоземельных элементов и их декагидратов, а также стандартные энтальпии реакций при 298.15 K синтеза и дегидратации тех же соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чернуков Н.Г., Князев А.В., Гурьева Т.А., Чупров Л.А.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 8. С. 1230.
2. *Чернуков Н.Г., Кортиков В.Е.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. С. 100.
3. *Rosenzweig A., Ryan R.R.* // American Mineralogist. 1975. V. 60. P. 448.
4. *Smith D.K., Gruner J.W., Lipscomb W.N.* // Amer. Mineralogist. 1957. V. 42. P. 594.
5. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. 301 с., Ч. 2. 433 с.
6. *Карякин Н.В., Чернуков Н.Г., Сулейманов Е.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1366.
7. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР. 1968–1981. Вып. I–X.
8. *Чернуков Н.Г., Князев А.В., Шейман М.С. и др.* // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 3. В печати.
9. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. 304 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1386–1391

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.122: 536.123

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ДЕФЕКТОВ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В КОБАЛЬТИТЕ ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОМ АКЦЕПТОРНЫМИ ПРИМЕСЯМИ (Sr И Ni)

© 2006 г. Т. В. Аксенова, А. Н. Петров, В. А. Черепанов, Л. Я. Гаврилова

Уральский государственный университет, Екатеринбург

E-mail: Vladimir.Cherepanov@usu.ru

Поступила в редакцию 16.11.2005 г.

Методом высокотемпературной термогравиметрии в интервалах $723 \le T$, K ≤ 1373 и $10^{-3} \le p_{O_2}$, атм ≤ 1 изучена кислородная нестехиометрия (δ) кобальтитов лантана, легированных акцепторными примесями (Sr и Ni) состава $La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.3$). Показано, что частичная замена кобальта на никель, а лантана на стронций приводит к возрастанию кислородной нестехиометрии δ. Вычислены парциальные мольные энтальпии $\Delta\bar{H}_O^\circ$ и энтропии $\Delta\bar{S}_O^\circ$ процесса выделения кислорода в твердой фазе. Предложены и проанализированы модели образования точечных дефектов. Методом нелинейной регрессии экспериментальных и теоретических изотермических зависимостей $\lg p_{O_2}$–δ определены константы равновесия процессов образования и концентрации доминирующих точечных дефектов: ионизированных вакансий кислорода $V_O^{\cdot\cdot}$, дырок $Me_{Co}^{\cdot}$ ($Co_{Co}^{\cdot}$ и $Ni_{Co}^{\cdot}$) и электронов Me_{Co}' (Co_{Co}' и Ni_{Co}'), локализованных на 3*d*-переходных металлах.

Перовскитоподобные манганиты и кобальтиты $LnMeO_{3\pm\delta}$ (где Ln – редкоземельные элементы (РЗЭ), Me = Mn и Co) нашли применение в качестве материалов катодов CO_2-лазеров [1, 2], электродов топливных элементов [3], кислородных мембран [4, 5], магниторезистеров [6] и катализаторов дожигания выхлопных газов [7, 8]. Варьирование целевых свойств таких материалов достигается путем изоморфного легирования перовскитоподобной структуры оксидов по додекаэдрическим и октаэдрическим позициям. Присутствие атомов 3*d*-переходных металлов, обладающих магнитным моментом и переменной валентностью, широкие области гомогенности по кислороду и способность к гомо- и гетеровалентным замещениям перовскитоподобных структур без катастрофических фазовых изменений предопределяют огромное многообразие и уникальность их электромагнитных свойств.

В последнее время интенсивно исследовались частично замещенные акцепторными примесями по додекаэдрическим позициям кобальтиты лантана $La_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$, (где Me – Ca, Sr, Ba). Было показано, что в твердых растворах $La_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$ при увеличении содержания щелочно-земельного металла возрастает кислородная нестехиометрия [9–12] и кардинально изменяются электромагнитные свойства [6, 13, 14].

Кобальтиты лантана с частичной заменой кобальта в октаэдрических позициях на другие 3*d*-переходные металлы менее изучены. Известно, что изоморфное замещение кобальта донорными примесями (Mn или Fe) повышает стабильность кислородных мембран, но несколько ухудшает их электротранспортные свойства [4, 15, 16]. Введение акцепторной примеси (например, Cu) приводит к повышению кислородной нестехиометрии [17, 18] и значительно улучшает электрокаталитическую активность катодов высокотемпературных топливных элементов [19], но уменьшает их термодинамическую стабильность.

Данных о кислородной нестехиометрии и электрических свойствах кобальтитов лантана, легированных никелем, в литературе не обнаружено. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению влияния внешних параметров (p_{O_2}, T) и состава на термодинамику образования дефектов кислородной нестехиометрии в частично замещенных акцепторными примесями (Sr и Ni) кобальтитах лантана $La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования состава $La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.3$) получали по стандартной керамической технологии [20]. Фазовый состав контролировали рентгенографически. Структурные параметры уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда. Рентгено-

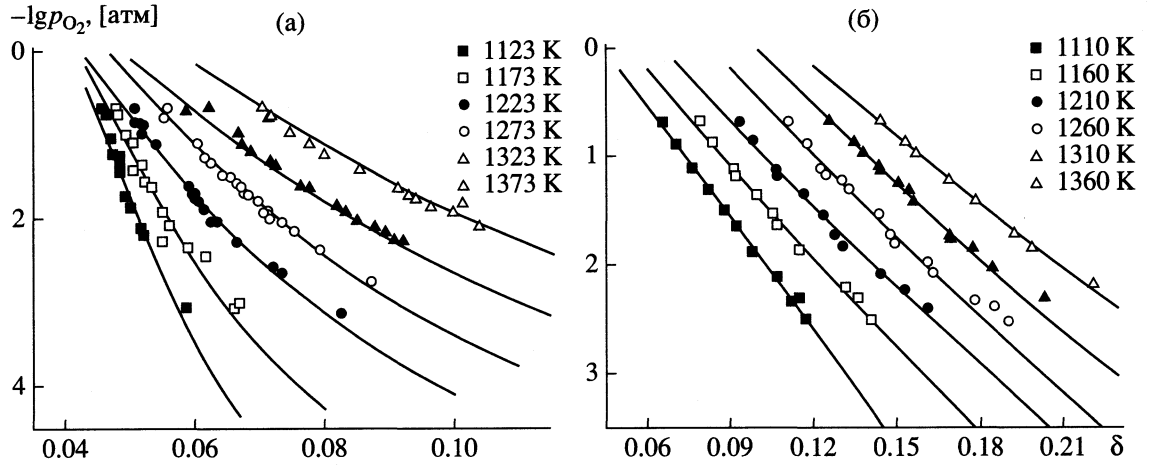


Рис. 1. Изотермические зависимости кислородной нестехиометрии δ от парциального давления кислорода для $La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$; $x = 0.1$ (а) и 0.3 (б). Точки – эксперимент, линии – теория.

граммы образцов проиндексированы в гексагональной установке ромбоэдрической ячейки (пр. гр. $R\bar{3}c$). Параметры элементарных ячеек a = = 5.444 Å, c = 13.135 Å, V = 337.24 Å^3 для $x = 0.1$, a = = 5.434 Å, c = 13.186 Å, V = 337.28 Å^3 для $x = 0.3$.

Кислородную нестехиометрию (δ) оксидов исследовали методом термогравиметрического анализа в интервале температур 650–1100°C и давлений кислорода 10^{-3}–1 атм по методике, описанной ранее [10]. Значение абсолютной нестехиометрии определяли путем прямого восстановления образцов в токе водорода. Полученные экспериментальные данные в форме изотермических зависимостей $\lg p_{O_2}$ представлены на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс обмена кислородом между твердой оксидной и газообразной фазами можно представить следующей реакцией:

$$La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta_0} = \\ = La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta} + (\Delta\delta/2)O_2. \quad (1)$$

Полученные экспериментальные данные позволяют рассчитать парциальные мольные энтальпии и энтропии процесса выделения кислорода в кристалле фиксированного состава:

$$\Delta\bar{H}_O^\circ = -\frac{R}{2}\left(\frac{\partial \ln p_{O_2}}{\partial(1/T)}\right)_{\delta=\text{const}}, \\ \Delta\bar{S}_O^\circ = \frac{R}{2}\left(\frac{\partial(T\ln p_{O_2})}{\partial T}\right)_{\delta=\text{const}}. \quad (2)$$

Вычисленные значения $\Delta\bar{H}_O^\circ$ и $\Delta\bar{S}_O^\circ$ в зависимости от величины кислородной нестехиометрии в $La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ приведены на рис. 2. Видно, что с возрастанием содержания стронция процесс выделения кислорода в газовую фазу энергетически облегчается. Линейный характер зависимостей полученных парциальных мольных энтальпий и энтропий с ростом дефицита кислорода (δ) в твердой фазе, по всей видимости, свидетельствует о статистическом распределении кислородных вакансий по кристаллографическим позициям.

Ранее было показано [9–12], что для адекватного описания дефектной структуры подобных оксидов, наряду с атомным разупорядочением

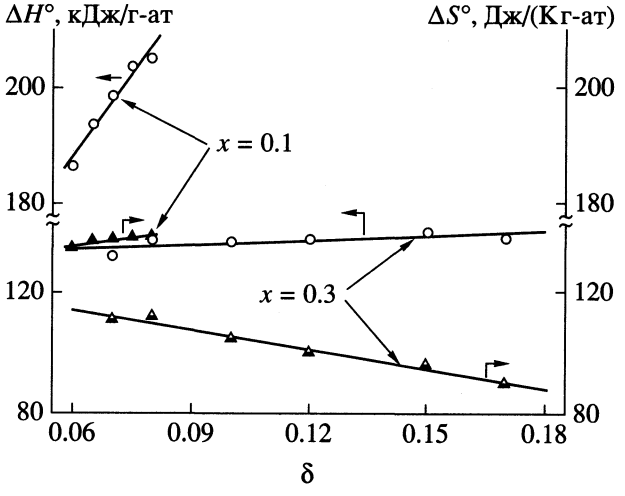


Рис. 2. Зависимости парциальных мольных энтальпии и энтропии процесса выделения кислорода из кристаллической решетки $La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$.

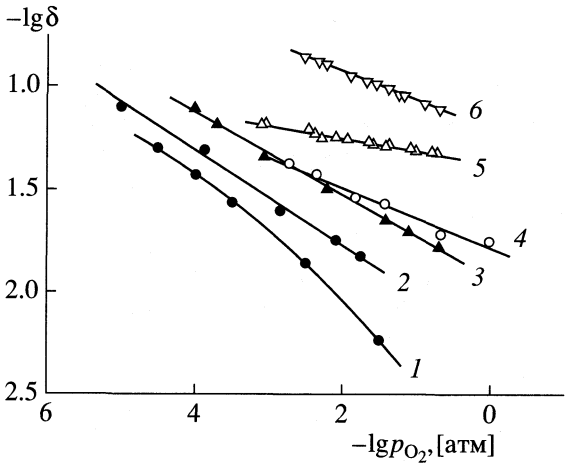


Рис. 3. Сравнение данных по кислородной нестехиометрии для кобальтитов лантана при 1173 K, *1* – $LaCoO_{3-\delta}$ [21], *2* – $LaCoO_{3-\delta}$ [9], *3* – $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$ [12], *4* – $LaCo_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$ [18], *5* – $La_{0.9}Sr_{0.1}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$, *6* – $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ (наши данные).

(образованием вакансий в кислородной подрешетке):

$$\square = (1/2)O_2 + V_O^{\cdot\cdot} + 2e', \qquad (3)$$

необходимо учитывать собственное электронное разупорядочение:

$$\square = e' + h^{\cdot} \qquad (4)$$

или с учетом возможной локализации электронных дефектов на 3*d*-переходных металлах (Me):

$$2Me^{\times} = Me' + Me^{\cdot}. \qquad (5)$$

Представленные на рис. 3 изотермические зависимости кислородной нестехиометрии твердых растворов на основе кобальтита лантана $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (Me = Ni, Cu) с различным содержанием (*x*, *y*) акцепторных примесей, полученные разными авторами [9, 12, 18] демонстрируют, что замена кобальта на никель (или медь) приводит к значительному возрастанию дефицита кислорода в сложных оксидах. Этот факт свидетельствует о том, что внедряемые в подрешетку лантана стронций и в подрешетку кобальта никель (медь) облегчают вакансионное разупорядочение в кислородной подрешетке, являясь полностью (Sr'_{La}) или частично (Me'_{Co}) акцепторами электронов. При этом ионы стронция с фиксированной степенью окисления Sr^{2+} однозначно являются однократно отрицательно заряженными частицами Sr'_{La}, а 3*d*-переходные металлы в зависимости от окружения и термодинамических параметров среды могут изменять свою степень окисления ($Me^{\times}_{Me}$, Me'_{Me}, $Me^{\cdot}_{Me}$).

Принципиально компенсация избыточного отрицательного заряда акцепторной примеси возможна двумя путями – за счет возникновения эффективно положительно заряженных вакансий кислорода и/или возникновения свободных (или локализованных) дырок. В случае одновременного присутствия разных 3*d*-переходных металлов при большом различии их электроотрицательностей возможно разделение зарядов по различным по природе металлам, а при небольшом различии эти металлы могут считаться неразличимыми. Было показано, что модели дефектной структуры с различимыми по электроотрицательностям ионами кобальта и никеля гораздо хуже описывали полученные экспериментальные результаты, поэтому далее приведены модели, в которых примесный (никель) и основной (кобальт) атомы, локализующие электроны и дырки, неразличимы.

Таким образом, возможными дефектами кристаллической структуры частично замещенного кобальтита лантана $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ могут быть: вакансии кислорода – $V_O^{\cdot\cdot}$, фиксированное количество внедренного стронция Sr'_{La}, квазисвободные электроны и дырки – e', $h^{\cdot}$, либо локализованные на 3*d*-переходных металлах Me'_{Co}, $Me^{\cdot}_{Co}$.

Общее условие электронейтральности такого дефектного кристалла можно записать:

$$2[V_O^{\cdot\cdot}] + [Me^{\cdot}_{Co}] + p = [Me'_{Co}] + [Sr'_{La}] + n. \qquad (6)$$

Здесь *n* и *p* – концентрации квазисвободных электронов (e') и дырок ($h^{\cdot}$), $[Me'_{Co}]$, $[Sr'_{La}]$, и $[Me^{\cdot}_{Co}]$ – концентрации локализованных электронов и дырок, $[V_O^{\cdot\cdot}] = \delta$ – концентрация вакансий кислорода, которая равна экспериментально измеряемой кислородной нестехиометрии δ.

Определить степень локализации электронных дефектов исходя только из термогравиметрического эксперимента, без привлечения электрофизических методов не представляется возможным. Поэтому анализ термодинамики образования дефектов кислородной нестехиометрии оксидов $La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ проведен в предположении, что электроны и дырки могут быть как локализованы (Me'_{Co}, $Me^{\cdot}_{Co}$), так и делаколизованы (e', $h^{\cdot}$). Тогда в качестве основных процессов образования дефектов кислородной нестехиометрии можно рассмотреть две альтернативных модели.

Модель 1 (локализованных электронов):

$$O_O^{\times} + 2Me^{\times}_{Co} = (1/2)O_2 + V_O^{\cdot\cdot} + 2Me'_{Co},$$
$$K_1 = [V_O^{\cdot\cdot}][Me'_{Co}]^2 p_{O_2}^{0.5}/[O_O^{\times}][Me^{\times}_{Co}]^2, \qquad (I)$$

$$O_O^\times + 2Me_{Co}^\bullet = (1/2)O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Me_{Co}^\times, \quad K_2 = [V_O^{\bullet\bullet}][Me_{Co}^\times]^2 p_{O_2}^{0.5}/[O_O^\times][Me_{Co}^\bullet]^2, \quad \text{(II)}$$

$$2Me_{Co}^\times = Me_{Co}' + Me_{Co}^\bullet, \quad K_3 = [Me_{Co}'][Me_{Co}^\bullet]/[Me_{Co}^\times]^2. \quad \text{(III)}$$

Модель 1а (делокализованных электронов):

$$O_O^\times = (1/2)O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e', \quad K_{1a} = [V_O^{\bullet\bullet}]n^2 p_{O_2}^{0.5}/[O_O^\times], \quad \text{(Ia)}$$

$$O_O^\times + 2h^\bullet = (1/2)O_2 + V_O^{\bullet\bullet}, \quad K_{2a} = [V_O^{\bullet\bullet}]p_{O_2}^{0.5}/[O_O^\times]p^2, \quad \text{(IIa)}$$

$$\square = e' + h^\bullet, \quad K_{3a} = np. \quad \text{(IIIa)}$$

Константы равновесия этих реакций взаимосвязаны $K_1 K_2^{-1} K_3^{-2} = 1$ и $K_{1a} K_{2a}^{-1} K_{3a}^{-2} = 1$. Общее условие электронейтральности (6) аппроксимируется выражениями:

для модели 1 $$2\delta + [Me_{Co}^\bullet] = [Sr_{La}'] + [Me_{Co}'], \quad (7)$$

для модели 1а $$2\delta + p = [Sr_{La}'] + n. \quad (8)$$

Концентрации доминирующих дефектов связаны системами нелинейных уравнений, которые составлены на основе закона действия масс, условия электронейтральности, баланса массы и постоянства отношений числа различных узлов кристалла.

Модель 1:

$$K_1 = \frac{\delta[Me_{Co}']^2 p_{O_2}^{0.5}}{(3-\delta)[Me_{Co}^\times]^2}, \quad K_2 = \frac{\delta[Me_{Co}^\times]^2 p_{O_2}^{0.5}}{(3-\delta)[Me_{Co}^\bullet]^2}, \quad K_3 = \frac{[Me_{Co}'][Me_{Co}^\bullet]}{[Me_{Co}^\times]^2}, \quad (9)$$

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Me_{Co}^\bullet] = [Sr_{La}'] + [Me_{Co}'],$$

$$[Me_{Co}^\times] + [Me_{Co}^\bullet] + [Me_{Co}'] = 1.$$

Модель 1а:

$$K_{1a} = \frac{\delta n^2 p_{O_2}^{0.5}}{(3-\delta)}, \quad K_{2a} = \frac{\delta p_{O_2}^{0.5}}{(3-\delta)p^2}, \quad K_{3a} = np \quad (10)$$

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + p = [Sr_{La}'] + n$$

Решениями[1] этих систем уравнений (7), (8) (где $[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta$, и $[Sr_{La}'] = x$) будут следующие соотношения:

модель 1

$$[Me_{Co}'] = 2\delta - x - \frac{D + C^{1/2}}{2(4K_3 - 1)}, \quad [Me_{Co}^\bullet] = \frac{-D - C^{1/2}}{2(4K_3 - 1)}, \quad (11)$$

$$p_{O_2} = \frac{-K_1^{0.5}(D + C^{1/2})(3-\delta)^{0.5}}{\delta^{0.5} 2(4K_3 - 1)(1 - 2\delta + x + (D + C^{1/2})/(4K_3 - 1))}.$$

Здесь $D = -4K_3 - 4K_3 x + 8K_3\delta - 2\delta + x$, $C = 16K_3\delta x + 4K_3 + 4\delta^2 - 4\delta x + x^2 - 16K_3\delta^2 - 4K_3 x^2$;

модель 1а

$$n = \delta - \frac{x}{2} + \frac{C^{1/2}}{2}, \quad p = K_{3a}\left(\delta - \frac{x}{2} + \frac{C^{1/2}}{2}\right)^{-1}, \quad p_{O_2} = \frac{K_{1a}^2 (3-\delta)^2}{(\delta - x/2 + C^{1/2}/2)\delta^2}, \quad (12)$$

Здесь $C = 4\delta^2 - 4\delta x + x^2 + 4K_3$.

Полученные решения были использованы для анализа экспериментальных зависимостей $\lg p_{O_2}$–δ. Входящие в уравнения (11) и (12) константы равновесия процессов образования дефектов были вычислены из экспериментальных изотермических зависимостей методом нелинейной регрессии. Полученные результаты сведены в табл. 1 и 2.

Изотермические зависимости $\lg p_{O_2}$–δ, вычисленные по моделям 1 и 1а представлены на рис. 3 в виде сплошных линий и практически сливаются. Очевидно, что обе предложенные модели хорошо описывают процесс обмена кислородом между твердой оксидной и газообразной фазами.

Полученные результаты позволяют вычислить изотермические зависимости концентраций доминирующих дефектов от кислородной нестехиометрии твердой оксидной фазы или от парциального давления кислорода в газовой атмосфере. На рис. 4 в качестве примера представлены зависимости концентраций дефектов для $La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ при 1273 K от давления кислорода, вычисленные на основе теоретической модели 1 (уравнения (6)). Представленные зависимости позволяют спрогнозировать природу электропереноса исследованных оксидов в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой атмосфере.

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

Таблица 1. Результаты расчета констант равновесия процессов образования дефектов в $La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.3$) (Δ – стандартное отклонение определяемой величины, r – коэффициент корреляции)

T, K	$K_1 = K_2K_3^2$	K_2	ΔK_2	K_3	ΔK_3	r
			Модель 1, $x = 0.1$			
1123	2.06×10^{-7}	25.18	4.04	0.00009	2×10^{-5}	0.95722
1173	8.00×10^{-7}	24.29	6.44	0.00018	4×10^{-5}	0.92635
1223	2.78×10^{-6}	18.87	2.02	0.00039	3×10^{-5}	0.98994
1273	8.74×10^{-6}	17.57	2.56	0.0007	7×10^{-5}	0.99078
1323	2.52×10^{-5}	8.421	1.65	0.0017	2×10^{-4}	0.99055
1373	6.75×10^{-5}	9.03	1.20	0.00276	2×10^{-4}	0.99504
			Модель 1, $x = 0.3$			
1110	3.408×10^{-6}	0.1792	0.0098	0.00436	0.00062	0.9944
1160	2.208×10^{-5}	0.2203	0.0179	0.01001	0.00127	0.99123
1210	5.605×10^{-5}	0.3025	0.0330	0.01361	0.00184	0.98811
1260	8.506×10^{-5}	0.5668	0.0693	0.01225	0.00167	0.985
1310	1.779×10^{-4}	0.8474	0.0622	0.01449	0.00102	0.9961
1360	4.380×10^{-4}	0.9467	0.0935	0.02151	0.00180	0.99696
T, K	K_1	ΔK_1	$K_2 = K_1K_3^{-2}$	K_3	ΔK_3	r
			Модель 1a, $x = 0.1$			
1123	2.07×10^{-7}	3.84×10^{-8}	40.751	9×10^{-5}	1×10^{-5}	0.95772
1173	5.92×10^{-7}	9.63×10^{-8}	32.319	1.3×10^{-4}	2×10^{-5}	0.94378
1223	2.66×10^{-6}	1.77×10^{-7}	26.122	3.6×10^{-4}	3×10^{-5}	0.9887
1273	7.01×10^{-6}	4.55×10^{-7}	21.470	6.4×10^{-4}	7×10^{-5}	0.98774
1323	2.01×10^{-5}	1.59×10^{-6}	17.909	0.00128	1.9×10^{-4}	0.98265
1373	5.20×10^{-5}	1.86×10^{-6}	15.138	0.00185	1.7×10^{-4}	0.99508
			Модель 1a, $x = 0.3$			
1110	1.43×10^{-6}	4.85×10^{-7}	0.28001	0.00226	0.00044	0.99191
1160	1.3×10^{-5}	2.46×10^{-6}	0.33602	0.00622	0.00078	0.9889
1210	3.7×10^{-5}	5.42×10^{-6}	0.50144	0.00859	0.00103	0.98634
1260	6×10^{-5}	7.43×10^{-6}	0.92131	0.00807	0.00093	0.98519
1310	1.1×10^{-4}	6.18×10^{-6}	1.27731	0.00928	0.00052	0.9963
1360	2.4×10^{-4}	9.92×10^{-6}	1.67783	0.01196	0.0006	0.99824

Таблица 2. Температурные зависимости вычисленных констант равновесия реакций образования дефектов в $La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ ($\lg K_i = A_i + B_i/T$)

x	A_1	B_1	A_2	B_2	A_3	B_3
			модель 1			
0.1	7.1260	−15510.68	−1.3643	3185.20	4.2452	−9347.94
0.3	−675.09	−6911.09	6.62483	−6911.09	−1.91798	−338.94
			модель 1a			
0.1	6.6254	−14978.43	−0.7518	2652.47	3.6886	−8815.45
0.3	5.55034	−12344.98	3.9527	−5069.31	0.79882	−3637.84

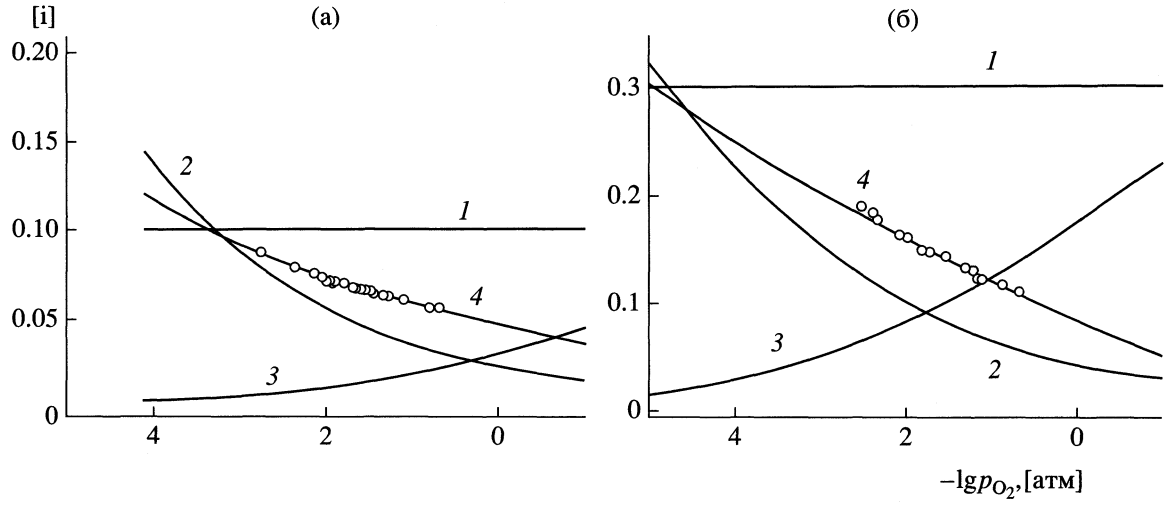


Рис. 4. Изотермические зависимости концентраций дефектов кислородной нестехиометрии при 1273 K; x = 0.1 (а) и 0.3 (б); *1* – $[Sr'_{La}]$, *2* – $[Me'_{Co}]$, *3* – $[Me^{\bullet}_{Co}]$, *4* – $[V^{\bullet\bullet}_{O}]$.

В заключение следует отметить, что для установления количественных характеристик процессов переноса зарядов необходимы дополнительные экспериментальные данные о зависимостях удельной электропроводности и термо-ЭДС от T и p_{O_2}.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 04-03-32118, 05-03-32477), РФФИ-Урал (№ 04-03-96136), Минобразнауки РФ и CRDF (№ EK-005-X1, BRHE 2004 post-doctoral fellowship award Y2-C-05-07).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зыбин Д.Н., Липатов Н.И., Пашинин П.П. и др.* // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 10. С. 622.
2. *Iehisa N., Fukaya K., Matsuo K. et al.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. № 2. P. 317.
3. *Dokiya M.* // Solid State Ionics. 2002. V. 152–153. P. 383.
4. *Bouwmeester H.J.M.* // Catalysis Today. 2003. V. 82. P. 141.
5. *Atkinson A., Ramos T.* // J. Power Sources. 2004. V. 130. P. 129.
6. *Raveau B.* // Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskite for Advanced Energy Systems / Ed. N. Orlovskaya and N. Browning. Boston; Dordrecht; L.: Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 25–36.
7. *Zhang H.M., Shimizu Y., Teraoka Y. et al.* // J. Catalysts. 1990. V. 121. P. 432.
8. *Isupova L.A., Sadykov V.A., Ivanov V.P. et al.* // React. Kinet. Catal. 1994. V. 53. № 1. P. 223.
9. *Mizusaki J., Mima Y., Yamamuchi S., Fueki K.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 80. P. 102.
10. *Petrov A.N., Cherepanov V.A., Kononchuk O.F., Gavrilova L.Ya.* // Ibid. 1990. V. 87. P. 69.
11. *Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M., Verweij H.* // Solid State Ionics. 1997. V. 96. P. 21.
12. *Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A.* // Solid Oxide Fuel Cells VI / Ed. by S.C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings Series. Pennington. NJ, 1999. PV 99-17. P. 404-414.
13. *Patil S.B., Keer H.V., Chakrabarty D.K.* // Phys. Stat. Sol. 1979. V. 52a. P. 681.
14. *Petrov A.N., Kononchuk O.F., Andreev A.V. et al.* // Solid State Ionic. 1995. V. 80. P. 189.
15. *Lankhorst M.H.R., Elshof J.E.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 130. P. 302.
16. *Kozhevnikov V.L., Leonidov I.A., Mitberg E.B. et al.* // Ibid. 2003. V. 172. P. 296.
17. *Zuev A.Yu., Petrov A.N., Pankov D.V.* // Solid Oxide Fuel Cells / Ed. by S.C. Singhal, M. Dokiya. The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, 1999. N.J. V. 99-19. P. 424–431.
18. *Петров А.Н., Зуев А.Ю., Панков Д.В., Буянова Е.С.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 36.
19. *Lisi L., Bagnasco G, Ciambelli P. et al.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 146. P. 176.
20. *Gavrilova L.Ya., Proskurnina N.V., Cherepanov V.A., Voronin V.I.* // Solid Oxide Fuel Cells VII / Ed. by H. Yokokawa and S.C. Singhal. The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ. 2001. PV 2001-16. P. 458–465.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1392–1395

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.31.539.1

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В КАНОНИЧЕСКОЙ ФОРМЕ

© 2006 г. В. И. Недоступ, О. В. Недоступ

Национальная академия наук Украины, Физико-химический институт им. А.В. Богатского, Одесса

E-mail: physchem@paco.net

Поступила в редакцию 27.09.2005 г.

Введением переменных T_0 и ρ (ρ – плотность, T_0 – параметрическая температура, зависящая от T и ρ) получено уравнение состояния смеси для энергии Гельмгольца, в котором присутствует в явном виде в качестве компонента – аналог индивидуального вещества, свойства которого определяются разнородным взаимодействием.

Проблема уравнения состояния смесей по-прежнему актуальна, поскольку именно смеси являются основными рабочими телами различных энергохимических процессов, а уравнения состояния смесей широко используются для моделирования этих процессов. Основные требования к уравнениям состояния – точность и простота, ибо в сложных математических моделях, описывающих эти процессы, объем, выделенный для термодинамической информации, невелик. Кроме того, как отмечается в последние годы, целесообразно чтобы уравнение состояния было в форме, связывающей энергию Гельмгольца с ее естественными переменными (в так называемой "канонической" форме), что позволит упростить задачи расчета химически реагирующих смесей и каталитических систем.

Современные уравнения состояния смесей можно условно разделить на три группы: 1) уравнения с коэффициентами зависящими от состава – Ван-дер-Вальса, вириальное и др.; 2) уравнения идеальной смеси с добавкой на неидеальность, например, Кричевского–Казарновского и т.д.; 3) уравнения, использующие теорию термодинамического подобия [1]. В первом случае только для вириальных коэффициентов есть обоснованная зависимость от состава. Но зависимость старших вириальных коэффициентов такова, что их использование для практических целей в широком диапазоне плотностей невозможно. Многообразие систем не позволяет указать универсальную добавку к приближению идеальной смеси, а использование для этих целей экспериментальных данных возможно лишь для небольшого круга веществ и вообще неэффективно. Использование теории термодинамического подобия для смесей начинается с проблемы опорных точек подобия – псевдокритических, либо иных, корректного решения которой нет до настоящего времени. Предлагаемая в работе модель уравнения состояния использует в конечном итоге все три упомянутых подхода к решению этой задачи.

Как отмечалось выше, не только для практических, но и для теоретических целей наибольший интерес представляет уравнение в виде $F(T, \rho)$, где F – энергия Гельмгольца, T – температура, ρ – плотность. Уравнение состояния в таких переменных принято называть каноническим или фундаментальным.

На основании экспериментальных данных для реальных газов и для модельных систем (12–6) и exp-6 в [2] показано, что в интервале плотностей до 1.5 $\rho_{кр}$ ($\rho_{кр}$ – критическая плотность) кривая идеальной энергии Гельмгольца – линия $\Delta F = (F - F_{id}) = 0$ прямолинейна в координатах T, ρ. Продолжая эту прямую до точки $T = 0$, мы получим значение плотности $\rho = \rho_0$. Осуществим следующие геометрические построения: из точки с координатами $T = 0$ и $\rho = \rho_0$ проведем лучи до состояния $\rho = 0$ и рассмотрим поведение этих лучей в координатах ΔF, ρ. В том же диапазоне плотностей до (1.5 $\rho_{кр}$) линии ΔF, ρ являются прямыми, что подтверждается данными для CO_2, CH_4, Ar, Xe, Kr, воздуха. Уравнение прямолинейных лучей можно получить из вириального уравнения состояния, записанного для энергии Гельмгольца

$$\Delta F/\rho = RTB + (1/2)RTC\rho + (1/3)RTD\rho^2, \quad (1)$$

где B, C, D – соответственно второй, третий, четвертый вириальные коэффициенты. Из выражения для полного дифференциала $d\Delta F/\rho = 0$ на каждом луче находим значение производной $\partial T/\partial\rho_{\Delta F/\rho = \text{const}}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_{\Delta F/\rho = \text{const}} = -TC/2\left(B + T\frac{dB}{dT}\right) = -\frac{T_0}{\rho_0}, \quad (2)$$

где T_0 – значение температуры на луче при $\rho = 0$. С другой стороны, значение $\Delta F/\rho$ при $T = T_0$ на основании (1) равно

$$\Delta F/\rho = RT_0B(T_0). \quad (3)$$

По существу (3) – уравнение состояния, где T_0 – параметрическая температура, определяющая положение луча, значение которой легко вычисляется по данным T, ρ и ρ_0 из соотношения $T = T_0(1 - \rho/\rho_0)$. В таблице 1 приведены результаты сравнения энергии Гельмгольца леннард-джонсовского флюида со значениями, рассчитанными на основе уравнения (3). Необходимое для определения T_0 значение ρ_0, найденное на основании соотношения (2) и значений B и C потенциала 12–6 [8] равно $\rho_0 = \rho_0^*(2/3)\pi N\sigma^3 = 4.794$. Из таблицы видно, что уравнение (3), несмотря на простоту, описывает свойство модельной системы (12–6) с погрешностью компьютерного эксперимента [3].

Уравнение (3) содержит лишь одну температурную функцию – второй вириальный коэффициент, который в уравнении состояния смеси имеет строгую зависимость от состава, в результате чего для бинарной смеси можно записать

$$\Delta F_{см} = x_1^2RT_0B_1(T_0)\rho + 2x_1x_2RT_0B_{12}(T_0)\rho + x_2^2RT_0B_2(T_0)\rho \quad (4)$$

при условии T_0 и ρ = idem. Входящие в уравнение конфигурационные части энергии Гельмгольца относятся к компонентам смеси (индексы 1 и 2); ΔF_{12} относится к гипотетическому компоненту 1–2, свойства которого определяются взаимодействием разнородных молекул:

$$\Delta F_{12} = RT_0B_{12}(T_0)\rho. \quad (5)$$

Особенностью введенной системы координат является то обстоятельство, что эффект от разнородного взаимодействия двух молекул, определенный в теоретическом уравнении состояния только со вторыми вириальными коэффициентами, распространяется на интервал плотностей, где справедливо уравнение (3). Величина ΔF_{12}, определенная по уравнению (4) и (5), полностью повторяет закономерности, присущие чистому веществу в интервале плотностей до 1.8 $\rho_{кр}$ в пределах погрешности ~2% по давлению. К величине $F_{12}(T_0, \rho)$, как относящейся к аналогу чистого вещества, применимы различные подходы обобщения и прогнозирования, основанные на теории термодинамического подобия.

Сравнение "экспериментальных" [3] и рассчитанных по уравнению состояния (3) значений $\Delta F/T^*$ модельной системы (12–6)

ρ^*	[3]	(3)
	$T^* = 1.35$	
0.2	–0.29	–0.296
0.6	–0.80	–0.799
1.5	–1.16	–1.168
	$T^* = 2.74$	
0.2	–0.03	–0.035
0.4	–0.04	–0.051
0.6	–0.05	–0.05
0.8	–0.02	–0.02
1.1	–0.06	0.06
1.4	–0.38	0.372
	$T^* = 5.0$	
0.4	0.18	0.176
0.8	–	–
1.0	0.57	0.577
1.2	–	–
1.33	0.93	0.946

Для выполнения условия T_0 = idem необходимо определить значения ρ_0 для компонентов 1 и 2, гипотетического вещества 1–2 и самой смеси $\rho_{0см}$:

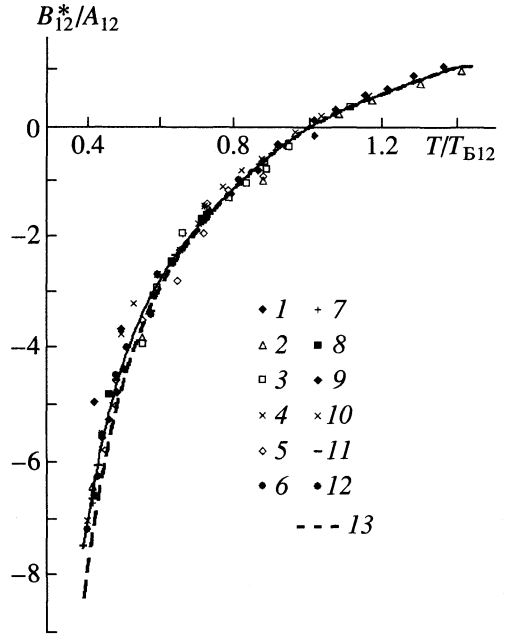
$$T_0 = \frac{T_1}{1-\rho/\rho_{01}} = \frac{T_2}{1-\rho/\rho_{02}} = \frac{T_{12}}{1-\rho/\rho_{012}} = \frac{T_{см}}{1-\rho/\rho_{0см}}. \quad (6)$$

В соотношении (6) ρ = idem для всех составляющих, поэтому задача сводится к определению T_1, T_2, и T_{12} по заданному значению $T_{см}$.

Возможность расчета $\rho_{0см}$ была исследована в [4] применительно к величине ρ_0 на кривой идеального газа. В итоге было получено соотношение, которое рекомендуется и для данного случая:

$$\rho_{0см}^{-1} = x_1^2\rho_{01}^{-1} + x_2^2\rho_{02}^{-1} + 2x_1x_2(1.033/8)(\rho_{01}^{-1/3} + \rho_{02}^{-1/3})^3. \quad (7)$$

Соотношение (7) было проверено нами для большого числа бинарных смесей, компоненты которых – углеводороды, их галогенопроизводные, оксиды углерода, компоненты воздуха и др. Погрешность соотношения (7), как правило, менее 2%. Анализ, приведенный в [4], показал, что такая погрешность ρ_0 соответствует погрешности уравнения состояния (0.6–0.8%).



Обобщенная зависимость второго вириального коэффициента перекрестного взаимодействия (16); *1* – CH_4–CF_4, *2* – Ar–Kr, *3* – N_2–C_2H_6, *4* – Ar–CH_4, *5* – CO_2–nC_4H_{10}, *6* – CO_2–C_3H_8, *7* – N_2–O_2, *8* – CH_4–CO_2, *9* – C_2H_6–C_3H_6, *10* – CH_4–Kr, *11* – N_2–Ar, *12* – Ar–CO, *13* – потенциал Леннард-Джонса 12–6.

Для многокомпонентных смесей уравнение (3) имеет вид

$$\Delta F_{см} = \sum\sum x_i x_j \Delta F_{ij} \qquad (8)$$

и содержит члены ΔF_{ij} от взаимодействия произвольных пар. Они могут быть определены на основе экспериментальных данных о свойствах бинарных смесей и использованы в уравнении состояния многокомпонентных смесей. Однако такой путь неудобен в первую очередь потому, что требует большого числа экспериментальных данных, которые не всегда имеются.

Как отмечалось выше, на величину ΔF_{12} могут быть распространены методы обобщения термодинамических свойств веществ. Запишем для гипотетического газа трехпараметрическое обобщенное уравнение состояния [5, 6]

$$\Delta F^*_{12} = A_{12}\Delta F^*(\Theta, \omega), \qquad (9)$$

где $\Delta F^* = \Delta F/RT$, $\omega = \rho/\rho_0$, $\Theta = T_0/T_Б$, ρ_0 и $T_Б$ (температура Бойля) – параметры кривой $\Delta F = 0$, определенные соотношением (2). Значение $T_Б$ – характерной температуры, при которой обращается в нуль второй вириальный коэффициент, известно для большого числа веществ [4] и широко используется в задачах прогнозирования и обобщения. С учетом (9) можно записать

$$B^*_{12} = A_{12}B^*(\Theta). \qquad (10)$$

Здесь A_{12} – тот же множитель, что и в (9), и определяется по соотношению, полученному нами ранее из соображения совмещения поверхностей состояния в координатах Θ, ω вдоль кривой идеального газа $\Delta Z = 0$ и критической точки.

Не вдаваясь в подробности методологии совмещения термодинамических поверхностей вдоль характерных линий, выпишем последовательную схему расчета, трансформированную для гипотетического вещества *ij*. В соответствии с системой доказательств [4], параметр, характеризующий "неподобие" двух газов b_{ij} равен

$$b_{ij} = \frac{0.3874 - (T_{кр i}T_{кр j}/T_{Б i}T_{Б j})^{1/2}}{T_{кр i}T_{кр j}/T_{Б i}T_{Б j} - (T_{кр i}T_{кр j}/T_{Б i}T_{Б j})^{1/2}}, \qquad (11)$$

где $T_{кр}$ и $T_Б$ – критическая температура и температура Бойля чистых компонентов соответственно.

Множитель A_{ij} уравнений (9) и (10) имеет вид

$$A_{ij} = (1 + b_{ij})^2. \qquad (12)$$

Параметры опорной точки гипотетического вещества

$$\rho^{-1}_{0ij} = (\rho^{1/3}_{0i} + \rho^{1/3}_{0j})^3/8, \qquad (13)$$

$$T_{Бij} = \xi(T_{Б i} + T_{Б j})^{1/2}, \qquad (14)$$

$$\xi = 1/(1 + b_{ij}). \qquad (15)$$

На рисунке 1 приведены результаты обработки экспериментальных данных [7] о вторых вириальных коэффициентах перекрестного взаимодействия в координатах $B^*_{12} = B_{12}\rho_{12}/A_{12} = f(T_{12}/T_{Б12})$. Обобщающее эти данные уравнение имеет вид:

$$B^*_{12} = 2.66432 + 0.82915\left(\frac{T}{T_{Б12}}\right)^{-1} - 7.58462\left(\frac{T}{T_{Б12}}\right)^{-2} + 6.50802\left(\frac{T}{T_{Б12}}\right)^{-3} - 3.11751\left(\frac{T}{T_{Б12}}\right)^{-4} + 0.80131\left(\frac{T}{T_{Б12}}\right)^{-5} - 0.10755\left(\frac{T}{T_{Б12}}\right)^{-6} + 0.0059987\left(\frac{T}{T_{Б12}}\right)^{-7}. \qquad (16)$$

Соотношение (16) описывает опытные данные [7] с погрешностью 2–3%, что в целом делает уравнение состояния (3) пригодным для точных физико-химических расчетов.

Представляет интерес проверить возможность описания обобщенной кривой $B^*_{12}(T/T_Б)$ потенциалом Леннард-Джонса (12–6). С этой целью табулированные значения $B^*(T^*)$ потенциала (12–6), приведенные в [8], преобразованы к виду $B^*\rho^*_0 =$

$= f(T^*/T^*_Б)$. Как отмечалось выше, значение $\rho^*_0 =$ $= 4.794$, а $T^*_Б = 3.418$. Из рисунка видно, что кривая потенциала Леннард-Джонса при $T^*/T^*_Б > 0.7$ совпадает, а при низких температурах проходит ниже обобщающей кривой, построенной с помощью метода наименьших квадратов. Однако и при $T^*/T^*_Б < 0.7$ кривая второго вириального коэффициента Леннард-Джонса не выходит за пределы разброса экспериментальных данных, что позволяет рекомендовать этот потенциал для расчета второго вириального коэффициента разнородного взаимодействия по предложенной выше процедуре.

Уравнение (5) может быть записано в тождественной форме

$$\Delta F_{см} = x_1 RT_0 B_1(T_0)\rho + \\ + x_2 RT_0 B_2(T_0)\rho + 2x_1 x_2 RT_0 \rho\left(B_{12} - \frac{B_1 + B_2}{2}\right) \quad (17)$$

и представляет собой уравнение состояния псевдоидеальной смеси с поправкой на неидеальность. Напомним, что в отличие от классической формулировки, определяющей идеальную смесь при условии T и ρ = idem, введено условие T_0 и ρ = idem, которое обеспечивает успех уравнения (17) в широком диапазоне плотностей, а не только при малых плотностях, где ограничивается действие второго вириального коэффициента. Поправку на неидеальность можно преобразовать, используя введенное ранее трехпараметрическое обобщенное уравнение (10) для второго вириального коэффициента при условии $\Theta = T_0/T_Б$ = idem

$$B_{12}\rho_{012}/A_{12} = B_1\rho_{01}/A_1 = B_2\rho_{02}/A_2 = B^*(\Theta) \quad (18)$$

с общим для компонентов и гипотетического вещества базовым уравнением с индексом *. Значения A_{12}, A_1, A_2 рассчитывают по уравнению типа (11), ρ_{012} – из (13), $T_{Б12}$ – из (14). Переходя к условию $T_0 = \Theta T_Б$ = idem, после преобразования соотношения (18) можно записать

$$B_{12} = \frac{\rho_{01}A_{12}}{A_1\rho_{012}} B_1\left(T_0\xi\left(\frac{T_{Б2}}{T_{Б1}}\right)^{1/2}\right), \quad (19)$$

$$B_{12} = \frac{\rho_{02}A_{12}}{A_2\rho_{012}} B_2\left(T_0\xi\left(\frac{T_{Б1}}{T_{Б2}}\right)^{1/2}\right). \quad (20)$$

Тогда поправка на идеальность запишется в виде

$$RT_0\rho(2B_{12} - B_1 - B) = \\ = RT_0\rho\left(\frac{\rho_{01}A_{12}}{A_1\rho_{012}} B_1\left(T_0\xi\left(\frac{T_{Б2}}{T_{Б1}}\right)^{1/2}\right) - B_1(T_0) + \right. \\ \left. + \frac{\rho_{02}A_{12}}{A_2\rho_{012}} B_2\left(T_0\xi\left(\frac{T_{Б1}}{T_{Б2}}\right)^{1/2}\right) - B_2(T_0)\right). \quad (21)$$

Все входящие в (21) величины, относящиеся к разнородным взаимодействиям, определяются по приведенным выше соотношениям на основании данных для чистых компонентов. Для смесей термодинамически подобных газов $A_1 = A_2 = A_{12}$.

Уравнения состояния (4) и (17) с поправкой (21) с высокой точностью описывают свойства газовых смесей в широком интервале давлений, включая закритическую область, широко используемую в последние годы для различных технологических процессов (газовая экстракция, нейтрализация токсикантов и др.). Проверки показали, что для смесей углеводородов, их галогенопроизводных, оксидов азота и многих других технически важных газов погрешность по давлению не превышает 2%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
2. *Недоступ В.И., Галькевич Е.П., Каминский Е.С.* Термодинамические свойства газов при высоких температурах и давлениях. Киев: Наукова думка, 1990. 196 с.
3. *Hansen J.P.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. № 1. P. 221.
4. *Недоступ В.И., Галькевич Е.П.* Расчет термодинамических свойств газов и жидкостей методом идеальных кривых. Киев: Наукова думка, 1986. 196 с.
5. *Недоступ В.И.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 9. С. 9203.
6. *Недоступ В.И., Галькевич Е.П.* // Инж.-физ. журн. 1979. Т. 37. № 4. С. 699.
7. *Warowny W., Stecky J.* The Second Cross Virial Coefficients of Gaseous Mixtures. Warshava: P.W.N., 1979. 283 p.
8. *Гильшфельдер Д., Кертисс Ч., Бердд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1396–1402

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544:547

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ АЛКИЛ- И ТИОАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ И ИХ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ДЕЙСТВИЕМ

© 2006 г. М. А. Бойко, Е. И. Терах, А. Е. Просенко

Научно-исследовательский институт химии антиоксидантов
Новосибирского государственного педагогического университета
E-mail: chemistry@ngs.ru

Поступила в редакцию 28.09.2005 г.

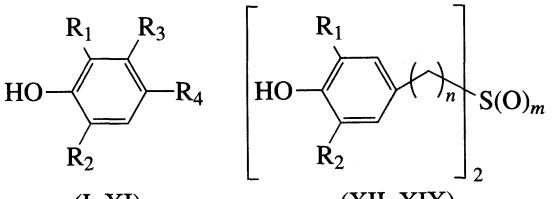
Для алкил- и тиоалкилзамещенных фенолов различного строения определены окислительные потенциалы, константы скорости реакций фенолов с пероксидными радикалами стирола, а также исследована их брутто-ингибирующая активность в модельной реакции термического автоокисления свиного жира (лярда). Показано, что потенциал окисления фенолов коррелирует с энергией связи О–Н, константами скорости реакций фенолов с пероксидными радикалами стирола и их феноксильных радикалов с молекулами тетралина, а также с эффективностью брутто-ингибирующего действия данных соединений.

Для предотвращения процессов свободно-радикального окисления различных органических материалов – полимеров, каучуков, топлив, технических масел, а также пищевых продуктов, косметических и лекарственных средств, на практике широко используются добавки антиоксидантов (АО), которые способствуют увеличению срока службы и улучшению потребительских качеств данных товаров [1–5]. К числу АО, имеющих наибольшее практическое значение, относятся производные пространственно-затрудненных фенолов, антиоксидантная активность (АОА) которых определяется способностью фенольной группы О–Н инактивировать свободные радикалы.

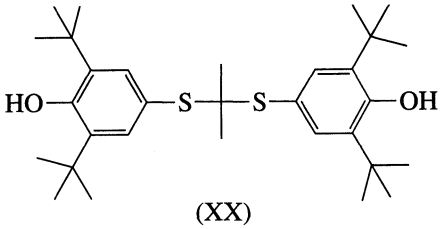
Для исследования АОА соединений фенольного типа в настоящее время предложены различные физико-химические, химические и биологические методы [6–8], однако, несмотря на разнообразие данных методов, многие из них отличаются большой длительностью и трудностью экспериментального исполнения. Вследствие этого в условиях постоянно расширяющегося ассортимента АО требуется привлечение методов, позволяющих достаточно быстро проводить комплексную оценку антиокислительных свойств новых соединений.

Ранее предпринимались попытки оценивать АОА фенолов по величине окислительного потенциала (E) [9–12], который можно определять с помощью высокочувствительного и экспрессного вольтамперометрического метода. Однако проведение данных работ ограничивалось рассмотрением взаимосвязи между окислительными потенциалами E и значениями индукционных периодов, полученными при ингибированном фенолами окислении лишь полимерных материалов, в то время как представляется необходимым изучение характера корреляции между данными величинами и при окислении липидных субстратов. Кроме этого, в указанных выше работах не проводилось сопоставления потенциала окисления E фенолов с показателями их антирадикальной активности или какими-либо другими количественными параметрами, определяющими АОА данных соединений.

В связи с этим в настоящей работе для алкил- и тиоалкилзамещенных фенолов I–XX



(I–XI) (XII–XIX)



(XX)

где $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$ (I); $R_1 = R_2 = R_4 = H$, $R_3 = Me$ (II); $R_1 = Me$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$ (III); $R_3 = R_4 = H$: $R_1 = R_2 = Me$ (IV), $R_1 = R_2 =$ *cyclo*-C_6H_{11} (V), $R_1 = R_2 = t$-Bu (VI); $R_3 = H$, $R_4 = Me$: $R_1 = R_2 = H$ (VII), $R_1 = H$, $R_2 = t$-Bu (VIII), $R_1 = R_2 = Me$ (IX), $R_1 = R_2$-*cyclo*-C_6H_{11} (X), $R_1 = R_2 = t$-Bu (XI); $n = 3$, $m = 0$: $R_1 = R_2 = H$ (XII), $R_1 = H$, $R_2 = t$-Bu (XIII), $R_1 = R_2 = Me$ (XIV), $R_1 = Me$, $R_2 = t$-Bu (XV), $R_1 = R_2$-*cyclo*-C_6H_{11} (XVI), $R_1 = R_2 = t$-Bu (XVII); $n = 1$, $m = 0$, $R_1 = R_2 = t$-Bu (XVIII); $n = 3$, $m = 1$, $R_1 = R_2 = t$-Bu (XIX).

определены окислительные потенциалы E, константы скорости[1] реакций фенолов с пероксидными радикалами стирола k_7, а также исследована их брутто-ингибирующая активность в модельной реакции термического автоокисления свиного жира (лярда). Для указанных соединений изучен характер корреляции окислительного потенциала с энергией связи O–H, константами скорости реакций фенолов с пероксидными радикалами стирола k_7 и их феноксильных радикалов с молекулами тетралина k_{10}, а также с эффективностью брутто-ингибирующего действия фенолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы соединения производства фирм России (I–III, VI–VII), Acros Organics (IV, VIII, XI), Lancaster (IX), Sigma (XX), а также фенолы V, X, XII–XIX, полученные в НИИ химии антиоксидантов по описанным ранее методикам [14, 15].

Электроокисление фенолов I–XX проводили на стеклоуглеродном электроде относительно хлорсеребряного электрода с использованием вольтамперометрического комплекса СТА (Россия). В качестве фонового электролита использовали водно-спиртовый буферный раствор с pH 11 (40% этанола; 0.025M $Na_2B_4O_7$ 0.5 M NaOH). Концентрация фенолов в пробах составляла 10^{-5} моль/л. Отклонение значения *E* от среднего не превышало 10 мВ.

Константу скорости взаимодействия молекул фенолов IV–V, VIII–XX с пероксидными радикалами k_7 определяли в модельной реакции инициированного азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН, Acros Organics) окисления стирола в хлорбензоле при 50°C с использованием методики [16]. Стирол перед использованием предварительно очищали двукратной вакуумной перегонкой (~170°C, 2–3 мм рт. ст.). Кинетику поглощения кислорода изучали с помощью высокочувствительного капиллярного волюмометра. Период индукции (τ) определяли как точку пересечения двух касательных к кинетической кривой, тангенсы углов наклона которых составляют 0.5 и 0.75 от тангенса угла наклона прямой неингибированной реакции [17].

Определение скорости инициирования W_i проводили методом ингибиторов по времени окончания периода индукции окисления стирола в присутствии ионола, для которого стехиометрический коэффициент ингибирования *f*, равный среднему числу цепей окисления, обрываемых одной феноксильной группой молекулы ингибитора, по данным [18] составляет 2:

$$W_i = 2[\mathrm{PhOH}]_0/\tau,$$

где $[\mathrm{PhOH}]_0$ – начальная концентрация ионола. Определенная величина W_i составила (2.7–4.0) × $\times 10^{-7}$ M c^{-1}.

Начальные участки кинетических кривых поглощения кислорода при окислении стирола для всех исследованных соединений хорошо спрямлялись в координатах уравнения:

$$\frac{\Delta[O_2]}{[RH]} = -\frac{k_2}{k_7}\ln\left(1-\frac{t}{\tau}\right), \qquad (I)$$

где $\Delta[O_2]$ – количество поглощенного кислорода, отнесенное к объему пробы; k_7 и k_2 – константы скорости реакций пероксидных радикалов с молекулами антиоксиданта и окисляемого субстрата соответственно; τ – период индукции; *t* – время; [RH] – концентрация субстрата в пробе. Это свидетельствует о том, что ингибирование реакции окисления стирола протекает в соответствии с общепринятой схемой [13] и при помощи уравнения (I) можно определить константу скорости k_7. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении стирола и их анаморфозы в координатах уравнения (I) для фенолов IX, X представлены на рис. 1. По тангенсам угла наклона анаморфоз определяли соотношение k_2/k_7. Абсолютные значения константы скорости k_7 вычисляли, принимая, что при окислении стирола константа скорости продолжения цепей окисления k_2 = 107.7 M^{-1} c^{-1} [16]. Относительная ошибка при измерении параметра k_7 не превышала 10%.

Брутто-ингибирующую активность фенолов I–XX изучали в модельной реакции термического автоокисления лярда (Новосибирский мясоконсервный комбинат). Окисление лярда проводили по методике [4] в условиях барботажа кислорода при 130°C. Масса окисляемой пробы лярда составляла 50 г, концентрация ингибиторов – 1.5 мкмоль/г. В ходе эксперимента отбирали пробы лярда массой 1 г и определяли концентрацию пероксидных соединений йодометрическим методом [19]. На основании полученных данных строили кинетические кривые, по которым определяли период индукции (τ) – время, в течение которого лярд окисляется до пероксидного числа 0.1 (рис. 2). Относительная ошибка при измерении периодов индукции в случае окисления лярда не превышала 5%.

Значения энергии связи O–H для фенолов I–IV, VI–IX, XI, константы скорости k_{10} реакции образуемых ими феноксильных радикалов с молекулами тетралина при 60°C, а также для фенолов I–III, VI–VII константы скорости k_7 нами были взяты из работы [20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате электроокисления алкил- и тиоалкилфенолов нами были получены дифферен-

[1] Используются обозначения констант скорости, приведенные в [13].

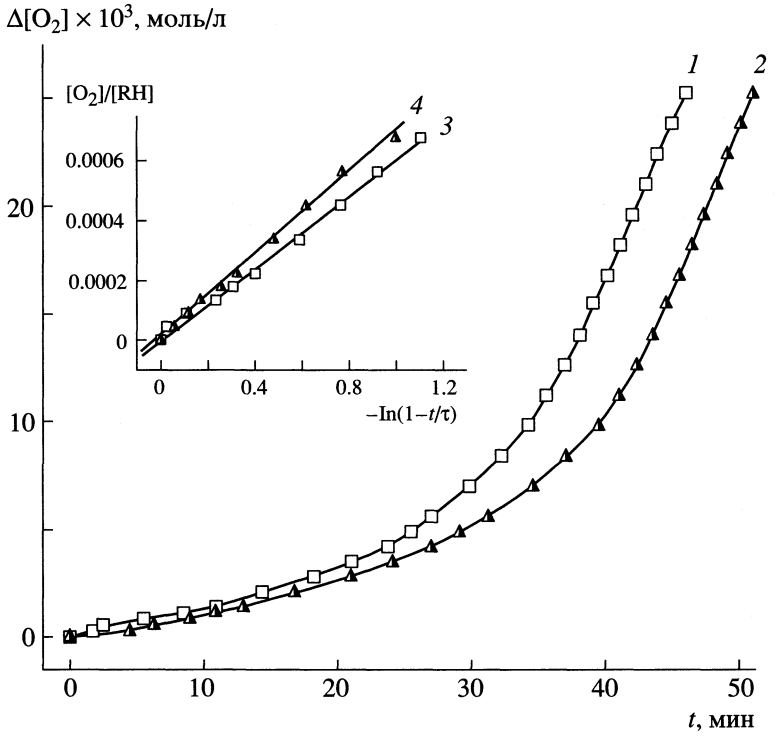


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в реакции инициированного окисления стирола (50°C) в присутствии 0.27 мМ фенолов IX (*1*), X (*2*) и их анаморфозы (*3* и *4* соответственно).

циальные вольтамперные кривые, по которым определены величины потенциалов окисления E для всех исследованных соединений (таблица). Значения потенциалов окисления E зависят от строения алкильных заместителей в молекулах рассматриваемых соединений. Так, в рядах *пара*-

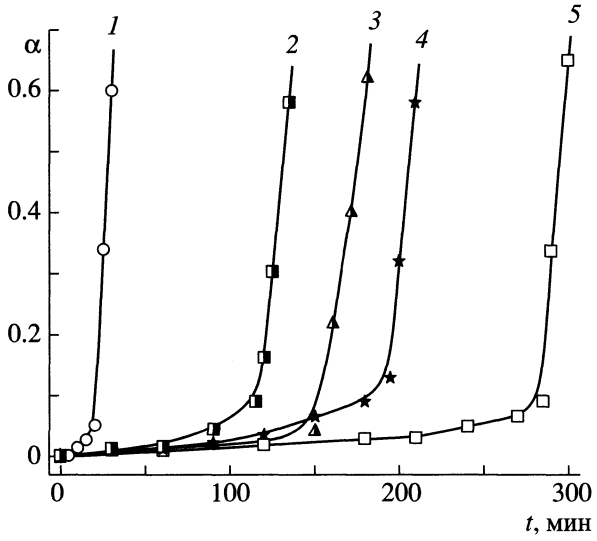


Рис. 2. Кинетические кривые окисления лярда (130°C) неингибированного (*1*) и в присутствии сульфида XIV (*2*), ионола (*3*), сульфидов XV (*4*) и XVII (*5*); α – пероксидное число.

незамещенных I–VI и *пара*-замещенных VII–XI фенолов величина E уменьшается с увеличением степени пространственного экранирования фенольной OH-группы. Кроме этого, все *пара*-замещенные фенолы характеризуются меньшим значением E, чем соответствующие *пара*-незамещенные аналоги.

На примере тиоалкилфенолов XII–XX показано, что присутствие в молекуле серосодержащего фрагмента, удаленного от ароматического ядра на 1–3 атома углерода или непосредственно связанного с ароматическим ядром, не оказывает существенного влияния на величину потенциала окисления E. Алкил- и тиоалкилзамещенные фенолы с одинаковым *орто*-замещением характеризуются сходными значениями величины E. Кроме того, в рядах тиоалкилфенолов так же, как и в рядах алкилфенолов потенциал окисления E изменяется аналогичным образом в зависимости от степени пространственного экранирования фенольной OH-группы.

В основе ингибирующего действия фенольных АО лежит их реакция с пероксидными радикалами, в результате протекания которой вместо активных пероксидных радикалов образуются более стабильные феноксилы. Данную реакцию принято считать ключевой в ингибированном окислении, так как именно она определяет способность фенольных соединений тормозить цепное окисление органических веществ [13]. В связи

Физико-химические характеристики алкил- и тиоалкилфенолов и параметры, определяющие их антиокислительную активность

Фенол	E, В	$k_7 \times 10^{-4}$, $M^{-1}\,c^{-1}$	$E_{св}$, кДж/моль	k_{10}, $M^{-1}\,c^{-1}$	τ, мин
I	0.59	0.37	369.0	59	22
II	0.54	0.57	366.7	42	32
III	0.48	1.9	359.9	15	29
IV	0.37	3.8	354.6	6.9	55
V	0.25	3.5	...	...	107
VI	0.20	1.1	346.4	2.3×10^{-4}	100
VII	0.46	1.3	362.2	22	32
VIII	0.30	4.8	360.5	17	85
IX	0.28	17	347.5	2.3	78
X	0.18	16	...	...	125
XI	0.10	2.6	339.0	7.0×10^{-5}	160
XII	0.48	...	363	22.8	20
XIII	0.29	4.6	352	5.2	100
XIV	0.24	13	349	3.5	110
XV	0.19	13	346	2.4	193
XVI	0.19	16	349	2.4	113
XVII	0.11	2.2	341	9.6×10^{-5}	278
XVIII	0.10	2.4	341	9.6×10^{-5}	208
XIX	0.12	...	342	1.1×10^{-4}	200
XX	0.13	2.3	342	1.1×10^{-4}	162

Примечание. Для фенолов XII–XX указаны значения энергии связи O–H ($E_{св}$) и k_{10} (в тетралине при 60°C), рассчитанные по корреляционным уравнениям.
Значения k_7 получены при 50°C в стироле, величины τ – для окисления лярда при 130°C.

с этим представлялось интересным выяснить, существует ли взаимосвязь между константой скорости взаимодействия молекул ингибиторов с пероксидными радикалами k_7 (на примере пероксидных радикалов стирола) и величиной потенциала окисления E. На рис. 3 приведена полученная зависимость $\ln k_7$ от величины потенциала окисления E для алкил- и тиоалкилзамещенных фенолов I–IX, XIII–XVII, XX.

Как видно из данных рис. 3, исследованные алкил- и тиоалкилфенолы I–IX, XIII–XVII, XX распадаются на две реакционные серии, в пределах каждой из которых наблюдается линейное уменьшение величины $\ln k_7$ с увеличением потенциала окисления E. Серия A включает соединения I–V, VII–X, XIII–XVI и описывается корреляционным уравнением:

$$\ln k_7 = 13.5 - 8.7E \quad (R = 0.92),$$

а серия B объединяет ди-*трет*-бутилзамещенные фенолы VI, XI, XVII–XVIII, XX, для которой выполняется корреляционное соотношение:

$$\ln k_7 = 11.0 - 8.6E \quad (R = 0.99).$$

Выделение ди-*трет*-бутилзамещенных фенолов в отдельную реакционную серию объясняется тем, что указанные соединения вследствие значительного экранирования фенольной ОН-группы

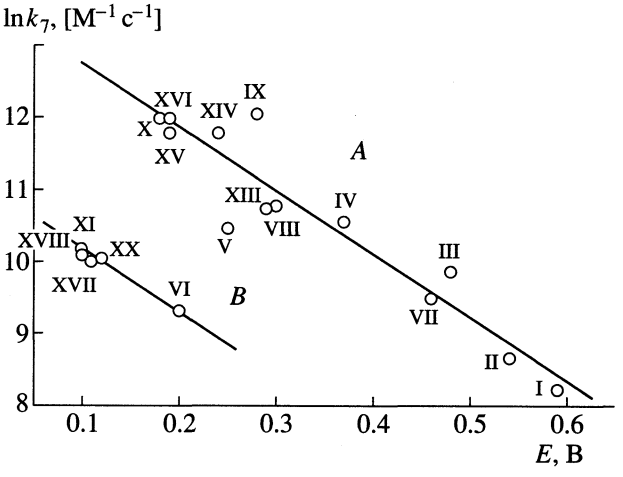


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости взаимодействия алкил- и тиоалкилфенолов с пероксидными радикалами стирола k_7 (50°C) от величины потенциала окисления.

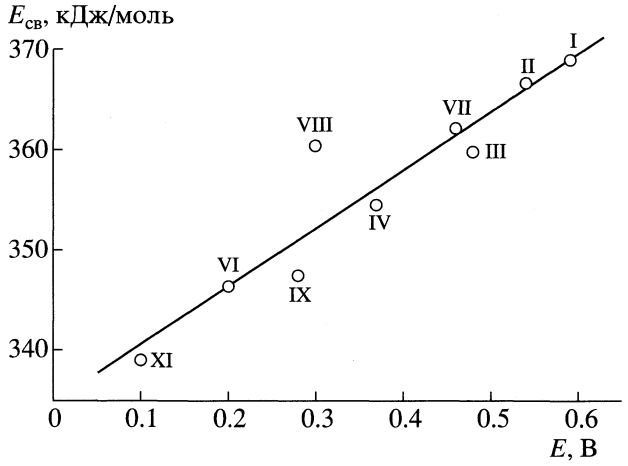


Рис. 4. Взаимосвязь энергии связи O–H в молекулах алкилфенолов и величины потенциала окисления.

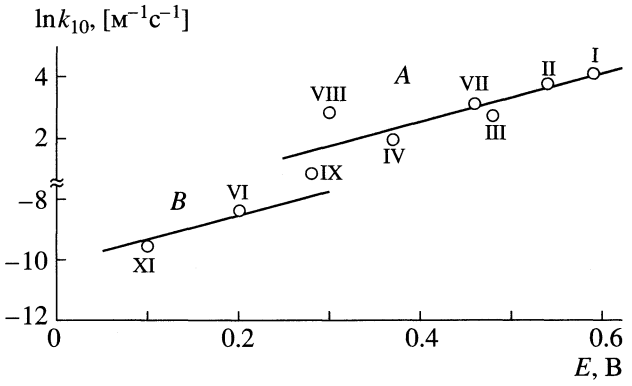


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости взаимодействия феноксильных радикалов с молекулами тетралина k_{10} (60°C) от величины потенциала окисления.

отличаются более низкой активностью в реакции с пероксидными радикалами по сравнению с другими *орто*-замещенными фенолами.

Известно [21], что в процессе электроокисления фенолов образуются феноксильные радикалы и продукты их превращения, поэтому можно полагать, что величина E зависит от энергии образования феноксильных радикалов и, следовательно, определяется их относительной устойчивостью. Нами было проведено сопоставление полученных значений E с величиной энергии гомолитического разрыва связи O–H в молекулах фенолов. Между величиной E и энергией связи O–H фенолов обнаружена взаимосвязь, которая выражается в снижении потенциала окисления при уменьшении энергии связи (рис. 4). Полученные нами экспериментальные данные подтверждают вывод [22] о том, что потенциал окисления фенолов E и энергия связи O–H находятся в корреляционной зависимости:

$$E_{св} = 335 + 58E \quad (R = 0.94).$$

На основании полученного уравнения для тиоалкилфенолов XII–XX нами были спрогнозированы значения энергии связи O–H (таблица), которые для данных соединений ранее были неизвестны.

Эффективность антиокислительного действия фенольных АО определяется не только скоростью их взаимодействия с пероксидными радикалами, но и дальнейшими превращениями образующихся при этом феноксилов. Так, для теории ингибированного окисления большое значение имеет реакция феноксильных радикалов с молекулами окисляемого субстрата, в результате протекания которой вместо сравнительно инертного феноксила образуется алкильный радикал, что приводит к регенерации цепи окисления, тем самым снижается антиокислительная активность ингибитора. Поскольку экспериментально определить константу скорости k_{10} достаточно сложно [13], то большое практическое значение представляет возможность оценить данную величину по потенциалу окисления фенолов.

В таблице представлены значения констант скорости взаимодействия феноксильных радикалов с молекулами тетралина k_{10} при 60°C для фенолов I–IV, VI–IX, XI, а на рис. 5 приведена зависимость логарифма константы скорости k_{10} от величины E.

Из полученных данных видно, что исследованные соединения распадаются на две реакционные серии – серию A, включающую фенолы I–IV, VII–IX, и серию B, образованную ди-*трет*-бутилзамещенными фенолами VI, XI. Особенность последней группы фенолов в том, что их феноксильные радикалы обладают значительно более низкой реакционной способностью по сравнению с другими феноксилами. В пределах каждой серии соединений с ростом потенциала окисления E наблюдается линейное увеличение $\ln k_{10}$. При этом величины $\ln k_{10}$ и E связаны между собой следующим образом:

$$A: \ln k_{10} = -0.62 + 7.8E \quad (R = 0.95),$$

$$B: \ln k_{10} = -10.1 + 7.8E \quad (R = 0.99).$$

На основании данных корреляционных уравнений нами были спрогнозированы ранее неизвестные для тиоалкилфенолов XII–XX значения константы скорости k_{10} (таблица).

При рассмотрении вопроса об использовании фенольных АО в практике стабилизации различных органических материалов, совершенно необходимо исследование их брутто-ингибирующей активности, так как оно позволяет получить представление о способности ингибиторов тормозить окислительный процесс в условиях, наиболее приближенных к реальным. С целью уста-

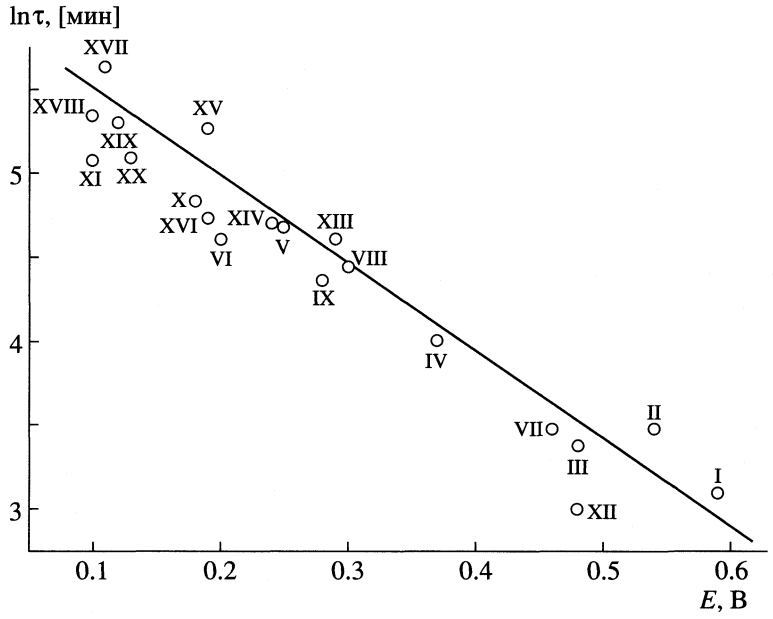


Рис. 6. Зависимость логарифма периода индукции τ при окислении лярда (130°С) в присутствии алкил- и тиоалкилфенолов от величины потенциала окисления.

новления возможности использования потенциала окисления алкил- и тиоалкилфенолов для предварительной оценки их брутто-ингибирующей активности нами было проведено сопоставление величин E со значениями индукционных периодов, полученных при ингибированном автоокислении лярда (таблица). На рис. 6 представлена зависимость логарифма периода индукции τ от величины потенциала окисления E.

Показано, что потенциал окисления E алкил- и тиоалкилфенолов и период индукции связаны между собой следующим корреляционным уравнением:

$$\ln\tau = 5.6 - 4.2E \quad (R = 0.98).$$

Уменьшение потенциала окисления E сопровождается ростом АОА фенолов, что соответствует увеличению степени пространственного экранирования фенольной ОН-группы и, следовательно, увеличению стабильности образуемых фенолами феноксильных радикалов.

Таким образом, окислительный потенциал E фенолов связан с энергией связи О–Н, константами скорости реакций фенолов с пероксидными радикалами стирола k_7 и их феноксильных радикалов с молекулами тетралина k_{10}, а также с эффективностью брутто-ингибирующего действия фенолов при окислении лярда соответствующими корреляционными уравнениями. На основании полученных корреляционных уравнений нами были спрогнозированы ранее неизвестные для тиоалкилфенолов XII–XX значения энергий связи О–Н и констант скорости k_{10}. Таким образом, потенциал окисления E можно рассматривать как количественный показатель, с помощью которого можно проводить оценку перечисленных выше параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фойгт И.* Стабилизация синтетических полимеров против действия тепла и света. Л.: Химия, 1972.
2. *Грасси Н., Скотт Дж.* Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
3. *Денисов Е.Т., Ковалев Г.И.* Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1983.
4. *Эмануэль Н.М., Лясовская Ю.Н.* Торможение процессов окисления жиров. М.: Пищепромиздат, 1961.
5. Роль фенольных антиоксидантов в повышении устойчивости органических систем к свободно-радикальному окислению: Аналитический обзор / И.В. Сорокина, А.П. Крысин, Т.Б. Хлебникова и др. Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СО РАН, 1997.
6. Исследование синтетических и природных антиоксидантов *in vivo* и *in vitro*: Сб. науч. статей. М.: Наука, 1992.
7. Свободно-радикальное окисление липидов в эксперименте и клинике: Сб. науч. трудов. Тюмень: Изд-во Тюмен. гос. ун-та, 1992.
8. *Зенков Н.К., Кандалинцева Н.В., Ланкин В.З. и др.* Фенольные биоантиоксиданты. Новосибирск: СО РАМН, 2003.
9. *Зубкова В.С., Шиманская Н.П., Безуглый В.Д. и др.* // Пласт. массы. 1966. № 12. С. 64.
10. *Минскер К.С., Водзинский Ю.В., Пахомова Н.К. и др.* // Там же. 1969. № 1. С. 57.
11. *Абдуллаева Ф.А., Мамедов Ф.Н.* // Нефтехимия. 1977. Т. 17. № 6. С. 931.

12. *Васильева А.А.* Автореферат дис. ...канд. хим. наук / Горьковск. гос. ун-т им. Н.А. Лобачевского, 1970.
13. *Рогинский В.А.* Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988.
14. *Козликовский Я.Б., Кощий В.А., Бутов С.А., Соколова А.В.* // Журн. орган. химии. 1987. № 23. С. 1918.
15. *Просенко А.Е., Терах Е.И., Горох Е.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 2. С. 256.
16. *Поздеева Н.Н., Якущенко И.К., Александров А.Л., Денисов В.Т.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 6. С. 1302.
17. *Цепалов В.Ф.* // Исследование синтетических и природных антиоксидантов in vivo и in vitro: Сб. науч. статей. М.: Наука, 1992. С. 16–26.
18. *Кадочникова Г.Д.* // Свободно-радикальное окисление липидов в эксперименте и клинике: Сб. науч. трудов. Тюмень: Изд-во Тюмен. гос. ун-та, 1997. С. 21–27.
19. *Зиновьев А.А.* Химия жиров. М.: Пищепромиздат, 1952.
20. Handbook of antioxidants: bond dissociation energies, rate constants, activation energies and enthalpies of reactions / E.T. Denisov, T.G. Denisova. N.Y. etc.: CRC Press LLC, 2000.
21. Органическая электрохимия / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда / Пер. с англ. под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. М.: Химия, 1988.
22. *Wright J., Johnson E., DiLabio G.* // J. Amer. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 1173.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1403–1406

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА АЛЮМИНИДАХ НИКЕЛЯ

© 2006 г. Л. А. Аркатова*, Т. С. Харламова*, Л. В. Галактионова*, Л. Н. Курина*, В. Н. Белоусова*, Ю. С. Найбороденко, Н. Г. Касацкий**, Н. Н. Голобоков****

**Томский государственный университет*

***Российская академия наук, Сибирское отделение, Томский научный центр, Отдел структурной макрокинетики, Томск*

E-mail: ala@inet.tsu.ru

Поступила в редакцию 17.10.2005 г.

Изучена каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана серии образцов на основе алюминидов никеля, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Выявлена высокая активность системы Ni_3Al, содержащей фазу металлического никеля, при температурах выше 1073 K, системы на основе Ni_2Al_3 и NiAl, содержащие только фазы соответствующих интерметаллидов, неактивны.

В связи с уменьшением запасов нефти в мировой практике намечается широкое использование природного газа в качестве источника для получения углеводородного сырья [1]. Основным промышленным процессом переработки природного газа является паровой риформинг метана в синтез-газ

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2, \quad \Delta H^\circ_{298} = 206 \text{ кДж/моль} \qquad (1)$$

применяемый главным образом для производства метанола. В последнее время все больший интерес исследователей привлекают альтернативные, еще не реализованные в промышленности реакции углекислотной конверсии

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2, \quad \Delta H^\circ_{298} = 247 \text{ кДж/моль} \qquad (2)$$

и парциального окисления метана

$$CH_4 + (1/2)O_2 = CO + 2H_2, \quad \Delta H^\circ_{298} = -36 \text{ кДж/моль}, \qquad (3)$$

расширяющие возможности эффективного использования природного газа.

В качестве катализаторов реакций (1)–(3) изучены металлы, в основном элементы VIII группы периодической системы, нанесенные на различные носители [2–13], а также оксиды элементов с переменной валентностью, сульфиды и карбиды [2–4, 6, 14]. Во всех трех реакциях наиболее активны катализаторы на основе металлов семейства платины, сравнимы с ними никелевые системы.

Проблема дезактивации катализаторов вследствие углеотложения, особенно в реакции метана с углекислым газом, условия которой термодинамически благоприятны для образования углерода, стимулирует поиск новых каталитических систем и применение нетрадиционных методов их синтеза. Незначительные внешние энергетические затраты, высокая производительность, простота исполнения, экстремальность условий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) делают данный метод интересным для получения гетерогенных катализаторов [15]. В представленной работе исследованы системы на основе алюминидов никеля, полученные методом СВС, в качестве катализаторов реакции углекислотной конверсии метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы на основе алюминидов никеля состава Ni_3Al, NiAl и Ni_2Al_3 получали из предварительно просушенных в вакууме порошков никеля (ПНЭ-1) и алюминия (АСД-4) методом СВС [15] в виде штабиков, которые затем дробили и просеивали. Для каталитических исследований отбирали фракцию с размером частиц в пределах 600–400 мкм для каждой из полученных систем. Активность систем сравнивали с активностью промышленного катализатора паровой конверсии метана НИАП-22 (20% Ni/Al_2O_3) с размером частиц в пределах 1000–2000 мкм.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (Дрон-2, *X*-ray CoK_{α_1}, 1.789010 Å) до и после проведения каталитических исследований. Полученные данные сопоставляли с табличными значениями по картотеке

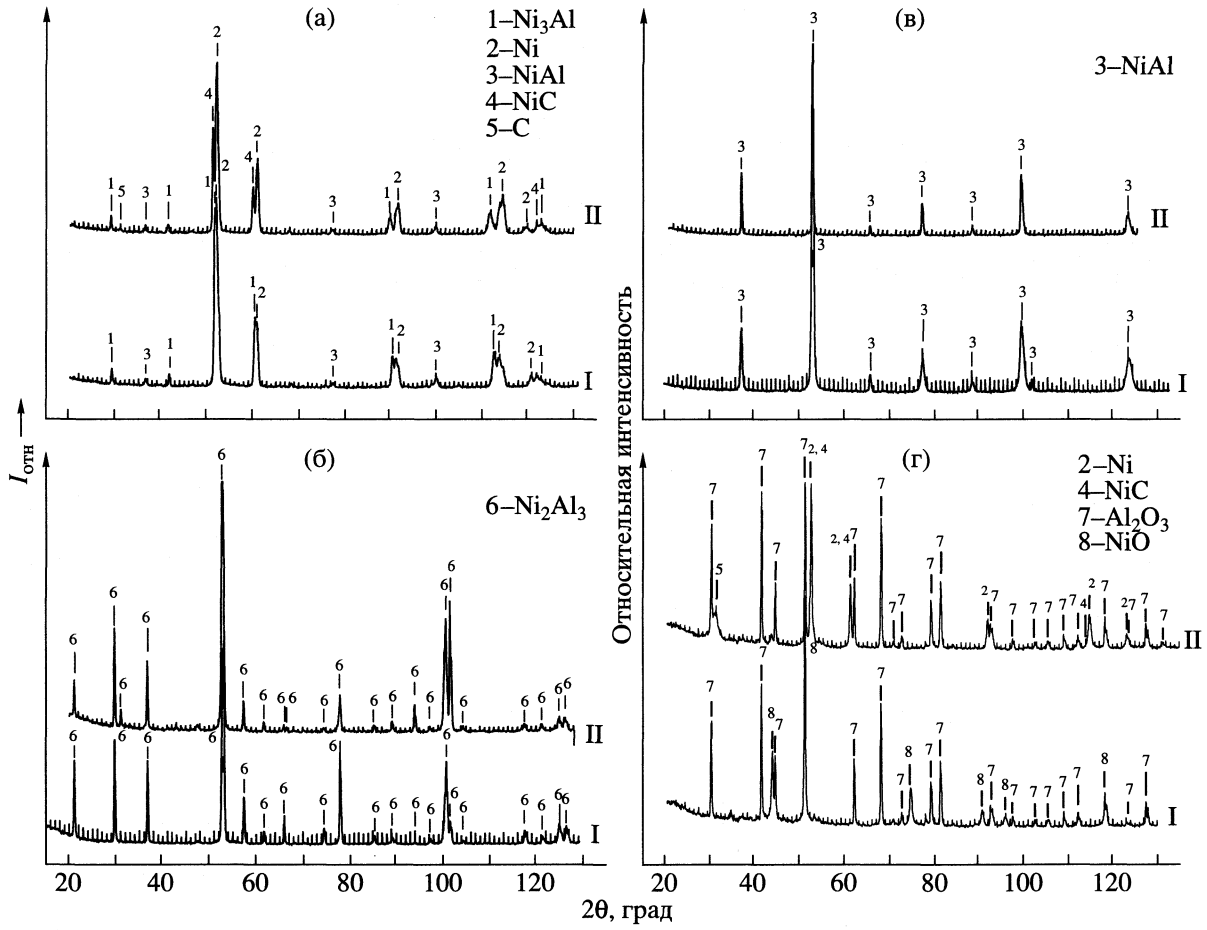


Рис. 1. Дифрактограммы Ni_3Al (а), Ni_2Al_3 (б), NiAl (в), промышленного катализатора НИАП-22 (г) до (I) и после (II) каталитических исследований.

ASTM [16] с использованием программного продукта Match (Phase Identification from Powder Diffraction Version 2.1).

Активность систем в реакции углекислотной конверсии метана исследовали на установке с проточным алундовым реактором с внутренним диаметром 5 мм. Анализ продуктов проводили хроматографически (детектор – катарометр, колонки – SiO_2 и CaA, газ-носитель – гелий). Реактор нагревали с помощью цилиндрической печи, подключенной к микропроцессорному терморегулятору РПН-3 с хромель-алюмелевой термопарой в качестве датчика температуры.

До проведения реакции образец тренировали, нагревая его со скоростью 25 K/мин в потоке азота до начальной температуры опыта и прокаливая при этой температуре в течение 40 мин. Реакцию проводили в потоке смеси метана и углекислого газа со скоростью потока 100 мл/мин и мольным соотношением компонентов 1 : 1 в интервале температур от 873 до 1223 K. Масса загружаемого в реактор образца (1 $см^3$) составляла 1.5 г для промышленного катализатора НИАП-22, 2.0 г для системы Ni_3Al, 2.2 г для систем NiAl и Ni_2Al_3.

Теоретический расчет конверсий исходных веществ и выходов продуктов реакции метана с углекислым газом проводили с учетом возможных побочных реакций. В качестве побочных рассматривали следующие процессы:

$$H_2(г) + CO_2(г) = H_2O(г) + CO(г),$$

$$H_2(г) + CO(г) = H_2O(г) + C(тв),$$

$$CH_4(г) = C(тв) + 2H_2(г),$$

$$C(тв) + CO_2(г) = 2CO(г),$$

$$CH_4(г) + H_2O(г) = CO(г) + 3H_2(г),$$

при этом расчет вели по суммарной реакции:

$$3CH_4(г) + 3CO_2(г) =$$

$$= 5CO(г) + 5H_2(г) + H_2O(г) + C(тв).$$

Значения энергии Гиббса при различных температурах находили по методу Темкина и Шварц-

мана. Задачу на равновесие решали для случая реакции, протекающей при постоянном давлении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый состав образцов. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов с содержанием 13.3 мас.% алюминия до каталитических исследований показал присутствие в них наряду с основной фазой Ni_3Al фаз металлического никеля и NiAl (рис. 1а), что, очевидно, обусловлено узкой областью гомогенного существования фазы Ni_3Al, а также особенностями горения в процессе синтеза [15, 17]. Дифрактограммы образцов после каталитических исследований помимо пиков, характерных для указанных выше фаз, содержат пики, соответствующие фазам карбида никеля и графитоподобного углерода.

В образцах с содержанием алюминия 31.5 и 42.5 мас.% присутствуют только фазы соответственно NiAl и Ni_2Al_3, отвечающие заданному, исходя из диаграммы состояния, составу [17, 18], как до, так и после каталитических исследований (рис. 1б и 1в).

Анализ фазового состава промышленного катализатора показал присутствие в нем фаз оксидов Al_2O_3 и NiO до проведения реакции (рис. 1г). После каталитических исследований, согласно данным РФА, катализатор содержит фазы оксида алюминия, металлического никеля, карбида никеля и графитоподобного углерода. Фаза оксида никеля не обнаружена, что связано, очевидно, с его восстановлением в условиях реакции [3, 6, 13].

Исследования каталитической активности в реакции углекислотной конверсии метана. Результаты экспериментов по изучению зависимости выхода продуктов и степени превращения исходных веществ от температуры для полученных систем и промышленного катализатора паровой конверсии метана приведены в таблице 1. Среди исследованных систем высокую активность при температурах выше 1073 K проявила система состава Ni_3Al, что, вероятно, обусловлено присутствием в ней, согласно данным РФА, фазы металлического никеля, каталитические свойства которого в реакциях превращения метана в синтез-газ описаны в литературе [1–4, 13]. Интерметаллиды состава NiAl и Ni_2Al_3 оказались неактивны, что, по-видимому, связано с их химической инертностью, обусловленной гомогенностью образцов по всему объему и высокой регулярностью их кристаллографических решеток [18].

Сравнительный анализ результатов, полученных для Ni_3Al и промышленного катализатора, показал, что начальная активность Ni_3Al ниже, однако после установления стационарного состояния на обоих катализаторах конверсии реагентов и выходы продуктов практически одинаковы (рис. 2). При этом их эффективные значения близки к термодинамически возможным при данной температуре.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что среди полученных систем активной оказалась система состава Ni_3Al, содержащая фазу металлического никеля. После установления стационарного состояния данный катализатор

Влияние температуры на степени превращения (α) исходных веществ и выходы (η) целевых продуктов на различных катализаторах

T, K	α, %		η, мол. %	
	CO_2	CH_4	CO	H
	НИАП-22			
873	41.2	14.7	9.9	18.0
973	45.0	48.3	21.6	25.0
1073	9.6	65.7	38.3	29.4
1123	70.8	77.4	38.1	36.0
1173	88.2	82.6	46.1	39.3
1223	91.0	92.3	46.8	44.9
1223*	88.5	91.6	44.7	45.3
	Ni_3Al			
873	14.1	18.5	8.3	8.0
973	46.3	21.1	16.6	17.1
1073	16.6	20.0	11.0	7.4
1123	39.1	41.4	19.3	21.0
1173	63.0	59.5	33.5	27.8
1223	82.2	79.6	43.1	37.8
1223	(94.5)	(87.5)	(47.5)	(42.5)
	NiAl			
1073	0.0	0.6	0.3	0.0
1173	2.7	0.5	0.5	1.1
1223	3.1	1.5	1.1	1.2
	Ni_2Al_3			
973	0.3	0.0	0.1	0.0
1173	1.1	0.3	0.6	0.2
1223	1.6	2.7	0.6	1.4

Примечание. В скобках значения конверсий и выходов, наблюдаемые после индукционного периода. Остальные значения соответствуют начальной активности катализатора при соответствующей температуре.

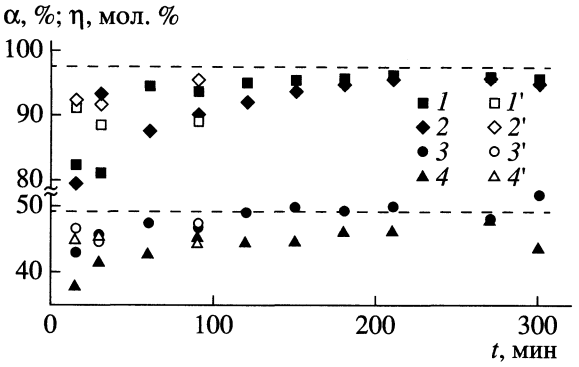


Рис. 2. Зависимость степеней превращения (α) реагентов (*1*, *1'* – CH_4; *2*, *2'* – CO_2) и выходов (η) продуктов (*3*, *3'* – H_2; *4*, *4'* – CO) от времени реакции при 1223 K на Ni_3Al (*1*–*4*) и промышленном катализаторе НИАП-22 (*1'*–*4'*); пунктир – термодинамически возможные при данной температуре значения конверсий и выходов.

показал сравнимые с промышленным катализатором паровой конверсии метана результаты и достаточную стабильность работы.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦ НТП № 02.442.11.7496.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крылов О.В., Мамедов А.Х.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 9. С. 935.
2. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 353 с.
3. *Hu Y.H., Ruckenstein E.* // Adv. Catal. 2004. V. 48. P. 297.
4. *Bradford M.C.J., Vannice M.A.* // Catal. Rev. 1999. V. 41. № 1. P. 1.
5. *Sutton D., Parle S.M., Ross J.R.* // Fuel Proc.Technology. 2002. V. 75. P. 45.
6. *Крылов О.В.* // Рос. хим. журн. 2000. Т. 44. № 1. С. 19.
7. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. С. 595–616.
8. *Ramirez-Cabrera E., Laosiripojana N., Atkinson A. et al.* // Catal. Today. 2003. V. 78. P. 483.
9. *Wei J., Iglesia E.* // J. Catal. 2004. V. 224. P. 370.
10. *Wei J., Iglesia E.* // J. Phys. Chem. 2004. V. 108. P. 7253.
11. *Wei J., Iglesia E.* // Ibid. 2004. T. 108. C. 4094.
12. *Richardson J.T., Garrait M., Hung J.-K.* // Appl. Catal. 2003. V. 255. P. 69.
13. *Фирсова А.А., Тюленин Ю.П., Хоменко Т.И. и др.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 6. С. 893.
14. *Claridge J.B., Yorc A.P.E., Brungs A.J. et al.* // J. Catal. 1998. V. 180. P. 85.
15. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. 214 с.
16. *Powder Diffraction File.* Search Mannal Fink Published by the ICPDS International Center for Diffraction Data. Pencylvania, 1977.
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 991 с.
18. Интерметаллические соединения / Под ред. Дж. Вестбрука. М.: Металлургия, 1970. 440 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1407–1411

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547. 279:541. 49:547. 636. 3:530.145

ИНИЦИИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТИИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПО СВЯЗИ C≡C КОМПЛЕКСАМИ ДИСУЛЬФИДОВ С $AlBr_3$

© 2006 г. К. И. Дюсенгалиев*, Т. П. Сериков*, А. З. Бисенов*, Ю. А. Борисов**

**Атырауский институт нефти и газа, Республика Казахстан*
E-mail: aing-atr@nursat.kz

***Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*
E-mail: yabor@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 25.10.2005 г.

Гибридным методом функционала плотности (B3LYP) изучено геометрическое и электронное строение дисульфидов R–S–S–R (R = $–C_2H_5$, $–C_6H_4–CH_3$, $–CH_2–C_6H_5$), их комплексов с одной и двумя молекулами $AlBr_3$ (A) и продуктов распада по связи S–S с образованием радикал-комплексов R–SA$^{\bullet}$ и тиильных радикалов R–S$^{\bullet}$. Вычислены энтальпии и энергии Гиббса разрыва связи S–S в дисульфидах и комплексах. Показано, что комплексы дитолуол- и дибензилдисульфидов с A легко диссоциируют по связи S–S, в то время как диэтилдисульфид образует стабильные комплексы с A без диссоциации по связи S–S. Экспериментально для исходных дитолуол- и дибензилдисульфидов в присутствии $AlBr_3$ при взаимодействии с дифенилацетиленом получены производные стильбенов и проведены их исследования физико-химическими методами. Установлено, что диэтилдисульфиды не претерпевают таких превращений. Проведено сравнение теоретических и экспериментальных результатов.

Донорно-акцепторное взаимодействие органических дисульфидов (ОДС) рассмотрено в работах [1–7] и установлено, что в зависимости от природы второго компонента ОДС проявляют себя либо как донор, либо как акцептор электронов. Исследование комплексообразования дисульфидов RS–SR с различными по силе акцепторами ($AlBr_3$, $GaBr_3$, $GaCl_3$, BBr_3, $TiCl_4$) показало [8, 9], что соединения алифатического ряда в обычных условиях (раствор, 25°C) дают комплексы состава 1 : 1, донорным центром является один из атомов серы дисульфида. Второй атом серы дисульфида в комплексе состава 1 : 1 в условиях эксперимента не проявляет донорных свойств. В отличие от этого в системах, содержащих ароматические дисульфиды (R = C_6H_5, *н*-$CH_3C_6H_4$) комплексообразование с наиболее сильными акцепторами ($AlBr_3$) сопровождается разрывом дисульфидной связи и образованием стабильных радикал-комплексов [4, 10].

Проблема образования и стабилизации радикал-комплексов и особенно вовлечения их в различные реакции все больше привлекают внимание исследователей с точки зрения как изучения механизма таких реакций, так и получения новых сераорганических соединений с практически важными свойствами.

Ранее нами [11] изучены фотохимические реакции несимметричного метилэтилдисульфида с α-олефинами (гептен-1 и октен-1) с получением продуктов присоединения тиильных радикалов по связи C=C соответствующего олефина. Настоящая работа посвящена систематическому исследованию нефтяных и синтетических дисульфидов [7, 11, 12], предпринята попытка выяснить, как связано образование радикал-комплексов со строением ОДС. Наряду с этим изучена реакция взаимодействия радикал-комплексов и тиильных радикалов с дифенилацетиленом с образованием *цис*- или *транс*-изомеров серопроизводных стильбена.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Все расчеты выполнены гибридным методом функционала плотности B3LYP [13] при использовании двухкомпонентных (DZ) атомных базисов [14] с полной оптимизацией геометрии. В расчетах использована программа GAUSSIAN-98 [15], расчеты проведены на минисуперкомпьютере SC-760-D (ИНЭОС РАН).

В табл. 1 приведены расчетные характеристики трех дисульфидов (диэтилдисульфид [Et–SS–Et], ди-п-толуолдисульфида [To–SS–To] и дибензилдисульфид [Bz–SS–Bz]) R–S–S'–R, его комплексов с одной и двумя молекулами $AlCl_3$: (R–SA–S'–R, R–SA–S'A–R) и продуктов распада по связи S–S с образованием комплекс-радикала (R–SA) и тиильного радикала (R–S).

Таблица 1. Вычисленные геометрические, электронные и энергетические характеристики систем R–S–S'–R (I), R–SA–S' (II), R–SA–SA–R (III), R–SA (IV) и R–S (V)

Параметр	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
	R = Et					R = To					R = Bz				
R(Al–S)	–	2.5629	2.6324	2.4708	–	–	2.6001	2.6218	2.5360	–	–	2.5457	2.5966	2.4724	–
R(S–S')	2.0575	2.2980	2.3224	–	–	2.3466	2.4534	2.5330	–	–	2.2811	2.3107	2.3549	–	–
R(Al–Br_{cp})	–	2.3818	2.3724	2.4010	–	–	2.3923	2.3808	2.3939	–	–	2.3924	2.3989	2.3989	–
R(S–C1)	1.8231	1.9321	1.9378	1.9136	1.7934	1.8385	1.8451	1.8189	1.7861	1.8360	1.9302	1.9582	1.9834	1.9336	1.9201
R(Al'–S')	–	–	2.6324	–	–	–	–	2.5961	–	–	–	–	2.6087	–	–
R(S'-C1')	1.8231	1.9160	1.9378	–	–	1.8385	1.8105	1.8181	–	–	1.9295	1.9325	1.9810	–	–
α(C1–SS')	102.31	102.47	105.86	–	–	102.58	99.16	105.33	–	–	101.26	101.96	107.34	–	–
α(C1S–Al)	–	106.13	106.48	106.15	–	–	110.99	109.80	116.01	–	–	109.46	107.05	107.85	–
α(Al–SS')	–	111.99	108.13	–	–	–	121.22	120.47	–	–	–	110.01	105.85	–	–
α(SS'–Al')	–	–	108.13	–	–	–	–	115.87	–	–	–	–	106.49	–	–
α(SS'–C1')	102.31	105.36	105.86	–	–	102.58	110.26	106.65	–	–	101.59	105.36	107.68	–	–
β(C1SS'C1')	87.25	81.57	67.64	–	–	81.75	131.29	139.45	–	–	88.43	71.44	71.50	–	–
β(Al–SS'–Al')	–	–	–159.89	–	–	–	–	–107.93	–	–	–	–	–161.42	–	–
E(ВЗМО), а.е.	–0.2366	–0.2828	–0.3049	–0.2955	–0.3681	–0.2343	–0.2583	–0.2735	–0.2754	–0.2233	–0.2368	–0.2674	–0.2804	–0.2841	–0.2408
E(НВМО), а.е.	–0.0162	–0.1321	–0.1777	–0.2182	0.0245	–0.0901	–0.1482	–0.1860	–0.2057	–0.1680	–0.0711	–0.1283	–0.1731	–0.2115	–0.1495
μ, эВ	3.4395	5.6450	6.5662	–	–	4.4137	5.5308	6.2519	–	–	4.1892	5.3838	6.1702		
η, эВ	2.9987	2.0504	1.4307	–	–	1.9620	1.4980	1.1905	–	–	2.2545	1.8926	1.4599		
$-E_{total}$, а.е.	178.6088	220.3017	261.9653	130.9617	88.4876	562.0390	603.7051	645.3723	322.6776	280.9849	562.0390	603.7131	645.3789	322.6776	280.9874
E_0, а.е.	0.1369	0.1402	0.1443	0.0709	0.0662	0.2555	0.2591	0.2629	0.1304	0.1266	0.2555	0.2591	0.2637	0.1245	0.1272
$-E'$, а.е.	178.4719	220.1615	261.1821	130.8908	88.4214	561.7835	603.4460	645.1094	322.5472	280.8583	561.7835	603.4540	645.1152	322.5472	280.8602

Обозначения: R – равновесные расстояния между отмеченными в скобках атомами, валентные углы α и двухгранные углы β; E(ВЗМО) – энергия верхней заполненной молекулярной орбитали, E(НВМО) – энергия нижней вакантной молекулярной орбитали, μ – электроотрицательность системы, которая определяется формулой μ = = –[E(ВЗМО) + E(НВМО)]; η – жесткость электронной системы, которая определяется формулой η = –[E(ВЗМО) – E(НВМО)]; E_{total} – полная энергия системы, E_0 – энергия нулевых колебаний, E' – полная энергия с учетом нулевых колебаний.

При анализе данных табл. 1 следует отметить, что в молекуле диэтилдисульфида равновесное расстояние S–S существенно меньше, чем в двух остальных дисульфидах. При присоединении к дисульфидам акцепторов электронов $AlCl_3$ (одного или двух) расстояние S–S существенно возрастает. Интересные закономерности наблюдаются с изменением электроотрицательности систем при присоединении акцептора. Если в случае диэтилдисульфида электроотрицательность возрастает на 2.21 эВ, то для двух остальных возрастает только на ~1 эВ, что согласуется с экспериментальными данными: соотношение дисульфид $AlCl_3$ при смешивании дисульфида с акцептором составляет при обычных условиях ~1 : 1, т.е. присоединения второй молекулы трибромалюминия не происходит. Это объясняется тем, что при присоединении одной молекулы акцептора к диэтилдисульфиду донорная способность этого комплекса по отношению ко второй молекуле акцептора полностью теряется.

Рассмотрим теперь, как влияет комплексообразование органических дисульфидов с $AlBr_3$ на энергию разрыва связи S–S. Для сравнения рассмотрим три дисульфида – алифатический Et–SS–Et, ароматический To–S–S–To и смешанный Bz–S–S–Bz. Рассчитаем энергии комплексообразования и распада симметричных дисульфидов на основе следующих уравнений модельных реакций:

$$R\text{–}S\text{–}S\text{–}R = R\text{–}S\cdot + \cdot S\text{–}R, \quad (1)$$

$$R\text{–}S\text{–}S\text{–}R + A = R\text{–}SA\text{–}S\text{–}R, \quad (2)$$

$$R\text{–}SA\text{–}S\text{–}R = R\text{–}SA\cdot + \cdot S\text{–}R, \quad (3)$$

$$R\text{–}SA\text{–}S\text{–}R + A = R\text{–}SA\text{–}SA\text{–}R, \quad (4)$$

$$R\text{–}SA\text{–}SA\text{–}R = R\text{–}SA\cdot + \cdot AS\text{–}R. \quad (5)$$

Здесь A – акцептор, в нашем случае – это молекула трехбромистого алюминия. Мы рассчитали энтальпии (ΔH) и энергии Гиббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) этих пяти реакций при 300 K для трех заместителей R = $-CH_2-CH_3$, $-C_6H_4-CH_3$ и $-CH_2-C_6H_5$. В табл. 2 приведены вычисленные значения ΔH и ΔG.

Уравнения реакций (1), (3) и (5) представляют собой уравнения диссоциации по связи S–S для простого дисульфида, комплекса дисульфида с одной молекулой A и с двумя молекулами A. Величины ΔH этих реакций понижаются в указанном ряду в случае как алифатических, так и ароматических дисульфидов, однако, для ароматических дисульфидов такое понижение происходит более чем в 2 раза быстрее. Если мы обратимся к величинам энергии Гиббса, то для реакции (5) в случае ароматических дисульфидов энергия Гиббса становится отрицательной. Эти расчеты полностью объясняют наблюдаемое в эксперименте различие в комплексообразовании алифатических и ароматических дисульфидов. Из расчетов следует, что алифатические дисульфиды образуют стабильные комплексы с $AlBr_3$, в то время как для ароматических дисульфидов добавление $AlBr_3$ приводит к распаду дисульфидов по S–S-связи. Дибензилдисульфид по термодинамическим характеристикам реакций комплексообразования с $AlBr_3$ и диссоциации занимает особое положение. Энтальпия реакции (4) для дибензилдисульфида оказывается слабо положительной в отличие от двух остальных дисульфидов.

Таблица 2. Вычисленные термодинамические характеристики реакций (1)–(5), ккал/моль

Реакция	R = $-CH_2-CH_3$		R = $-C_6H_4-CH_3$		R = $-CH_2-C_6H_5$	
	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
(1)	61.68	45.80	34.58	14.63	39.09	18.76
(2)	–28.80	–21.03	–11.20	2.80	–14.37	0.34
(3)	55.53	44.18	22.78	3.38	37.27	17.63
(4)	–10.29	1.27	–12.86	16.62	0.44	16.63
(5)	54.78	44.16	20.21	–3.12	20.65	0.24

Таблица 3. Заселенности по Малликену S–S-связи для изученных дисульфидов и их комплексов

Соединение	R = Et	R = To	R = Bz
R–S–S–R	0.1330	0.1417	0.1473
R–SA–S–R	0.1394	0.0801	0.1167
R–SA–SA–R	0.1189	0.0485	0.0872

В табл. 3 приведены данные о заселенности по Малликену S–S-связи для изученных дисульфидов и их комплексов.

Из табл. 3 видно, что для диэтилдисульфида комплексообразование не приводит к резкому изменению заселенности связи S–S. Так, при переходе от Et–S–S–Et к Et–SA–S–Et заселенность связи даже немного возрастает (от 0.1330 до 0.1394). При переходе от Et–SA–S–Et к Et–SA–SA–Et – уменьшается всего на 0.0205 электрона. В случае дитолуолдисульфида наблюдается резкое уменьшение заселенности связи S–S при переходе от свободного дисульфида к комплексам с одной и двумя молекулами трибромалюминия. (уменьшение на 0.0616 и 0.0316 соответственно). Дибензилдисульфид по заселенности S–S-связи занимает промежуточное положение между диэтилдисульфидом, который не претерпевает распада по S–S-связи, и дитолуолдисульфидом, который легко распадается с образованием комплекс-радикалов To–SA$^{\cdot}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры исходных дисульфидов и продуктов реакции (в таблетках KBr) записывали на спе-

Таблица 4. Выходы (*c*, мас. %) и характеристики серопроизводных стильбена

Соединение	*c*	$t_{кип}$, °C	R_f
(*n*-$CH_3C_6H_4S$)(C_6H_5)C=C(C_6H_5)($SC_6H_4CH_3$-*n*) (I)	35	170–171	0.46
($C_6H_5CH_2S$)(C_6H_5)C=C(C_6H_5)($SCH_2C_6H_5$) (II)	39	173–175	0.43

ктрофотометрах UR-20 и Specord IR-75. Продукты реакции идентифицировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силуфоле "UV-254", элюент–гексан : бензол (10 : 1).

Ди-*n*-толил- и дибензилдисульфиды синтезировали по методикам [16, 17], тщательно очищали перекристаллизацией из бензола, контроль чистоты конечного продукта наблюдали методом ТСХ на силуфоле "UV-254", элюент–гексан: бензол (10 : 1), единственное пятно.

Дифенилацетилен, т.пл. 61–62°C; $AlCl_3$ – промышленный продукт, перед реакцией сублимировали. Бензол абсолютировали по известным методикам. Все эксперименты проводили в атмосфере сухого очищенного аргона.

К раствору 10 ммоль дисульфида в 100 мл абсолютного бензола при интенсивном перемешивании небольшими порциями добавляли 20 ммоль $AlCl_3$ и перемешивали в течение 15 мин. Реакционная смесь при этом приобретала оранжевую окраску. Затем к полученному раствору радикал-комплекса добавляли по каплям 10 ммоль дифенилацетилена в 20 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали 30 мин при комнатной температуре, при этом наблюдали постепенное окрашивание смеси до темно-красного цвета, затем разложили медленным добавлением 100 мл дистиллированной воды при охлаждении. Бензольный слой отделяли, промывали водой (2 × 50 мл) и высушивали над $MgSO_4$.

Раствор отфильтровали, упаривали на 1/4 объема, и выпавший при этом осадок продукта реакции фильтровали и перекристаллизовали из бензола. Выходы и характеристики синтезированных серопроизводных стильбена приведены в табл. 4.

Из реакционной смеси в случае использования ди-*n*-толил-дисульфида выделен продукт реакции – кристаллическое вещество желтого цвета с температурой плавления 170–171°C. В работе [18] получен α,β-*бис*-толилтиостильбен с т. пл. 170°C, а в [19] – изомер α,β-*бис*-бензилтиостильбена с т. пл. 173–175°C, который имеет *транс*-строение. Как правило, транс-изомеры стильбенов [20, 21] копланарны и значительно более тугоплавки, нежели *цис*-изомеры. Следует указать, что авторы [22] идентифицировали продукты 1,2-присоединения радикал-комплексов к дифенилацетилену определением молекулярной массы выделенного соединения криоскопически и с помощью элементного анализа, т.е. речь не может идти об изомерах серопроизводного стильбена.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК-спектрах синтезированных соединений I и II имеются полосы поглощения в областях ($см^{-1}$): 1670 (–C=C–), 1090, 705, 570 и 480 (–C–S–). Сходство ИК-спектров полученных соединений со спектрами транс-изомеров нитростильбенов, наличие единственного пятна на ТСХ (силуфол "UV-254") и точки плавления соединения I и II выше 170°C позволяют предполагать образование транс-изомеров [18, 20, 23] представленных в табл. 4 соединений I и II.

Отметим, что генерация ди-п-толилдисульфида и дибензилдисульфида может происходить при их взаимодействии с $AlCl_3$. В основе рассмотренного явления лежит процесс смещения электронной плотности со связи S–S дисульфида вследствие чего происходит ослабление связи S–S, и в зависимости от силы воздействия появляется возможность диссоциации и образования радикал-комплексов или свободных тиильных радикалов. Это подтверждается нашими расчетами. Если в случае диэтилдисульфида при комплексообразовании заселенность дисульфидной связи практически не меняется, то в случае дитолуолдисульфида и дибензилдисульфида заселенность дисульфидной связи понижается весьма существенно, облегчая тем самым процесс диссоциации с образованием радикал-комплексов и тиильных радикалов. Наши термодинамические расчеты изменения энтальпии и энергии Гиббса показывают, что в случае комплексообразования с дитолуол- и дибензилдисульфидами при температурах порядка комнатных становится возможным распад комплексов по S–S-связи. В случае алифатических дисульфидов процесс распада исключается, и комплексы дисульфидов с акцепторами электронов оказываются термодинамически стабильными.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан по научно-техническому проекту "Разработка физико-химических основ технологии выделения, синтеза и превращения сераорганических соединений углеводородного сырья, в том числе дисульфидного масла Тенгизского ГПЗ с целью создания присадок к маслам, топливам, красителей и пестицидов", а также Российского фонда фундамен-

тальных исследований (код проекта № 05-03-42915-з).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бартон Д., Оллис У.Д.* // Общая органическая химия. М.: Химия, 1983. С. 447–459.
2. *Большаков Г.Ф.* Сераорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1986. 246 с.
3. *Тодрес З.В.* Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986. 240 с.
4. *Ромм И.П.* Закономерности межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия и строение комплексов соединений элементов III группы: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1987.
5. *Коваль И.В.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 9. С. 776.
6. Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1998. 560 с.
7. *Дюсенгалиев К.И., Сериков Т.П., Бисенов А.З.* Органические дисульфиды: реакционная способность и перспективы использования. Препринт АИНиГ МОН РК № 1 Атырау: АИНиГ, 2005. 24 с.
8. *Ганюшин Л.А., Гурьянова Е Н., Ромм И.П., Лобанова Л.А.* // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 9. С. 2090.
9. *Гурьянова Е.Н., Ромм И.П., Ганюшин Л.И.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 1. С. 108.
10. *Ромм И.П., Вязгина А.А., Троцкий В.В.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 121.
11. *Дюсенгалиев К.И., Бисенов А.З., Сериков Т.П.* // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 239.
12. *Сериков Т.П., Бисенов А.З., Дюсенгалиев К.И.* // Нефть и газ. 2005. № 1. С. 44.
13. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
14. *Dunning T.H. (Jr.), Hay P.J.* // Modern Theoretical Chemistry / Ed. by H.F. Schaefer III, N.Y.: Plenum, 1976. P. 1–28.
15. *Gaussian 98, Revision A.5, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A. (Jr.), Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., 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., Head-Gordon M., Replogle E.S., and Pople J.A.*, Gaussian. Inc., Pittsburgh PA, 1998.
16. *Радионов В.Я., Гордеев Е.Н., Плахов В.А., Степанов В.И.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 1. С. 27.
17. *Кулиев А.М., Кулиев Б.А., Зейналова Г.А.* // Нефтехимия. 1977. Т. 17. № 3. С. 464.
18. *Schonberg A., Mustafa A.* // J. Chem. Soc. 1949. № 4. P. 889.
19. *Romero M., Romo J.* // Bol. Indt. Quim. Univ. nacl. Auton. Mex. 1952. V. 4. P. 3.
20. *Дюсенгалиев К.И.* Донорно-акцепторные комплексы на основе соединений стильбенового ряда: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС, 1986.
21. *Сериков Т.П., Бисенов А.З., Дюсенгалиев К.И.* *Цис-* и *транс*-α,β-Динитростильбены в реакциях донорно-акцепторного типа: Препринт АИНиГ МОН РК № 2. Атырау: АИНиГ, 2005. 24 с.
22. *Вязгина А.А., Ромм И.П., Гурьянова Е Н.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 649.
23. *Тодрес З.В., Дюсенгалиев К.И., Гарбузова И.А.* // Журн. орган. Химии. 1986. Т. 22. № 2. С. 370.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1412–1416

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.145+541.183.5

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РУТИЛА В РЕАКЦИЯХ ДЕСТРУКЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2006 г. Е. И. Капинус, Т. А. Халявка, Т. И. Викторова

Национальная академия наук Украины, Институт сорбции и проблем эндоэкологии, Киев

E-mail: eugenekapinus@yahoo.com

Поступила в редакцию 28.10.2005 г.

Изучена фотокаталитическая деструкция катионных и анионных красителей на дисперсном спектрально чистом рутиле в присутствии кислорода. Установлено, что константа скорости этих превращений не коррелирует с константой скорости фотовыцветания этих красителей в гомогенных растворах в отсутствие катализатора и с константами скорости адсорбции и скорости установления сорбционного равновесия в системах рутил–краситель, но увеличивается с величиной сорбции. Отмечено, что фотокаталитический процесс существенно нарушает сорбционное равновесие в большинстве изученных систем. Сделан вывод, что в фотокаталитическом процессе могут принимать участие как слабо сорбированные, так и сильно сорбированные молекулы субстрата.

Фотокаталитическая деструкция органических соединений на диоксиде титана может быть использована для очистки воды от токсичных соединений [1, 2]. Хотя изучению фотокаталитической деструкции посвящено большое количество работ, до сих пор недостаточно ясно, какие свойства субстрата и фотокатализатора влияют на эффективность этих превращений.

В фотокаталитических превращениях свет, поглощаемый дисперсным TiO_2, вызывает образование пар электрон (e^-)/дырка (h^+), которые частично диссоциируют и выходят на поверхность частиц катализатора. Электроны и дырки могут взаимодействовать непосредственно с субстратами. Примером первого процесса может служить фотокаталитическая деструкция метиленового голубого на диоксиде титана, на первой стадии которой краситель восстанавливается до лейкооснования [3]. Кроме того, в деструкции могут принимать участие образующиеся гидроксильные супероксидные радикалы. Схему процессов на поверхности фотокатализатора можно представить следующим образом [4]:

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow e^- + h^+,$$

$$e^- + D \longrightarrow D^{\cdot -} \longrightarrow \text{продукты},$$

$$h^+ + D \longrightarrow D^{\cdot +} \longrightarrow \text{продукты},$$

$$e^- + O_2 \longrightarrow O_2^{-\cdot},$$

$$O_2^{-\cdot} + D \longrightarrow \text{продукты},$$

$$e^- + Ti^{IV}\text{–}OH \longrightarrow Ti^{III} + OH^{\cdot},$$

$$OH^{\cdot} + D \longrightarrow \text{продукты},$$

где D – молекулы субстрата.

Из-за очень малого времени жизни частиц e^-, h^+ и $OH^{\cdot}$ в фотокаталитическом процессе могут участвовать преимущественно субстраты, находящиеся на поверхности частиц фотокатализатора. Поэтому считается, что скорость фотокаталитических превращений должна коррелировать с количеством сорбированного субстрата [5]. Однако данные относительно роли сорбции в фотокаталитических процессах являются довольно противоречивыми. В работах [6, 7] отмечались корреляции скорости превращений и величины сорбции. В то же время известно, что, например, родамин 6Ж не адсорбируется на TiO_2, но эффективно разрушается в фотокаталитическом процессе [8].

Деструкция адсорбированного субстрата на поверхности фотокатализатора нарушает сорбционное равновесие в фотокаталитическом процессе. Поэтому кинетический анализ должен рассматривать скорости установления сорбционного равновесия, а также скорости адсорбции и десорбции субстрата. Настоящая работа посвящена обсуждению роли этих процессов в деструкции красителей на дисперсном рутиле в водной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

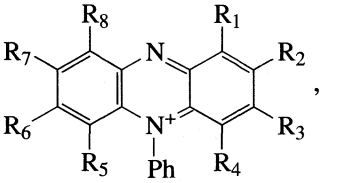
В качестве фотокатализатора использовали мелкодисперсный спектрально чистый рутил, который был получен путем термического гидролиза тетрахлорида титана в растворе HCl в присутствии зародышей рутила [9]. Частицы рутила имели глобулярную форму с диаметром от 10 до 30 мкм.

Сорбция красителей на диоксиде титана в водных растворах исследовалась методом постоянной навески по стандартной методике [10]. Концентрация субстрата в растворе определялась спектрофотометрически.

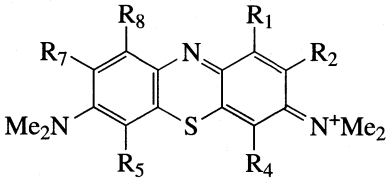
Источником света в фотохимических и фотокаталитических экспериментах служила лампа БУВ-30, основная доля излучения которой приходится на длину волны 254 нм. Реакции проводили в кварцевом реакторе, снабженном мешалкой. Скорость вращения составляла 120 об/мин. Реактор располагали в 2.5 см от лампы.

В фотокаталитических опытах концентрация красителя составляла 0.01–0.03 г/л, а рутила – 6 г/л. До облучения дисперсия рутила в водном растворе перемешивалась до установления сорбционного равновесия. Фотокаталитические превращения проводили при pH 7 при температуре ~20°C.

В качестве субстратов (табл. 1) использовались следующие катионные красители:



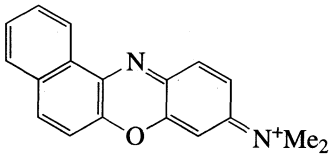
,



1: $R_2 = R_7 = Me$; $R_3 = R_6 = NH_2$

2: $R_3 = R_6 = NH_2$; **3**: $R_1 = R_3 = NH_2$

4: $R_7 = Me$; **6**: R_1–$R_8 = H$



(**5**)

Кроме того, исследовались фотокаталитические превращения анионных красителей, относящихся к классам ксантеновых (**14**), трифенилметановых (**9**, **16**), антрахиноновых (**13**), фталоцианиновых (**15**, **17**) и азокрасителей (**7**, **8**, **10**, **11**, **12**).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фотокаталитическая и фотохимическая устойчивость

При УФ облучении водных растворов все исследовавшиеся красители необратимо выцветают. Считается [3], что фотовыцветание красителей обусловлено образованием синглетного кислорода $^1O_2$, который способен вызывать разрушение молекул красителя. Наблюдаемые константы скорости ($k_{фх}$) могут отличаться более чем на два порядка величины (табл. 1). В случае фталоцианинов и хризофенина фотовыцветание протекает настолько медленно, что в работе определена только верхняя граница наблюдаемой константы скорости. Введение рутила в растворы красителей вызывает их фотокаталитическую деструкцию (табл. 1), которая также описывается кинетическим уравнением первого порядка. Однако в данном случае природа красителя оказывает более сильное влияние на скорость выцветания. Для исследовавшегося набора субстратов отсутствует корреляция между константами скорости

Таблица 1. Константы скорости фотохимической $k_{фх}$ и фотокаталитической $k_{фк}$ деструкции красителей в водных растворах

	Краситель	$k_{фх}$, c^{-1}	$k_{фк}$, c^{-1}	A, мг/г
	Катионные красители			
1	Сафранин	3×10^{-5}	3×10^{-5}	0.033
2	Феносафранин	2×10^{-5}	3×10^{-5}	0.1
3	Пинакриптоловый зеленый	4×10^{-5}	6×10^{-6}	0.16
4	Толуидиновый голубой	2×10^{-5}	3×10^{-5}	0.3
5	Мельдоловый голубой	7×10^{-5}	7×10^{-5}	0.7
6	Метиленовый голубой	9×10^{-6}	1×10^{-4}	1
	Анионные красители			
7	Хризофенин	$<10^{-6}$	8×10^{-5}	0.25
8	Кислотный черный 92	2×10^{-5}	1×10^{-4}	0.46
9	Глицин крезоловый красный	1×10^{-5}	9×10^{-6}	0.7
10	Кислотный голубой R	3×10^{-5}	4.3×10^{-5}	1
11	Кислотный красный 1	2×10^{-5}	4×10^{-5}	1.13
12	Хромотроп 2R	7.6×10^{-6}	8×10^{-5}	1.3
13	Кислотный голубой 25	3×10^{-5}	2.5×10^{-5}	1.4
14	Эозин B	1.5×10^{-4}	1.7×10^{-4}	1.9
15	Люксол	$\leq 10^{-6}$	6.7×10^{-5}	2
16	Бромкрезоловый пурпурный	3×10^{-5}	1.6×10^{-4}	2.5
17	Фталоцианин цинка	$\leq 10^{-6}$	2.5×10^{-4}	4.5

Примечание: Относительная ошибка измерений констант скоростей не превышала 15%.

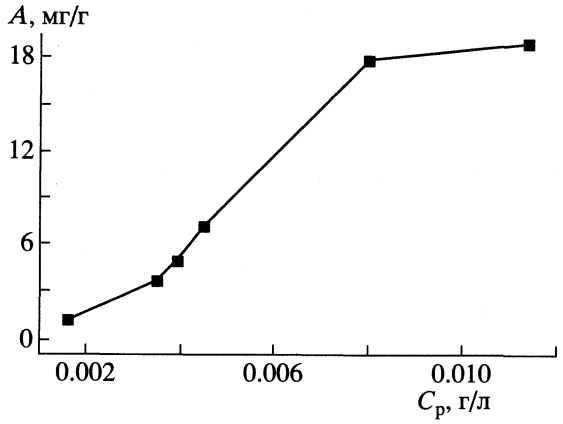


Рис. 1. Изотерма сорбции хризофенина на рутиле.

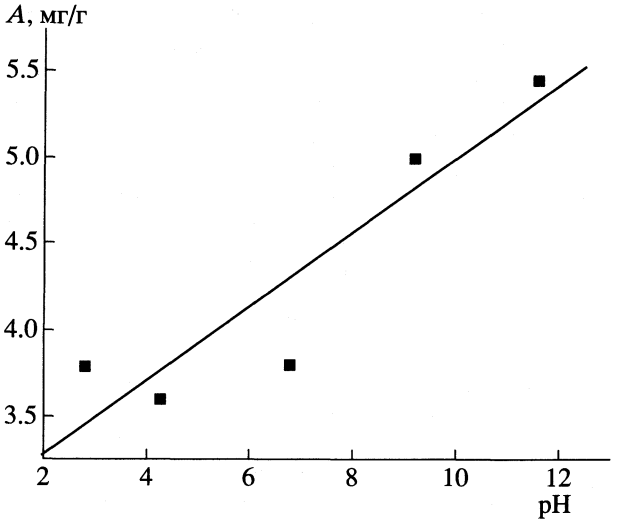


Рис. 2. Зависимость адсорбции метиленового голубого от pH среды.

фотокаталитического ($k_{фк}$) и фотохимического выцветания.

В фотокаталитических системах могут протекать параллельно как фотохимические, так и фотокаталитические процессы. Строгий расчет или экспериментальное определение вклада каждого процесса в суммарное выцветание не представляется возможным. Можно считать, что наблюдаемая константа скорости $k_{фк}$ может служить характеристикой фотокаталитической стадии для тех систем, для которых $k_{фк} \gg k_{фх}$. Отметим, что и в этих случаях отсутствует корреляция между $k_{фк}$ и $k_{фх}$ поскольку коэффициент корреляции по абсолютной величине не превышает 0.2.

Сорбция красителей на мелкодисперсном рутиле

На рис. 1 представлена изотерма сорбции хризофенина на рутиле. Изотермы сорбции для других исследовавшихся красителей имеют аналогичный вид. Количество сорбированного красителя расчитывалось по формуле:

$$A = (c_0 - c_Р)V/m_с, \quad (1)$$

где c_0 и $c_Р$ – исходная концентрация красителя и концентрация красителя после достижения сорбционного равновесия, V – объем раствора, $m_с$ – масса сорбента в дисперсии. Концентрация красителя в фотокаталитических экспериментах соответствовала области плато на изотерме.

Кинетика адсорбции красителей описывается хорошо известным уравнением

$$c = c_Р + (c_0 - c_Р)\exp(-kt), \quad (2)$$

где c – текущая концентрация красителя, k – константа скорости перехода системы в равновесное состояние, представляющая собой сумму констант скорости сорбции k_1 и десорбции k_{-1}.

Таблица 2. Константы скорости в равновесном состоянии (k), адсорбции (k_1), десорбции (k_{-1}), и константы равновесия адсорбция–десорбция ($K_р$) для адсорбции красителей на дисперстном рутиле

№	Краситель	$K_р$	$k \times 10^4$, $с^{-1}$	$k_1 \times 10^4$, $с^{-1}$	$k_{-1} \times 10^4$, $с^{-1}$
6	Метиленовый голубой	0.22 ± 0.02	2.2 ± 0.06	0.4 ± 0.08	0.16 ± 0.05
7	Хризофенин	0.60 ± 0.03	1.4 ± 0.05	0.3 ± 0.06	1.1 ± 0.3
8	Кислотный черный 92	0.71 ± 0.03	2.4 ± 0.06	2.16 ± 0.5	0.24 ± 0.07
16	Бромкрезоловый пурпурный	0.83 ± 0.03	1.6 ± 0.05	0.47 ± 0.01	0.39 ± 0.12
12	Хромотроп 2R	2.06 ± 0.1	3.7 ± 0.07	3.47 ± 0.07	0.23 ± 0.07
15	Люксол	2.75 ± 0.1	1.2 ± 0.03	0.48 ± 0.01	0.73 ± 0.22
17	Фталоцианин цинка	10.1 ± 1	≥34	>32	≥3

С помощью c_0 и c_P можно рассчитать константу сорбционного равновесия (табл. 1 и 2)

$$K_p = (c_0 - c_P)/c_P = k_1/k_{-1}. \quad (4)$$

Адсорбция исследованных катионных красителей на рутиле по-видимому происходит по ионно-обменному механизму, что следует из зависимости A от pH среды (рис. 2). Вследствие амфифильного характера гидроксильных групп на поверхности частиц для диоксида титана возможны следующие равновесные процессы

$$Ti{-}OH + H^+ \longleftrightarrow Ti{-}OH^{2+}, \quad K_1,$$

$$Ti{-}OH \longleftrightarrow TiO^- + H^+, \quad K_2.$$

Точка нулевого заряда, определяемая как pH, при которой концентрации протонированной и депротонированной форм равны, лежит между 3.5 и 6.7 для частиц TiO_2 [11]. Для катионных красителей величина сорбции уменьшается при переходе от метиленового голубого к сафранину (табл. 1) с увеличением стерических препятствий, как это следует из структур **1**–**6**.

Связь между фотокаталитическими и сорбционными процессами

Для обсуждаемых процессов $k_{фк}$ увеличивается с ростом A, причем наиболее высокое значение коэффициента корреляции, равное 0.89, характеризует ту группу процессов, для которой $k_{фк} \gg k_{фх}$ (рис. 3). В эту выборку входят как анионные, так и катионные красители, существенно отличающиеся по химическому строению. Для всего набора данных коэффициент корреляции составляет 0.79.

В ходе фотокаталитического процесса, очевидно, что в первую очередь происходит разрушение молекул красителя, сорбированных на поверхности частиц рутила, в результате чего нарушается сорбционное равновесие, если $k_{фк} \geq k$. Это соотношение справедливо для всех красителей за исключением **12** и **17**, для которых k и k_1 превышает $k_{фк}$ (табл. 1 и 2). Для остальных систем отношение $k/k_{фк}$ лежит в интервале всего от 1 до 4.5. Таким образом, практически во всех изучавшихся системах фотокаталитическая деструкция красителя должна приводить к заметному нарушению сорбционного равновесия.

Константа скорости сорбции больше или близка к $k_{фк}$ для красителей **6**, **7**, **8**, **15** и **16**. Лишь для красителей **12** и **17** величина k_1 существенно превышает $k_{фк}$. Только в этих системах фотокаталитическое разрушение красителя может являться лимитирующей стадией процесса.

Анализ экспериментальных данных обнаруживает существенные отличия между $k_{фк}$ и k_1. В отличие от k_1, константа скорости $k_{фк}$, не зависит от K, но коррелирует с A. Несмотря на близость k_1 и $k_{фк}$ для большинства систем, между этими величинами отсутствует статистически достоверная связь между этими величинами. Кроме того, для красителей **6**, **8** и **16** значение $k_{фк}$ заметно превышает k_1.

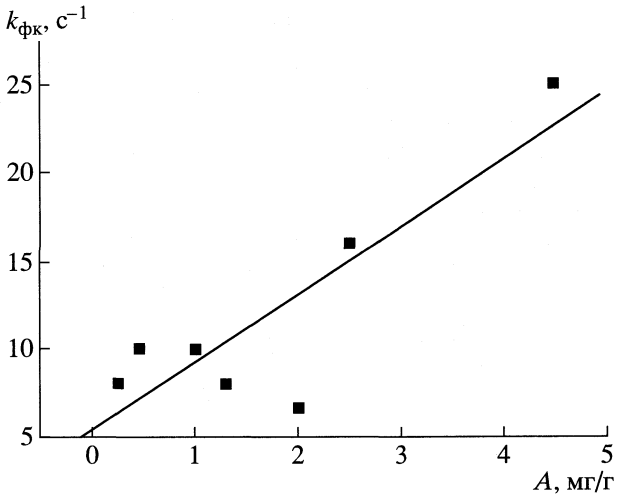


Рис. 3. Зависимость константы скорости фотокаталитической деструкции от адсорбции для систем, где $k_{фк} \gg k_{фх}$.

В системах, где лимитирующей стадией процесса является сорбция красителя, сорбированные молекулы претерпевают настолько быстрые превращения под действием света, что большинство центров сорбции на поверхности частиц катализатора являются незанятыми. С этой точки зрения, корреляция $k_{фк}$ и A отражает зависимость $k_{фк}$ от концентрации сорбционных центров. Этот вывод подтверждается тем фактом, что $k_{фк}$ для **6** практически не зависит от времени, прошедшего от начала процесса. В этой системе сорбционное равновесие устанавливается за 2.5–3 часа.

Адсорбция субстрата осуществляется в две стадии: сначала происходит диффузионное сближение молекул субстрата с частицей фотокатализатора с образованием лабильных сорбционных комплексов с последующим превращением последних в равновесные релаксированные комплексы. Скорость образования лабильных комплексов очевидно выше, чем релаксированных, поскольку релаксация включает ориентацию и сдвиг молекул относительно поверхности сорбента. Процессы с участием лабильных комплексов, как предполагается в [12, 13], протекают также в случае деструкции бензилового спирта и родамина. Если лабильные комплексы принимают участие в фотокаталитическом процессе, $k_{фк}$ может превосходить k, что наблюдалось для ряда систем (табл. 1 и 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kirsch H.* // Adv. Photochem. 2001. V. 134. P. 219.
2. *Cunningham J., Al-Sayyed G., Sedlak P., Caffrey J.* // Catalysis Today. 1999. V. 53. P. 145.
3. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.616 с.
4. *Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 69.
5. *Ohtani B., Zhang S., Handa J. et al.* // J. Photochem. Photobiol. 1992. V. 64. P. 223.
6. *Houas A., Lachheb H., Ksibi M. et al.* // Appl. Catalysis. B: Environmental. 2001. V. 312. P. 145.
7. *Martyanov I.N., Savinov E.N.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2000. V. 134. P. 219.
8. *Anderson G., Bard A.J.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 9882.
9. *Шимановская В.В., Стрелко В.В., Торчун Н.М.* // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. С. 1255.
10. *Parfitt G.D., Rochester C.H.* Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface. L.: Academic press, Inc., London Ltd, 1983. 488 p.
11. *Houas A., Lacheb H., Ksibi M. et al.* // Appl. Catalysis B: Environmental. 2001. V. 31. P. 145.
12. *Cunningham J., Srijaranai S.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1991. V. 58. P. 361.
13. *Anderson C., Bard A.J.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 2611–2616.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1417–1421

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:546-386

ЭНТАЛЬПИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II) С НИКОТИНАМИДОМ В ВОДНОМ ЭТАНОЛЕ И ДМСО

© 2006 г. А. С. Курышева, С. Ф. Леденков, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: oxt705@isuct.ru

Поступила в редакцию 06.12.2004г.

Калориметрическим методом определены энтальпии комплексообразования никотинамида с перхлоратом меди(II) в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях. Установлено, что максимум экзотермичности реакции приходится на растворитель с содержанием ~0.1 мол. доли ДМСО, с ростом концентрации этанола экзотермичность комплексообразования возрастает. Рассмотрена роль сольватационных процессов в термодинамике образования монолигандного комплекса. Показано, что влияние состава растворителя на величину $\Delta_t H°$ связано в основном с пересольватацией донорного атома лиганда.

Некоторые закономерности в термодинамике комплексообразования ионов *d*-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типа в неводных растворах рассмотрены в [1, 2]. На основе анализа сольватационных эффектов в исследованных системах показано, что в большинстве случаев прирост энтальпии реакции ($\Delta_t H_r^\circ$), вызванный растворителем, не превосходит по абсолютной величине энтальпию пересольватации (переноса) лиганда ($\Delta_t H_L^\circ$), т.е.

$$|\Delta_t H_r^\circ| < |\Delta_t H_L^\circ|, \qquad (1)$$

причем перенос реакции из водного растворителя в неводный, имеющий более высокие донорные свойства, вызывает, как правило, усиление сольватации центрального и комплексного ионов и ослабление сольватации органического лиганда.

В настоящей работе изучена термодинамика комплексообразования никотинамида (L) с ионами Cu^{2+} в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях. По данным ИК-спектроскопического анализа [3], координация никотинамида происходит по гетероатому азота, а карбамидная группа не участвует в комплексообразовании. Сольватация никотинамида и некоторых других близких по строению соединений в водно-органических растворителях была рассмотрена в предыдущем сообщении [4]. В работах [5–11] приводятся энтальпии переноса в неводные растворители иона Cu^{2+}. Наличие этих данных позволяет вычислить энтальпии пересольватации комплексного иона $[CuL]^{2+}$ в растворителях на основе термодинамического цикла. Необходимые для этого энтальпии реакции образования комплексов $[CuL]^{2+}$ были найдены калориметрическим методом в настоящей работе. Наличие данных, характеризующих изменения в неводных растворителях термодинамических параметров, как реакции, так и каждого из участников комплексообразования, позволяет провести рассмотрение роли сольватационных эффектов в термодинамике комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Никотинамид фармакопейного качества, содержащий 99.5% основного вещества, использовали без дополнительной очистки. Перхлорат меди(II) синтезировали из реактива $Cu_2(OH)_2CO_3$ марки "х.ч." и хлорной кислоты "х.ч." [12]. Концентрацию рабочего раствора $Cu(ClO_4)_2$ определяли комплексонометрическим титрованием. Этиловый спирт марки "ректификат" подвергали перегонке. Содержание воды в спирте, определенное пикнометрическим методом, составляло 4.95%. Диметилсульфоксид квалификации "ч." очищали вакуумной перегонкой. По данным хроматографического анализа содержание органических примесей в ДМСО было 0.067%, а массовая доля воды, определенная по методу Фишера, составляла 0.222%. Содержание воды в реактивах учитывали при приготовлении смешанных растворителей. В качестве фонового электролита использовали перекристаллизованный и высушенный при 90°C до постоянной массы перхлорат натрия ("х.ч.").

Калориметр изопериболического типа [13] поверяли по энтальпии растворения KCl в воде. Найденное значение $\Delta_{sol}H$(KCl, ∞H_2O, 298.15 K) = = 17.253 ± 0.060 кДж/моль согласуется с общепринятой стандартной величиной $\Delta_{sol}H°$(KCl, ∞H_2O, 298.15 K) = 17.243 ± 0.018 кДж/моль [14, 15]. Точность измерений при калибровке составляла ~0.2–0.6% в рабочем интервале 2–20 Дж.

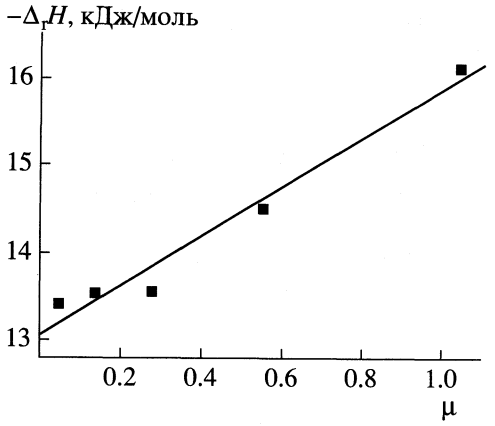


Рис. 1. Зависимость молярной энтальпии комплексообразования $\Delta_r H$ от ионной силы раствора; вода, T = = 298.15 K.

В калориметрическую ячейку (V = 72.6 мл) помещали раствор, содержащий 0.01–0.05 моль/л $Cu(ClO_4)_2$ и фоновый электролит. В стеклянной ампуле находилось 0.5–1.0 мл раствора никотинамида (3.071–1.276 моль/кг) в соответствующем растворителе. Измеряли теплоты смешения этих растворов.

Молярные энтальпии комплексообразования рассчитывали по методике, приведенной в работе [16]. Погрешность определения $\Delta_r H$ рассчитывали для серии опытов при доверительном интервале 0.95 [17]. Для выбора оптимальных концентрационных условий опыта применяли метод математического планирования эксперимента с использованием полученных ранее констант устойчивости комплексов $[CuL]^{2+}$ ($\lg K_{уст}$) [18]. В условиях эксперимента не более 1–2% никотинамида вступало в побочные реакции кислотно-основного взаимодействия. Выход комплекса $[CuL_2]^{2+}$ составлял не более 4%. Расчеты показали, что в тепловом балансе опыта вклад тепловых эффектов побочных процессов не превышал 1%, поэтому его не учитывали при расчете $\Delta_r H$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Присутствие в растворе индифферентного ионного фона влияет на энтальпию реакции образования комплекса $[CuL]^{2+}$. При содержании в растворе менее 0.25 моль/л $NaClO_4$ величина $\Delta_r H$ мало отличается от стандартной молярной энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ_{\mu\to 0}$ (рис. 1). Влияние ионного окружения на термодинамические параметры реакций в растворе было подробно рассмотрено в [19]. Для реакций, протекающих без изменения суммарного заряда частиц, как правило, наблюдается линейная зависимость величин концентрационных констант устойчивости ($\lg\beta_c$) и энтальпий реакции $\Delta_r H_c$ от ионной силы раствора (μ). Энтальпия $H^\circ_{\mu\to 0}$, соответствующая бесконечному разведению, с учетом экспериментальной погрешности практически равна экспериментальной величине $\Delta_r H^\circ_{\mu=0.25}$ (рис. 1, табл. 1). Найденные энтальпии при μ = 0.25 ($NaClO_4$) приняты за стандартные величины $\Delta_r H^\circ$. Полученные результаты представлены в табл. 1, где приведены также значения $\Delta_r G^\circ$ и $T\Delta_r S^\circ$.

Энтальпия реакции зависит от состава смешанных растворителей (вода–этанол и вода–ДМСО) в относительно большей степени (табл. 1), чем величина $\Delta_r G^\circ$, что можно объяснить эффектом энтальпийно-энтропийной компенсации. Значительная зависимость величин $\Delta_r H^\circ$ и $T\Delta_r S^\circ$ от состава растворителя, в отличие от энергии Гиббса, наблюдалась ранее при образовании комплексов Ni^{2+} с пиридином, 2,2'-дипиридилом, имидазолом в водных растворах этанола, метанола, диоксана, ацетонитрила [1, 2]. По-видимому, в исследованиях термодинамики комплексообразования термохимический метод является одним из наиболее информативных, поскольку тепловой эффект реакции зависит от растворителя в относительно большей степени, чем устойчивость комплекса.

Таблица 1. Термодинамические функции (кДж/моль) комплексообразования меди (II) с никотинамидом в растворителях H_2O–EtOH и H_2O–ДМСО при 298.15 K

x_2	$-\Delta_r G^\circ \pm 0.3$	$-\Delta_r H^\circ \pm 1.0$	$-T\Delta_r S^\circ \pm 1.1$	$-\Delta_r G^\circ \pm 0.3$	$-\Delta_r H^\circ \pm 1.0$	$-T\Delta_r S^\circ \pm 1.1$
	H_2O–EtOH			H_2O–ДМСО		
0.00	8.9	13.6	4.7	8.9	13.6	4.7
0.10	8.5	18.2	9.7	9.0	16.8	7.9
0.30	8.1	16.4	8.3	9.5	14.6	5.1
0.50	7.4	22.0	14.6	8.9	12.0	3.0
0.70	9.2	20.7	11.5	8.2	11.4	3.2
0.85	10.4	24.4	14.0	–	–	–
0.90	–	–	–	8.5	8.2	0.3

Таблица 2. Стандартные энтальпии ($\Delta_t H°$, кДж/моль) переноса ионов Cu^{2+} и Cl^- из воды в смеси вода–этанол при x_{EtOH} = 0.05–0.9 (298.15 K, шкала [Ph_4B^- = Ph_4P^+])

Перенос	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.9
Cu^{2+} из $CuCl_2$ [5, 6]	5.2	13.8	14.1	5.4	4.3	5.1	3.7	9.9	11.8	–
Cu^{2+} из $Cu(ClO_4)_2$ [7–9]	–	24.3	23.8	12.9	9.0	6.0	–	1.0	–	–8.8
Cu^{2+} из $CuCl_2$ [10]	–	–4.2	–5.5	–6.5	–7.6	–8.3	–	–10.5	(–11.5)	–12.4
Cl^- [5]	0.1	–2.1	–0.4	3.6	4.2	4.3	5.6	3.5	4.0	–
Cu^{2+} из $CuCl_2$ [5, 10]	–	0	–4.7	0.7	0.8	0.3	–	–3.5	(–3.5)	–

Примечание: $\Delta_t H°(CuCl_2) = \Delta_t H°(Cu^{2+}) + 2\Delta_t H°(Cl^-)$.

Экзотермичность комплексообразования Cu^{2+} с никотинамидом возрастает от –13.6 до –24.4 кДж/моль при увеличении концентрации этанола в растворе (табл. 1). В водно-диметилсульфоксидных растворителях изменение величины $\Delta_r H°$ происходит иным образом: экзотермичность реакции максимальна в области 0.1 мол. доли ДМСО, а затем уменьшается (табл. 1). Это дает основание считать, что на комплексообразование влияет не одно какое-либо свойство растворителя, например, концентрация (активность) воды или сорастворителя, а совокупность физико-химических свойств смешанного растворителя.

Влияние сольватного состояния реагентов на комплексообразование

Изменения энтальпии реакции в смешанном растворителе зависит от сольватного состояния иона металла, лиганда и комплексного иона:

$$\Delta_t H°_{CuL} = \Delta_t H°_r + \Delta_t H°_M + \Delta_t H°_L. \qquad (2)$$

Термодинамические данные по сольватации иона меди в смесях вода–этанол, приводимые в различных работах, противоречивы (табл. 2): при растворении $CuCl_2$ в водном этаноле [5, 6] получена энтальпия переноса $\Delta_t H°(Cu^{2+}, W \longrightarrow x_{EtOH} = 0.2)$ = = 14.1 кДж/моль. В работах [7–9] эта величина найдена равной 23.8 кДж/моль (по растворению перхлората меди (II) $Cu(ClO_4)_2$). Используя термохимические данные по растворению $CuCl_2$ [5, 10], мы нашли, что $\Delta_t H°(Cu^{2+}, W \longrightarrow x_{EtOH} = 0.2)$ = = –4.7 кДж/моль (табл. 2). Авторы обзора [10] отмечают ненадежность литературных данных по энтальпиям переноса иона Cu^{2+} в водно-этанольные растворители. В этой связи отметим, что при определении энтальпий переноса $\Delta_t H°(Cu^{2+})$ в водно-метанольные растворы [11] была обнаружена хорошая согласованность величин $\Delta_t H°(Cu^{2+})$, полученных для хлорида и нитрата меди(II), в то время как для перхлората найдены существенно более положительные значения $\Delta_t H°(Cu^{2+})$. Возможно, что соли $CuCl_2$ и $Cu(NO_3)_2$ частично ассоциированы в неводных растворах.

Поскольку в эксперименте по комплексообразованию применяли перхлорат меди(II), то в дальнейшем мы использовали величины $\Delta_t H°(Cu^{2+})$, полученные в работе [8] с перхлоратом меди. Энтальпии переноса комплексного иона $[CuL]^{2+}$ рассчитывали по формуле (2). На рис. 2 представлены зависимости величин $\Delta_t H°$ от состава смешанного растворителя для никотинамида [4], иона

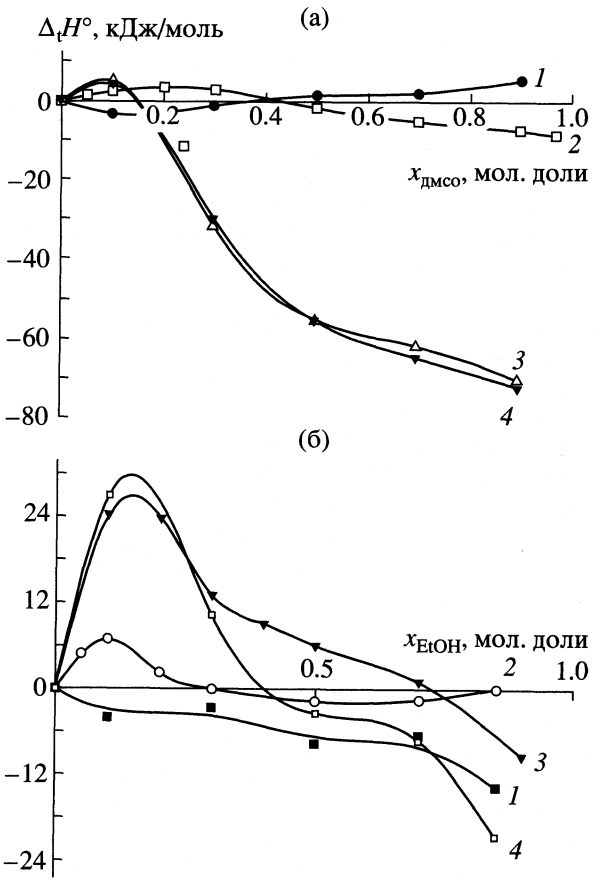


Рис. 2. Влияние состава растворителей вода–ДМСО (а) и вода–EtOH (б) на энтальпии переноса; *1* – относительное изменение энтальпии комплексообразования $\Delta_t H°_r$; энтальпии переноса $\Delta_t H°$: *2* – никотинамида, *3* – ионов Cu^{2+}, *4* – комплексного иона $[CuL]^{2+}$.

Cu^{2+} и комплексного иона $[CuL]^{2+}$. Здесь же приведены изменения энтальпии комплексообразования по отношению к водному раствору:

$$\Delta_t H^\circ_r = \Delta_r H^\circ_{Sol} - \Delta_r H^\circ_W. \quad (3)$$

Увеличение концентрации ДМСО в смешанном растворителе (рис. 2а) значительно влияет на сольватное состояние ионов Cu^{2+} и $[CuL]^{2+}$ и в меньшей степени – на лиганд. Усиление сольватации катионов в ДМСО вызвано его высокими электронодонорными свойствами: $DN_{ДМСО} = 29.8$, $DN_{H_2O} = 18$ [20]. Энтальпии переноса $\Delta_t H°(Cu^{2+})$ и $\Delta_t H°([CuL]^{2+})$ близки по величине, что свидетельствует об отсутствии существенных различий в сольватном состоянии комплексного и центрального ионов.

Сольватация никотинамида относительно мало изменяется в растворителе вода–ДМСО. При содержании от 0.1 до <0.3 мол. доли ДМСО никотинамид сольватирован более слабо, чем в воде, а при $x_{ДМСО} > 0.5$ мол. доли сольватация усиливается (рис. 2). Интересно отметить, что зависимости $\Delta_t H°(L) = f(x_{ДМСО})$ и $\Delta_t H^\circ_r = f(x_{ДМСО})$ почти зеркальны относительно друг друга (рис. 2а). Влияние растворителя (вода–ДМСО) на энтальпию комплексообразования подчиняется эмпирическому правилу (1), справедливость которого отмечена в ряде работ [1, 2].

Термодинамика комплексообразования в водно-этанольном растворителе имеет некоторые особенности (рис. 2б). Энтальпии переноса ионов Cu^{2+} и $[CuL]^{2+}$ в этанольных растворах существенно различаются по величине. Большие эндотермические экстремумы в области $x_{EtOH} = 0.1$–0.2 мол. доли характерны для энтальпий переноса катионов в водно-спиртовых растворителях, в частности, аналогичные результаты получены в [21]: небольшие добавки (до 20 мол. %) этанола к воде приводят к упрочнению структуры и стабилизации межмолекулярных связей в растворителе. Поэтому в водно-спиртовом растворителе катионы менее сольватированы, чем в воде или этаноле.

Тепловые эффекты пересольватации никотинамида в смесях вода–этанол относительно невелики (рис. 2б). В области небольших концентраций этанола сольватация несколько ослабляется, а при $x_{EtOH} > 0.3$ мол. доли величина $\Delta_t H°(L)$ близка к нулю. Экзотермичность комплексообразования несколько увеличивается с ростом концентрации этанола. Таким образом, в водно-этанольных растворителях изменение энтальпии реакции не в полной мере подчиняется соотношению (1).

При средних значениях x_{EtOH} рост экзотермичности комплексообразования сопровождается усилением сольватации каждого из участников реакции: Cu^{2+}, $[CuL]^{2+}$, L. Такое поведение системы не согласуется с формальной схемой, часто используемой для описания комплексообразования в смешанных (W + S) растворителях:

$$MW_{n-i}S_i + LW_{p-j}S_j \Leftrightarrow MLW_{q-k}S_k + \\ + (n + p - q - i - j + k)W + (i + j - k)S. \quad (4)$$

Согласно записи (4), комплексообразование сопровождается вытеснением растворителя из сольватных оболочек металла и лиганда, в результате чего часть молекул растворителя (W + S) "освобождается" [22, 23], и сольватация образующегося комплексного иона уменьшается. Однако соотношение энтальпий $\Delta_t H°(Cu^{2+})$ и $\Delta_t H°([CuL]^{2+})$ на рис. 2б показывает, что при замене растворителя сольватация комплексного иона возрастает в большей степени, чем иона металла.

Особенности комплексообразования в водно-этанольных растворителях связаны, вероятно, с тем, что десольватация одной функциональной группы лиганда в ходе комплексообразования сопровождается усилением сольватации других структурных фрагментов молекулы, что приводит к усилению сольватации комплексного иона в целом по отношению к иону Cu^{2+} (рис. 2б). В водно-диметилсульфоксидных смесях на комплексообразование влияет главным образом пересольватация донорной группы лиганда (гетероциклического азота), который, вступая в координацию с ионом металла, подвергается десольватации. Атом азота и занимаемое им координационное место вблизи иона Cu^{2+} десольватируются в процессе образования координационной связи. Энергетические затраты на десольватацию донорного атома и координационного места зависят от состава растворителя и дают основной вклад в разность $(\Delta_r H^\circ_{Sol} - \Delta_r H^\circ_W)$, т.е. в ту часть энтальпии комплексообразования, которая зависит от растворителя.

Можно ожидать, что лиганды, содержащие один и тот же донорный атом, будут характеризоваться одинаковым или сходным изменением термодинамических параметров комплексообразования в водно-диметилсульфоксидных растворителях. На рис. 3 проведено сравнение термодинамических параметров комплексообразования меди(II) с никотинамидом и пиридином [24, 25]. Энтальпийные функции переноса никотинамида и пиридина в растворитель вода– ДМСО различаются, что свидетельствует о различном характере пересольватации этих лигандов в смешанных растворителях. Тем не менее, энтальпия переноса реакции образования $\Delta_t H^\circ_r$ никотинамидного комплекса (уравнение (3)) изменяется с составом растворителя примерно таким же образом, как и $\Delta_t H^\circ_r$ пиридинового комплекса.

Симбатность зависимостей $\Delta_t H^\circ_r = f(x_{ДМСО})$ на рис. 3 вызвана тем, что никотинамидный и пири-

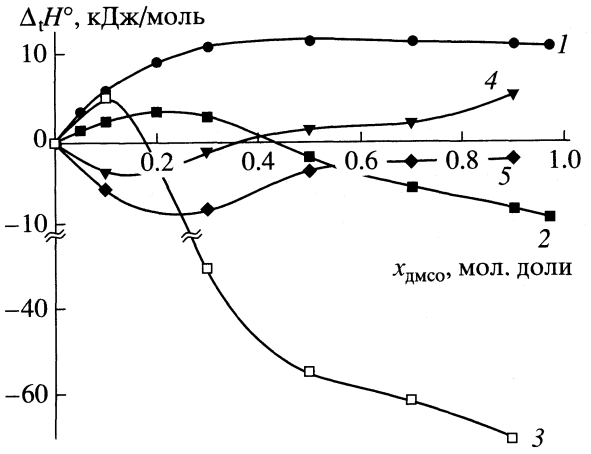


Рис. 3. Влияние растворителя вода–ДМСО на энтальпии переноса: *1* – пиридина, *2* – никотинамида, *3* – иона Cu^{2+}. Изменение энтальпий комплексообразования: *4* – $[CuL]^{2+}$, *5* – $[CuPy]^{2+}$.

диновый комплексы имеют однотипные координационные связи между центральным ионом и гетероциклическим атомом азота. Образование каждой координационной связи сопровождается примерно одинаковыми энергозатратами на десольватацию донорного атома и координационного места центрального иона. В результате в термодинамике образования комплексов $[CuL]^{2+}$ и $[CuPy]^{2+}$ влияние растворителя примерно одинаково: энтальпийные функции $\Delta_t H^\circ_r = f(x_{ДМСО})$ для пиридинового и никотинамидного комплексов изменяются симбатно при изменении состава смешанного растворителя. Возможно, что подобная закономерность может проявляться в термодинамике образования также и других комплексов, содержащих лиганды с одинаковыми донорными атомами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплексообразование в неводных растворах // Проблемы химии растворов / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. С. 143–189.
2. Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические теории // Проблемы химии растворов / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1998. С. 172–205.
3. *Хакимов Х.Х., Ходжаев О.Ф., Азизов Т.А.* Комплексы переходных металлов с циклическими амидами. Ташкент: ФАН, 1984. 136 с.
4. *Курышева А.С., Шарнин В.А., Леденков С.Ф.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 229.
5. *Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2773.
6. *Bobtelsky M., Larish R.D.* // J. Chem. Soc. 1950. P. 3612.
7. *Михеев С.В.* Дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1996. 153 с.
8. *Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 91.
9. *Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Там же. 1998. Т. 72. № 8. С. 1523.
10. *Mikheev S.V., Sharnin V.A., Shormanov V.A., Talanova M.N.* // J. Therm. Analysis. 1995. V. 45. P. 715.
11. *Манин Н.Г., Баранов Д.В., Королев В.П.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 2. С. 345.
12. *Шумахер И.* Перхлораты. Свойства, производство и применение / Пер. с англ. М.: Госхимиздат, 1963. 275 с.
13. Экспериментальные методы химии растворов. Спектроскопия и калориметрия / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1995. С. 251–260.
14. *Parker V.* Thermal properties of aqueous univalent electrolytes. W.: U.S. Department of commerce NBS, 1965. B. 2. 342 p.
15. *Kilday M.V.* // J. Research NBS, 1980. V. 85. № 6. P. 467.
16. *Леденков С.Ф., Чистякова Г.В.* // Журн. физ. хим., 2003. Т. 77. № 4. С. 600.
17. *Дерффель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
18. *Курышева А.С., Зевакин М.А., Шарнин В.А. и др.* // Тез. докл. XXI Междунар. Чугаевской конф. по коорд. химии. Киев, 2003. С. 290.
19. *Васильев В.П.* // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. Вып. 3. С. 68.
20. *Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 256 с.
21. *Шорманов В.А., Шарнин В.А., Леденков С.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 5. С. 877.
22. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
23. *Lewandowski A., Maliska J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89 (12). P. 2015.
24. *Михеев С.В., Шарнин В.А.* // Тез. IX Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразованяи в растворах". Плес. Россия, 2004. С. 379.
25. *Михеев С.В., Шарнин В.А., Нищенков А.В, Шорманов В.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 561.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1422–1428

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ N-МЕТИЛФОРМАМИДА

© 2006 г. А. М. Зайчиков*, М. А. Крестьянинов**

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

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

E-mail: thermo@isuct.ru

Поступила в редакцию 04.05.2005 г.

Во всей области составов смесей рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов N-метилформамида. Определены параметры межмолекулярных взаимодействий и установлены границы концентрационных областей с различным типом межкомпонентной ассоциации и структурной организации растворов.

Несмотря на интенсивное изучение водных растворов N-монозамещенных амидов алифатических карбоновых кислот выявление и использование параметров, эффективно отражающих особенности межмолекулярной ассоциации и структурные изменения в их растворах, до сих пор представляют актуальную задачу химии растворов [1, 2]. В данной работе продолжено исследование структурно-термодинамических свойств водных растворов N-метилформамида (N-МФ). Ранее нами были получены интегральные и дифференциальные термодинамические характеристики этой системы [3, 4]. Вода имеет наиболее совершенную сетку водородных связей среди растворителей с сеточной структурой [5], а N-МФ – типичный протонный полифункциональный неэлектролит, который, кроме самоассоциации, способен к образованию прочных водородных связей с водой за счет карбонильного кислорода С–О…Н–О. Цель настоящей работы состояла в оценке эволюции структурной организации и межкомпонентной ассоциации в системе вода–N-МФ на основе относительно простых термодинамических характеристик, эффективно отражающих межмолекулярные взаимодействия и особенности строения водных растворов неэлектролитов.

В работах [5, 6] на примере широкого класса индивидуальных жидкостей и ряда водных растворов показано, что весьма чувствительным к изменениям их структуры оказалось внутреннее давление p_{int} и его температурный коэффициент. Величина p_{int} характеризует изменение внутренней энергии U жидкости в процессе небольшого изотермического расширения и может быть рассчитана из соотношения [6, 7]:

$$p_{int} = -(\partial U/\partial V)_T = p - T\alpha/\beta_T, \quad (1)$$

где V – молярный объем, α и β_T – коэффициенты изобарного (объемного) расширения и изотермического сжатия соответственно. Пренебрежение величиной p (атмосферное давление) в соотношении (1) допустимо, поскольку дает погрешность в расчет p_{int} менее 0.1% [6].

Результаты расчета внутреннего давления растворов по соотношению (1) для двух температур приведены в таблице. Коэффициенты термического расширения вычисляли после аппроксимации молярных объемов [8] полиномами второй степени от температуры:

$$\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p. \quad (2)$$

Коэффициенты изотермической сжимаемости рассчитывали из соотношения:

$$\beta_T = (1/u^2)/\rho + \alpha^2 VT/C_p, \quad (3)$$

Внутреннее давление ($-p_{int} \times 10^{-6}$, Па) водных растворов N-метилформамида при 298.15 (I) и 308.15 K (II) (x – мольная доля амида)

x	I	x	II
0.0	160	0.0	231
0.0227	211	0.0626	323
0.0596	284	0.1190	389
0.1212	379	0.1736	434
0.1957	449	0.2442	468
0.2402	472	0.3510	481
0.3519	492	0.5066	469
0.4838	483	0.6764	449
0.6697	465	0.8309	435
0.7979	454	1.0	420
1.0	440		

где u – скорость ультразвука, ρ – плотность и C_p – теплоемкость растворов. Расчеты с использованием данных по $u(T)$ и $\rho(T)$ из работы [9] и теплоемкости [10] показали хорошее согласие коэффициента изотермической сжимаемости N-МФ (598.3×10^{-12} $Па^{-1}$) с величинами, рассчитанными из его сжимаемости при 298.15 K [11, 12].

Как следует из таблицы, в области составов $0 < x < 0.2$ абсолютные значения внутреннего давления растворов увеличиваются с ростом температуры, что характерно для жидкостей с пространственной сеткой Н-связей [5, 6]. После перехода точки инверсии при $x \simeq 0.2$ эти величины, наоборот, при возрастании температуры уменьшаются. Внутреннее давление N-МФ в интервале от 288.15 до 313.15 K мало зависит от температуры [12], что наблюдается в растворителях с цепочечной ассоциацией [6]. Все это, как и отрицательные величины избыточной энтропии S^E [13], указывает на то, что водные растворы N-МФ являются ассоциированными, причем характер ассоциации претерпевает изменения с уменьшением концентрации воды. Из данных по p_{int} были рассчитаны температурные коэффициенты внутреннего давления $\Delta p_{int}/\Delta T$ при $\Delta T = 10$ K. Для выявления характера изменения вида функции $(\Delta p_{int}/\Delta T) = f(x)$ она представлена в координатах $(\Delta p_{int}/\Delta T)/x$ от x (рис. 1) с использованием метода усиления резкости излома [14]. Из рис. 1 видно, что в системе вода–N-МФ наблюдается изгиб концентрационной зависимости $\Delta p_{int}/\Delta T$ в диапазоне составов $0.06 < x < 0.42$.

Авторами [6] отмечено, что наиболее сильные структурные изменения водных растворов неэлектролитов происходят внутри области изгиба концентрационной зависимости температурного коэффициента внутреннего давления, а состав, отвечающий концу изгиба, соответствует наиболее устойчивому ассоциату вода–неэлектролит. Действительно, в исследуемой системе в интервале $0.33 < x < 0.4$ наблюдаются минимумы функций $H^E(x)$ $S^E(x)$ и $V^E(x)$, что может быть обусловлено образованием максимального количества комплексов $C_2H_5NO \cdot 2H_2O$. Согласно выводам работ [15, 16], экстремумы ряда других физико-химических свойств в той же области составов также обусловлены образованием гидратов $C_2H_5NO \cdot 2H_2O$. Замена водородных связей в индивидуальных компонентах более прочными гетерокомпонентными Н-связями в их смесях [17, 18], по-видимому, является основной причиной отрицательных величин функций $H^E(x)$, $S^E(x)$ и $V^E(x)$ в исследуемой системе [3, 13, 19]. Наряду с этим, методами компьютерного моделирования установлено, что с ростом концентрации амидов в смеси происходит последовательное разрушение сетки Н-связей воды, которое, например, в водных растворах диметилформамида (ДМФА) окончательно происходит при $x \sim 0.3$ [20]. Как можно предполагать (рис. 1),

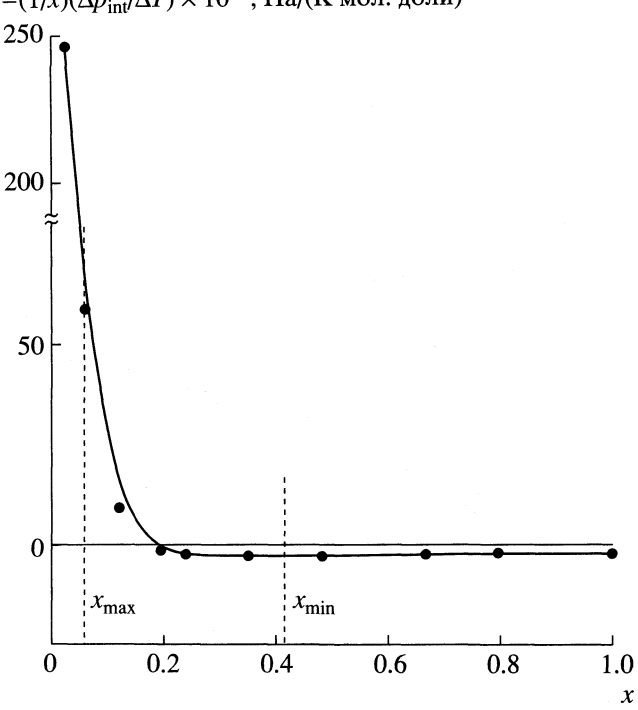


Рис. 1. Концентрационная зависимость функции $(1/x)(\Delta p_{int}/\Delta T)$ водных растворов N-метил-формамида в интервале 298.15–308.15 K.

исследуемая система проходит через порог перколяции уже при $x \sim 0.2$, что может быть обусловлено большей гидрофильностью N-МФ относительно ДМФА [2].

Имеющиеся данные по внутреннему давлению позволяют, используя подход Дэка [7, 21] и принимая внутреннее давление за меру неспецифических взаимодействий, оценить их вклад в общее межмолекулярное взаимодействие в исследуемой системе:

$$U_{nsp} = p_{int}V \approx -TV\alpha/\beta_T. \quad (4)$$

Обоснованность концепции [21] подтверждается тем, что в неполярных жидкостях, в которых имеются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия, внутреннее давление тождественно когезии (D), а в неэлектролитах, ассоциированных за счет водородных связей, абсолютные величины когезии существенно больше. При этом величина p_{int} имеет тот же порядок, что и в углеводородах. В работах [21, 22] показано, что, поскольку p_{int} отражает главным образом неспецифические ван-дер-ваальсовы взаимодействия, а D – весь спектр взаимодействий, то разность $D - p_{int}$ содержит вклад в межмолекулярное взаимодействие (отнесенный к единице объема жидкости) специфических взаимодействий. Поэтому специфическая составляющая может быть рассчитана из соотношения [7]:

$$U_{sp} = U_t - U_{nsp} = DV - p_{int}V = -\Delta_{vap}H + RT + TV\alpha/\beta_T, \quad (5)$$

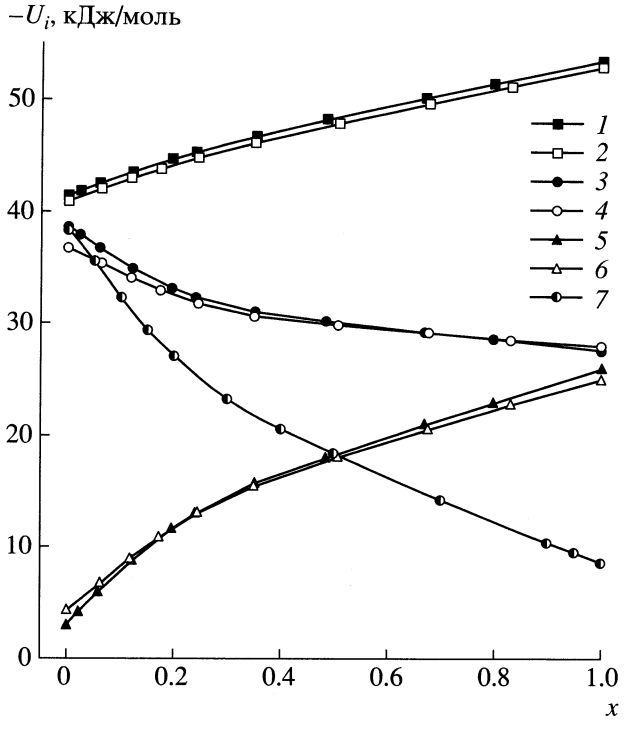


Рис. 2. Полная энергия межмолекулярных взаимодействий U_t в системе вода–N-метилформамид (*1*, *2*) и вклады в нее U_{sp} (*3*, *4*) и U_{nsp} (*5*, *6*) при различных температурах: *1*, *3*, *5* – 298.15, *2*, *4*, *6* – 308.15 K; (*7*) вклад U_{sp} в системе вода–диметилформамид при 298.15 K.

где U_t – полная энергия межмолекулярного взаимодействия, $\Delta_{vap}H$ – энтальпия испарения растворов, R – универсальная газовая постоянная. На рис. 2 представлены специфическая и неспецифическая составляющие межмолекулярного взаимодействия в водных растворах N-МФ при 298.15 и 308.15 K. Энтальпии испарения растворов вычислялись из соотношения

$$\Delta_{vap}H = [(1-x)\Delta_{vap}H_1 + x\Delta_{vap}H_2] - H^E, \qquad (6)$$

где x – мольная доля N-МФ, $\Delta_{vap}H_1$ и $\Delta_{vap}H_2$ – энтальпии испарения воды [23] и амида [24], а H^E – энтальпии смешения компонентов, измеренные нами [3].

В смесях воды с N-МФ при повышении мольной доли амида до 0.4 при обеих температурах абсолютная величина специфической составляющей уменьшается на ~10 кДж/моль. После этого темп изменения всех функций $U_i(x)$ замедляется, и они становятся близки к линейным. Уменьшение содержания в растворе воды, сильно ассоциированной за счет водородных связей, сопровождается, что вполне ожидаемо, убылью вклада $|U_{sp}|$ также и в системе вода–ДМФА (рис. 2), расчеты для которой выполнены нами ранее [25]. Наиболее сильное отличие величин U_{sp} от аддитивных значений в обеих смесях наблюдается при $x < 0.4$. Такое поведение функций $U_{sp}(x)$, вероятно, обусловлено тем, что в этой области составов добавки амидов интенсивно разрушают структуру воды. В системе вода–N-МФ убыль величины U_{sp} выражена меньше, поскольку молекулы N-МФ также самоассоциированы за счет Н-связей.

В формамиде, как показано нами [25], доминирующую роль играют специфические взаимодействия, составляющие ~60% от общего межмолекулярного взаимодействия. Замещение водорода аминогруппы на метильный радикал в формамиде приводит к тому, что в N-МФ сетки Н-связей уже отсутствуют, а имеется только цепочечная ассоциация [26], которая ослабляется с ростом температуры [27]. В N-МФ вклад U_{sp} перестает быть доминирующим и при 298.15 K составляет ~–27.8 кДж/моль (рис. 2). В работе [28] эта величина, полученная для двух моделей ассоциации, при 293.15 K соответствует –25.6 и –28.1 кДж/моль, а при 298.15 K оценена ~–27.5 кДж/моль [29]. Хорошее согласие нашей величины U_{sp} в N-МФ с этими данными служит дополнительным подтверждением адекватности подхода [21].

Автором [30] показано, что вторые производные ряда термодинамических функций могут быть использованы для анализа изменений структурного состояния водных растворов неэлектролитов. Известно, что парциальная молярная энтальпия i-го компонента бинарной системы (H_i^E) тождественна энтальпии его растворения в смеси соответствующего состава. Однако производную от этой величины, отыскание которой сводится к нахождению частной производной от парциальной молярной избыточной энтальпии i-го компонента по составу, экспериментально определить уже нельзя:

$$H_{i-i}^E = (1-x_i)(\partial H_i^E/\partial x_i). \qquad (7)$$

Ее физический смысл заключается в эффекте добавки i-го компонента на величину H_i^E. Отрицательные значения H_{i-i}^E указывают на то, что добавление компонента делает его существование в растворе более предпочтительным или притягивательным в энтальпийных терминах, а положительные величины – на то, что взаимодействие молекул компонента является отталкивательным.

На рис. 3 и 4 представлены концентрационные зависимости вторых производных избыточных парциальных молярных энтальпий компонентов только для 308.15 K, поскольку рост температуры не отражается на виде функций $H_{i-i}^E(x)$. Точки перегиба на соответствующих зависимостях разделяют весь концентрационный диапазон на несколько участков. В соответствии с подходом [30], в системе вода–N-МФ имеются три концентрационные области (I, II, III) и переходный участок $Z < x < Y$.

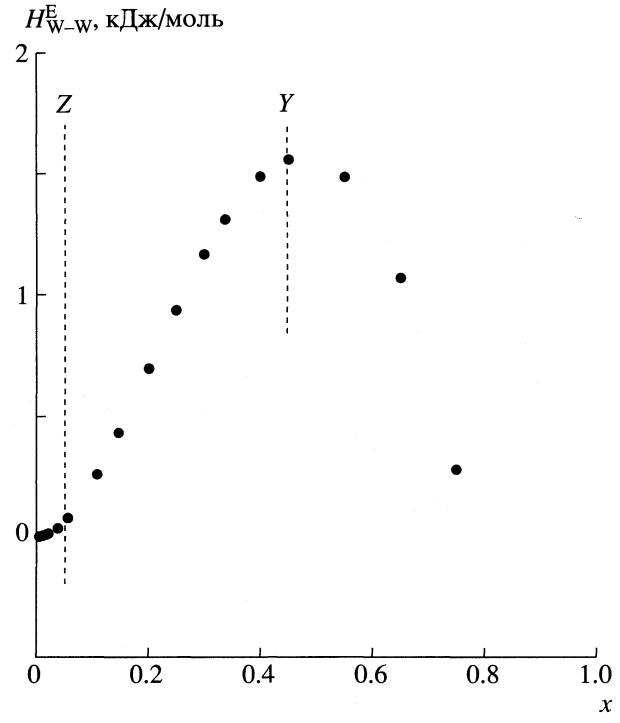


Рис. 3. Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия H^E_{W-W} в водных растворах N-метилформамида при 308.15 K.

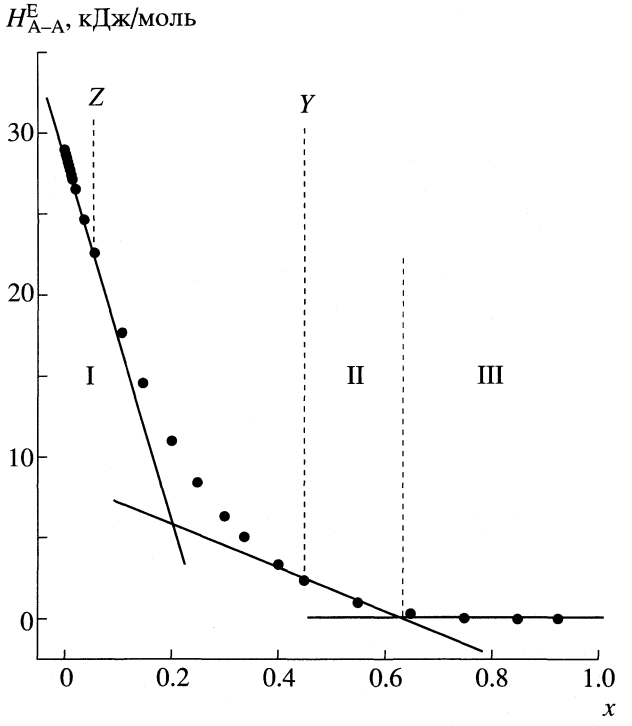


Рис. 4. Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия H^E_{A-A} в водных растворах N-метилформамида при 308.15 K.

В [1] показано, что при добавлении полифункциональных неэлектролитов к чистой воде в области $0 < x < x^*$ возмущающее действие растворенных молекул на свойства воды проявляются мало, а правая граница x^* соответствует минимумам их избыточных парциальных мольных объемов. Замещение протона аминогруппы в гидрофильном формамиде метильной группой сопровождается появлением в системе вода–N-МФ вследствие гидрофобной гидратации отрицательного наклона кажущегося мольного объема N-МФ [8] и минимума его парциального мольного объема при $x = 0.05$ [19]. О стабилизации структуры воды добавками N-МФ в этой области свидетельствуют данные спектроскопии ЯМР [31]. Правая граница области I растворов в системе вода–N-МФ (рис. 4) согласно подходу [30] также соответствует $x \approx 0.05$, что почти совпадает с началом изгиба концентрационной зависимости внутреннего давления (рис. 1). Все это указывает на то, что даже при воздействии на воду такой гидрофильной молекулы как N-МФ [2] в растворе сохраняется область составов, в которой ее влияние на структуру воды минимально.

С другой стороны, если в исследуемой системе неполярная группа стабилизирует структуру воды, то полярные группы ее разрушают. Исследования диэлектрической релаксации в интервале температур от 288.15 до 308.15 K и при $0 < x < 0.15$ [32] указывают на доминирование нарушающего влияния гидрофильных групп N-МФ на структуру воды над эффектами гидрофобной гидратации. По данным [18, 33], в этой области составов молекулы N-МФ образуют две водородные связи с водой за счет карбонильного кислорода и еще одну за счет протона аминогруппы. Поскольку фрагменты сетки Н-связей в гидратной оболочке гидрофильных неэлектролитов и в объемной воде неполностью соответствуют друг другу, то происходит разрушение сетки водородных связей в воде [32]. В этом причина того, что правая граница области I составов в системе вода–N-МФ смещена в сторону чистой воды относительно водных растворов ДМФА [19]. Найденный в соответствии с подходом [30] концентрационный отрезок переходного участка $Z < x < Y$ практически совпадает с областью изгиба концентрационной зависимости $\Delta p_{int}/\Delta T$ (рис. 1). Можно полагать, что в указанном диапазоне составов изучаемой системы вода претерпевает наиболее значительные структурные изменения. После перехода через порог перколяции (при $x \sim 0.2$) в растворе будут образовываться кластеры воды, что может сопровождаться, помимо образования гетероассоциатов $C_2H_5NO \cdot 2H_2O$, возрастанием доли комплексов $C_2H_5NO \cdot H_2O$.

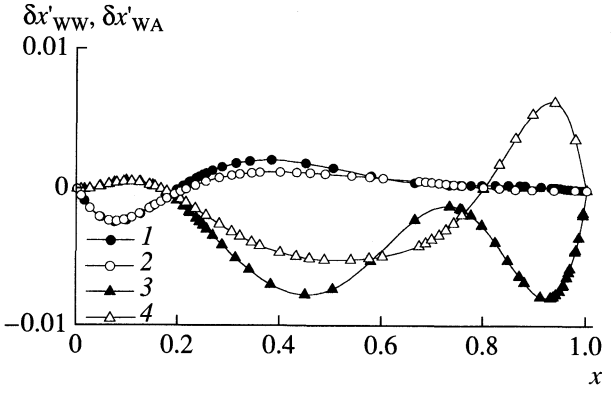


Рис. 5. Параметры предпочтительной сольватации $\delta x'_{WA}$ (*1*, *2*) и $\delta x'_{WW}$ (*3*, *4*) в первой сольватной оболочке компонентов системы вода–N-метилформамид при различных температурах: *1*, *3* – 303.15, *2*, *4* – 313.15 K.

Второй по протяженности оказалась область III растворов с высоким содержанием органического компонента: $0.63 < x < 1$ (рис. 4). Расчеты показали, что избыточные парциальные энтальпии и энтропии N-МФ (H^E_A и TS^E_A) на этом концентрационном участке равны нулю, а соответствующие функции для воды $H^E_W(x)$ и $TS^E_W(x)$ изменяются незначительно и слабо отрицательны. По этой причине величины H^E_{A-A} также не отличаются от нуля (рис. 4), т.е. состояние молекул амида в этой области составов сходно с их состоянием в чистом N-МФ. Если бы в этой области растворов имелись свободные ОН-группы воды, то добавление молекул вторичного амида сопровождалось бы экзоэффектом. С другой стороны, в указанном диапазоне концентраций вода растворяется также экзотермично, как в индивидуальном N-МФ [4]. Это свидетельствует о том, что в области III вода преимущественно диспергирована на отдельные молекулы и входит в состав гетероассоциатов с амидом, избыток молекул которого присутствует в растворах.

Для области II ($0.45 < x < 0.63$) характерно появление отрицательных значений функций $H^E_A(x)$ и $TS^E_A(x)$, а также уменьшение абсолютных величин соответствующих функций воды. Это указывает на появление в растворах свободных ОН-групп молекул воды, которые могут образовывать не только гетероассоциаты, но и кластеры, состоящие только из воды. Кроме того, в данной области растворов взаимодействие между молекулами N-МФ становится менее предпочтительным, чем в чистой жидкости (рис. 4).

Роль различных составляющих межмолекулярного взаимодействия в процессах структурообразования в растворах привлекает внимание многих исследователей [1, 2]. Среди различных подходов, используемых для подобного анализа, в последние десятилетия интенсивно используется теория Кирквуда–Баффа [34]:

$$G_{ij} = \int_0^\infty (g_{ij} - 1) 4\pi r^2 dr, \qquad (8)$$

где g_{ij} – функция радиального распределения молекулы i вокруг центральной молекулы j. В системе вода–N-МФ эти величины рассчитывались также, как в [35] с использованием данных [36–38]. Интегралы G_{ij} позволяют оценить параметры предпочтительной сольватации, показывающие отличие локальной концентрации (с индексом L) воды вокруг обоих компонентов исследуемой системы от молярной концентрации воды в объеме раствора:

$$\delta x_{WW} = x^L_{WW} - x_W, \qquad (9)$$

$$\delta x_{WA} = x^L_{WA} - x_W. \qquad (10)$$

В работе [39] показано, что для корректной оценки этих параметров необходимо использовать систему сравнения. В соответствии с этим, параметры предпочтительной сольватации в системе вода–N-МФ (рис. 5) были вычислены из соотношений [39]:

$$\delta x'_{WW} = x(1-x)(\Delta G_{WW} - \Delta G_{WA})/[(1-x)\Delta G_{WW} + x\Delta G_{WA} + V_{corW}], \qquad (11)$$

$$\delta x'_{WA} = x(1-x)(\Delta G_{WA} - \Delta G_{AA})/[(1-x)\Delta G_{WA} + x\Delta G_{AA} + V_{corA}]. \qquad (12)$$

Величины ΔG_{ij} и корреляционные объемы компонентов (V_{cor}) в зависимостях (11), (12) рассчитывались так же, как в работах [35, 39].

Из рис. 5 видно, что увеличение температуры сильнее отражается на предпочтительной сольватации воды водой $\delta x'_{WW}$ и в меньшей степени влияет на величину $\delta x'_{WA}$. Характеристики предпочтительной сольватации дополняют набор термодинамических параметров системы вода–N-МФ, полученный с использованием подходов [7, 31]. При низкой концентрации амида в растворе параметр $\delta x'_{WW}$ практически не отличается от нуля, что указывает на сохранение баланса между разрушающим и стабилизирующим воздействием N-МФ на воду. Отрицательные величины $\delta x'_{WA}$ и положительные значения $\delta x'_{AA}$ ($\delta x'_{AA} = -\delta x'_{WA}$) свидетельствуют о том, что в этой области имеется слабое гидрофобное взаимодействие между молекулами амида, благодаря наличию метильной группы в его молекуле. Затем наблюдается протяженная область составов, соответствующая разрушению

структуры воды ($\delta x'_{WW} < 0$, $\delta x'^{min}_{WW} \sim 0.4$–$0.5$), в которой вода преимущественно сольватирует N-МФ ($\delta x'_{WA} > 0$, $\delta x'^{max}_{WA} \sim 0.3$–$0.4$), причем при $x > 0.8$ величина параметра $\delta x'_{WA} \sim 0$ (рис. 5). В этой области составов при повышении температуры до 313.15 K в исследуемой системе появляется участок с предпочтительной сольватацией воды водой ($\delta x'_{WW} > 0$), что согласуется с данными [32] при 308.15 K. Причина этого может быть в том, что водно-амидные гетероассоциаты могут ассоциироваться в агрегаты $(H_2O \cdot N\text{-МФ})_n$ и $(H_2O \cdot 2N\text{-МФ})_m$ с переменными n и m, что было обнаружено в системе вода–ДМФА [40]. С другой стороны, положительные величины $\delta x'_{WW}$ указывают на появление области растворов с микрогетерогенным строением, что ранее было установлено для ряда апротонных амидов [1].

Таким образом, полученные в интервале 298.15–313.15 K данные указывают на то, что в системе вода–N-МФ имеются три концентрационные области составов с доминирующей структурной организацией, а также область переходной структуры $0.05 < x < 0.45$. В области $0 < x < 0.05$ N-МФ слабо влияет на структуру воды и образует гетероассоциаты $C_2H_5NO \cdot 3H_2O$. При этом отмечается слабое гидрофобное взаимодействие между молекулами амида. С ростом концентрации N-МФ происходит трансформация пространственной сетки водородных связей воды из мало возмущенного состояния с ее последующим разрушением при $x \sim 0.2$. Вблизи $x \sim 0.33$ наблюдается минимум на зависимостях $H^E(x)$ и $S^E(x)$, обусловленный образованием максимального количества гетероассоциатов $C_2H_5NO \cdot 2H_2O$. Резкое уменьшение специфической составляющей и рост неспецифического вклада в полную энергию межмолекулярного взаимодействия в области $x < 0.4$ служит дополнительным подтверждением того, что наибольшие изменения структуры воды происходят в этом концентрационном диапазоне. В диапазоне $0.45 < x < 0.63$, вероятнее всего, одновременно присутствуют самоассоциаты обоих компонентов, а также их гетероассоциаты различного состава. В области составов с высоким содержанием N-МФ ($0.63 < x < 1$) вода преимущественно диспергирована на мономерные молекулы и входит в состав гетероассоциатов состава $2C_2H_5NO \cdot H_2O$ и $C_2H_5NO \cdot H_2O$. Их самоассоциация на отрезке составов с высоким содержанием N-МФ при повышении температуры до 313.15 K приводит к образованию ассоциатов вода–вода, что указывает на появление области составов с микрогетерогенным строением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belousov V.P., Panov M.Y.* Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Organic Substances. Boca Raton; L.; Tokyo: CRS Press, 1994. 368 p.
2. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
3. *Зайчиков А.М., Голубинский О.Е.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1175.
4. *Зайчиков А.М.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 9. С. 1443.
5. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С. 1016.
6. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. и др.* // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1456.
7. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 5. С. 889.
8. *De Visser C., Pel P., Somsen G.* // J. Solut. Chem. 1977. V. 6. № 9. P. 571.
9. *Kawaizumi F., Ohno M., Miyahara Y.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1977. V. 50. № 9. P. 2229.
10. *Колкер А.М., Куликов М.В., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 6. С. 11.
11. *Uosaki Y., Kitaura S., Iwama F. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1991. V. 23. № 11. P. 1125.
12. *Easteal A.J., Woolf L.A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1985. V. 81. № 11. P. 2821.
13. *Zielkiewicz J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. № 12. P. 1713.
14. *Михайлов В.А., Киргинцев А.Н.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 9. С. 2085.
15. *Garcia B., Alcade R., Leal J.M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 40. P. 7991.
16. *Murthy N.M., Sivakumar K.V., Rajagopal E. et al.* // Acustica. 1981. V. 48. № 2. P. 341.
17. *Виноградов С.Н.* // Молекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1984. С. 184.
18. *Spenser J.N., Berger S.K., Powell K.R. et al.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 9. P. 1236.
19. *Davis M.I., Hernandez M.E.* // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. № 3. P. 674.
20. *Бушуев Ю.Г., Королев В.П.* // Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002. С. 255.
21. *Dack M.R.* // Austral. J. Chem. 1975.V. 28. № 8. P. 1643.
22. *Holtzer A., Emerson M.F.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 1. P. 26.
23. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
24. *Barone G., Castronuovo G., Della Gatta G. et al.* // Fluid Phase Equil. 1985. V. 21. № 1. P. 157.
25. *Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А.* // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 11. С. 1789.
26. *Ohtaki H., Itoh S., Rode B.M.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. V. 59. № 1. P. 271.
27. *Карамян Г.Г., Шахпаронов М.И.* // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1980. С. 306.

28. *Дуров В.А., Бурсулая Б.Д.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 8. С. 2066.
29. *Gao J., Pavelites J.J., Habibollazadeh D.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 7. P. 2689.
30. *Koga Y.* // Ibid. 1996. V. 100. № 13. P. 5172.
31. *Hinton J.F., Ladner K.H.* // Spectrochim. Acta. 1972. V. 28A. № 9. P. 1731.
32. *Лилеев А.С.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 2004. 45 с.
33. *Eaton G., Symons M.C.R., Rastogi P.P.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1989. V. 85. № 10. P. 3257.
34. *Kirkwood J.G., Buff F.P.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. № 6. P. 774.
35. *Marcus Y.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1990. V. 86. № 12. P. 2215.
36. *Zielkiewicz J.* // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. № 11. P. 1275.
37. *Zielkiewicz J.* // J. Chem. Eng. Data. 1998. V. 43. № 4. P. 650.
38. *Zielkiewicz J.* // J. Chem. Thermodyn. 1996. V. 28. № 8. P. 887.
39. *Matteoli E.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 47. P. 9800.
40. *Мишустин А.И., Кесслер Ю.М.* // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 1. С. 205.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1429–1433

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.979.733.541.1

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЕМИНА С ПИРИДИНОМ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СОСТОЯНИЕ ГЕМИНА В ВОДНО-ПИРИДИНОВОМ РАСТВОРЕ

© 2006 г. Н. Ш. Лебедева, А. О. Романова, А. И. Вьюгин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: nsl@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 23.06.2005 г.

Впервые термогравиметрическим методом изучены кристаллосольваты гемина с пиридином. Выделены молекулярные комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2, определены их физико-химические характеристики. Исследованы процессы молекулярного комплексообразования гемина с пиридином в боратных буферных растворах. Оценено влияние добавок пиридина на состояние гемина в водно-буферных растворах.

Железопорфирины функционируют в качестве простетических групп биологически важного класса белков и ферментов. Биохимическая активность железопорфиринов определяется их способностью участвовать в процессах молекулярного комплексообразования с электронодонорными лигандами [1–3]. Цель настоящей работы – термохимическое исследование процессов взаимодействия гемина (ClFePP) с пиридином в растворах и кристаллосольватах, а также оценка возможности контролирования состояния гемина в водных растворах добавками пиридина. В качестве объектов исследования выбраны гемин и пиридин как модель гистидинового остатка, аксиально связанного гемином в белке [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гемин ("Реахим", 95%) подвергали дополнительной очистке, дважды хроматографируя на оксиде алюминия II степени активности по Брокману, элюент: водно-щелочной раствор (pH 11) : этанол (1 : 3 *v*/*v*). Контроль степени чистоты гемина осуществляли по электронным спектрам, показавшим хорошее соответствие литературным данным [5], содержание примесей не превышало 0.05%.

Пиридин "ос.ч." осушали с последующей ректификационной перегонкой. Кристаллосольваты металлопорфиринов готовили в соответствии с методикой, используемой при рентгеноструктурном исследовании и заключающейся в медленной кристаллизации из насыщенных растворов при 298.15 K. Боратный буфер (pH 10.8) готовили в соответствии с рекомендациями [6].

Термогравиметрические исследования проводили на термоаналитической установке, состоящей из дериватографа 1000D, программно-аппаратного комплекса и ПК. Термоаналитическая установка позволяет фиксировать четыре сигнала – четыре кривых: изменения температуры (T), изменения массы образца (ТГ) под действием температуры во времени, скорость изменения массы (ДТГ) и кривую дифференциального термического анализа (ДТА). В качестве теоретической базы термогравиметрического исследования взята функциональная зависимость скорости испарения и давления насыщенного пара растворителя, чувствительного к различиям в состоянии испаряемых молекул [7–9]. Совместное решение уравнений Кнудсена и Клаузиуса–Клапейрона:

$$\frac{dW}{d\tau} = \alpha_K S \frac{N_A}{(2\pi RTM)^{1/2}} p, \qquad (1)$$

где N_A – число Авогадро, M – молекулярная масса испаряемого вещества, α_K – коэффициент аккомодации, R – универсальная газовая постоянная, S – площадь испарения, p – давление насыщенного пара при температуре образца T,

$$\ln p = -\frac{\Delta_{vap}H}{RT} + B, \qquad (2)$$

позволяет получить выражение, связывающее скорость испарения ($dW/d\tau$) растворителя с изменением энтальпии при испарении ($\Delta_{исп}H$) растворителя из соответствующего кристаллосольвата:

$$\ln\left(\frac{dW}{d\tau}T^{1/2}\right) = -\frac{\Delta_{vap}H}{R}\frac{10^3}{T} + C, \qquad (3)$$

где B, C – постоянные интегрирования.

Скорость убыли массы определяется экспериментально, она пропорциональна отклонению

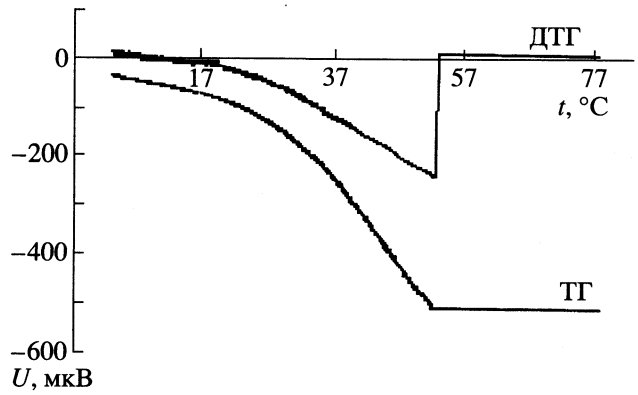


Рис. 1. Дериватограмма пиридина: ТГ – термогравиметрия, ДТГ – дифференциальная термогравиметрия.

кривой ДТГ от нулевой линии. Численные данные сигнала ДТГ обрабатывали при помощи оригинальной программы, написанной на компиляторе Turbo Basic V.1.1 специально для этого случая. Показания измерительного канала ДТГ (рис. 1) пропорциональны скорости убыли массы:

$$\partial W/\partial\tau = kV,$$

где k – калибровочный коэффициент.

На конечном этапе процесса выбирается линейный участок AB и вычисляется среднее значение V_0. Далее на участке CD с произвольным шагом находились значения $\partial W/\partial\tau = k(V - V_0)$. Величину $\Delta_{исп}H$ лиганда из кристаллосольватов находили с использованием уравнения (3) по линейной регрессии от обратной температуры. Для проверки точности измерения изменения энтальпии при испарении растворителей использованы следующие реперные вещества: бидистиллированная вода, пиридин, ДМФА, бензол, гексан, ацетон, этанол и хлороформ. Указанные органические растворители марки "ос.ч." подвергали дополнительной очистке. Типичная дериватограмма для испаряемых растворителей представлена на рис. 1. Удовлетворительное совпадение полученных значений $\Delta_{vap}H$ с литературными сведениями [10–12] свидетельствует о корректности проведенных расчетов. Расчет погрешности результатов косвенных измерений $\Delta_{vap}H$ производился путем суммирования ее составляющих по правилам суммирования случайных погрешностей с учетом их законов распределения. Законы распределения суммируемых погрешностей в данной работе учитывались через энтропийные коэффициенты, как рекомендовано в [13].

Калориметрическое исследование проводили на высокочувствительном дифференциальном микрокалориметре. В ячейку помещали титранд: раствор гемина в боратном буферном растворе. Концентрацию металлопорфирина в различных опытах варьировали от 10^{-4} до 10^{-3} моль/л. В дозатор помещали титрант: раствор пиридина в боратном буфере (5–6 М). Растворы для калориметрических исследований готовили весовым методом. Для пересчета моляльных концентраций в молярные определяли плотности исследуемых растворов при 298.15 K.

Измеряемые в ходе калориметрического эксперимента тепловые эффекты на каждом шаге титрования корректировались с учетом холостого опыта (титрования буфера раствором пиридина). Подробно методика расчета термодинамических параметров исследуемых процессов приведена в [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Многочисленные исследования свидетельствуют, что в водно-щелочных растворах при pH > 9 гемин преимущественно существует в μ-*оксо*-димеризованном состоянии [15, 16]. При добавлении пиридина состояние гемина в водных растворах изменяется, о чем свидетельствуют изменения в электронных спектрах поглощения растворов гемина при титровании пиридином: уменьшение интенсивности поглощения в области полосы Соре и ее увеличение при дальнейшем увеличении длины волны. Очевидно, что ароматический электронодонорный растворитель пиридин является лучшим сольватирующим реагентом порфириновых макрогетероциклических молекул по сравнению с водой. Кроме того, пиридин, являясь ароматическим электронодонорным растворителем, может образовывать с гемином молекулярные комплексы аксиально и/или π-π-типа. Поэтому для корректного количественного анализа калориметрических данных необходима информация об особенностях сольватационного взаимодействия гемина с пиридином. Необходимые сведения получены методом термогравиметрического анализа кристаллосольватов гемина с пиридином.

На рис. 2 в качестве примера представлена типичная полученная дериватограмма. Процесс удаления молекул пиридина из кристаллосольватов гемина многостадийный (рис. 2). При этом кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) точно воспроизводят вид кривой дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), следовательно, эндотермический процесс разрушения кристаллосольватов связан только с испарением растворителя и не сопровождается конформационными перестройками или другими фазовыми переходами в исследуемых образцах.

Величины $\Delta_{vap}H$, рассчитанные по (3), позволяют контролировать ход процесса десольватации. Теплота испарения затрачивается на преодоление сил молекулярного сцепления в жидкой или жидко-кристаллической фазе и работу расширения при переходе жидкости в парообразное состо-

яние. В связи с тем, что последний вклад невелик (1–3 кДж/моль), в первом приближении величина $\Delta_{vap}H$ характеризует энергию взаимодействия пиридин–пиридин (при испарении молекул пиридина, не входящих в состав кристаллосольвата) или энергию взаимодействия гемин–пиридин (при испарении молекул пиридина из кристаллосольвата).

В соответствии с уравнением (3) в случае возрастания $\Delta_{vap}H$ при переходе от одного этапа процесса разрушения кристаллосольвата к другому в неизотермических условиях возрастает температурная зависимость скорости убыли массы. На дериватограммах данные изменения будут отражаться в виде отдельных пиков или резкой смены угла наклона кривой убыли массы, что позволяет выделить отдельные этапы процесса разрушения кристаллосольватов. В дополнении к этому обработка термогравиметрических данных в координатах уравнения (3) позволяет однозначно разделить процесс десольватации соответствующих кристаллосольватов на отдельные этапы. При этом мольные соотношения гемин : пиридин на границах отдельных этапов характеризуют стехиометрический состав кристаллосольватов.

Анализ термогравиметрических данных для системы гемин – пиридин показывает, что гемин с пиридином образует кристаллосольват состава 1 : 2. При более высоких мольных соотношениях гемин : пиридин изменение энтальпии при испарении пиридина из исследуемого образца в пределах погрешности совпадает с $\Delta_{vap}H$ чистого пиридина и стехиометрическое соотношение гемин : пиридин не воспроизводится, что свидетельствует об удалении молекул растворителя, несвязанных в сольват. При увеличении температуры до 114°C из кристаллосольвата удаляется одна слабосвязанная молекула пиридина ($\Delta_{vap}H$ = 52.0 ± 0.8 кДж/моль). При дальнейшем увеличении температуры до 140°C разрушается молекулярный комплекс состава 1 : 1, при этом величина $\Delta_{vap}H$ составляет 134.0 ± 1.3 кДж/моль. Высокая термическая и энергетическая устойчивость и четкий стехиометрический состав позволяют констатировать, что изучаемые комплексы по своей природе не являются комплексами внедрения.

Используя уравнение, предложенное в [17], можно рассчитать изменение энтальпии при специфической сольватации ($\Delta_{solv}H$) гемина молекулами пиридина:

$$\Delta_{solv}H = -n(\Delta_{vap}H - \Delta_{vap}H^\circ), \qquad (4)$$

где n – число молекул растворителя, специфически взаимодействующих с макрогетероциклом, $\Delta_{исп}H$ – изменение энтальпии при испарении пиридина из соответствующего кристаллосольвата,

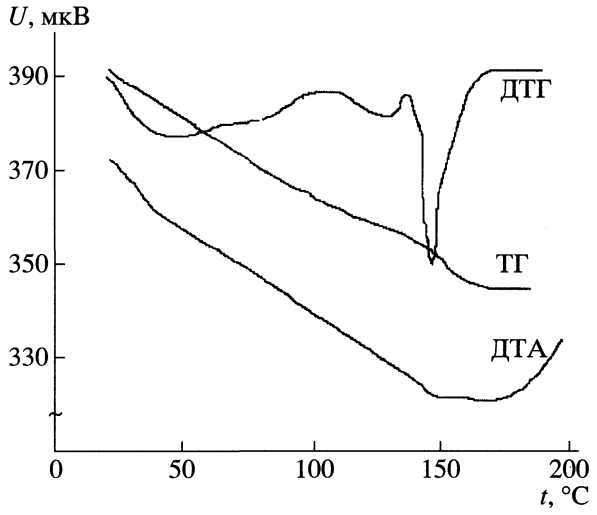


Рис. 2. Дериватограмма кристаллосольвата гемина с пиридином: ТГ – термогравиметрия, ДТГ – дифференциальная термогравиметрия, ДТА – дифференциальный термический анализ.

$\Delta_{vap}H^\circ$ – изменение энтальпии при испарении пиридина (35.56 кДж/моль [10]).

Изменение энтальпии при специфической сольватации гемина молекулами пиридина составляет 16.44 и 98.44 кДж/моль. Выявленная энергетическая неравноценность молекул пиридина в молекулярном комплексе ClFePP · C_5H_5N, очевидно, обусловлена наличием хлорид-иона, стерически и энергетически препятствующим аксиальной координации гемином второй молекулы пиридина.

Полученное высокое значение изменения энтальпии испарения пиридина при разрушении молекулярного комплекса состава 1 : 1 свидетельствует о донорно-акцепторном взаимодействии иона Fe^{3+} гемина с пиридином. Изменение энтальпии специфической сольватации пиридином гемина значительно выше, чем аналогичная характеристика, полученная для синтетического AcFeTPhP ($\Delta_{solv}H$ = 27.64 кДж/моль) [18]. Данный факт может быть обусловлен только влиянием периферийных заместителей исследуемых макрогетероциклов. В молекуле железо(III)тетрафенилпорфирина фенильные кольца не участвуют в сопряжении с порфириновым макрокольцом и являются проводниками $+I$-электронного эффекта [19], что приводит к увеличению σ-электронной плотности на атомах азота реакционного центра AcFeTPhP, уменьшению остаточного положительного заряда на ионе металла, и, соответственно, уменьшению его координационной способности по отношению к электронодонорным лигандам. Для молекулы гемина характерна асимметрия периферийных заместителей. В 2,4-положениях макрокольца находятся винильные группы, оказывающие $+I$- и $-C$-электронные эффекты замещения [18]. Та-

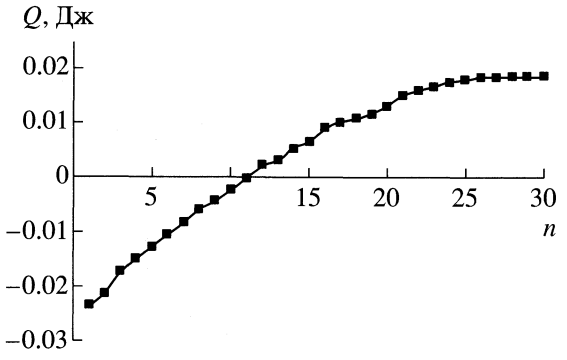


Рис. 3. Дифференциальная кривая титрования гемина пиридином в боратном буфере при 298.15 K (*n* – число доз).

ким образом, винильные заместители понижают π-электронную плотность в макрокольце, уменьшая макроциклический эффект π-электронного экранирования, и, тем самым, способствуя усилению координационной способности центрального иона железа. Электронные эффекты карбоксильных групп в 6,8-положениях макрокольца ввиду наличия изолятора сопряжения CH_2-групп и пространственной удаленности от реакционного центра, вероятно, не оказывают значительного влияния на реакционный центр и его координационную способность [20].

Таким образом, проведенное термогравиметрическое исследование показало, что взаимодействие пиридина с гемином приводит к образованию энергетически устойчивого комплекса состава 1 : 1, вторая электронодонорная молекула пиридина является лишь слабо координированной.

Полученные данные позволяют предположить, что в растворах взаимодействие пиридина с гемином также приведет к образованию монолигандного молекулярного комплекса.

Дифференциальная кривая титрования представлена на рис. 3, она не имеет явной точки перегиба, вид кривой определяется соотношением термодинамических характеристик процессов:

$$ClFePP + L \xleftrightarrow{K_1} ClFePP \cdot L \qquad (5)$$

$$2ClFePP + H_2O \xleftrightarrow{K_2} (FePP)_2O + 2H^+ + 2Cl^- \qquad (6)$$

Процесс (6) может приводить к смещению кислотно-основных равновесий, протекающих с участием гемина и буфера:

$$B(OH)_3 + H_2O \xleftrightarrow{K_3} B(OH)_4^- + H^+, \qquad (7)$$

$$B(OH)_3 + H_2O \xleftrightarrow{K_4} B_3O_3(OH)_4^{2-} + 2H^+ + 3H_2O, \qquad (8)$$

$$4B(OH)_3 \xleftrightarrow{K_5} B_4O_5(OH)_4^{2-} + 2H^+ + 3H_2O, \qquad (9)$$

$$5B(OH)_3 \xleftrightarrow{K_6} B_5O_6(OH)_4^- + 5H_2O, \qquad (10)$$

$$COO^-(Fe^{III}PP) + H^+ \xleftrightarrow{K_8} COOH\,(Fe^{III}PP). \qquad (11)$$

Вклад тепловых эффектов равновесий (5)–(11) вычисляли с помощью программы HEAT [21], используя для уравнений (5)–(10) термодинамические данные [22, 23], для процесса (11) – [24]. Проведенные расчеты показали, что вклад равновесий (7)–(11) в измеряемые тепловые эффекты при калориметрическом титровании составляет 10^{-6}–10^{-5} Дж и в дальнейших расчетах не учитывался. Термодинамические характеристики процессов (5) и (6) составили $K_1 = 1890 \pm 151$, $\Delta H_1 = -76.85 \pm 1.54$ кДж/моль и $K_2 = (1.02 \pm 0.08) \times 10^{-8}$, $\Delta H_2 = 120.21 \pm 2.40$ кДж/моль соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН "Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе" и Фонда содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Greg R. Harlow, You Ai He, James R. Halpert* // Biochemica et biophysica actaю 1997. V. 1338. P. 259.
2. *Rong Lin, Mekki Bayachou, John Greaves et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 12689.
3. *Dixon D.W., Steullet V.* // J. Inorg. Biochem. 1998. V. 69. P. 25.
4. *Helder M. Marques, Rousseau A.* // Inorganica Chimica Acta. 1996. V. 248. P. 115.
5. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др.* Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
6. *Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф.* Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. С. 134.
7. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
8. *Гусев В.Е., Полторацкий Г.М.* // Проблемы сольватации и комплексообразования. Иваново, 1978. С. 81.
9. *Barannikov V.P., Guseynov S.S., Parfenyuk E.V., Vyugin A.I.* // Termochimica Acta. 1999. V. 326. P. 75.
10. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. С. 526.
11. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / Под ред. Б.П. Никольского. Л.–М.: Химия, 1964. С. 1168.
12. *Перельман В.И.* Краткий справочник химика. М.: Химия, 1964. С. 624.
13. *Новицкий П.В., Зограф И.А.* // Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат, 1985. С. 248.
14. *Lebedeva N.Sh., Pavlycheva N.A., Petrova O.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2003. 03/2093. P. 237.

15. *Fleicher E.B., Palmer J.M., Srivastava T.S., Chatterjee A.* // J. Amer. Soc. 1971/93:13/June 30, P.

16. *Hirohisa N., Hitoshi W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94(2). P. 247.

17. Растворы электролитов в жидкостях / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. 137 с.

18. *Lebedeva N.Sh., Yakubov S.P., Vyugin A.I., Parfenyuk E.V.* // Termochimica Acta404. 2003. P. 19.

19. *Лебедева Н.Ш., Антина Е.В., Вьюгин А.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1051.

20. *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 520 с.

21. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 7. С. 2169.

22. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. 2 ч. М.: Мир, 1969. 4984 с.

23. *Васильев В.А., Лобанов Г.А.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 11. С. 699.

24. *Diganta K. Das, Okhil K. Medhi* // J. of Inorganic Biochemistry. 1998. V. 70. P. 83.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1434–1440

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 539.192

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ МИЦЕЛЛ ГЕКСАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2006 г. С. В. Буров, Е. М. Пиотровская

E-mail: stanislav@nonel.pu.ru

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 27.06.2005 г.

Методом Монте-Карло исследованы термодинамические и структурные свойства сферических и цилиндрических мицелл гексадецилтриметиламмоний хлорида в воде и растворе бензоата натрия. Изучены локальные плотности частиц в системах, ориентация бензоат-ионов, двухчастичные функции распределения, влияние добавленного бензоата натрия на свойства и структуру мицеллярного раствора.

Водные растворы коллоидных ПАВ с различными добавками органических соединений имеют сложную диаграмму фазовых равновесий. В настоящее время считается общепринятым, что в области изотропного раствора молекулы ПАВ образуют агрегаты различной формы: при малых концентрациях ПАВ – сферические мицеллы, которые с ростом концентрации и/или при добавлении низкомолекулярных веществ (например, бензоат или хлорид натрия) изменяют форму (цилиндр, везикула, бислой, мезофаза). Образование червеобразных агрегатов приводит к появлению у раствора вязко-упругих свойств, что находит широкое применение в хозяйственной деятельности (при добыче нефти, разработке рецептур косметических препаратов и товаров бытовой химии). Изучение этого перехода вызывает повышенный теоретический и практический интерес к водным растворам ПАВ, которые интенсивно изучаются различными экспериментальными (ЯМР, ЭПР, светорассеяние, малоугловое рассеяние нейтронов) и теоретическими методами. Несмотря на это, целый ряд вопросов до сих пор остается открытым, особенно вопросы, связанные с причиной изменения формы мицеллы и их одномерного роста. В последние годы в связи с развитием компьютерной техники для исследования растворов ПАВ самое широкое распространение получили методы компьютерного моделирования, прежде всего – методы Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД). Применение методов МК и МД позволяет получать детальную информацию об изучаемом объекте на молекулярном уровне, изучать структуру мицелл и околомицеллярного раствора, устанавливать механизмы роста и распада мицелл, влияния добавок на их свойства и структуру.

Первые работы по моделированию мицелл появились в начале 90-х [1–4], но компьютерные мощности тогда были значительно слабее современных, поэтому в работах тех лет изучались небольшие мицеллы и в течение коротких времен моделирования, недостаточных для получения достоверных результатов. Большое значение играло упрощенное описание мицеллярного раствора. Например, в [5, 6] разработана и применена простая модель: в системе присутствуют два типа частиц, гидрофильные и гидрофобные. Взаимодействие между одинаковыми частицами описывается потенциалом Леннарда-Джонса, между разными – тот же потенциал, но дальность взаимодействия ограничена расстоянием $2^{1/6}\sigma$ (σ – геометрический параметр потенциала Леннард-Джонса). Вода представлялась одной гидрофильной частицей, а молекула ПАВ – считалась образованной несколькими гидрофильными и гидрофобными группами. Основной результат состоит в том, что из гомогенного раствора образуются мицеллы вне зависимости от топологии молекулы ПАВ. Однако такая модель неприменима для изучения различных эффектов, связанных с электростатическими взаимодействиями.

В последнее время число работ по компьютерному моделированию мицеллярных систем сильно возросло [7–14], подавляющее большинство из них посвящено изучению сферических мицелл в окружении воды, и можно считать, что структура сферической мицеллы и околомицеллярного раствора изучена достаточно подробно. Работ по исследованию цилиндрических мицелл в литературе представлено крайне мало [7]. Предпринимались попытки изучения процессов самоагрегации молекул ПАВ в мицеллу [7, 10], но временной масштаб таких процессов слишком велик (~10 нс) для моделирования их в полноатомном прибли-

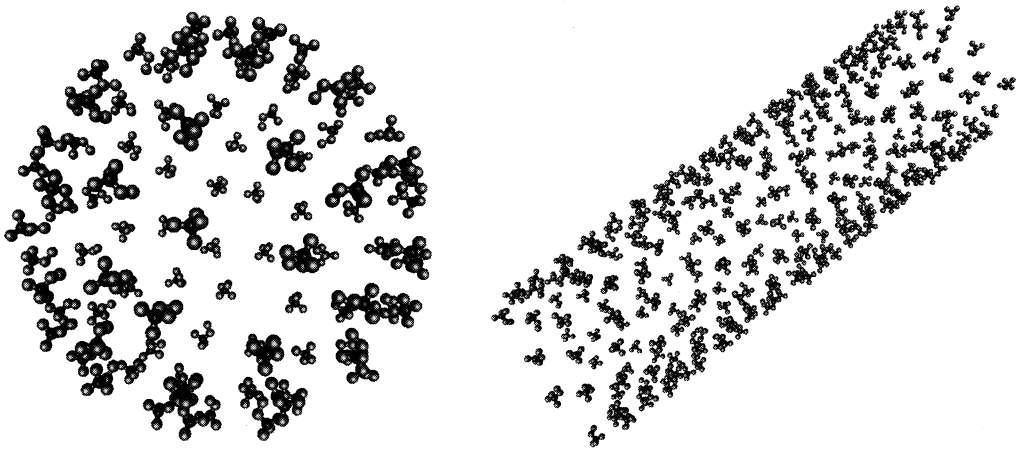


Рис. 1. Мгновенные конфигурации мицелл.

жении. С другой стороны, давно известно значительное влияние на поведение и свойства мицеллярного раствора различных добавок, таких как органические и неорганические соли. В основном это влияние проявляется в уменьшении критической концентрации мицеллообразования, а значит, в увеличении стабильности цилиндрических мицелл по сравнению со сферическими.

В [7], помимо исследования структурных и динамических свойств мицелл сферической и цилиндрической формы, изучался вопрос стабилизации цилиндрической мицеллы разными электролитами: хлоридом и салициллатом натрия. Цилиндрические мицеллы с добавкой электролита проявляли большую стабильность, что согласуется с экспериментальными данными. В связи с тем, что использование полноатомного описания мицеллярного раствора сопряжено со значительными компьютерными затратами, разработаны различные методы приближенного описания растворов амфифильных веществ, такие как крупномасштабная модель [15], модель решеточного газа [16], больцмановская решетка [17], диссипативная динамика [18]. Однако только при использовании полноатомного подхода существует возможность исследовать тонкие структурные эффекты.

В работе представлено МК-исследование мицелл сферической и цилиндрической формы, образованных молекулами гексадецилтриметиламмоний хлорида (CTAC), в воде, а также исследование сферических мицелл CTAC в окружении раствора бензоата натрия двух различных концентраций (0.22 и 0.83 моль/л). Моделирование проводилось в рамках канонического ансамбля при 293 K. За основу описания системы взята модель, предложенная в [11], но в нашем случае произведено усложнение модели системы: для описания молекул воды использовано полноатомное приближение, тогда как в [11] вода представлялась непрерывной фазой. При описании мицеллы считалось, что углеводородные хвосты CTAC образуют непрерывную сердцевину сферической или цилиндрической формы (в зависимости от формы самой мицеллы) с заданной плотностью. Размер этой сердцевины, а также число агрегации взяты из экспериментальных данных [19]. На поверхности непрерывного ядра мицеллы располагаются полярные головы CTA^+, образующие мицеллярную корону. Полярная голова включает в себя (в используемой модели) заряженную часть молекулы CTAC ($(H_3C)_3N^+$) и две CH_2-группы. Все валентные расстояния и углы поддерживаются постоянными в процессе моделирования, однако торсионный угол CH_2–CH_2–N–CH_3 может меняться. Углеводородный хвост, таким образом, состоит из 14 (16–2) звеньев углеводородной цепи. Выбор таких размеров полярной головы ПАВ сделан в соответствии с рекомендациями [11], поскольку окружающие мицеллу молекулы воды и соли почти не проникают вглубь мицеллы, а только входят в ее корону [8, 9, 13]. Последняя CH_2-группа в полярной голове присоединена к поверхности ядра мицеллы и при движении скользит по этой поверхности и не может ее покинуть. Благодаря этому, поддерживается форма мицеллы, т.е. форма мицеллы задается формой непрерывного углеводородоподобного ядра мицеллы.

На рис. 1 приведены мгновенные конфигурации мицелл разных форм, поясняющие описанную модель. Для моделирования бесконечной цилиндрической мицеллы вводятся периодические граничные условия в направлении вдоль оси мицеллы. Мицелла окружена молекулами воды и ионами хлора, а в случае изучения солевых растворов еще и бензоат-ионами и катионами натрия.

Межмолекулярные взаимодействия рассчитываются в приближении парной аддитивности и

Таблица 1. Параметры моделирования

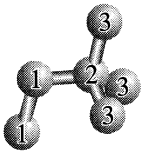
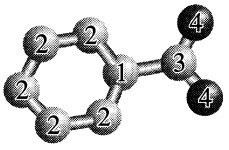
Ион	Силовой центр	ε_i, K	σ_i, Å	q_i, e	Источник
CTA^+ 	1: CH_2	86.29	3.46	0	[20]
	2: N	85.61	3.25	+1	[21]
	3: CH_3	120.15	3.61	0	[20]
Cl^-	Cl	53.88	4.99	−1	[22]
Бензоат-ион 	1: C	48.83	3.36	+0.021	[23, 24]
	2: CH	60.48	3.74	0	[23, 24]
	3: C	48.83	3.36	+0.404	[23, 24]
	4: O	207.52	2.63	−0.713	[23, 24]
Na^+	Na	6.20	2.61	+1	[23, 24]

Таблица 2. Состав исследуемых систем

Система	Мицелла	воды n_1	n_2	Число МК-шагов, миллионы	
				общее N_1	равновесный участок N_2
I	сферическая	14900	–	125	90
II	сферическая	14200	65	320	120
III	сферическая	12500	239	420	110
IV	цилиндрическая	14900	–	170	75

Обозначения: n_1 и n_2 – число молекул воды и бензоата натрия соответственно, N_1 и N_2 – число МК-шагов общее и на равновесном участке соответственно.

описываются потенциалом Леннард-Джонса совместно с кулоновским потенциалом в объединенноатомном приближении

$$E_{ij} = 4\varepsilon_{ij}((\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^{6}) + k_{el}\frac{q_i q_j}{r_{ij}},$$

где ε_{ij} и σ_{ij} – энергетический и геометрической параметры потенциала Леннард-Джонса для пары частиц i и j, r_{ij} – расстояние между этими частицами, k_{el} – коэффициент пропорциональности в законе Кулона, q_i и q_j – заряды частиц i и j соответственно. Смешанные взаимодействия описываются согласно комбинационным правилам Лорентца–Бертло. Параметры леннард-джонсовского и кулоновского взаимодействия для силовых центров (ε_i, σ_i, q_i) указаны в табл. 1.

Для воды выбрана модель TIP3P [25]. Исследовано четыре системы: сферическая мицелла в окружении воды (I) и раствора бензоата натрия двух различных концентраций (0.22 моль/л – система II, 0.83 моль/л – система III) и цилиндрическая мицелла в окружении воды (IV). Число агрегации сферических мицелл CTAC равно 92 [19]. В соответствии с этим сферические мицеллы содержали по 92 молекулы CTAC (системы I, II, III). Длина ячейки системы IV в направлении оси цилиндра выбиралась таким образом, чтобы в элементарной ячейке моделирования помещалось 92 молекулы CTAC. Краткая информация об исследуемых объектах представлена в табл. 2. Размер ячейки выбирался таким образом, чтобы средняя плотность раствора в ней равнялась 1 г/мл. Согласно нашим оценкам, средняя площадь поверхности мицеллы, приходящаяся на одну полярную голову, составляет 85 $Å^2$ для сферических мицелл и 60 $Å^2$ – для цилиндрической мицеллы, что совпадает в пределах 5% погрешности с литературными данными, полученными при моделировании методом молекулярной динамики [26].

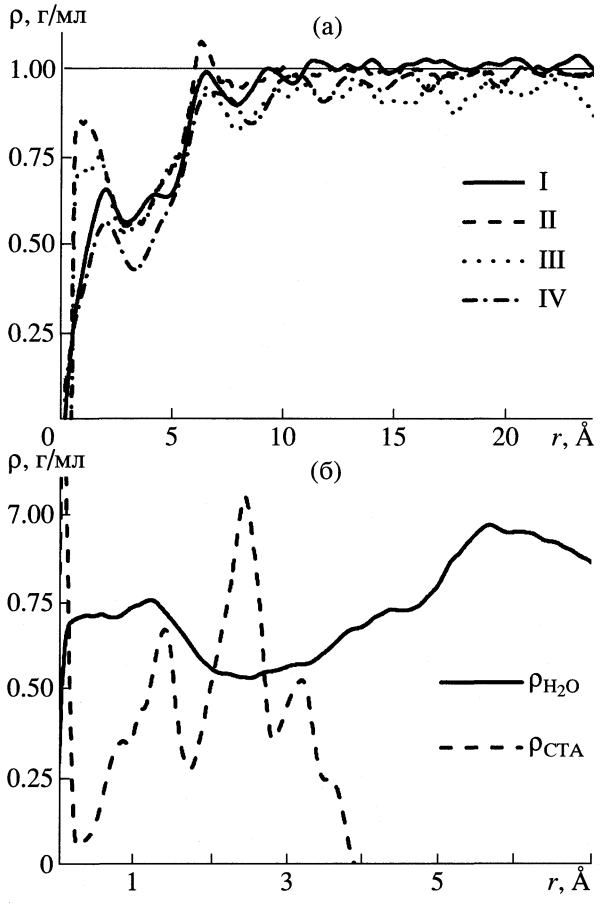


Рис. 2. Локальная плотность воды как функция расстояния до поверхности мицеллы (а) и локальная плотность воды и полярных голов в околомицеллярной области (б).

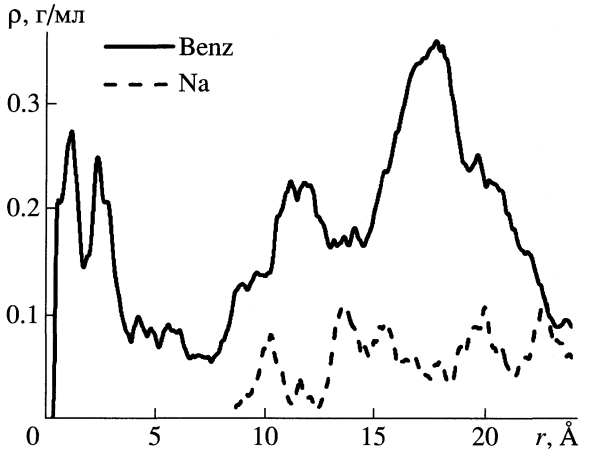


Рис. 3. Локальная плотность бензоат-ионов и ионов натрия.

Первоначально системы приводились в состояние равновесия, которое определялось по кривой зависимости потенциальной энергии системы от времени моделирования. Расчет всех свойств систем проводился на равновесном участке, длина которого для каждой системы указана в табл. 2.

На рис. 2а представлена зависимость плотности воды от расстояния до поверхности мицеллы. По мере удаления от мицеллы плотность воды возрастает, достигая максимального значения, близкого к 1 г/мл, на расстояниях, больших 8 Å. В системах с добавлением бензоата натрия наблюдается понижение плотности воды в растворе на больших расстояниях по сравнению со значением в системе I, что особенно заметно при большей концентрации добавленной соли (система III). Так как общая плотность в системах одинаковая, то очевидно, что плотность воды будет ниже в системах с бензоатом натрия. На зависимости плотности воды вблизи мицеллы имеется особенность, объясняемая используемой моделью (см. ниже).

На рис. 2б приведена локальная плотность воды и полярных голов в околомицеллярной области на примере системы III. Для остальных систем эта зависимость не имеет качественных отличий. Следствием использования описанной выше модели мицеллы является наличие на ее поверхности CH_2-групп, обуславливающее появление узкого и высокого первого пика на кривой ρ_{CTA}. Второй пик соответствует ближайшей к полярной голове CH_2-группе, третий и четвертый – атому азота и CH_3-группам. Между первым и вторым пиками на кривой ρ_{CTA} находится область с пониженной плотностью частиц, составляющих полярную голову, поэтому туда могут "затекать" молекулы воды, что проявляется в повышении ее плотности на этом расстоянии (рис. 2а).

На рис. 3 дана зависимость локальной плотности бензоат-ионов и катионов натрия на примере системы II. Высокий пик локальной плотности бензоат-ионов вблизи мицеллы говорит об их проникновении в корону мицеллы, что подтверждается молекулярно-динамическим моделированием мицелл с добавкой бензоата [26] и салицилата [7] натрия и экспериментальными данными по ЯМР [27]. Ионы натрия, обладая одноименным зарядом с полярной головой ПАВ, отталкиваются от мицеллярной поверхности и вытесняются вглубь раствора.

Существенным является вопрос об ориентации бензоат-ионов в мицеллярной короне, поэтому для систем II и III оценена их ориентационная упорядоченность. Для этого рассчитывался средний угол α между нормалью к поверхности мицеллы и вектором, проведенным из четвертого атома углерода бензольного кольца по направлению к атому углерода карбоксильной группы. На рис. 4 показана зависимость α от расстояния до поверхности мицеллы. Вдали от мицеллы наблюдается среднее значение угла $\alpha = 90°$ ($\cos\alpha = 0$),

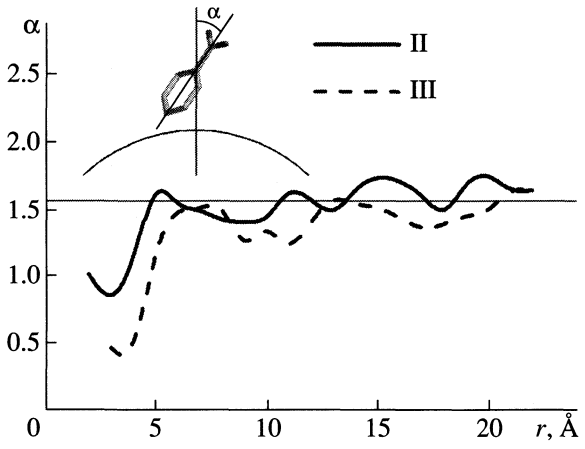


Рис. 4. Ориентация бензоат-ионов как функция расстояния до поверхности мицеллы.

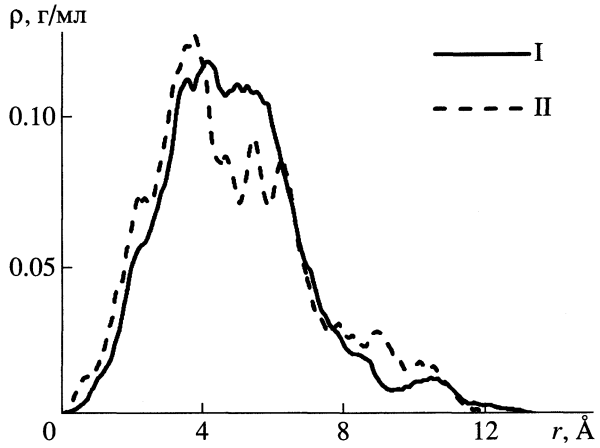


Рис. 5. Локальная плотность ионов хлора.

что соответствует беспорядочной ориентации бензоат-иона. На малых расстояниях от мицеллы (до 6 Å) заметно существенное уменьшение угла α от значения 90°, что говорит о предпочтительной ориентации бензоат-ионов к поверхности мицеллы. Рассмотрение мгновенных конфигураций систем подтверждает этот факт.

При добавлении бензоата натрия в систему изменяется локальная плотность распределения ионов хлора (рис. 5). Так как бензоат-ионы частично нейтрализуют мицеллу, то ионы хлора, которые в отсутствие бензоата натрия образовывали с азотом полярной головы CTAC достаточно тесные ионные пары, в присутствии соли не так сильно тяготеют к поверхности мицеллы, что проявляется в уменьшении плотности ионов хлора на расстояниях, близких к мицелле (от 4 до 6 Å), и в ее увеличении на расстояниях от 8 до 10 Å.

Традиционно структуру исследуемого объекта анализируют на языке радиальных функций распределения (РФР). Рассчитаны РФР между всеми силовыми центрами системы, а именно: CH_2- и CH_3-группы, атомы азота полярной головы молекулы ПАВ; атомы кислорода и углерода бензоат-ионов; атомы кислорода и водорода молекул воды; ионы натрия и хлора. Наиболее показательными являются РФР азот–азот и азот–кислород (воды), так как они характеризуют структуру околомицеллярной области. При добавлении соли положения пиков РФР азот–кислород (воды) не меняются, но их амплитуда увеличивается по мере добавления бензоата натрия, причем это относится как к первой, так и ко второй координационной сфере, что указывает на образование более плотного водного слоя вокруг атомов азота.

На рис. 6 показаны РФР азот–азот для всех систем. Среднее расстояние между атомами азота в цилиндрической мицелле заметно ниже, т.е. они более плотно упакованы в мицеллярной короне. При добавлении соли наблюдается появление нового пика на кривой $g^{(2)}_{N-N}$, что объясняется проникновением бензоат-ионов в мицеллярную корону, изменяя, таким образом, ее структуру.

Проводился детальный анализ структуры воды для всех изученных систем, для чего рассчитывалось среднее число водородных связей межу молекулами воды. Применялся энергетический критерий образования водородной связи: если энергия взаимодействия между двумя молекулами воды менее –10 кДж/моль, то эти две молекулы считались связанными водородной связью [13]. На рис. 7 представлена зависимость среднего числа водородных связей между молекулами воды как функция расстояния до поверхности мицеллы. Цилиндрическая мицелла сильнее разрушает структуру воды, что проявляется в меньшем значении числа водородных связей вблизи этой мицеллы. Видно, что добавление бензоата натрия не влияет на число водородных связей вблизи сферической мицеллы, тогда как в объеме раствора это влияние заметно: среднее число водородных связей в системе II на 3%, а в системе III на 12% меньше, чем в системе I. С другой стороны ни форма мицеллы, ни количество добавленного бензоата натрия не влияет на толщину околомицеллярного слоя: во всех случаях она составляет 8–10 Å. Толщина околомицеллярного слоя определяется как расстояние от поверхности мицеллы, на котором среднее число водородных связей между молекулами воды достигает объемного значения.

Для всех систем при удалении от мицеллы доля молекул воды с числом водородных связей 0, 1, 2 уменьшается, а с большим числом водородных связей (3, 4, 5) – увеличивается. Вдали от мицеллы при увеличении концентрации соли в растворе до-

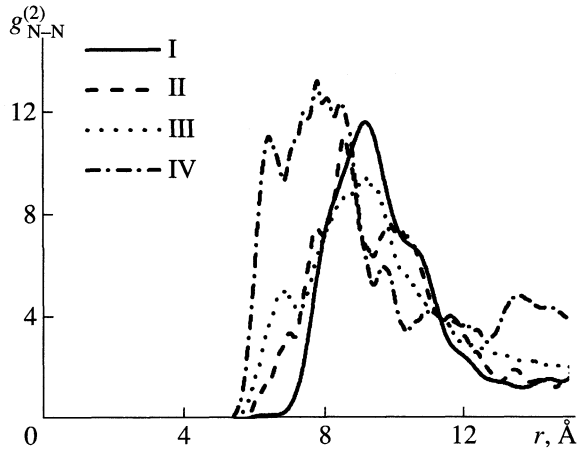


Рис. 6. Радиальные функции распределения азот–азот.

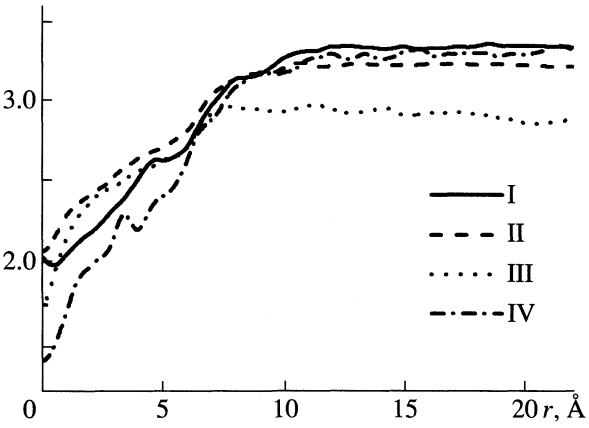


Рис. 7. Среднее число водородных связей как функция расстояния до поверхности мицеллы.

ля молекул воды с определенным числом водородных связей меняется таким образом: от 0 до 2 уменьшается, а от 3 до 5 увеличивается.

Произведено сравнение доли молекул воды с заданным числом водородных связей в объеме раствора с аналогичной характеристикой для чистой TIP3P воды, взятый из литературы [13]. Отклонение рассчитанной величины от значений в чистой воде настолько незначительно (≤5%), что позволяет сделать вывод о том, что на расстояниях >12 Å от поверхности мицеллы ее влияние на окружающий раствор практически отсутствует.

Полученные равновесные конфигурации в дальнейшем будут использованы для определения относительной стабильности мицелл различных форм. Произведенный обзор имеющихся в литературе методов расчета энергии Гельмгольца системы или химического потенциала компонента показал, что наиболее приемлемым и точным является метод расширенного ансамбля [28], позволяющий определять разность энергий Гельмгольца систем с высокой плотностью, а также весьма сложных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы ведущих научных школ России (проект НШ № 676.2003.3), научной программы Министерства образования и науки РФ "Развитие научного потенциала высшей школы" (проект "Структура и стабильность мицеллярных агрегатов поверхностно-активных веществ и влияние добавок по данным физического и компьютерного эксперимента") и компании "Schlumberger Research Ltd." (грант № RC0-1237).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Watanabe K., Ferrario M., Klein M.L.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 819.
2. *Watanabe K., Klein M.L.* // Ibid. 1989. V. 93. P. 6897.
3. *Böcker J., Brickmann J., Bopp P.* // Ibid. 1994. V. 98. P. 712.
4. *MacKerell Jr.A.D.* // Ibid. 1995. V. 99. P. 1846.
5. *Smit B., Hilbers P.A.J., Esselink K et al.* // Ibid. 1991. V. 95. P. 6361.
6. *Smit B., Esselink K., Hilbers P.A.J. et al.* // Langmuir. 1993. V. 9. P. 9.
7. *Maillet J.-B., Lachet V., Coveney P.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 5277.
8. *Bogusz S., Venable R.M., Pastor R.W.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5462.
9. *Tieleman D.P., van der Spoel D., Berendsen H.J.C.* // Ibid. 2000. V. 104. P. 6380.
10. *Marrink S.J., Tieleman D.P., Mark A.E.* // Ibid. 2000. V. 104. P. 12165.
11. *Mohanty S., Davis H.T., McCormick A.V.* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 7160.
12. *Bruce C.D., Berkowitz M.L., Perera L., Forbes M.D.E.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 3788.
13. *Bruce C.D., Senapati S., Berkowitz M.L. et al.* // Ibid. B. 2002. V. 106. P. 10902.
14. *Rakitin A.R., Pack G.R.* // Ibid. 2004. V. 108. P. 2712.
15. *Marrink S.J., Mark A.E.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 15233.
16. *Boghosian B.M., Coveney P.V., Love P.J.* // Proc. R. Soc. Lond. A. 2000. V. 456. P. 1431.
17. *Chen H., Boghosian B.M., Coveney P.V., Nekovee M.* // Proc. R. Soc. Lond. A. 2000. V. 456. P. 2043.
18. *Jury S., Bladon P., Cates M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 2051.
19. *Imae T., Kamiya R., Ikeda S.* // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 108. № 1. P. 215.
20. *Ungerer P.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 5499.
21. *Jorgensen W.L., Gao J.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1274.

22. *Lybrand T.P., Kollman P.A.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 2923.

23. *Lindhal E., Hess B., van der Spoel D.* // J. Mol. Mod. 2001. V. 7. P. 306.

24. *Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R.* // Comput. Phys. Comm. 1995. V. 91. P. 43.

25. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.

26. *Vanin A.A., Burov S.V., Piotrovskaya E.M., Smirnova N.A.* // 21st European Symposium on Applied Thermodynamics, 1–5 June, Jurata, Poland. 2005. Abstracts. P. 119.

27. *Selivanova N.S., Selivanov S.I., Pukinsky I.B., Smirnova N.A.* // Int. Symp. and Summer School in St. Petersburg: Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter, 1st Meeting "NMR in Heterogeneous Systems". Saint Petersburg. 12–16 July 2004. Book of Abstracts. P. 67.

28. *Lyubartsev A.P., Martsinovski A.A., Shevkunov S.V., Vorontsov-Velyaminov P.N.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 1776.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1441–1444

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.123.3

ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ ПЕРХЛОРАТ (ТЕТРАФТОРОБОРАТ) ЛИТИЯ–ДИЭТИЛКАРБОНАТ–ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ

© 2006 г. Т. М. Варламова, Е. С. Юрина

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: GerasimovaGV@mail.ru

Поступила в редакцию 14.09.2005 г.

Методом сечений при 25°С исследована растворимость компонентов тройных систем $LiClO_4$ ($LiBF_4$)–диэтилкарбонат (Д)–пропиленкарбонат (П). Построены и обсуждены фазовые диаграммы изученных систем. Установлено, что в системе $LiClO_4$–Д–П при температуре исследования кристаллизуется индивидуальная соль, в то время как в системе $LiBF_4$–Д–П твердые фазы насыщенных растворов представляют собой тетрафтороборат лития и его кристаллосольваты состава $LiBF_4 \cdot$ Д и $LiBF_4 \cdot$ П. Составы кристаллизующихся твердых фаз, полученные графически по методу сечений, подтверждены рентгенофазовым анализом.

Одним из направлений теоретических и прикладных научных разработок в плане усовершенствования литий-ионных аккумуляторов является поиск эффективных проводящих сред с целью создания электролитных систем с необходимым набором электрохимических и физико-химических свойств [1, 2]. Практика создания литий-ионных аккумуляторов выявила в качестве наиболее перспективного растворителя пропиленкарбонат ввиду высокой растворимости в нем литиевых солей, что обусловливается значительной глубиной кислотно-основного взаимодействия катиона лития с растворителем основной природы [2]. Однако большая вязкость полученных растворов ограничивает возможность практического применения данного растворителя. Поэтому для обеспечения оптимальных физико-химических свойств электролитных систем используют смешанные растворители на основе высокополярных соединений в сочетании с низкополярными, обладающими малой вязкостью.

В [2–5] в качестве сорастворителя рассмотрены метилацетат, диметоксиэтан и ацетонитрил. Для выявления концентрационного интервала гомогенно-жидкого состояния авторами изучена растворимость перхлората и тетрафторбората лития в смешанном растворителе пропиленкарбонат–сорастворитель, построены и обсуждены диаграммы растворимости. Однако подобные исследования растворимости солей лития в смешанных растворителях единичны, хотя они представляют интерес для развития теории неводных растворов и практического использования при создании литиевых химических источников тока.

Настоящая работа продолжает исследования [6–8] и посвящена изучению фазовых равновесий в электролитных системах $LiClO_4$ ($LiBF_4$)–диэтилкарбонат (Д)–пропиленкарбонат (П). Сорастворитель Д обладает оптимальным набором физико-химических свойств, пригодных для использования в литий-ионных аккумуляторах, а электролитные растворы на его основе сохраняют свои транспортные свойства при низких температурах [9]. Данные по растворимости компонентов исследованных тройных систем получены нами впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препараты растворителей и солей, использованные в работе, тщательно очищали и осушали по известным методикам [6, 10, 11]. Изучение растворимости $LiBF_4$ в индивидуальном П, а также перхлората и тетрафторобората лития в смешанном растворителе Д–П при 25°С проводили в ампулах и сосудах растворимости [12]. После установления равновесия измеряли коэффициенты преломления жидких фаз смесей компонентов. Растворимость $LiBF_4$ в П определяли из изотермической диаграммы состав – свойство жидкой фазы смесей компонентов в гомогенном и насыщенном состояниях, а значения растворимости солей лития в смесях Д–П с указанием составов равновесных твердых фаз – по методу сечений [13]. Относительная погрешность определения растворимости составила ±0.5%.

Рентгенофазовый анализ твердых фаз насыщенных растворов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, FeK_α-излучение. Значения межплоскостных расстояний рассчитывали по табличным данным [14].

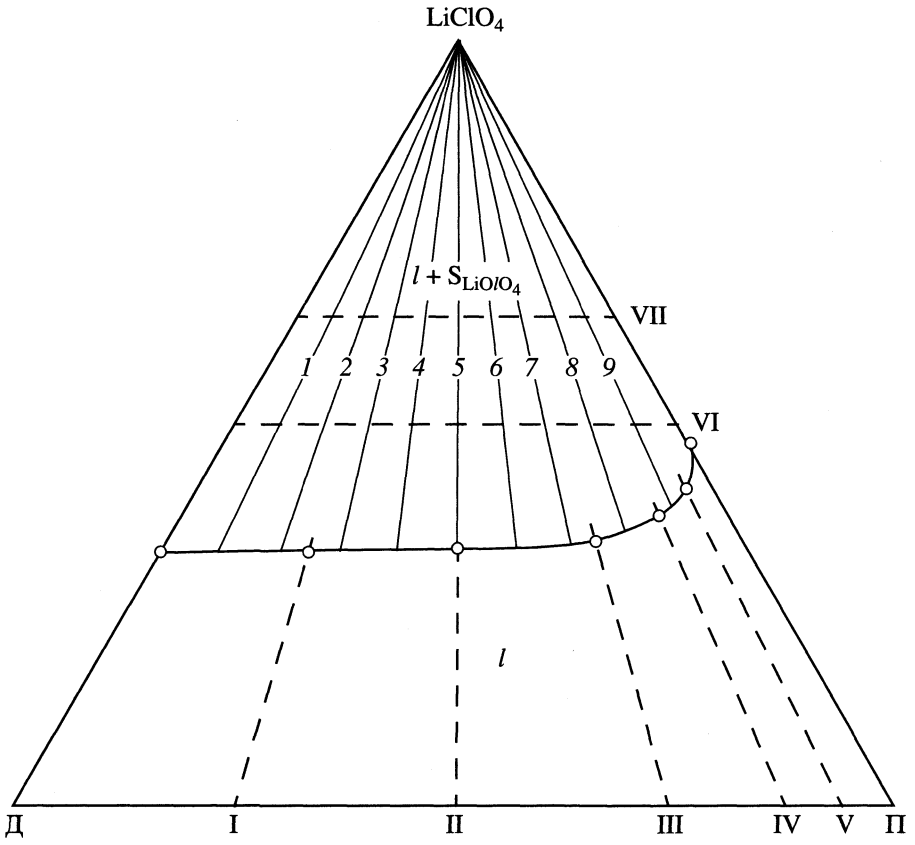


Рис. 1. Диаграмма растворимости тройной системы $LiClO_4$–Д–П при 25°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В двойных системах $LiBF_4$–Д и $LiBF_4$–П твердой фазой насыщенных растворов при 25°С являются кристаллосольваты состава $LiBF_4 \cdot$ Д и $LiBF_4 \cdot$ П соответственно, исследованные ранее в [6, 15]. Растворимость перхлората лития в индивидуальных растворителях изучена в [3, 6]. Авторами установлено, что при 25°С в системах $LiClO_4$–Д и $LiClO_4$–П твердая фаза насыщенных растворов представляет собой индивидуальную соль.

Диаграммы растворимости тройных систем $LiClO_4$ ($LiBF_4$)–Д–П (рис. 1, 2) построены на основе исследования достаточного количества тройных смесей компонентов, как в гомогенном, так и в насыщенном состояниях по выбранным сечениям. Растворимость твердых фаз, кристаллизующихся в системах, а также концентрационные границы полей фазовых равновесий определяли по графическим зависимостям коэффициента преломления жидкой фазы смесей от концентрации одного из компонентов. Вид полученных фазовых диаграмм различен, что обусловлено характером взаимодействия соли с каждым из растворителей.

Диаграмма растворимости системы $LiClO_4$–Д–П (рис. 1) характеризуется наличием непрерывной линии растворимости, которая отделяет поле гомогенно-жидких растворов от поля кристаллизации перхлората лития. Плавный характер линии свидетельствует о том, что в данной системе твердой фазой насыщенных растворов является индивидуальная соль. Ноды, построенные на поле насыщенных растворов перхлората лития, совпали с секущими, проведенными из вершины треугольника состава, отвечающей соли. Растворимость $LiClO_4$ возрастает с увеличением содержания П в смешанном растворителе.

Фазовая диаграмма системы $LiBF_4$–Д–П имеет более сложный вид (рис. 2), поскольку в данной системе при 25°С кристаллизуются наряду с индивидуальной солью кристаллосольваты состава $LiBF_4 \cdot$ Д и $LiBF_4 \cdot$ П. Линия растворимости на концентрационном треугольнике состоит из трех ветвей, одна из которых соответствует изменению состава жидкой фазы насыщенных растворов в отношении кристаллосольвата $LiBF_4 \cdot$ Д, вторая – в отношении соли, а третья – в отношении второго кристаллосольвата $LiBF_4 \cdot$ П.

На основании функциональных кривых зависимости коэффициента преломления жидких фаз смесей от концентрации одного из компонентов

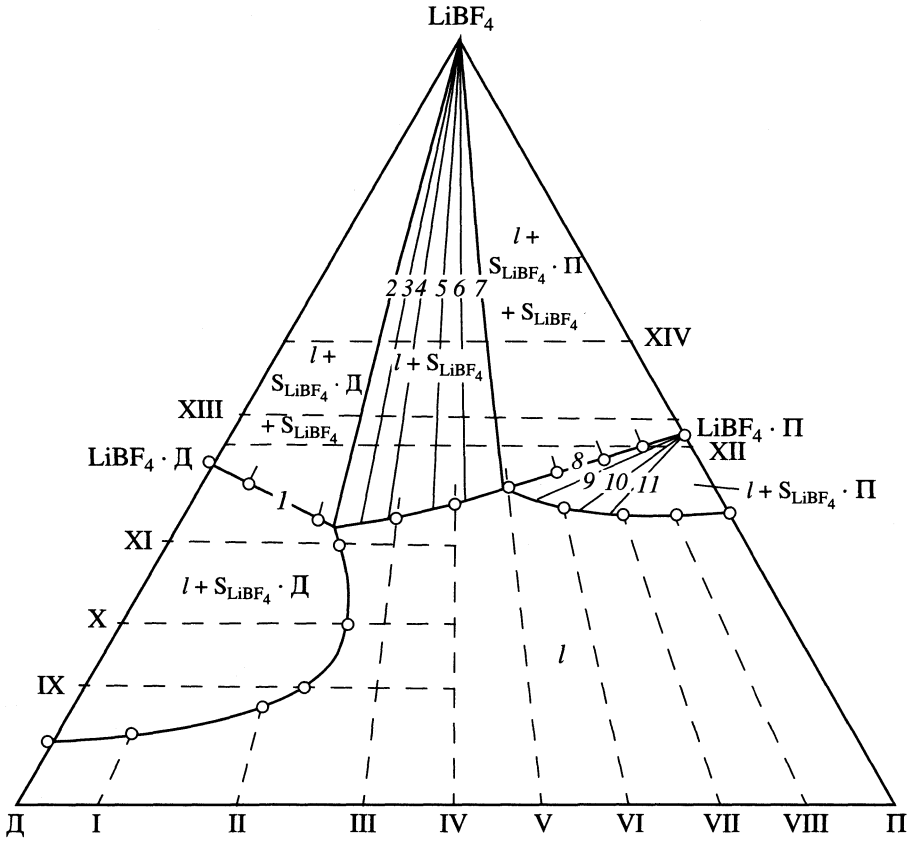


Рис. 2. Диаграмма растворимости тройной системы $LiBF_4$–Д–П при 25°С.

(рисунки не приводятся) на треугольнике состава системы $LiBF_4$–Д–П определены концентрационные границы полей фазовых состояний и построены ноды на полях насыщенных растворов. Установлено, что в изученной системе осуществляются два трехфазных равновесия: $l + S_{LiBF_4} + S_{LiBF_4 \cdot Д}$ и $l + S_{LiBF_4} + S_{LiBF_4 \cdot П}$. Ноды *1* и *2* являются предельными нодами треугольника трехфазного равновесия $l + S_{LiBF_4} + S_{LiBF_4 \cdot Д}$ перитектического типа, так как проекция точки, отвечающая составу жидкой фазы данного равновесия, проведенная из вершины П концентрационного треугольника на его сторону $LiBF_4$–Д, находится вне составов твердых фаз $LiBF_4$ и $LiBF_4 \cdot Д$ (рис. 2). Ноды *2–7* слились в вершине концентрационного треугольника, соответствующей тетрафторборату лития. Ноды *8–12* пересекаются в одной точке на стороне треугольника $LiBF_4$–П, отвечающей кристаллосольвату состава $LiBF_4 \cdot П$. Ноды *7* и *8* являются предельными нодами треугольника второго трехфазного равновесия $l + S_{LiBF_4} + S_{LiBF_4 \cdot П}$ эвтектического типа.

Анализ экспериментальных данных по растворимости тетрафторобората лития и его кристаллосольватов свидетельствует, что растворимость кристаллосольвата $LiBF_4 \cdot Д$ возрастает как с увеличением, так и с уменьшением содержания П в смешанном растворителе, в то время как растворимость кристаллосольвата $LiBF_4 \cdot П$ падает с увеличением содержания П в смеси. Растворимость соли незначительно растет при добавлении П в смешанный растворитель.

Диаграмма растворимости системы $LiBF_4$–Д–П дополняет теоретические основы физико-химического анализа [16] для случая, когда растворяемая соль с каждым из неводных растворителей образует кристаллосольват, плавящийся либо конгруэнтно, либо инконгруэнтно.

Растворимости компонентов систем $LiClO_4$ ($LiBF_4$)–Д–П при 25°С приведены в табл. 1, 2. Высокие величины растворимости солей лития в смесях Д–П подтверждают значительную глубину кислотно-основного взаимодействия катиона лития со смешанным растворителем на основе пропиленкарбоната [2]. Последнее находит отражение в том, что при сравнительно невысокой температуре исследования (25°С) в системе $LiBF_4$–Д–П образуются кристаллосольваты состава $LiBF_4 \cdot П$ и $LiBF_4 \cdot Д$. Известно, что существенное влияние на величину растворимости соли,

Таблица 1. Состав насыщенного раствора (мас. %) системы $LiClO_4$–Д–П при 25°C

$LiClO_4$	Д	П
33.15	66.85	–
33.10	50.17	16.73
33.60	33.20	33.20
34.40	16.40	49.20
37.20	8.16	54.64
39.60	4.23	56.17
48.20	–	51.80

Примечание. Состав твердой фазы – $LiClO_4$.

Таблица 2. Растворимость компонентов тройной системы $LiBF_4$–Д–П при 25°C

Состав насыщенного раствора, мас. %			Состав твердой фазы
$LiBF_4$	Д	П	
7.05	92.95	–	$LiBF_4 \cdot$ Д
8.90	81.99	9.11	То же
12.00	66.00	22.00	»
15.00	59.24	25.76	»
23.00	50.74	26.26	»
33.00	46.50	20.50	»
36.00	46.08	17.92	$LiBF_4$
37.00	37.80	25.20	То же
38.50	30.75	30.75	»
40.50	24.09	35.41	$LiBF_4 \cdot$ П + $LiBF_4$
40.10	23.96	35.94	$LiBF_4 \cdot$ П
39.00	18.3	42.70	То же
38.20	12.36	49.44	»
37.80	6.22	55.98	»
37.80	–	62.20	»

степень и характер ее взаимодействия с растворителями оказывает специфика аниона соли, определяющая энергию кристаллической решетки. Сопоставление полученных фазовых диаграмм тройных солевых систем указывает на тенденцию увеличения концентрации насыщенных растворов с уменьшением радиуса аниона. В нашем случае снижение радиуса от BF_4^- к ClO_4^- приводит к усилению сольватации и росту растворимости (табл. 1, 2).

Вид диаграмм растворимости систем $LiClO_4$ ($LiBF_4$)–Д–П свидетельствует о наличии широкого интервала гомогенно-жидкого состояния, что является благоприятным фактором при моделировании электролитных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 378.
2. *Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М.* Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1993. 220 с.
3. *Ильин К.К., Демахин А.Г.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 3. С. 780.
4. *Ильин К.К., Демахин А.Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. № 2. С. 38.
5. *Ильин К.К., Демахин А.Г.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 5. С. 733.
6. *Варламова Т.М., Овсянников В.М., Юрина Е.С.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 4. С. 548.
7. *Юрина Е.С., Варламова Т.М., Овсянников В.М.* // Электрохимическая энергетика. 2003. Т. 3. № 2. С. 75.
8. *Варламова Т.М., Юрина Е.С., Чуриков А.В.* // Там же. 2004. Т. 4. № 2. С. 102.
9. *Smart M.C., Ratnakumar B.V., Surampudi S.* // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. № 2. P. 486.
10. *Jasinski R.J., Kirkland S.* // Analyt. Chem.1967. V. 39. № 13. P. 1163.
11. *Овсянников В.М., Варламова Т.М., Юрина Е.С.* // Химические науки-99: Сб. науч. тр. Вып.1. Саратов: Изд-во ГосУНЦ "Коллежд", 1999. С. 95.
12. *Фронтасьев В.П., Сахарова Ю.Г., Сахарова Н.Н.* // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. № 8. С. 1816.
13. *Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В.* Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1969. 114 с.
14. *Гиллер Я.Л.* Таблица межплоскостных расстояний. М.: Недра, 1966. 264 с.
15. *Синегубова С.И., Демахин А.Г.* // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. "Термодинамика органических соединений". Минск, 1990. С. 176.
16. *Аносов В.Я., Погодин С.А.* Основные начала физико-химического анализа. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 876 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1445–1448

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.331.2:547.821.2+386:544.032.732

ЭНЕРГИИ ГИББСА ПЕРЕНОСА НИКОТИНАМИДА ИЗ ВОДЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНУЮ СРЕДУ И РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ НИКОТИНАМИДНОГО КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА (I)

© 2006 г. М. А. Зевакин, К. В. Граждан, С. В. Душина, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: oxt705@isuct.ru

Поступила в редакцию 11.10.2005 г.

Методами распределения и растворимости определены значения коэффициентов распределения никотинамида ($NicNH_2$) и произведения растворимости перхлората никотинамидного комплекса серебра (I) в широком диапазоне составов водно-этанольного растворителя. Рассчитаны значения энергий Гиббса переноса $NicNH_2$ и комплексного катиона ($AgNicNH_2^+$) из воды в ее смеси с этанолом. Потенциометрическим методом изучено влияние состава растворителя H_2O–EtOH на устойчивость комплексов никотинамида с ионами Ag^+ при ионности среды 0.25 ($NaClO_4$) и температуре 25.0 ± 0.1°C. Установлено, что устойчивость комплексов растет с увеличением концентрации этанола в смеси. Приведен анализ сольватационных вкладов реагентов в смещение равновесия процесса коплексообразования.

Информация о термодинамических характеристиках сольватации всех участников процесса комплексообразования необходима для описания влияния состава растворителя на смещение химического равновесия с позиций сольватационно-термодинамического подхода [1]. Данные об изменении энтальпии, энтропии и энергии Гиббса переноса иона Ag^+ из воды в ее смеси с различными органическими растворителями широко представлены в литературе [2–6], в то время как информация об изменении термодинамических характеристик лигандов, координированных ионом Ag^+, незначительна [7, 8]. Для никотинамида известны лишь энтальпийные характеристики его переноса из воды в ее смеси с этанолом и ДМСО [9]. Цель настоящей работы – рассмотрение влияния состава растворителя H_2O–EtOH на изменение устойчивости никотинамидных комплексов серебра (I), определение изменения энергии Гиббса переноса $NicNH_2$ из воды в смеси H_2O–EtOH, ее энтропийной составляющей, а также установление энергии Гиббса переноса комплексного катиона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перхлорат серебра (I) синтезировали путем добавления разбавленной хлорной кислоты к карбонату серебра, который получали при смешении водных растворов нитрата серебра и карбоната натрия. Концентрацию Ag^+ определяли по методу Мора и потенциометрическим титрованием с металлическим серебряным электродом. Перхлорат натрия марки "ч." очищали двукратной перекристаллизацией и высушивали при 90°C до постоянной массы. Никотинамид квалификации "ос. ч." применяли без дополнительной очистки. Этанол ("ректификат") очищали перегонкой при атмосферном давлении. Содержание воды в этаноле (5.76 мас. %) контролировали пикнометрически и учитывали при приготовлении растворов.

Значения энергии Гиббса переноса $NicNH_2$ из воды в ее смеси с этанолом определяли по результатам турбидиметрического титрования и по коэффициентам распределения $NicNH_2$ между двумя несмешивающимися фазами. Турбидиметрическое титрование 0.03М водно-спиртового раствора $AgClO_4$ водно-спиртовым раствором $NicNH_2$ концентрации 0.3 моль/л проводили на фотоэлектрическом концентрационном колориметре КФК-2МП при максимуме поглощения, температуре 25.0 ± 0.1°C и постоянном перемешивании. Применимость методики, которая была использована для установления коэффициентов распределения никотинамида между водно-этанольной смесью и гексаном, подтверждена в работах Н.В. Бондарева и сотр. [10–12], а также в ряде других работ [6, 7].

Для определения констант устойчивости никотинамидного комплекса серебра (I) потенциометрически измеряли ЭДС гальванической цепи:

$$\mathrm{Ag}\left|\begin{matrix}\mathrm{H_2O-EtOH,\ NaClO_4}\\ \mathrm{AgClO_4,\ NicNH_2}\end{matrix}\right\|\left|\begin{matrix}\mathrm{H_2O-EtOH,\ NaClO_4}\\ \mathrm{AgClO_4,\ NH_4NO_3}\end{matrix}\right|\mathrm{Ag}\ .$$

В процессе потенциометрического титрования к 0.005–0.010 М водно-этанольному раствору $AgClO_4$ добавляли водно-этанольный раствор, содержащий 0.1 М $NicNH_2$. Измерения проводили

Таблица 1. Первичные данные для расчета энергии Гиббса переноса AgL^+ и L из воды в смеси H_2O–EtOH по методу растворимости при 298.15 K (x – концентрация этанола, мол. доли)

x	$\lg K$	$[AgL^+] \times 10^2$, моль/л	ПР($[AgL]ClO_4$) × $\times 10^4$, моль/л
0.0	1.67 ± 0.01	1.64	2.69 ± 0.10
0.1	1.73 ± 0.02	1.39	1.92 ± 0.08
0.3	1.75 ± 0.01	1.34	1.83 ± 0.60
0.5	1.83 ± 0.01	1.76	3.08 ± 0.03
0.7	1.79 ± 0.02	1.37	2.18 ± 0.90
0.9	2.05 ± 0.01	1.07	1.14 ± 0.20

при ионной силе 0.25 ($NaClO_4$), температуре 25.0 ± ± 0.1°C, в интервале состава смешенного растворителя 0.0–0.9 мол. доли этанола (x). Логарифмы констант устойчивости ($\lg K$, табл. 1) рассчитывали по экспериментальным данным при помощи программы PHMETR [13], в расчетной схеме программы учитывали процессы образования гидроксокомплексов, протонирования лиганда и автопротолиза растворителей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные, полученные в ходе турбидиметрического титрования, обрабатывали с помощью программы RRSU [13] с целью определения значений равновесных концентраций частиц в растворе на момент образования осадка $[AgNicNH_2]ClO_4$. Изменения энергии Гиббса переноса лиганда и его комплекса с Ag^+ рассчитывали с привлечением литературных данных [2] для $\Delta_{tr}G°(Ag^+)$ и [14] для $\Delta_{tr}G°(ClO_4^-)$ по уравнениям:

$$Ag^+ + L \longleftrightarrow AgL^+,$$
$$\Delta_{tr}G_1^{W\text{-}EtOH} = -RT\ln K, \quad (1)$$

$$AgL^+ + ClO_4 \longleftrightarrow AgLClO_4,$$
$$\Delta_{tr}G_2^{W\text{-}EtOH} = -RT\ln\frac{ПР_W}{ПР_{W\text{-}EtOH}}, \quad (2)$$

$$\Delta_{tr}G(AgLClO_4)^{W\text{-}EtOH} = RT\ln(ПР_W/ПР_{W\text{-}EtOH})^{1/2}, \quad (3)$$

$$\Delta_{tr}G(AgL^+)^{W\text{-}EtOH} = \Delta_{tr}G(AgLClO_4) - \Delta_{tr}G(ClO_4^-) - \Delta_{tr}G_2 \quad (4)$$

$$\Delta_{tr}G(L)^{W\text{-}EtOH} = \Delta_{tr}G(AgL^+) - \Delta_{tr}G(Ag^+) - \Delta_{tr}G_1, \quad (5)$$

где L – никотинамид; $ПР_W$ и $ПР_{W\text{-}EtOH}$ – произведения растворимости $[AgNicNH_2]ClO_4$ в воде и водно-этанольном растворителе соответственно.

Результаты расчетов представлены в табл. 2. Полученные значения $\Delta_{tr}G(L)$ и $\Delta_{tr}G(AgL^+)$ можно принять за стандартные на основании изучения гетерогенного равновесия и реакции комплексообразования в условиях, приближенных к состоянию предельно разбавленного раствора. Погрешности приведены как доверительный интервал с критерием надежности 0.95.

Коэффициенты распределения лиганда между несмешивающимися фазами и изменение энергии

Таблица 2. Энергии Гиббса (кДж/моль) переноса продуктов реакций и реагентов из воды в смеси H_2O–EtOH при образовании $[AgL]^+$ и $[AgL]ClO_4$ при 298.15 K и x = 0.1–0.9 мол. доли

$\Delta_{tr}G_i$	x = 0.1	x = 0.3	x = 0.5	x = 0.7	x = 0.9
$\Delta_{tr}G_1^{W\text{-}EtOH}$	−0.35 ± 0.02	−0.46 ± 0.01	−0.91 ± 0.01	−0.69 ± 0.02	−2.17 ± 0.01
$\Delta_{tr}G_2^{W\text{-}EtOH}$	−0.84 ± 0.10	−1.02 ± 0.23	0.34 ± 0.03	−0.18 ± 0.06	−2.14 ± 0.21
$\Delta_{tr}G(AgLClO_4)^{W\text{-}EtOH}$	0.42 ± 0.19	0.51 ± 0.02	−0.17 ± 0.07	0.29 ± 0.59	1.07 ± 0.18
$\Delta_{tr}G(AgL^+)^{W\text{-}EtOH}$	−0.54	−7.97	−14.21	−14.73	−9.69
$\Delta_{tr}G(L)^{W\text{-}EtOH}$	1.00	−4.82	−11.9	−15.74	−10.82
$\Delta_{tr}G°(Ag^+)^{W\text{-}EtOH}$ [2]	−1.2	−2.7	−1.4	1.7	3.3
$\Delta_{tr}G°(ClO_4^-)^{W\text{-}EtOH}$ [9]	1.8	9.5	13.7	15.2	12.9

Примечание. Приведены только средние значения $\Delta_{tr}G(AgL^+)^{W\text{-}EtOH}$ без погрешностей, так как они были получены с использованием данных работы [9], где не приводятся значения соответствующих погрешностей. Точность приводимых значений $\Delta_{tr}G°(Ag^+)^{W\text{-}EtOH}$, оцененная авторами [2], составила ± 10 кДж/моль.

Таблица 3. Первичные данные и рассчитанные на их основе энергии Гиббса переноса AgL^+ и L из воды в смеси H_2O–EtOH по методу распределения при 298.15 K

x	$[L]^{Hex}$, моль/л	$[L]^{W\text{-}EtOH}$, моль/л	K_1	K_2	$\Delta_{tr}G(L)$, кДж/моль	$\Delta_{tr}G(AgL^+)$, кДж/моль
0.1	0.00808	0.00193	1.2 ± 0.4	4.2 ± 0.2	3.1 ± 0.2	1.6
0.3	0.00487	0.00514		0.95 ± 0.04	−0.6 ± 0.1	3.8
0.5	0.00208	0.00793		0.29 ± 0.08	−3.5 ± 0.6	5.8

Примечание. Приведены только средние значения $\Delta_{tr}G(AgL^+)$ без погрешностей, так как указанные величины были получены с использованием данных [2], где не приводятся значения соответствующих погрешностей.

Гиббса переноса лиганда из воды в водно-этанольные смеси рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{tr}G(L)^{W\text{–}EtOH} = RT\ln\frac{[L]^{W}}{[L]^{W\text{–}EtOH}} = RT\ln\frac{K_2}{K_1}, \quad (6)$$

где $K_2 = [L]^{Hex}/[L]^{W\text{–}EtOH}$, $K_1 = [L]^{Hex}/[L]^{W}$ – коэффициенты распределения $NicNH_2$ в системах гексан–H_2O–EtOH и гексан–H_2O соответственно; $[L]^{W}$, $[L]^{W\text{–}EtOH}$ и $[L]^{Hex}$ – равновесные концентрации $NicNH_2$ в воде, смеси H_2O–EtOH и в слое гексана соответственно.

Произведение растворимости малорастворимого соединения $[AgL]ClO_4$ определяется устойчивостью комплексной частицы AgL^+, взаимодействием между растворенным веществом и растворителем, а также силой межионных взаимодействий в кристаллической решетке твердой фазы. Уменьшение растворимости $[AgL]ClO_4$ в интервале концентраций этанола 0.0–0.3 мол. доли может быть следствием слабой сольватации комплексного катиона и противоиона на фоне максимальной стабилизации структуры смешанного растворителя. В области концентраций 0.3–0.5 мол. доли спирта растворимость $[AgL]ClO_4$ увеличивается, при этом наблюдается максимальная стабилизация сольватационного состояния AgL^+. При дальнейшем увеличении концентрации этанола происходит уменьшение растворимости $[AgL]ClO_4$, что может быть связано с ослаблением сольватации комплексного катиона наряду с максимальной дестабилизацией сольватационного состояния противоиона.

При смешении водно-этанольных растворов никотинамида с гексаном обнаруживается экстремальная зависимость коэффициента распределения лиганда от мольной доли спирта (табл. 3). Максимальная величина коэффициента распределения соответствует 0.1 мол. доли этанола. Подобное изменение величины коэффициента распределения зависит от тонкого баланса гидрофильных и гидрофобных свойств молекулы лиганда, влияющего на его способность перераспределяться между неполярной и полярной фазами. Возможно, энергия образования полости в слое гексана, межмолекулярные взаимодействия которого носят дисперсионный характер, ниже энергии образования полости в растворителе H_2O–EtOH, характеризующегося максимальной стабилизацией структуры воды при небольших добавках неэлектролита.

Метод растворимости и метод распределения дают аналогичный характер зависимости изменения энергии Гиббса переноса $[AgL^+]$ и L из воды в ее смеси с этанолом. На рис. 1 приведены зависимости $\Delta_{tr}G(L)$ и $\Delta_{tr}G(AgL^+)$ от состава водно-спиртового растворителя, построенные на основе данных, полученных по методу растворимости, так как этот метод позволяет получить значения $\Delta_{tr}G(L)$ и $\Delta_{tr}G(AgL^+)$ во всей изучаемой области составов смешанного растворителя. При изменении состава водно-этанольного растворителя происходит компенсация вкладов энергии Гиббса переноса комплекса и суммы вкладов энергий Гиббса переноса металла и лиганда в общую энергию Гиббса переноса реакции. Полная термодинамическая характеристика переноса $NicNH_2$ из воды в смеси H_2O–EtOH представлена на рис. 2.

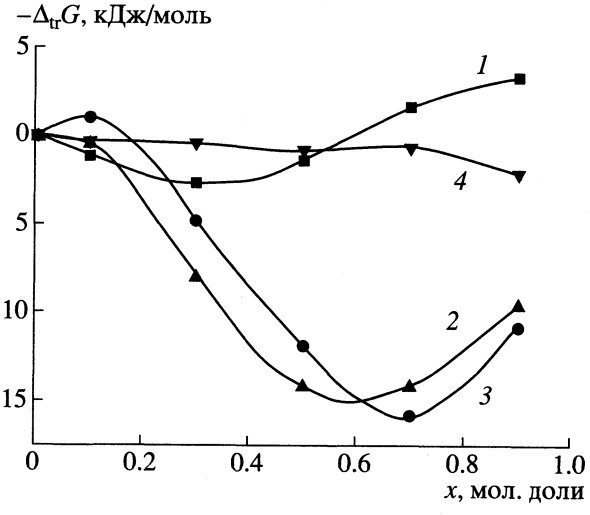


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса переноса реагентов из воды в водно-этанольные смеси (*1–3*) и реакции комплексообразования (*4*) в зависимости от мольной доли этанола; *1* – Ag^+ [2], *2* – AgL^+, *3* – L.

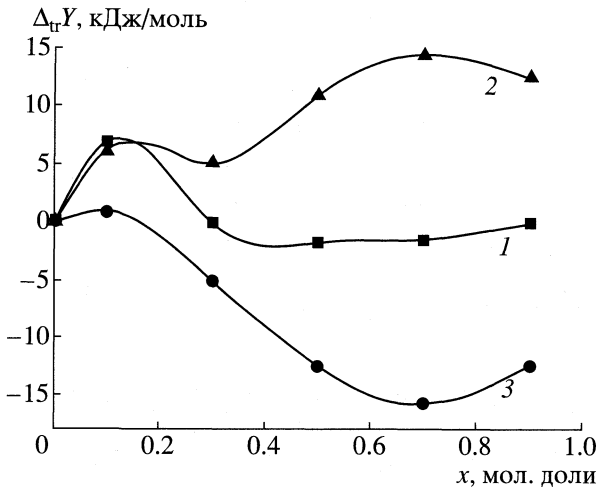


Рис. 2. Изменение термодинамических характеристик ($\Delta_{tr}Y$) при переносе никотинамида из воды в водно-этанольные смеси в зависимости от мольной доли этанола; *1* – $\Delta_{tr}H$ [9], *2* – $T\Delta_{tr}S$, *3* – $\Delta_{tr}G$.

Сольватационное состояние молекулы никотинамида определяется в том числе и особенностями сольватации отдельных функциональных групп молекулы. Известно, что процесс переноса пиридина из воды в водно-метанольные смеси эндотермичен во всей области составов смешанного растворителя [15]. Аналогичная зависимость наблюдается при переносе формамида из воды в ее смеси с метанолом и этанолом [16] и бензола в смеси H_2O–EtOH [17]. Рассматривая каждое из указанных выше соединений в качестве модели отдельных фрагментов молекулы никотинамида, можно сделать вывод, что ни одна из функциональных групп молекулы лиганда не оказывает доминирующего влияния на сольватационные характеристики молекулы в целом в процессе изменения состава растворителя.

Однако помимо энальпийной составляющей на энергию Гиббса переноса вещества из одного растворителя в другой значительное влияние может оказывать энтропийная составляющая. Вклад энтропийной составляющей в энергию Гиббса переноса $NicNH_2$ из воды в водно-этанольные смеси преобладает над энтальпийной и обусловливает стабилизизацию сольватационного состояния лиганда в области составов смешанного растворителя 0.2–0.9 мол. доли. При концентрации этанола менее 0.2 мол. д. энтальпийная составляющая незначительно перекрывает энтропийную, что обусловлено наличием максимума эндотермичности при переносе лиганда. Причиной преобладания энтропийного фактора над энтальпийным может быть увеличение числа различных способов существования частиц системы, что может быть следствием конформационных изменений молекулы $NicNH_2$ в растворе, а также перераспределением электронной плотности в молекуле лиганда.

Зависимость энергии Гиббса переноса $AgNicNH_2^+$ от состава водно-органического растворителя аналогична полученной для переноса лиганда, что свидетельствует о доминирующем влиянии сольватационных характеристик $NicNH_2$ на стабилизацию комплексного катиона в целом.

Авторы выражают благодарность Н.В. Бондареву за ценные рекомендации при выполнении экспериментальной части работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта “Р-центр-А” № 06.03.96.303).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абросимов В.К., Крестов Ал. Г., Альпер Г.А.* Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты. М.: Наука, 1998. 274 с.
2. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 820.
3. *Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E.* // Ibid. 2002. V. 102. P. 2773.
4. *Jose M.A., Howell G.M.E.* // Vibr. Spectrosc. 2004. № 34. P. 225.
5. *Schneider H.* // Electrochim. Acta. 1976. V. 21. P. 711.
6. *Wells C.F.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1981. V. 77. № 7. P. 1515.
7. *Mousa M.A., Hamed M.M.A.* // Thermochim. Acta. 1988. V. 136. P. 23.
8. *Schaubroeck J.J., Tombeux J.J., Goeminne A.M.* // Ibid. 1984. V. 77. P. 407.
9. *Курышева А.С., Шарнин В.А., Леденков С.Ф.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 229.
10. *Ларина О.В., Юссеф Диди, Бондарев Н.В. и др.* // Там же. 2002. Т. 76. № 6. С. 1059.
11. *Бондарев Н.В.* // Там же. 1999. Т. 73. № 6. С. 1019.
12. *Диди Ю., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В., Керн А.П.* // Вестн. ХГУ. Хим. науки. 1997. № 1. С. 181.
13. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2002. 368 с.
14. *Невский А.В.* Комплексообразование иона никеля (II) с аммиаком и кислотная диссоциация протонированного лиганда в водно-этанольных растворителях: Дис… канд. хим. наук. Иваново: Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 1984.
15. *Репкин Г.И., Шорманов В.А., Крестов Г.А., Молькова О.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1989. Т. 32. Вып. 2. С. 39.
16. *Carthy G., Feakins D., O'Duinn C., Waghorne W.E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 15. P. 2447.
17. *Смирнова (Поткина) Н.Л., Антонова О.А., Кустов А.В., Королев В.П.* // Сб. тр. Междунар. конф. “Физико-химический анализ жидкофазных систем”, Саратов, 2003, с. 92.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1449–1456

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.272:544.355-128+544.353.2

КОРРЕЛЯЦИИ ВРАЩАТЕЛЬНОГО И ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЙ МОЛЕКУЛ МЕТАНОЛА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ В ОТСУТСТВИЕ И В ПРИСУТСТВИИ Li^+

© 2006 г. О. Н. Калугин, В. В. Чабан, Я. В. Колесник

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

E-mail: Oleg.N.Kalugin@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 11.11.2004 г.

Выполнено молекулярно-динамическое моделирование жидкого метанола (MeOH), а также бесконечно разбавленного раствора иона Li^+ в нем при 298.15 K. Проанализированы временные автокорреляционные функции угловой (вращательной) и линейной (поступательной) скоростей, вращательно-трансляционные кросс-корреляционные функции (ККФ) молекул метанола в молекулярной (подвижной) системе координат, а также соответствующие спектральные функции. Для объемного метанола выделены четыре из девяти отличных от нуля ККФ. Установлено соответствие между положением пиков на спектрах изученных ККФ и спектрах заторможенных трансляций и либраций молекул метанола. Показано, что введение иона лития существенно модифицирует ненулевые ККФ в первой сольватной оболочке иона, но не приводит к возникновению новых вращательно-трансляционных корреляций. Полученным закономерностям дана подробная микроскопическая трактовка с учетом формирования водородных связей в растворителе и анизотропии ион-молекулярных взаимодействий.

Метанол (MeOH) относится к числу неводных полярных растворителей, широко используемых как в химической практике, так и в научных исследованиях благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств [1]. Характерной особенностью метанола, как представителя гомологического ряда спиртов, является наличие водородных связей $CH_3HO\cdots HOCH_3$, во многом определяющих термодинамические и структурные свойства конденсированной фазы MeOH, а также динамику молекул в ней.

Несмотря на многочисленные исследования метанола и его электролитных растворов экспериментальными, теоретическими методами и методами компьютерного моделирования, многие особенности молекулярной динамики (МД) в этих системах остаются невыясненными. В частности, отсутствует информация о взаимосвязи вращательного и поступательного движений молекул метанола в чистом растворителе и в его электролитных растворах, а также о роли анизотропных межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий в формировании динамических молекулярных корреляций. Как показано на примере МД-моделирования воды [2], вращательно-трансляционные кросс-корреляционные функции (ККФ) дают ценную информацию о взаимосвязи водородных связей в жидкости и динамике молекул в ней. Следует также отметить особую ценность временных корреляционных функций молекулярного движения, рассчитываемых с помощью теоретических методов или МД-моделирования для детальной и надежной интерпретации экспериментальных диэлектрических и ДИК-спектров жидкостей [3].

Ранее нами было выполнено МД-моделирование растворов $LiClO_4$ в метаноле при концентрациях электролита до 1 моль/дм^3 и температуре 298 K [4]. Исследовано микроскопическое строение сольватных оболочек ионов, контактных и сольваторазделенных ионных пар.

Цель настоящей работы состояла в исследовании взаимосвязи вращательного и трансляционного (поступательного) движений молекул метанола в жидкой фазе в терминах авто- и кросс-корреляционных временных функций и их фурье-образов – соответствующих спектральных функций, а также в выявлении роли Н-связей в формировании динамической структуры метанола. С учетом того, что одноатомные катионы в электролитных метанольных растворах обладают сильным ориентирующим влиянием на молекулы растворителя [5], дополнительно была изучена динамика молекул MeOH в первой сольватной оболочке иона лития. Необходимые для анализа динамические характеристики были получены по результатам МД-моделирования чистого метанола и бесконечно разбавленного раствора Li^+ в нем при 298 K.

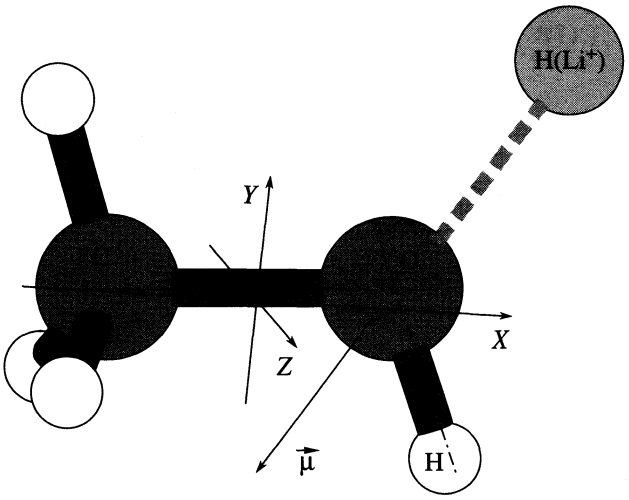


Рис. 1. Схема взаимного расположения атомов и характеристических векторов (дипольного момента $\boldsymbol{\mu}$ и осей инерции X, Y, Z) молекулы MeOH, а также взаимная ориентация иона Li^+ и молекулы MeOH в его ПСО или расположение атома водорода OH-группы другой молекулы при образовании H-связи.

МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ

Парный потенциал межчастичных (межмолекулярных атом-атомных и ион-атомных) взаимодействий был представлен суммой потенциалов Леннард-Джонса (ЛД) и кулоновского

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}. \qquad (1)$$

Использованные в работе параметры σ_{ii} и ε_{ii}, а также заряды (q_i) на взаимодействующих центрах молекулы MeOH были взяты в соответствии с жесткой трехцентровой моделью "*H*1" [6], хорошо зарекомендовавшей себя для моделирования структуры чистого метанола и его электролитных растворов [4, 7]. В рамках этой модели взаимодействующими центрами молекулы MeOH являются атом кислорода, водород гидроксильной группы H и метильная группа (Me), объединяющая атом углерода и три атома водорода в один взаимодействующий центр (рис. 1). Параметры потенциала ЛД для Li^+ были пересчитаны из вандер-ваальсовых параметров, приведенных в работе [8] в соответствии с процедурой, описанной ранее [9]. Геометрические параметры молекулы MeOH совместно с потенциальными характеристиками ее взаимодействующих центров, а также иона Li^+ приведены в табл. 1. Параметры потенциала ЛД перекрестных взаимодействий (σ_{ij} и ε_{ij}) были получены по комбинационным формулам Лоренца–Бертло [10].

Таблица 1. Потенциальные характеристики взаимодействующих центров моделируемых частиц и геометрические параметры молекулы метанола

Центр	q_i, |e|	Параметры потенциала Леннард-Джонса	
		σ_{ii}, нм	ε_{ii}, кДж/моль
Me	+0.297	0.3861	0.757859
O	–0.728	0.3083	0.731169
H_o	+0.431	0.000	0.000
Li^+	+1	0.2073	0.0676

Примечание. Значение r_{OH} = 0.095 нм, r_{OMe} = 0.142 нм, $\angle HOMe$ = 108.53°.

Были исследованы две системы: 216 молекул MeOH (I) и 1 ион Li^+ + 215 MeOH (II), которые помещались в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями и размером, соответствующим экспериментальной плотности чистого метанола (786.37 кг/м^3) [1]. Для устранения краевых эффектов использованы коррекция сдвинутой силы для короткодействующей части потенциала [10] и метод реактивного поля для кулоновской составляющей [11].

Моделирование всех систем проводилось с использованием авторского программного комплекса MDNAES [12] при 298.15 K в NVT-ансамбле (с использованием термостата Берендсена [13] с временем релаксации 0.1 пс) по классической схеме: инициализация, термостатирование (выведение на равновесный участок фазовой траектории) и анализ равновесной системы. Для обеих моделируемых систем второй и третий этапы моделирования проводились в течение 100 пс (100000 шагов) и 500 пс (500000 шагов) соответственно.

На рис. 2 показана временная эволюция мгновенных значений температуры, потенциальной энергии и квадрата дипольного момента базовой ячейки для чистого метанола. Как видно из рис. 2, примерно через ~50–70 пс после инициализации мгновенные значения контролируемых параметров флуктуируют вокруг своих средних значений, рассчитанных после 100 пс уравновешивания, что свидетельствует о достижении равновесия в моделируемой системе.

Для анализа динамики молекул MeOH в рассматриваемых системах на равновесном участке был рассчитан набор временных корреляционных функций (ВКФ) в соответствии с формулой

$$C_{A\alpha B\beta}(t) = \langle A_\alpha(0)B_\beta(t)\rangle / (\langle A_\alpha^2(0)\rangle \langle B_\beta^2(0)\rangle)^{1/2}, \qquad (2)$$

где **A** и **B** – вектора линейной скорости (**V**) центра масс или угловой скорости (**W**) молекулы MeOH, а индексы α и β использованы для обозначения компонент X, Y, Z соответствующих векторов **V** и **W**. С использованием преобразования Фурье этих

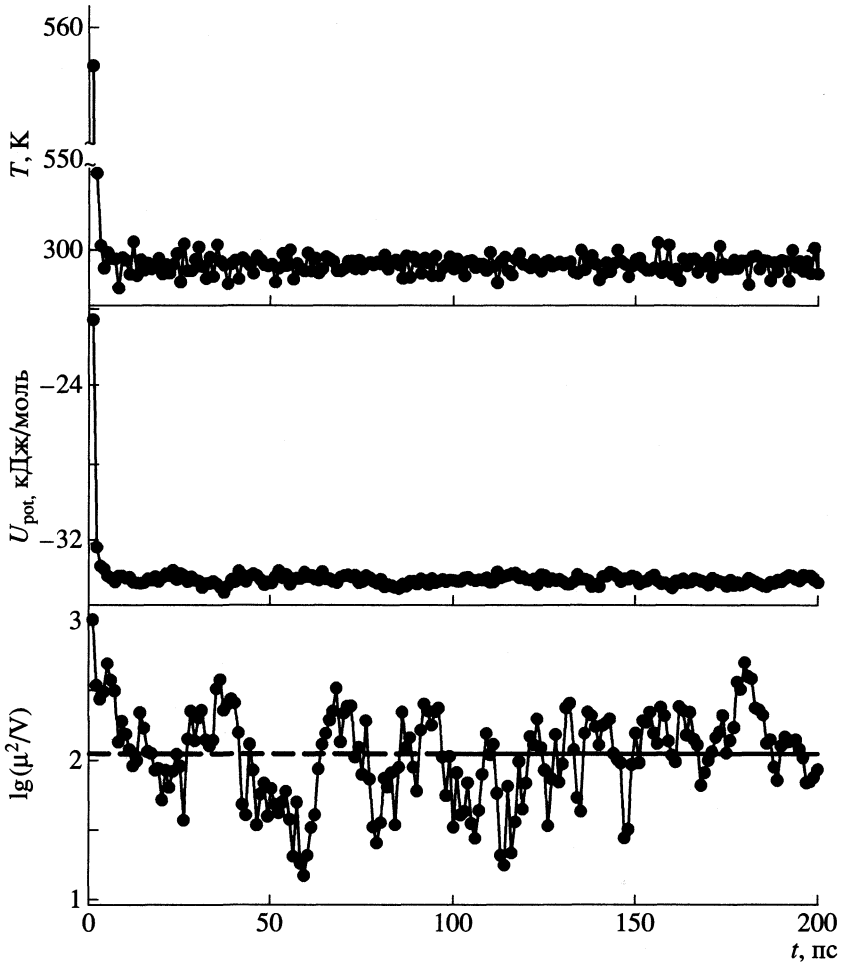


Рис. 2. Временная эволюция мгновенных значений температуры (T), потенциальной энергии (U_{pot}) и квадрата дипольного момента (μ^2) базовой ячейки для чистого метанола при 298 K после инициализации.

ВКФ были вычислены соответствующие спектральные плотности

$$S_{A\alpha B\beta}(\omega) = \int_0^\infty C_{A\alpha B\beta}(t)\cos(\omega t)dt. \qquad (3)$$

В соответствии с рекомендациями [3], изучение коллективной динамики молекулы в жидкости целесообразно проводить с помощью ВКФ, вычисленных в подвижной системе координат, совмещенной с центрами масс молекулы и ее главными осями инерции. Молекула MeOH (рис. 1) представляет собой асимметричный волчок с моментами инерции I_x = 0.03961, I_y = 0.20533 и I_z = = 0.21283 а.е.м. нм^2 [14] соответственно. Хотя модель $H1$ дает слегка заниженные значения величин I_x, I_y, I_z (0.00831, 0.16641, 0.17472 соответственно), главным образом за счет стягивания атомов водорода метильной группы на углерод, тем не менее, она качественно правильно передает соотношение между моментами инерции и расположение осей инерции в пространстве. Как видно из рис. 1, оси инерции X, Y лежат в плоскости симметрии молекулы, а ось Z – перпендикулярна ей. При этом ось X с точностью 14.5 град. сонаправлена со связью C–O. Такое расположение осей инерции в молекуле MeOH дает возможность, как это будет показано ниже, использовать различные компоненты автокорреляционных и кросскорреляционных функций (АКФ и ККФ), а также их спектральные плотности для выяснения взаимосвязи структуры и динамики в жидком метаноле и его электролитных растворах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Чистый метанол. В соответствии с современными представлениями [3] о коллективной динамике молекулярных жидкостей, поведение вращательных и вращательно-трансляционных КФ определяется симметрией распределения масс в молекуле, а также анизотропией межмолекулярных взаимодействий. На рис. 3 представлены

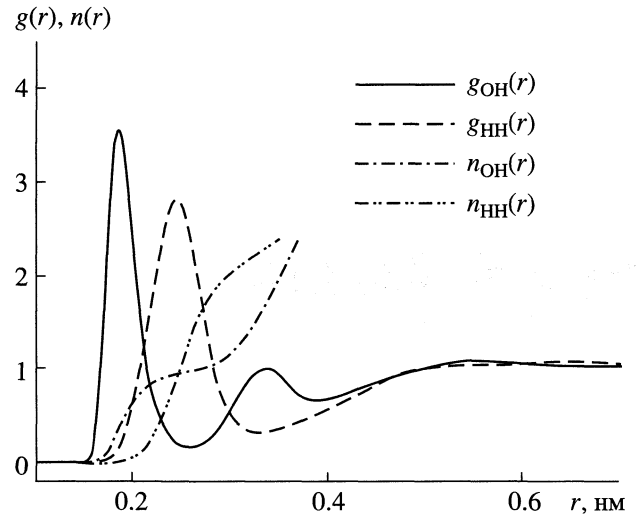


Рис. 3. Функции радиального распределения $g(r)$ и текущие КЧ $n(r)$ для корреляционных пар О–Н и Н–Н в чистом МеОН при 298 K по результатам МД-моделирования системы I.

функции радиального распределения (ФРР) $g_{ij}(r)$ для межмолекулярных корреляционных пар О–Н и Н–Н в метаноле при 298 K, а также соответствующие текущие координационные числа (КЧ) $n_{ij}(r)$

$$n_{ij}(r) = \frac{N}{V}\int_0^r 4\pi(r')^2 g_{ij}(r')dr'. \qquad (4)$$

Как видно из рис. 3 функции $g_{HH}(r)$ и особенно $g_{OH}(r)$, характеризуются достаточно узкими первыми пиками, высота которых значительно превышает единицу, $\max_1(g_{HH}) = 2.8$, $\max_1(g_{OH}) = 3.6$. Наиболее вероятные межмолекулярные расстояния О–Н и Н–Н, равные 0.184 и 0.244 нм соответственно, совместно с высотой первых пиков на ФРР указывают на образование межмолекулярной водородной связи средней силы [15] в жидком МеОН. Текущие значения n_{OH} и n_{HH}, равные 1 и 2.3 соответственно, на межатомных расстояниях в области минимумов на ФРР g_{OH} и g_{HH} позволяют утверждать, что наиболее вероятное количество Н-связей в расчете на одну молекулу МеОН при 298 K близко к двум. Следует подчеркнуть, что количественные характеристики межмолекулярных корреляций Н–Н, полученные в настоящей работе хорошо согласуются с новейшими результатами нейтронографического исследования жидкого метанола [16].

Распределение эффективных зарядов в молекуле МеОН (табл. 1) предопределяет наиболее вероятное расположение водородов гидроксильной группы Н другой молекулы, участвующей в образовании Н-связи с данной, в плоскости симметрии (рис. 1). В связи с тем, что атом Н рассматриваемой молекулы также вовлечен в образование

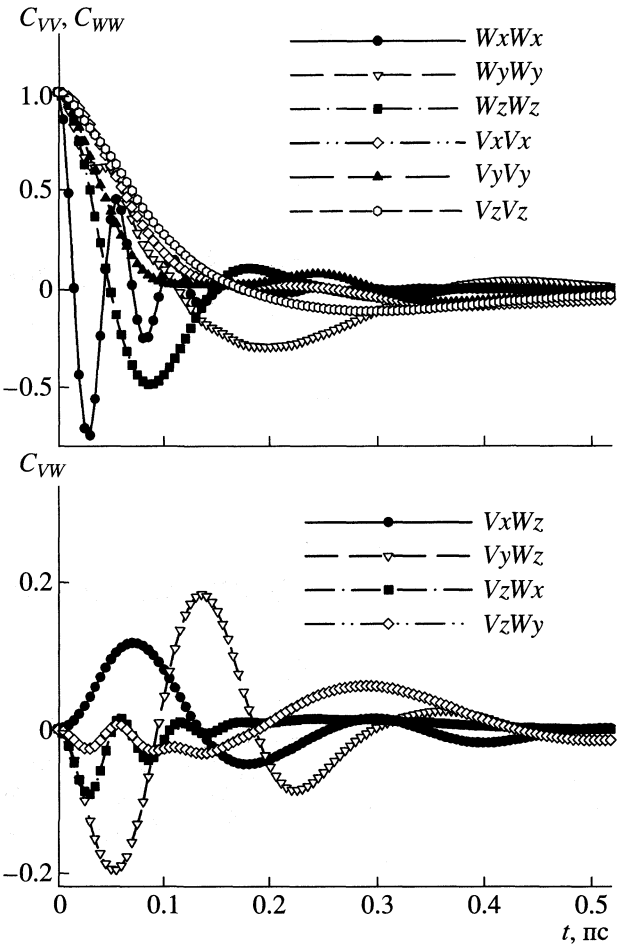


Рис. 4. Временная зависимость АКФ линейной ($C_{V\alpha V\alpha}$) и угловой ($C_{W\alpha W\alpha}$) скоростей, а также вращательно-трансляционных ($C_{V\alpha W\beta}$) ККФ молекулы МеОН в чистом метаноле при 298 K.

Н-связи, приходим к выводу, что межмолекулярные водородные связи в жидком метаноле, расположенные в плоскости симметрии молекулы, совместно с характерным для МеОН распределением масс создают необходимые предпосылки для существенной анизотропии поступательного и вращательного движений молекулы по отношению к осям инерции (рис. 1).

Рассмотрим далее роль этих факторов в формировании ВКФ. На рис. 4 показаны АКФ компонент вращательной и угловой скоростей, а также вращательно-трансляционные КФ для молекулы МеОН в подвижной системе координат. Спектральные плотности соответствующих ВКФ приведены на рис. 5, а положения экстремумов (пиков) на них – в табл. 2. Общий вид АКФ характерен для сильно ассоциированных жидкостей: функции $C_{V\alpha V\alpha}(t)$ имеют области отрицательных значений, а $C_{W\alpha W\alpha}(t)$ обнаруживает явно колебательный характер. Как видно из рис. 4, корреляции вращательного, поступательного и вращательно-

поступательного движений молекул MeOH затухают на временах ~0.5 пс.

Результаты МД-моделирования показали, что из девяти пар компонент вращательно-трансляционных ВКФ $C_{V\alpha W\beta}(t)$ отличными от статистического шума оказались лишь четыре: *VxWz*, *VyWz*, *VzWx*, *VzWy*. Наибольшую амплитуду (отличие от нуля), а, следовательно, и наибольшую степень коррелированности имеют ККФ компонент *VyWz* и *VxWz*, которые соответствуют трансляционному движению молекулы и ее вращению исключительно в плоскости симметрии молекулы. Подчеркнем, что в этой же плоскости расположены образуемые молекулой метанола две OH-связи. Характерной особенностью менее интенсивных компонент трансляционно-вращательных ККФ *VzWx* и *VzWy* является их существенно колебательный характер на очень коротких временах (менее 0.2 пс).

Анализ положения экстремумов на спектрах АКФ $C_{V\alpha V\alpha}(\omega)$, $C_{W\alpha W\alpha}(\omega)$, а также $S_{V\alpha W\beta}(\omega)$ (рис. 4, 5, табл. 2) позволяет сделать несколько интересных выводов. Во-первых, фурье-образы всех исследованных компонент ВКФ оказываются мультимодальными. И если для спектров ККФ это ожидаемо в силу суперпозиции двух видов молекулярных движений с различными характеристическими временами, то для спектральных плотностей АКФ подобное поведение АКФ возможно лишь в случае существенно анизотропных межмолекулярных взаимодействий таких, например, как H-связи. Вторая важная особенность исследованных спектральных функций как авто-, так и кросс-корреляций заключается в том, что функции $S_{V\alpha V\alpha}$ и $S_{V\alpha W\beta}$, содержащие *Wx*- и *Wy*-вклады и соответствующие выведению атома H из плоскости симметрии молекулы и следовательно, из плоскости H-связей, имеют высокочастотные пики, локализованные в области значительно более высоких частот (580–600 $см^{-1}$), чем спектральные функции, содержащие W_z-компоненту. Наконец, интересно отметить совпадение с точностью ~10–20 $см^{-1}$ положения экстремумов в спектрах ККФ и соответствующих спектров АКФ (табл. 2). Например, спектральная функция S_{VzWx} имеет пики в области 60 и 580 $см^{-1}$, близкие к пикам на S_{VzVz} (40 $см^{-1}$) и S_{WxWx} (590 $см^{-1}$) соответственно. Другими словами, либрации молекул метанола, порождаемые заторможенными трансляциями $C_{V\alpha W\beta}$ и $S_{V\alpha W\beta}$ (и наоборот) осуществляются в тех же частотных диапазонах, что и собственно либрации ($S_{V\alpha W\alpha}$) или заторможенные трансляции ($S_{V\alpha V\alpha}$), вызванные тепловым движением молекул.

Отметим, что несмотря на заниженное значение момента инерции I_x молекулы метанола в рамках модели *H*1, эта модель позволяет правильно воспроизвести полосу в области ~640 $см^{-1}$, которая экспериментально обнаруживается в

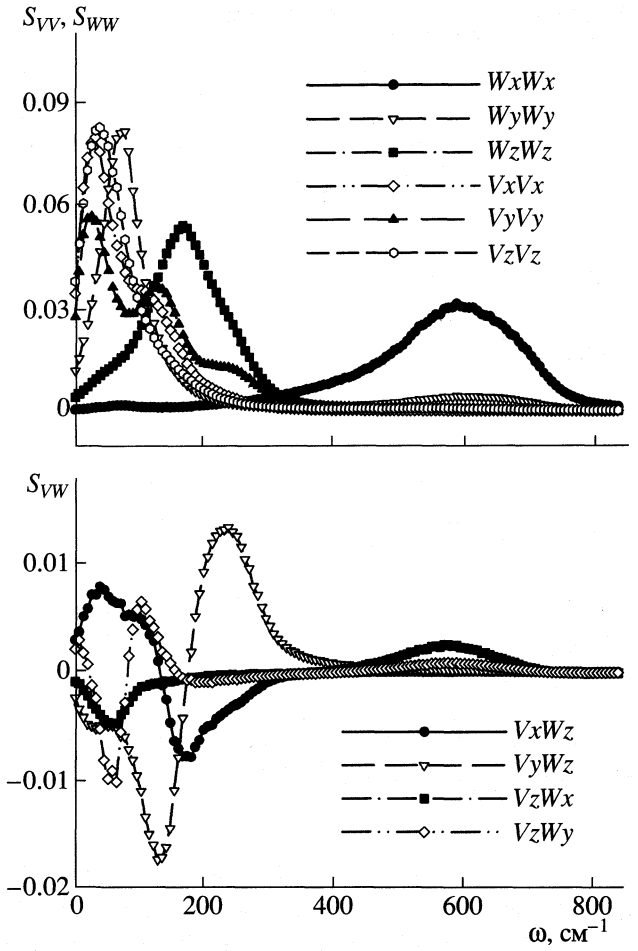


Рис. 5. Спектры (фурье-образы) АКФ и ККФ молекулы метанола, изображенных на рис. 4.

ДИК-спектре жидкого метанола [17]. Из табл. 2 и рис. 5 видно, что наличие этой полосы обусловлено соответствующим максимумом в спектре АКФ *WxWx*-компоненты угловой скорости, локализованным в области 600 $см^{-1}$. Наличие полосы в этой области ДИК-спектра связывается в работе [17] с вовлечением вращающейся молекулы метанола (вокруг оси *X*) в жидкой фазе в водородную связь с участием OH-группы, что подтверждается исчезновением этой полосы при разбавлении метанола инертным растворителем. Таким образом, приведенные выше факты позволяют заключить, что наличие высокочастотной полосы в экспериментальных ДИК-спектрах и рассчитанных спектрах АКФ жидкого метанола обусловлено в большей мере анизотропией межмолекулярных взаимодействий, т.е. наличием водородных связей, чем анизотропией распределения массы в молекуле MeOH.

Бесконечно разбавленный раствор Li^+ в MeOH. Согласно вычисленной ФРР $g_{LiO}(r)$ (рис. 6), все молекулы MeOH моделируемой ячейки были раз-

Таблица 2. Положения экстремумов (в $см^{-1}$) на спектрах ВКФ $S_{A\alpha B\beta}$ молекул метанола в чистом растворителе (система I) и в ПСО Li^+ (система II)

Интервал	MeOH (система I)				ПСО Li^+ (система II)				
	0–50	50–150	150–300	300–600	0–50	50–150	150–300	300–500	500–700
VxVx	30↑	~110 >	–	–	–	60↑ ~130 >	–	–	–
VyVy	20↑	130↑	~240 >	–	30↑	140↑	–	~320 >	–
VzVz	40↑	–	–	–	40↑	–	–	–	–
WxWx	–	–	–	590↑	–	–	–	–	~590 < 680↑
WyWy	–	70↑	–	600↑ (–)	–	110↑	–	–	600↑
WzWz	~50 <	–	170↑	–	~50 <	–	190↑	~330 >	–
VxWz	40↑	~110 >	170↓	–	30↓	90↑	~200 < 240↑	330↓	580↓ (–)
VyWz	~50 <	130↓	240↑	–	–	150↓	250↑	320↑	–
VzWx	60↓	–	–	580↑	–	130↓ (–)	–	–	670↑
VzWy	60↓	100↑	–	580↑ (–)	50↑	140↓	–	–	–

Обозначения: стрелки "↑" и "↓" обозначают максимум в положительной и минимум в отрицательной области соответствующей функции, знаки ">" и "<" – наличие плеча справа или слева от основного пика соответственно. Слабовыраженные экстремумы обозначены как "(–)", символ "~" обозначает приближенное равенство.

делены на три типа: принадлежащие первой сольватной оболочке (ПСО), второй сольватной оболочке (ВСО) и объемному растворителю. В качестве границ этих областей выбирали положения первого (0.3 нм) и второго (0.5 нм) минимумов на ФРР $g_{LiO}(r)$ (рис. 6). Эти границы на рис. 6 указаны стрелками. В пределах ПСО ион Li^+ оказывает сильное ориентирующее влияние на молекулу растворителя, о чем свидетельствует достаточно узкий и высокий первый максимум на ФРР $g_{LiO}(0.2\text{ нм}) = 28.5$. Аналогичный вывод следует из распределения вероятностей $P(\cos\theta_1)$ угла между векторами дипольного момента молекулы MeOH и вектора LiO в пределах ПСО (рис. 7). Максиму-

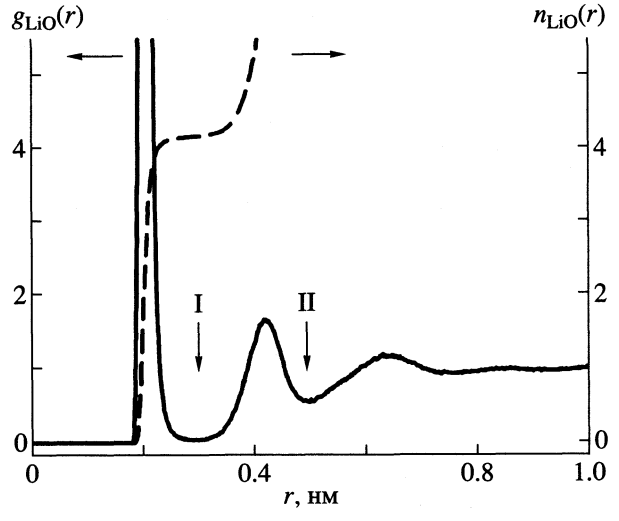


Рис. 6. Функции радиального распределения $g_{LiO}(r)$ и текущие КЧ $n_{LiO}(r)$ при 298 K по результатам МД-моделирования системы II.

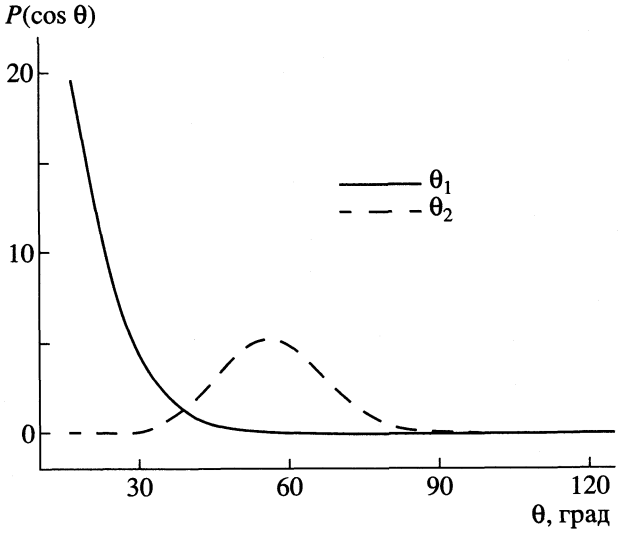


Рис. 7. Распределение косинусов углов между вектором Li–O и направлением дипольного момента $\boldsymbol{\mu}(\theta_1)$ и вектором связи O–H (θ_2) в ПСО Li^+.

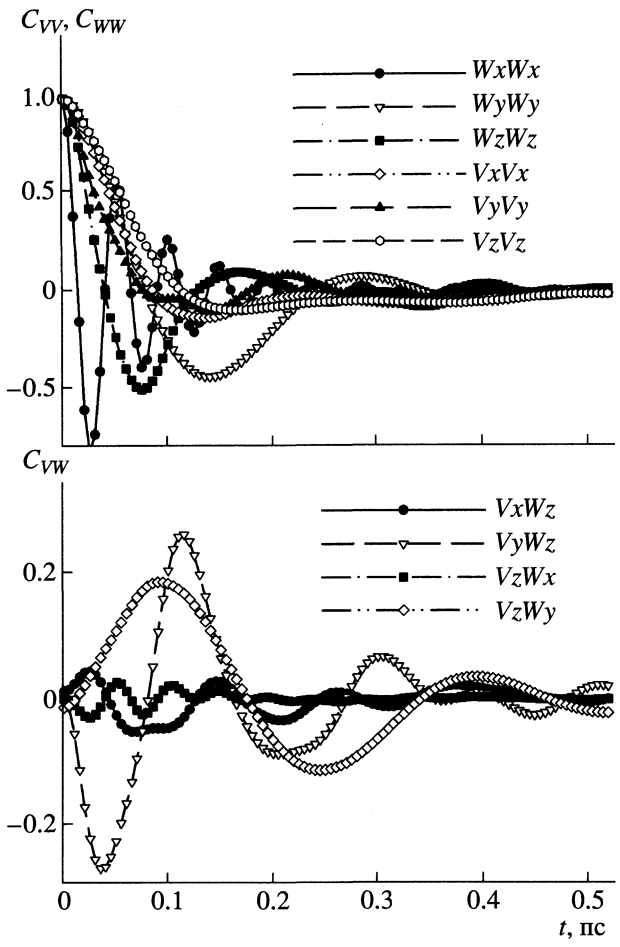


Рис. 8. Временная зависимость АКФ линейной ($C_{V\alpha V\alpha}$) и угловой ($C_{W\alpha W\alpha}$) скоростей, а также вращательно-трансляционных ($C_{V\alpha W\beta}$) ККФ молекулы MeOH в ПСО Li^+.

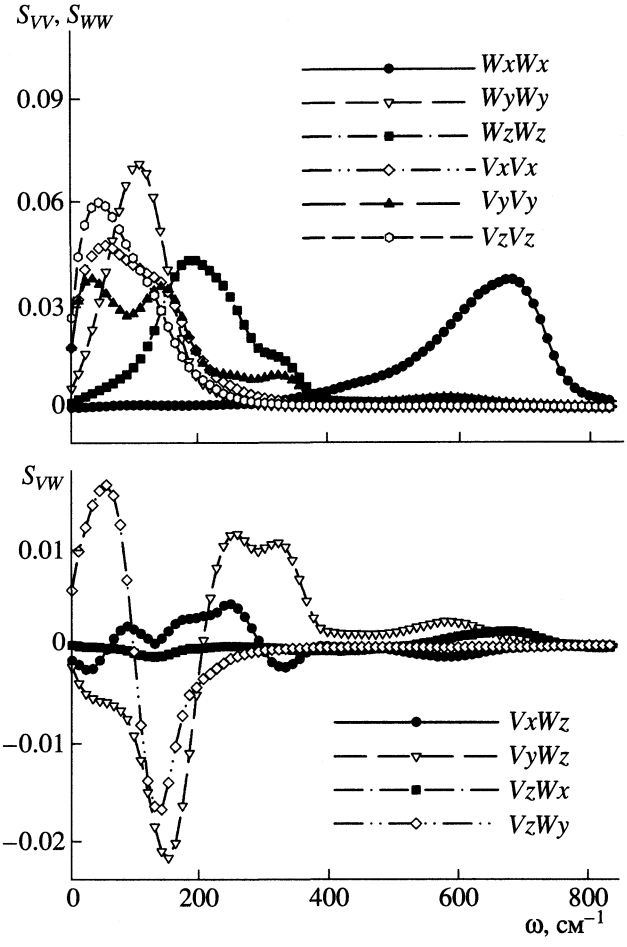


Рис. 9. Спектры (фурье-образы) АКФ и ККФ молекулы метанола в ПСО Li^+, изображенных на рис. 8.

мы функции $P(\cos\theta_1)$ приходятся на 0°, т.е. векторы дипольного момента и LiO фактически сонаправлены, как показано на рис. 1.

Интересно отметить, что максимум в области 55° на распределении $P(\cos\theta_2)$ угла между векторами LiO и OH фактически совпадает с углом между векторами $\boldsymbol{\mu}$ и OH для изолированной молекулы метанола (для модели $H1$, табл. 1). Подобная близость свидетельствует о расположении иона Li^+ преимущественно в плоскости симметрии молекулы MeOH, входящей в его ПСО. Этому способствует также достаточно низкое значение КЧ Li^+ по кислороду в ПСО, равное четырем (рис. 6). Как видно из рис. 6, высота второго максимума на ФРР $g_{LiO}(r)$, характеризующего прочность ВСО иона Li^+, сопоставима с таковыми для атом-атомных межмолекулярных ФРР в чистом растворителе. Действительно, анализ АКФ $C_{V\alpha V\alpha}$, $C_{W\alpha W\alpha}$ и ККФ $C_{V\alpha W\beta}$, а также их фурье-образов – спектральных функций растворов Li^+ в MeOH показал, что в пределах ВСО они почти не отличаются от таковых для чистого (в системе I) и объемного (в системе II) растворителя.

На рис. 8 и 9 показаны различные компоненты ВКФ и их спектральные плотности для молекул MeOH, входящих в ПСО иона Li^+, а в табл. 2 – положения максимумов на спектрах ВКФ. В первую очередь, следует отметить, что наличие близко расположенного ориентирующего катиона не приводит к возникновению новых кросс-корреляций. Как и в чистом растворителе, компоненты ККФ *VxWx*, *VxWy*, *VyWx*, *VyWy*, *VzWz* равны фактически нулю на временных отрезках вплоть до 5 пс. Этот результат находится в полном согласии со структурной моделью, изображенной на рис. 1. А именно, при температуре 298 K молекула метанола включена в систему межмолекулярных H-связей (в чистом растворителе) или ион-молекулярных взаимодействий (в ПСО иона Li^+), сосредоточенных в ее плоскости симметрии.

Детальное сопоставление рис. 4 и 5, с одной стороны, и рис. 8 и 9 с другой, а также анализ табл. 2 позволяет сделать следующие выводы о

характере влияния иона Li^+ на динамику молекул MeOH в его ПСО. В первую очередь, следует отметить усиление колебательного характера рассматриваемых АКФ и ККФ, что особенно отчетливо видно на коротких временах (рис. 8). Об этом также свидетельствует смещение пиков в спектрах заторможенных трансляций и либраций и спектрах ККФ в область высоких частот, а также появление новых более или менее выраженных экстремумов.

Вхождение молекул метанола в ПСО катиона приводит, кроме того, к существенному усилению кросс-компонент $VyWz$, $VzWy$ и ослаблению компонент $VxWz$, $VzWx$. Это находит свое отражение в спектрах соответствующих ККФ (рис. 9). Спектры корреляций S_{VxWz} и S_{VzWx} оказываются малоинтенсивными, тогда как для S_{VyWz} и S_{VzWy} наблюдается не только увеличение абсолютного значения спектральных функций, но и смена знаков экстремумов в области низких частот (менее 200 $см^{-1}$), а также раздвоение пиков. Кроме того, в отличие от чистого растворителя, не наблюдается такого хорошего совпадения между положениями экстремумов в спектрах ККФ $S_{V\alpha W\beta}$ и соответствующих спектров АКФ $S_{V\alpha V\alpha}$ (40 $см^{-1}$) и $S_{W\beta W\beta}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнено МД-моделирование чистого метанола и бесконечно разбавленного раствора иона Li^+ в метаноле при 298 K. С использованием аппарата временных корреляционных функций и их фурье-образов детально изучена трансляционная и либрационная динамика молекул метанола в объемном растворителе и ПСО катиона Li^+, а также взаимосвязь этих видов движения в молекулярной (подвижной) системе координат. Для более глубокого понимания рассчитанных динамических характеристик привлечены полученные наиболее показательные межмолекулярные и ион-молекулярные ФРР и вероятности распределения характеристических углов для молекул MeOH в ПСО иона.

На основании полученных результатов можно сделать следующие наиболее важные выводы.

1. Наличие существенной анизотропии межмолекулярных взаимодействий (H-связей) в чистом растворителе и ион-молекулярных взаимодействий в ПСО иона, локализованных в плоскости симметрии молекулы, приводит к существованию лишь четырех (из девяти) отличных от нуля ККФ $C_{V\alpha W\beta}$. При этом замена межмолекулярных взаимодействий на ион-молекулярные приводит лишь к усилению существующих в чистой жидкости корреляций между компонентами трансляционного и вращательного движений, но не порождает новые корреляции.

2. Спектральные плотности ненулевых ККФ $S_{V\alpha W\beta}$ характеризуются двумя наиболее интенсивными экстремумами в области ДИК-спектров, имеющими обычно разные знаки. С достаточной точностью положения этих экстремумов сопоставимы с положениями максимумов на спектрах соответствующих заторможенных трансляций и либраций молекул метанола. Эта закономерность в большей мере выполняется для метанола в объемной фазе (в чистом растворителе), в меньшей – в ПСО иона.

Таким образом, выполненное исследование демонстрирует эффективность использования аппарата временных кросс-корреляционных функций для изучения взаимосвязи анизотропных межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий и микродинамики молекулярного движения в конденсированной фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marcus Y.* The Properties of Solvents. Chichester: John Wiley & Sons, 1988. 239 p.
2. *Svishchev I.M., Kusalik P.G.* // Chem. Phys. Letters. 1993. V. 215. № 6. P. 596.
3. *Коффи У., Ивенс М., Григолини П.* Молекулярная диффузия и спектры. М.: Мир, 1987. 384 с.
4. *Калугин О.Н., Колесник Я.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 1142.
5. *Kalugin O.N., Adya A.K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. № 1. P. 11.
6. *Haughney M., Ferrario M., McDonald I.R.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 19. P. 4934.
7. *Bianchi L., Kalugin O.N., Adya A.K., Wormald C.J.* // Molec. Simul. 2000. V. 25. P. 321.
8. *Peng Z., Ewig C.S., Hwang H.-J. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 107. P. 7243.
9. *Kalugin O.N., Adya A.K., Volobuev M.N., Kolesnik Ya.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. № 8. P. 1536.
10. *Haberlandt R., Fritzsche S., Peinel G., Heinzinger K.* Molekulardynamik. Grundlagen und Anwendungen. Wisbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1995. 252 S.
11. *Neumann M.* // Mol. Phys. 1983. V. 50. № 4. P. 841.
12. *Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В.* // Вест. Харьк. ун-та. Химия. 1999. № 454. Вып. 4 (27). С. 58.
13. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
14. *Ivash E.V., Dennison D.M.* // Ibid. 1953. V. 21. № 10. P. 1804.
15. *Jeffrey A.* An Introduction to Hydrogen Bonding. N.Y.: Oxford University Press, 1997. 298 p.
16. *Adya A.K., Bianchi L., Wormald C.J.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 9. P. 4231.
17. *Vij J.K., Reid C.J., Evans M.W.* // Mol. Phys. 1983, V. 50. № 5. P. 935.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1457–1460

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.75+539.1,27,194

ТЕОРИЯ И РАСЧЕТ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ПОПРАВОК ВТОРОГО ПОРЯДКА ФУНКЦИИ ПЛОТНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖЪЯДЕРНЫХ РАССТОЯНИЙ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

© 2006 г. Б. К. Новосадов, И. В. Кочиков, Ю. И. Тарасов

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

E-mail: novosadov.bk@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 06.07.2005 г.

Предложена теория термических средних нормальных координат для многоатомных молекул и получены формулы второго приближения на основе итераций интегрального уравнения Блоха. Показано, что применение данных формул делает возможным учет ангармонических поправок к форме функции плотности распределения межъядерных расстояний и параметрам интенсивности рассеяния быстрых электронов на молекулах в методе газовой электронографии.

Метод газовой электронографии (ГЭ) является основным экспериментальным методом исследования структуры свободных молекул. В его основе лежит уравнение интенсивности рассеяния быстрых электронов на струе хаотично ориентированных молекул [1]. При этом хорошим приближением считается равновесное распределение по колебательным степеням свободы молекул с температурой, близкой к температуре сопла.[1]

В наиболее общем виде интенсивность рассеяния электронов $I_{mol}(s)$ может быть выражена в виде бесконечного разложения по кумулянтам функции плотности распределения межъядерных расстояний (ФПР) для каждой пары атомов с индексами i и j ($P_{ij}(r_{ij})$ или же, что удобнее, функции $P_{ij}(r_{ij})/r_{ij}$):

$$I_{mol}(s) = \sum_{i,j} A_{ij}(s)(r_{c,ij}^{(1)})^{-1}\exp(-s^2 r_{c,ij}^{(2)}/2 + \\ + s^2 r_{c,ij}^{(4)}/24 - \ldots)\sin(s r_{c,ij}^{(1)} - s^3 r_{c,ij}^{(3)}/6 + \ldots). \quad (1)$$

Здесь s – стандартная переменная рассеяния, $A_{ij}(s)$ – факторы рассеяния, зависящие только от свойств атомов, нумеруемых индексами i, j. Кумулянты $r_{c,ij}^{(n)}$ являются неприводимой частью средних значений (не выражаемой через средние низшего порядка) степеней межъядерных расстояний r_{ij}^n с функцией плотности распределения $P_{ij}(r_{ij})/r_{ij}$. Кумулянты, входящие в уравнение (1), связаны известными соотношениями с моментами межъядерных расстояний, которые, в свою очередь, выражаются через моменты внутренних колебательных координат [3].

В гамильтониане многоатомной молекулы потенциальная функция может быть записана в виде рядов по естественным, как правило, криволинейным, или же линеаризованным координатам q:

$$V = \frac{1}{2}\sum_{i,j} f_{ij}q_i q_j + \frac{1}{6}\sum_{ijk} f_{ijk}q_i q_j q_k + \\ + \frac{1}{24}\sum_{ijk} f_{ijkl}q_i q_j q_k q_l + \ldots, \quad (2)$$

а также по нормальным координатам Q_i в тех случаях, когда модель нормальных координат служит достаточно хорошим приближением для описания молекулы.

Учет ангармонических вкладов первого порядка позволяет связать равновесные межъядерные расстояния с положением центра тяжести функций $P_{ij}(r_{ij})$ и $P_{ij}(r_{ij})/r_{ij}$ (термически средними параметрами r_g и r_a), а также оценить асимметрию пиков ФПР межъядерных расстояний, проявляющуюся в фазовой модуляции интенсивности рассеяния электронов. Величины второго порядка позволяют оценить ангармонические поправки к амплитудам межъядерных колебаний, а также эксцесс (приплюснутость) пиков ФПР.

Для исследования нежестких молекул методом ГЭ разработан подход, основанный на адиабатическом отделении одной или нескольких координат большой амплитуды. При этом для каждого фиксированного значения этих координат динамика остальных колебательных степеней свободы может быть охарактеризована своим набором нормальных координат [4].

Существует и ряд промежуточных случаев, когда первый порядок недостаточно полно учитывает ангармонические возмущения, однако пе-

[1] При необходимости температура пара может быть оценена при решении обратной структурно-колебательной задачи, как это было сделано, например, при электронографическом исследовании лазерно-возбужденных молекул [2].

реход к адиабатическому разделению переменных нецелесообразен в виду малой разности энергий колебаний различных типов. Для этого случая разработанный нами ранее аппарат вычисления первого порядка [5, 6], основанный на решении интегрального уравнения Блоха [7], получил в настоящей работе свое дальнейшее обобщение и развитие.

ИТЕРАЦИОННЫЙ АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ БЛОХА

Уравнение Блоха для ненормированной матрицы плотности распределения положений ядер молекулы

$$\partial\rho(Q, Q'; \beta)/\partial\beta + \hat{H}(Q)\rho(Q, Q'; \beta) = 0, \qquad (3)$$

где $\hat{H}(Q)$ – колебательный гамильтониан молекулы, Q – совокупность нормальных колебательных координат, $\beta = (kT)^{-1}$, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана, можно записать в виде интегрального уравнения II рода [7], если воспользоваться функцией Грина гармонической части колебательного гамильтониана молекулы

$$\rho(Q, Q'; \beta) = \rho_г(Q, Q'; \beta) + \\ + \varepsilon\int_0^\beta dt \int_{(P)} dP\rho_г(Q, P; \beta - t)\hat{V}_{анг}(P)\rho(P, Q'; t), \qquad (4)$$

где $\rho_г(Q, Q'; \beta)$ – плотность состояний системы гармонических осцилляторов

$$\rho_г(Q, Q'; \beta) = \prod_{i=1}^{n}\rho_{г,i}(Q_i, Q_i'; \beta), \qquad (5)$$

ε – формальный параметр. Парциальная плотность гармонического осциллятора для нормальной координаты Q_i, характеризуемого частотой ω_i и массой m_i, имеет вид

$$\rho_{г,i}(Q_i, Q_i'; \beta) = \\ = a_i\sigma_i^{1/2}\exp[-\tau_i(Q_i^2 + Q_i'^2) + 2\sigma_i Q_i Q_i'], \qquad (6)$$

где $a_i = (m_i\omega_i/\pi\hbar)^{1/2}$, $\sigma_i = (2\,\mathrm{sh}\beta\hbar\omega_i)^{-1}$, $\tau_i = \sigma_i\mathrm{ch}\beta\hbar\omega_i$, $\hbar$ – постоянная Планка.

Метод, предлагаемый ниже, является совершенно общим и применим к произвольной многоатомной молекуле со степенным представлением ангармонического колебательного потенциала. В случае нелинейной трехатомной молекулы, описываемой колебательными координатами Q_1, Q_2, Q_3, ангармонический потенциал $\hat{V}_{анг}$ можно записать в виде разложения в многомерный ряд Тейлора

$$\hat{V}_{анг}(Q) = \sum_{m=3}^{m_0}(m!)^{-1}\sum_{\lambda_1=0}^{m}\sum_{\lambda_2=0}^{m}\sum_{\lambda_3=0}^{m}k_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3}Q_1^{\lambda_1}Q_2^{\lambda_2}Q_3^{\lambda_3}, \\ \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = m, \qquad (7)$$

где $k_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3}$ – ангармонические силовые постоянные. Данный ряд ограничивают на практике квартичными членами $m_0 = 4$, тогда возможны следующие степени нормальных координат:

$$Q_1Q_2Q_3,\ Q_1^2Q_2,\ Q_1^2Q_3,\ Q_2^2Q_3, \\ Q_1Q_2^2,\ Q_2Q_3^2,\ Q_1Q_3^2,\ Q_1^3,\ Q_2^3,\ Q_3^3; \\ Q_1Q_2Q_3^2,\ Q_1Q_2^2Q_3,\ Q_1^2Q_2Q_3,\ Q_1^2Q_2^2,\ Q_2^2Q_3^2,\ Q_1^2Q_3^2, \\ Q_1Q_2^3,\ Q_1Q_3^3,\ Q_2^3Q_3,\ Q_2Q_3^3,\ Q_1^3Q_2,\ Q_1^3Q_3,\ Q_1^4,\ Q_2^4,\ Q_3^4. \qquad (8)$$

Записывая ряд последовательных приближений для интегрального уравнения (2), получим плотность во втором приближении

$$\rho_2(Q, Q'; \beta) = \rho_1(Q, Q'; \beta) + \\ + \varepsilon^2\int_0^\beta dt\int_0^t dt'\int_{(P)} dP\int_{(P')} dP'\rho_г(Q, P; \beta - t)\times \\ \times\hat{V}_{анг}(P)\rho_г(P, P'; t - t')\hat{V}_{анг}(P')\rho_г(P', Q'; t), \qquad (9)$$

где плотность $\rho_1(Q, Q'; \beta)$ вычислена в [5, 6].

Термические средние моменты (ТСМ) колебательных координат молекулы вычисляются согласно формуле

$$\langle Q_1^{\mu_1}Q_2^{\mu_2}Q_3^{\mu_3}\rangle = \int_{(Q)} Q_1^{\mu_1}Q_2^{\mu_2}Q_3^{\mu_3}\rho(Q, Q; \beta)dQ. \qquad (10)$$

Подставим в этот интеграл функцию (9), получим второе приближение для ТСМ :

$$\langle Q_1^{\mu_1}Q_2^{\mu_2}Q_3^{\mu_3}\rangle_2 = \\ = \langle Q_1^{\mu_1}Q_2^{\mu_2}Q_3^{\mu_3}\rangle_1 + \varepsilon^2\langle Q_1^{\mu_1}Q_2^{\mu_2}Q_3^{\mu_3}\rangle^{(2)}, \qquad (11)$$

где $\langle Q_1^{\mu_1}Q_2^{\mu_2}Q_3^{\mu_3}\rangle_1$ – ТСМ первого приближения, которые вычислены в [5, 6], а поправки $\langle Q_1^{\mu_1}Q_2^{\mu_2}Q_3^{\mu_3}\rangle^{(2)}$ определяются интегралом

$$\langle Q_1^{\mu_1}Q_2^{\mu_2}Q_3^{\mu_3}\rangle^{(2)} = \\ = \int_0^\beta dt\int_0^t dt'\int_{(Q)} dQ\int_{(P)} dP\int_{(P')} dP'\rho_г(Q, P; \beta - t)\times \\ \times\hat{V}_{анг}(P)\rho_г(P, P'; t - t')\hat{V}_{анг}(P')\rho_г(P', Q; t'). \qquad (12)$$

Введем вспомогательный интеграл – многомерное преобразование Фурье

$$\Theta(\mathbf{z}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) = \int_{(Q)} dQ \int_{(P)} dP \int_{(P')} dP' \exp(i\mathbf{z}Q + i\mathbf{u}P + i\mathbf{v}P')\rho_r(Q, P; \beta - t)\rho_r(P, P'; t - t')\rho_r(P', Q; t'), \quad (13)$$

где $\mathbf{u} = \{u_1, u_2, u_3\}$, $\mathbf{v} = \{v_1, v_2, v_3\}$, $\mathbf{z} = \{z_1, z_2, z_3\}$. Тогда интеграл (12) с учетом (5) и (7) можно вычислить как производную данной функции

$$\langle Q_1^{\mu_1} Q_2^{\mu_2} Q_3^{\mu_3} \rangle^{(2)} = \int_0^\beta dt \int_0^t dt' \sum_{m=3}^{m_0} (m!)^{-1} \sum_{\lambda_1=0}^{m} \sum_{\lambda_2=0}^{m} \sum_{\lambda_3=0}^{m} k_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3} \times \sum_{m=3}^{m_0} (m'!)^{-1} \sum_{\lambda_1'=0}^{m'} \sum_{\lambda_2'=0}^{m'} \sum_{\lambda_3'=0}^{m'} k_{\lambda_1'\lambda_2'\lambda_3'} \times \frac{\partial^{m+m'+\mu}\Theta(\mathbf{z}, \mathbf{u}, \mathbf{v})}{\prod_{n=1}^{3} \partial(iu_n)^{\lambda_n} \partial(iv_n)^{\lambda_n'} \partial(iz_n)^{\mu_n}} \Bigg|_{u=v=z=0}, \quad (14)$$

при $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = m$, $\lambda_1' + \lambda_2' + \lambda_3' = m'$, $\mu = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3$.

Вычислим интеграл (13), подставив в него выражения (5) и (6). Введем обозначения

$$\sigma_i = (2\mathrm{sh}(\beta - t)\hbar\omega_i)^{-1}, \quad \sigma_i' = (2\mathrm{sh}t'\hbar\omega_i)^{-1}, \quad \sigma_i'' = (2\mathrm{sh}(t - t')\hbar\omega_i)^{-1};$$
$$\tau_i = \sigma_i \mathrm{ch}(\beta - t)\hbar\omega_i, \quad \tau_i' = \sigma_i' \mathrm{ch}t'\hbar\omega_i, \quad \tau_i'' = \sigma_i'' \mathrm{ch}(t - t')\hbar\omega_i. \quad (15)$$

Данный интеграл разбивается на произведение парциальных интегралов

$$\Theta(\mathbf{z}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) = \prod_{i=1}^{3} \Theta_i(z_i, u_i, v_i), \quad (16)$$

где

$$\Theta_i(z_i, u_i, v_i) = a_i^3 (\sigma_i\sigma_i'\sigma_i'')^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dQ_i \int_{-\infty}^{\infty} dP_i \int_{-\infty}^{\infty} dP_i' \times \exp[iz_iQ_i + iu_iP_i + iv_iP_i' - \tau_i(Q_i^2 + P_i^2) + 2\sigma_iQ_iP_i - \tau_i''(P_i^2 + P_i'^2) + 2\sigma_i''P_iP_i' - \tau_i'(P_i'^2 + Q_i^2) + 2\sigma_i'P_i'Q_i]. \quad (17)$$

Трехкратный интеграл вычисляется по формуле [7]

$$\Theta_i(z_i, u_i, v_i) = a_i^3 (\sigma_i\sigma_i'\sigma_i'')^{1/2} (2\pi)^{3/2} \Delta_i^{-1/2} \times \exp[\psi(z_i, u_i, v_i)/2], \quad (18)$$

где $\Delta_i = \det \mathbf{C}_i$, матрица $\mathbf{C}_i$ имеет вид

$$\mathbf{C}_i = \begin{pmatrix} 2(\tau_i + \tau_i') & -2\sigma_i & -2\sigma_i' \\ -2\sigma_i & 2(\tau_i + \tau_i'') & -2\sigma_i'' \\ -2\sigma_i' & -2\sigma_i'' & 2(\tau_i' + \tau_i'') \end{pmatrix}, \quad (19)$$

а функция $\psi(z_i, u_i, v_i)$ является квадратичной формой переменных

$$\psi(z_i, u_i, v_i) = (iz_i, iu_i, iv_i)\mathbf{C}_i^{-1} \begin{pmatrix} iz_i \\ iu_i \\ iv_i \end{pmatrix}, \quad (20)$$

Матрица $\mathbf{C}_i^{-1}$ в последнем выражении является обратной к $\mathbf{C}_i$.

Производные функции (16) представляются в виде произведения производных от парциальных функций Θ_i, поэтому сначала определим Θ_i. Заметим, что эти производные являются функциями Эрмита в пространстве трех измерений, которые могут быть определены соотношением [8]

$$H_{n_1, n_2, n_3}(x) = (-1)^n \exp(\psi(x)/2) \frac{\partial^n \exp(\psi(x)/2)}{\partial x_1^{n_1} \partial x_2^{n_2} \partial x_3^{n_3}}, \quad (21)$$

при $n = n_1 + n_2 + n_3$, $x = \{x_1, x_2, x_3\}$.

Функции $H_{n_1, n_2, n_3}(x_1, x_2, x_3)$ представляют собой трехмерные многочлены Эрмита. Таким образом, поправки ТСМ могут быть выражены в виде интеграла по переменным t и t' от многочленов Эрмита

$$\langle Q_1^{\mu_1} Q_2^{\mu_2} Q_3^{\mu_3} \rangle^{(2)} = \sum_{m=3}^{m_0} (m!)^{-1} \sum_{\lambda_1=0}^{m} \sum_{\lambda_2=0}^{m} \sum_{\lambda_3=0}^{m} k_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3} \times \sum_{m=3}^{m_0} (m'!)^{-1} \sum_{\lambda_1'=0}^{m'} \sum_{\lambda_2'=0}^{m'} \sum_{\lambda_3'=0}^{m'} k_{\lambda_1'\lambda_2'\lambda_3'} \times \prod_{i=1}^{3} (\sigma_i\sigma_i'\sigma_i''\Delta_i^{-1})^{1/2} \int_0^\beta dt \int_0^t dt' \prod_{i=1}^{3} H_{\lambda_i, \lambda_i', \mu_i}(0, 0, 0). \quad (22)$$

Функции $H_{\lambda_i, \lambda_i', \mu_i}(0, 0, 0)$ заданы свободными членами четных многочленов Эрмита, т. е. $\lambda_i + \lambda_i' + \mu_i$ = чет. Вычисление дает

$$(\sigma_i\sigma_i'\sigma_i''\Delta_i^{-1})^{1/2} = \left(4\sqrt{2}\,\mathrm{sh}\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}\right)^{-1}. \quad (23)$$

Вычисление интегралов в сумме (22) может быть выполнено в конечном виде, поскольку выражения многочленов Эрмита содержат комбинации гиперболических синусов и косинусов аргументов t и t'.

Таблица 1. Индексы λ_i, λ_i', μ_i многочленов Эрмита для вычисления поправки момента $\langle Q_1^2 \rangle^{(2)}$ в модели кубического силового поля, $\mu_1 = 2$, $\mu_2 = 0$, $\mu_3 = 0$

Индексы СП		Индексы $H_{\lambda_i, \lambda_i', \mu_i}(\omega_i)$		
$k_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3}$	$k_{\lambda_1'\lambda_2'\lambda_3'}$	ω_1	ω_2	ω_3
111	111	112	110	110
210	210	222	110	000
210	102	202	110	020*
210	030	202	130	000
201	201	222	000	110
201	021	202	020	110
201	003	202	020	130
021	021	002	220	110
021	003	002	200	130
120	120	112	220	000
120	102	112	200	020
120	300	132	200	000
012	012	002	110	220
012	030	002	130	200
102	300	132	000	200
300	300	332	000	000
030	030	002	330	000
003	003	002	000	330

Таблица 2. Индексы λ_i, λ_i', μ_i многочленов Эрмита для вычисления поправки момента $\langle Q_1 Q_2 \rangle^{(2)}$ в модели кубического силового поля, $\mu_1 = 1$, $\mu_2 = 1$, $\mu_3 = 0$

Индексы СП		Индексы $H_{\lambda_i, \lambda_i', \mu_i}(\omega_i)$		
$k_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3}$	$k_{\lambda_1'\lambda_2'\lambda_3'}$	ω_1	ω_2	ω_3
111	201	121	101	110
111	021	101	121	110
111	003	101	101	130*
210	102	211	101	020
210	120	211	121	000
210	300	231	101	000
120	012	101	211	020
120	030	101	231	000
012	102	011	101	220
012	300	031	101	200
102	030	101	031	200
300	030	301	031	000

Приведем для примера явный вид некоторых выражений для вычисления поправок $\langle Q_1^2 \rangle^{(2)}$ и $\langle Q_1 Q_2 \rangle^{(2)}$. Из формулы (22) следует, что в модели кубического поля необходимо вычислить ряд интегралов $\int_0^\beta dt \int_0^t dt' \prod_{i=1}^3 H_{\lambda_i, \lambda_i', \mu_i}(0, 0, 0)$, в соответствии с индексами, приведенными в табл. 1 и 2. Например, слагаемые, обозначенные в таблицах знаком (*), вычисляются по формулам:

$$\int_0^\beta dt \int_0^t dt' H_{202}(\omega_1) H_{110}(\omega_2) H_{020}(\omega_3) =$$

$$= \frac{\beta^2 \operatorname{cth} w_3}{32 w_2 \operatorname{sh}^2 w_1} \left(0.25 + \frac{\operatorname{sh} 2w_1}{4w_1} + \operatorname{ch}^2 w_1 \right);$$

$$\int_0^\beta dt \int_0^t dt' H_{101}(\omega_1) H_{101}(\omega_2) H_{130}(\omega_3) =$$

$$= \frac{3\beta^2 \operatorname{ch} w_3}{8 w_3 \operatorname{sh} w_1 \operatorname{sh} w_2 \operatorname{sh}^2 w_3} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{w_1 + w_2} [\operatorname{ch}(w_1 + w_2 + w_3) - \operatorname{ch}(w_1 + w_2 - w_3)] + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{w_1 - w_2} [\operatorname{ch}(w_1 - w_2 + w_3) - \operatorname{ch}(w_1 - w_2 - w_3)] \right\},$$

где введено обозначение $\beta\hbar\omega_i/2 = w_i$. Из приведенных формул очевидна регулярность аналитических выражений при случайном вырождении гармонических частот.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33034) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теоретические основы газовой электронографии. М.: Изд-во МГУ, 1974. 227 с.
2. *Ищенко А.А., Спиридонов В.П., Тарасов Ю.И.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 1. С. 27.
3. *Тарасов Ю.И., Кочиков И.В., Ковтун Д.М. и др.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 5. С. 822.
4. *Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Vogt N., Spiridonov V.P.* // J. Mol. Struct. 2002. V. 607. P. 163.
5. *Новосадов Б.К., Кочиков И.В., Тарасов Ю.И.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 44.
6. *Новосадов Б.К., Кочиков И.В., Тарасов Ю.И.* // Журн. структурн. химии. 2005. Т. 46. № 5. С. 813.
7. *Фейнман Р.* // Статистическая механика. М.: Мир, 1978. 407 с.
8. *Бейтмен Г., Эрдейи А.* // Высшие трансцендентные функции. Т. 2. М.: Наука, 1974. 295 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1461–1464

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.338+546.49

РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ HgI И HgTe МЕТОДОМ ССП-X_α-РВ

© 2006 г. В. М. Ковба, Е. А. Пазюк

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

E-mail: pazyuk@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 06.10.2005 г.

Методом ССП-X_α-РВ исследовано электронное строение и рассчитаны спектроскопические постоянные молекул HgI и HgTe в основном и возбужденных электронных состояниях.

На примере молекул монооксидов металлов второй и третьей группы [1–4], моногалогенидов ртути [5], мононитрида молибдена [6] нами показана принципиальная возможность использования метода ССП-X_α-РВ для расчета небольших фрагментов потенциальных кривых двухатомных молекул, образованных тяжелыми атомами, и молекулярных постоянных в основном и возбужденных электронных состояниях. В продолжение этих исследований, в настоящей работе методом ССП-X_α-РВ рассчитана электронная структура и спектроскопические характеристики молекул моноиодида и монотеллурида ртути, изовалентных HgX (X = F, Cl, Br) и HgO соответственно. Квантово-механические расчеты электронной структуры этих молекул не проводилось. Кроме того, представляет интерес сопоставить системы электронных состояний и молекулярных орбиталей (МО) молекул HgI и HgTe, так как иод и теллур являются соседями в периодической системе.

Экспериментальная спектральная информация известна только для молекулы HgI. В видимой и УФ-областях получены спектры испускания, соответствующие переходам с пяти возбужденных электронных состояний [7, 8]. Наиболее детально исследована система $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ [9]. Монотеллурид ртути является практически важным полупроводниковым материалом, свойства которого в конденсированной фазе неоднократно исследовались различными методами, однако какие либо данные об электронных состояниях изолированных молекул HgTe в газовой фазе отсутствуют в литературе.

Расчеты электронной структуры молекул HgI и HgTe выполнены в приближении перекрывающихся атомных сфер метода X_α-РВ, степень перекрывания принималась равной 30% как и при расчете других двухатомных молекул. Детали расчета рассмотрены в [1] и дополнены в последующих работах [2–6]. Фрагменты потенциальных кривых рассчитывались в интервалах межъядерных расстояний (R) вблизи минимумов основных электронных состояний: R = 2.73–3.12 Å для HgI и R = = 2.51–2.83 Å для HgTe. Процедура построения потенциальных кривых включала следующие этапы. В квазирелятивистском (Р) или спин-ограниченном (СО) вариантах метода X_α вычислялась полная энергия, а также парциальная энергия и состав МО при различных значениях R в основном электронном состоянии. По разности орбитальных энергий между ВЗМО и НВМО строились потенциальные кривые возбужденных электронных состояний, соответствующие одноэлектронным переходам, и рассчитывались соответствующие молекулярные постоянные: T_e, w_e, R_e, силы осцилляторов f_e. Для электронной энергии возбуждения (T_e) затем вводилась релаксационная поправка, получаемая из отношения энергии одноэлектронного перехода, вычисленной в приближении переходного состояния, и разности орбитальных энергий МО, полученных в спин-неограниченном (СН) для HgI или СО– для HgTe вариантах расчета. В молекуле HgI 4σ-ВЗМО полузаполнена, и для учета эффекта спиновой поляризации использовался СН-вариант расчета. У HgTe ВЗМО заполнены полностью, и подсистемы МО(↑) и МО(↓) по энергии совпадают. Энергии одноэлектронных синглет-триплетных переходов отдельно не рассчитывались. Изменения в w_e и R_e при учете релаксационных поправок составляют соответственно 2–4 и 1–2% [4, 5].

Электронная конфигурация рассматриваемых молекул в основных электронных состояниях (Р-вариант расчета) следующая: HgI – $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 1\delta^4 3\sigma^2 2\pi^4 4\sigma^1 (X^2\Sigma^+)$, HgTe – $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 1\delta^4 3\sigma^2 2\pi^4$ ($X^1\Sigma$). Энергии занятых и нижних вакантных МО, эффективные заряды на атомах в различных вариантах расчета при $R \approx$ $\approx R_e(X)$ приведены в табл. 1, а состав парциально-волнового разложения МО представлен в табл. 2. Энергии МО 1σ, 2σ, 1π, 1δ, 3σ и 2π с ростом R смещаются в область меньших по абсолютной вели-

Таблица 1. Энергии ($-E_{обр}$, эВ), спин-орбитальные расщепления (ΔE, эВ) МО и эффективные заряды на атомах ($Hg^{+q}X^{-q}$) в молекулах HgI и HgTe, рассчитанные в CH-, CO- и P-вариантах

МО	HgI (R = 2.75 Å)					HgTe (R = 2.62 Å)		
	CO	CH(↑)	CH(↓)	P	ΔE	CO	P	ΔE
$4\pi^0$	1.65	1.62	1.49	1.61	0.26	1.70	1.69	0.24
$6\sigma^0$	1.97	1.92	1.89	2.06	–	1.96	2.05	–
$5\sigma^0$	2.26	2.30	2.27	2.29	–	2.27	2.31	–
$3\pi^0$	2.30	2.37	2.26	2.27	0.18	2.30	2.29	0.20
4σ	4.60	4.77	4.35	5.43	–	4.25	4.82	–
$2\pi^4$	6.72	6.76	6.59	6.67	0.70	5.36	5.54	0.56
$3\sigma^2$	8.19	8.30	7.98	8.64	–	7.49	8.69	–
$1\delta^4$	12.70	12.75	12.57	10.69	1.91	13.51	11.48	1.93
$1\pi^4$	12.76	12.80	12.62	10.77	0.47	13.57	11.56	1.71
$2\sigma^2$	12.87	12.91	12.74	11.24	–	12.63	11.71	–
$1\sigma^2$	16.28	16.31	16.14	17.57	–	15.07	15.63	–
q	0.16	0.17		0.12		0.58	0.37	

Примечание. С ростом R в рассчитываемом диапазоне межъядерных расстояний q меняется от 0.10 до 0.15 для HgI и от 0.38 до 0.34 для HgTe (P-вариант). МО 4σ полузаполнена для HgI и вакантна для HgTe.

чине значений. В том же направлении, но в гораздо меньшей степени меняются энергии вакантных МО. Энергия МО 4σ(HgI) наоборот меняется в сторону больших по абсолютной величине значений. Состав парциально-волнового разложения при этом меняется в пределах 2–3%. Эффект спиновой поляризации проявляется только в молекуле HgI с полузаполненной МО 4σ в виде расщепления энергетического спектра МО в CO-варианте расчета на подсистемы МО(↑) и МО(↓) в CH-варианте, и составляет, как и для других галогенидов ртути [5], ~0.4 эВ для МО 4σ и 3σ, 0.16–0.18 эВ для остальных занятых МО и 0.2–0.09 эВ для вакантных МО. Релятивистские эффекты проявляются значительно сильнее и коррелируют с составом парциально-волнового разложения. Увеличение вклада d-АО Hg приводит к сдвигу, который пропорционален вкладу d-АО Hg, в сторону меньших по абсолютной величине орбитальных энергий (до ~2 эВ для МО 2σ, 1π, 1δ). В противоположном направлении меняются энергии МО 1σ и 3σ с доминирующими вкладами s-АО атомов I или Te и s-АО Hg и p-АО атомов I или Te соответственно, а также энергия полузаполненной МО 4σ молекулы HgI. Разница в энергиях МО 4σ и 2π сокращается до 0.9 эВ, а одноэлектронный переход $2\pi_\downarrow$–$4\sigma_\downarrow$ сопровождается переносом заряда с атома I на атом Hg. Существенно выравниваются и эффективные заряды на атомах при переходе от CO- или CH-вариантов расчета к P-варианту. Аналогичные изменения были отмечены и для остальных моногалагенидов ртути [5] и HgO [4].

Таблица 2. Заселенности МО (%) HgX (X = I (R = 2.75 Å), Te (R = 2.62 Å)), полученные в различных вариантах расчета

МО	Расчет	X	Hg			X		
			s	p	d	s	p	d
4σ	CO	I	54	24	3	1	16	2
	P	I	32	23	6	1	37	1
3σ	CO	I	25	8	7	1	58	1
		Te	39	7	3	3	47	2
	P	I	46	4	16	1	32	1
		Te	60	2	6	3	27	2
2σ	CO	I	–	–	87	6	5	2
		Te	3	2	46	47	1	2
	P	I	2	2	80	2	13	2
		Te	–	–	80	9	8	2
1σ	CO	I	3	3	11	80	2	1
		Te	3	3	52	34	5	2
	P	I	2	3	4	90	1	–
		Te	5	4	12	75	3	1

Примечание. В обеих молекулах МО 1π и 1δ образованы d-АО Hg, а МО 2π – p-АО X; вакантная МО 4σ в HgTe имеет смешанный состав: s-, p-АО Hg, p-АО Te, значительный вклад функций с угловыми моментами l = 0, 1, 2 за внешней сферой Ватсона (W); МО 3π образована p-АО Hg и X, p-, d-W; остальные вакантные МО ридберговского типа: 5σ - s-, p-, d-W; 6σ - s- и p-W; 4π - p- и d-W.

Согласно рассчитанным силам осцилляторов наиболее интенсивными в спектре поглощения должны быть одноэлектронные переходы $3\sigma_\downarrow$–$4\sigma_\downarrow$, $4\sigma_\uparrow$–$3\pi_\uparrow$, $4\sigma_\uparrow$–$5\sigma_\uparrow$ и $4\sigma_\uparrow$–$6\sigma_\uparrow$ для молекулы HgI и 2π–3π, 3σ–4σ, 2π–5σ и 2π–4π для молекулы HgTe. В рассмотренном интервале R для состояния $2^1\Sigma$ молекулы HgTe, соответствующего переходу 3σ–4σ, получена только отталкивательная часть потенциальной кривой в диапазоне энергий 28160–24000 $см^{-1}$ (CO-расчет) или 33730–27670 $см^{-1}$ (P-расчет) (релаксационная поправка ~2.5%). Рассчитанные спектроскопические постоянные молекул HgI и HgTe приведены в табл. 3. Для моле-

Таблица 3. Молекулярные постоянные HgI и HgTe и силы осцилляторов (f) одноэлектронных переходов из основного электронного состояния

Состояние/переход	Вариант расчета	$T_e \times 10^{-3}$, см$^{-1}$	W_e, см$^{-1}$	R_e, Å	f
		HgI			
$X^2\Sigma$	P		192	2.75	
	[7]		125	–	
	[8]		125.41	2.81	
$1^2\Pi(A^2\Pi)/2\pi\uparrow–4\sigma\uparrow$	P	10.72	167	2.94	0.005
$2^2\Sigma(B^2\Sigma)/3\sigma\downarrow–4\sigma\downarrow$	P	24.74	168	3.02	0.269
	[7]	24.187	110	–	
	[9]	24.072	111.02	3.28	
$2^2\Pi(C^2\Pi)/4\sigma\uparrow–3\pi\uparrow$	P	28.73	196	2.65	0.235
	[7]	32.73	235.6	–	
	[8]	32.728	234.97	2.74	
$3^2\Sigma/4\sigma\uparrow–5\sigma\uparrow$	P	32.94	202	2.67	0.023
$4^2\Sigma/4\sigma\uparrow–6\sigma\uparrow$	P	34.67	204	2.68	0.21
$3^2\Pi(D^2\Pi)/4\sigma\uparrow–4\pi\uparrow$	P	37.10	188	2.64	0.001
	[7]	36.269	178	–	
	[8]	36.268	176	2.68	
		HgTe			
$X^1\Sigma$	CO		191	2.64	
	P		219	2.62	
$1^1\Pi/2\pi–4\sigma$	CO	10.74	155	2.68	0.008
	P	6.5	209	2.66	
$1(^1\Sigma, ^1\Delta)/2\pi–3\pi$	CO	30.19	182	2.68	0.26
	P	32.13	209	2.66	
$2^1\Pi/2\pi–5\sigma$	CO	33.60	171	2.69	0.15
	P	35.30	205	2.66	
$3^1\Pi/2\pi–6\sigma$	CO	36.78	154	2.70	0.002
	P	37.86	202	2.68	
$2(^1\Sigma, ^1\Delta)/2\pi–4\pi$	CO	37.54	200	2.67	0.12
	P	39.59	212	2.65	

кулы HgI они сравниваются с имеющимися экспериментальными данными. В целом результаты расчетов правильно передают тенденции в изменениях T_e, w_e, R_e для возбужденных электронных состояний, наблюдавшихся экспериментально. Следует отметить, что ионно-парный характер $B^2\Sigma^+(2^2\Sigma)$ состояния молекулы HgI [8, 9], коррелирующего на диссоционном пределе с $Hg^+(^2S) + I^-(^1S)$, меняется при малых межъядерных расстояниях на ковалентный. Согласно проведенным расчетам эффективный отрицательный заряд на атоме йода в основном электронном состоянии $X^2\Sigma^+(1^2\Sigma)$ составляет в различных вариантах расчета 0.12–0.17. Состояние $B^2\Sigma^+(2^2\Sigma)$ соответствует одноэлектронному переходу $3\sigma_\downarrow–4\sigma_\downarrow$. Анализ заселенности МО показывает, что этот переход связан в основном либо с перераспределением вкладов: p-АО I $\longrightarrow$ s-, p-АО Hg (CO-расчет), либо связан (P-расчет) с перераспределением вкладов s-, p- и d-АО Hg за счет первичного и вторичного релятивистских эффектов сжатия s-и p-оболочек и делокализации d-оболочки в результате экранирования ядер s-и p-электронами [10]. В обоих вариантах расчета общий заряд на атоме ртути не может существенно измениться, что свидетельствует о преимущественно ковалентной природе $B^2\Sigma^+(2^2\Sigma)$ состояния в рассматриваемом диапазоне межъядерных расстояний. Аналогичная тенденция отмечалась и для молекул HgCl и HgBr [11], $B^2\Sigma^+(2^2\Sigma)$ состояние которых имеет на 50% ковалентный характер при равновесном межъядерном расстоянии, а при уменьшении R до R_e основного состояния характер B-состояния становится уже на 80% ковалентным. Для более детального анализа изменения природы $B^2\Sigma^+(2^2\Sigma)$ состояния необходимы расчеты в более широком диапазоне межъядерных расстояний. Тем не менее, результаты проведенных расчетов позволяют получить

простое и наглядное представление о природе возбужденных электронных состояний рассмотренных молекул, сопоставить роль эффектов спиновой поляризации и релятивистских поправок.

Авторы выражают благодарность И.А.Ополю за помощь при проведении расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ковба В.М., Тополь И.А.* // Теор. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 1. С. 11.
2. *Ковба В.М., Тополь И.А.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 267.
3. *Ковба В.М., Тополь И.А., Першин Я.В.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1989. Т. 30. № 5. С. 442.
4. *Ковба В.М., Тополь И.А.* // Там же. 1992. Т. 33. № 2. С. 122.
5. *Ковба В.М., Тополь И.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3156.
6. *Пазюк Е.А., Москвитина Е.Н., Ковба В.М., Тополь И.А.* // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 2. С. 10.
7. *Хьюбер К.П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984. Т. 1. С. 316.
8. *Salter C., Tellinghuisen P.C., Ashmore J.G., Tellinghuisen J.* // J. Mol.Spectrosc. 1986. V. 120. P. 334.
9. *Jordan K.J., Bascal H.A., Lipson R.H., Melchior* // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 159. P. 144.
10. *Тополь И.А., Жилинский Б.И.* // Теор. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 4. С. 406.
11. *Wadt W.R.* // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. № 10. P. 658.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1465–1471

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.2,544.725.5

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА, АЗОТА И ИХ СМЕСЕЙ В ПОРАХ СЛОИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2006 г. А. А. Ванин, К. Рул, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: arkhimed@nonel.pu.ru

Поступила в редакцию 20.01.2005 г.

Методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле получены изотермы адсорбции метана, азота и бинарной смеси азот–метан в квадратной 2.35×2.35 нм^2 и прямоугольной 1.34×3.02 нм^2 порах слоистого углеродного адсорбента. Построены фазовые диаграммы адсорбированного метана, описаны фазы адсорбированного вещества. С помощью расчетов адсорбции бинарной смеси для 300 K показано, что углеродная пора квадратного сечения значительно селективна к метану.

Экспериментальное изучение микроскопического строения пористых графитированных углей показало, что распространенная модель щелевидной поры не учитывает ряд особенностей структуры углей. Так, в этой модели нельзя описать присутствие обладающих большими значениями адсорбционного поля областей пористого пространства, образующихся в среде хаотично перемешанных графитовых кристаллитов. В углеродных материалах можно также выделить удаленные на значительные расстояния друг от друга атомные слои с наибольшей поверхностной плотностью ρ^{surf} (для графита $\rho^{surf} = 0.382$ Å^{-2}, а межслоевое расстояние $\Delta = 3.35$ Å). В настоящей работе изучено влияние областей поры с различным адсорбционным полем на свойства адсорбированного простого флюида (метана, азота и их смесей). Для этого построена модель углеродной поры, учитывающая слоистость адсорбента и наличие адсорбционных областей различной силы (рис. 1а). В данной работе исследованы поры четырехугольного сечения с приблизительно одинаковым периметром. На рис. 1б приведена карта адсорбционного поля поры квадратного сечения. Можно выделить несколько типов областей, различающихся по среднему значению адсорбционной энергии: это "углы", два типа пристеночных областей (стенки, параллельные оси x,

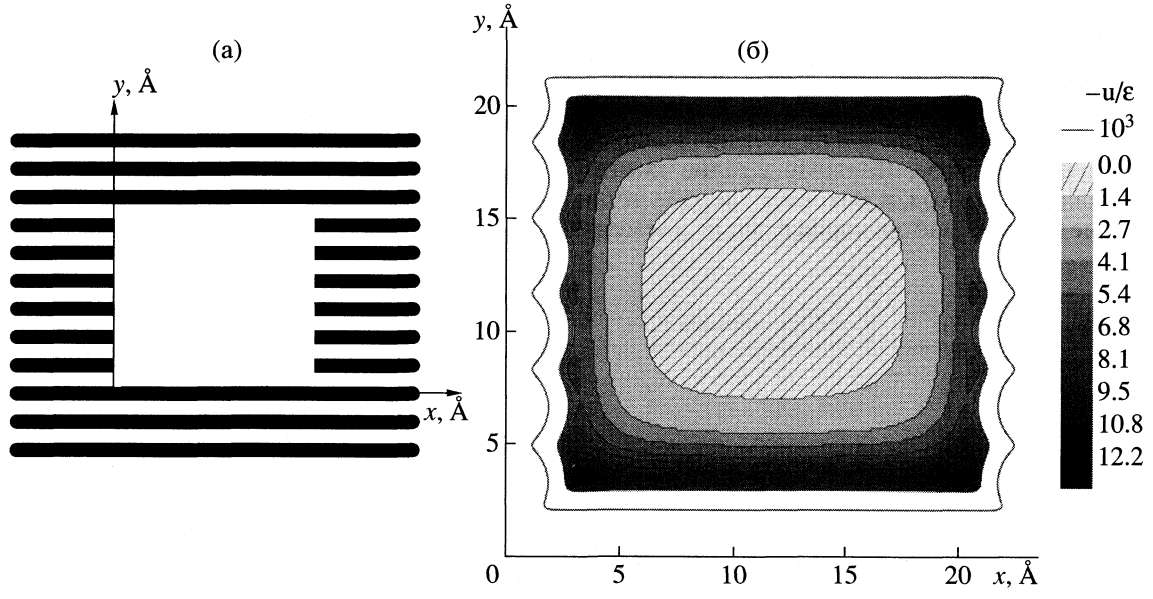


Рис. 1. Модель поры квадратного сечения 2.35×2.35 нм^2 и адсорбционное поле такой поры.

Геометрические и энергетические параметры потенциала Леннард-Джонса, используемые в работе

Взаимодействие	ε/k_B, K	σ, Å	Ссылка
CH_4–CH_4	148.0	3.73	[1]
N_2–N_2	95.2	3.75	[2]
C–C	28.0	3.40	[3]

создают более сильное поле, чем перпендикулярные им стенки, поэтому первые мы будем называть "сильными", а вторые – "слабыми") и срединная часть поры. Отметим также, что вдоль "слабых" стенок адсорбционное поле неоднородно.

Рассмотрены трубообразные поры двух сечений: квадратное размера $7\Delta \times 7\Delta$ (2.35 × 2.35 нм^2) и прямоугольное $4\Delta \times 9\Delta$ (1.34 × 3.02 нм^2). Для описания взаимодействий флюид–флюид использован потенциал Леннард-Джонса. Значения геометрических и энергетических параметров приведены в таблице. Взаимодействие между молекулами азота в полтора раза слабее взаимодействия между молекулами метана (σ для обоих флюидов одинаковы), что приводит к более низкой критической температуре азота. При расчете смешанных взаимодействий применяли правила Лорентца–Бертло.

При моделировании адсорбционных систем возникает задача расчета энергии взаимодействия частицы адсорбата (в дальнейшем – флюидной частицы) с адсорбентом, другими словами, задача нахождения адсорбционного поля. Для ее решения используется подход, в котором адсорбент представляет собой набор взаимодействующих с частицей флюида неподвижных центров (обычно отождествляемых с атомами), а адсорбционное поле получается непосредственно суммированием таких взаимодействий. При высокой температуре можно пренебречь многими тонкими деталями потенциальной функции без существенного искажения результатов, поэтому вполне достаточным является подход, в котором твердое тело представляется как набор характерных элементов структуры или, в крайнем случае, как непрерывная, континуальная среда. Пример такого случая есть взаимодействие сферически симметричной частицы с плоской поверхностью графита. Сумма парных взаимодействий частица флюида–атом адсорбента заменяется интегралом по поверхности, где подынтегральная функция представляет собой произведение парного потенциала на среднюю поверхностную плотность (число атомов углерода в графитовом слое, деленное на занимаемую ими площадь). Для метана, адсорбированного на поверхности (0001) графита, эта континуальная модель, как показано в [4], дает хорошие результаты для температур выше 80 K; в этом случае диаметр молекулы метана (немногим меньше 4 Å) гораздо больше, чем длина связи C–C в графите (1.42 Å), поэтому, когда молекула метана движется на одной и той же высоте над поверхностью, шероховатость последней мало сказывается на энергии взаимодействия флюид–адсорбент. В рамках такого подхода получен ряд адсорбционных потенциалов (потенциалы 10–4, 10–4–3 и 9–3 [3]), широко используемых в моделировании материалов с сильно выраженной слоистой структурой (графитированные и активные угли, углеродные волокна, сажа).

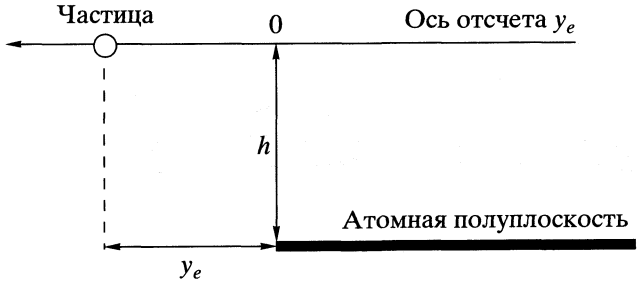


Рис. 2. К выводу потенциала u_{tr10-4}.

В настоящей работе изучена адсорбция флюидов углеродным адсорбентом с ярко выраженной слоистой структурой, содержащим поры квадратного и прямоугольного сечений. Для построения модели таких пор необходимо знать адсорбционное поле атомной полуплоскости (рис. 2).

Аналитическое выражение для этого поля получено в [5], однако в более поздней работе тех же авторов [6] выводится другое выражение, которое не содержит особенностей (не расходится при $h = 0$ и $y_e > 0$):

$$u_{tr10-4}(h, y_e) = 4\varepsilon_{af}\rho^{surf}(\sigma_{af}^{12} I_6(h, y_e) - \sigma_{af}^{6} I_3(h, y_e)),$$

где $I_n(h, y_e) = \int_{-\infty}^{+\infty}\left[\int_{y_e}^{+\infty} \frac{dy}{(x^2 + y^2 + h^2)^n}\right]dx;$

$$I_3(h, y_e) = \frac{\pi}{8q^4}\left(3 - \left(\frac{h}{q}\right)^2\right),$$

$$I_6(h, y_e) =$$

$$= \frac{\pi}{1280q^{10}}\left(1008 - 1680\left(\frac{h}{q}\right)^2 + 1080\left(\frac{h}{q}\right)^4 - \right.$$

$$\left. - 315\left(\frac{h}{q}\right)^6 - 35\left(\frac{h}{q}\right)^8\right),$$

$$q^2 = y_e^2 + h^2 + y_e(y_e^2 + h^2)^{1/2}.$$

При выводе этих формул предполагается, что энергия взаимодействия флюидной частицы f с атомом адсорбента a может быть описана потен-

циалом Леннард-Джонса с геометрическим и энергетическим параметрами σ_{af} и ε_{af}.

С помощью метода Монте-Карло для большого канонического ансамбля получен набор изотерм адсорбции. На ячейку вдоль оси поры накладывались периодические граничные условия. Высота ячейки, радиус обрезания и длина шага смещения выбраны равными 10 нм, 1.865 нм (5σ), и 0.05 нм соответственно. Длина нестационарного участка цепи Маркова равна 50 млн. конфигураций (не менее 50 тыс. конфигураций на частицу адсорбата). Вблизи фазовых переходов длина цепи увеличена в 2 раза и составила 100 млн. конфигураций. Длина стационарного участка во всех случаях была равна 3 млн. конфигураций. В случае адсорбции метана в поре квадратного сечения изотермы рассчитаны для интервала температур 50–150 K через каждые 10 K, а для интервала 150–300 K через каждые 50 K; в случае поры прямоугольного сечения получены изотермы адсорбции для 300 и 150 K, а также в интервале 50–110 K через каждые 10 K. В случае азота рассчитана адсорбция в квадратной поре только для четырех температур: 90, 120, 150 и 300 K.

Рассмотрим адсорбцию метана в поре квадратного сечения. Изотерма адсорбции при 50 K (рис. 3) состоит из ряда ветвей, соответствующих заполнению флюидом различных областей поры: углов, пристеночных областей, внутреннего пространства поры. При $\mu \le -15.59$ кДж/моль[1] метан адсорбируется в углах (рис. 4а, состояние A), имеющих самое сильное адсорбционное поле, а при $\mu = -15.59$ кДж/моль происходит резкое увеличение заполнения поры, флюид образует монослой на "сильных" стенках поры (рис. 4б, состояние B неупорядоченное). Размещение частиц в этом монослое не обладает упорядоченностью. Дальнейший рост химического потенциала приводит к возникновению упорядоченности в расположении молекул метана в монослое (рис. 4в, состояние B упорядоченное). При $\mu = -12.06$ кДж/моль метан образует монослои также и на "слабых" стенках (рис. 4г, состояние C). В области $\mu/k_B \ge$ ≥ -11.64 кДж/моль пора заполнена целиком, адсорбированный флюид имеет упорядоченную кристаллическую структуру (рис. 4д, состояние D).

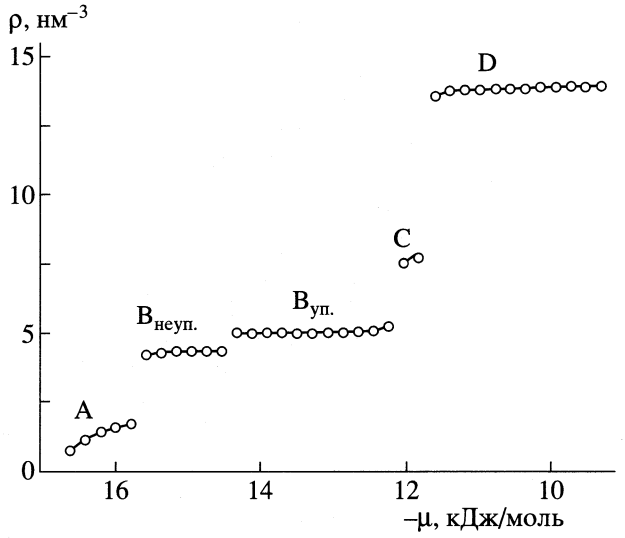


Рис. 3. Изотерма адсорбции метана в поре квадратного сечения 2.35×2.35 нм^2. Температура 50 K. Буквами A, B, C и D обозначены состояния адсорбата в поре (см. также рис. 4).

При температуре 70 K появляется участок на изотерме, соответствующий жидкому состоянию адсорбата (рис. 5). Тройная точка равновесия монослои (на стенках поры)–жидкость–твердое тело равна ~60 K. Повышение температуры приводит к постепенному сглаживанию и последующему исчезновению переходов (при критической температуре перехода): если при низких температурах флюид заполняет сначала одни области поры, и только после этого другие, то при более высокой температуре происходит совместное заполнение этих областей. Переход между состояниями A и B получается резким (первого рода) при 60 K, а при 80 K он получается непрерывным, поэтому принято, что температура 70 K близка к критической температуре этого перехода. Критическая температура перехода B в C равна ~75 K.

Различие в плотности между жидким и разряженным состояниями адсорбированного флюида с ростом температуры уменьшается, и при 140 K становится нулевым (рис. 5). Критическая температура капиллярной конденсации метана в углеродной поре квадратного сечения $7\Delta \times 7\Delta$ равна ~140 K. Выше этой температуры получаются непрерывные изотермы.

Рассчитаны также изотермы десорбции. Как и в случае континуальных моделей [7, 8], гистерезис капиллярной конденсации отсутствует для системы метан в поре квадратного (прямоугольного) сечения слоистого углеродного адсорбента. Однако в области высоких плотностей на протяженном по μ участке адсорбционная и десорбци-

[1] Метан с тем же значением химического потенциала в равновесной с порой объемной газовой фазе имеет давление 1.5×10^{-7} Па. Пересчет химического потенциала μ в давление p может быть осуществлен по справедливой для идеального газа формуле

$$p = RTe^{\frac{\mu}{RT}}/N_{Av}\lambda^3,$$

где $\lambda = hN_{Av}/(2\pi MRT)^{1/2}$, h – постоянная Планка, N_{Av} – постоянная Авогадро, M – молекулярная масса газа, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Входным параметром большого канонического ансамбля является химический потенциал, а не давление, поэтому далее во всем тексте будет использоваться химический потенциал.

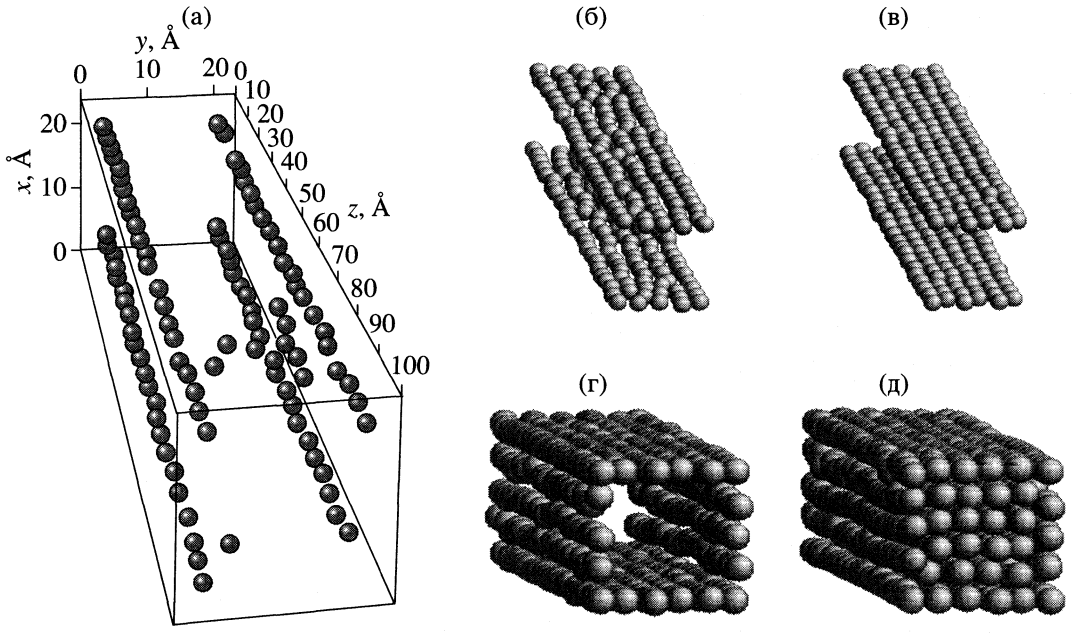


Рис. 4. Моментальные конфигурации молекул метана в поре квадратного сечения 2.35 × 2.35 нм^2 при 50 K и различных значениях химического потенциала $-\mu/k_B$ (кДж/моль): а – 15.80 (состояние A); б – 14.97 (состояние B неупорядоченное); в – 13.72 (состояние B упорядоченное); г – 12.06 (состояние C); д – 11.64 (состояние D).

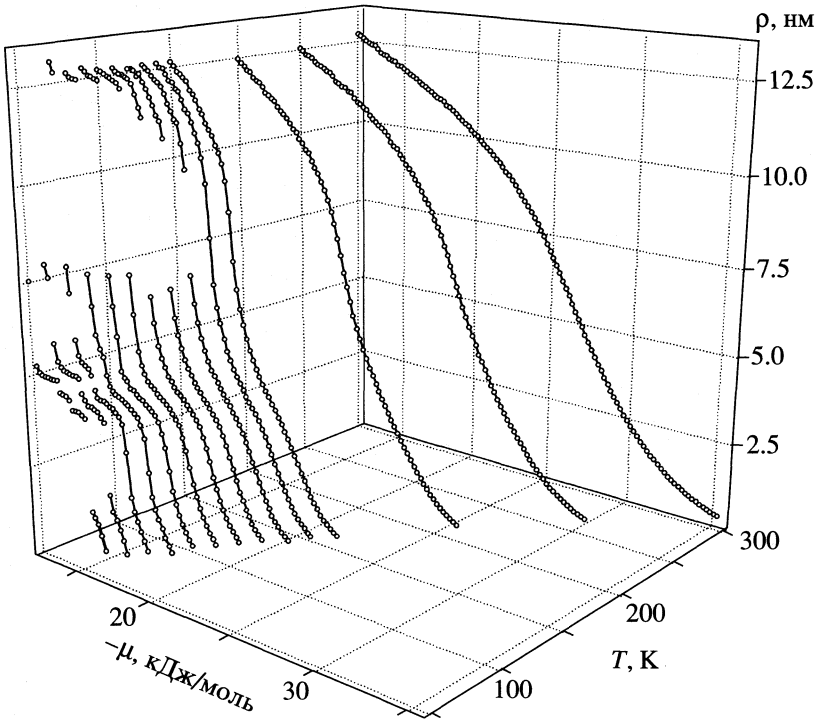


Рис. 5. Трехмерная диаграмма состояний адсорбированного метана в поре квадратного сечения 2.35 × 2.35 нм^2.

онная ветки изотермы не совпадают, получается широкий гистерезис перехода жидкость–кристалл. Метастабильное жидкое состояние, наблюдаемое вдоль адсорбционной ветки изотермы, не переходит в кристаллическое. Происходит это, вероятно, по той причине, что самопроизвольное возникновение кристаллита, способного к дальнейшему росту и образованию новой фазы, сдер-

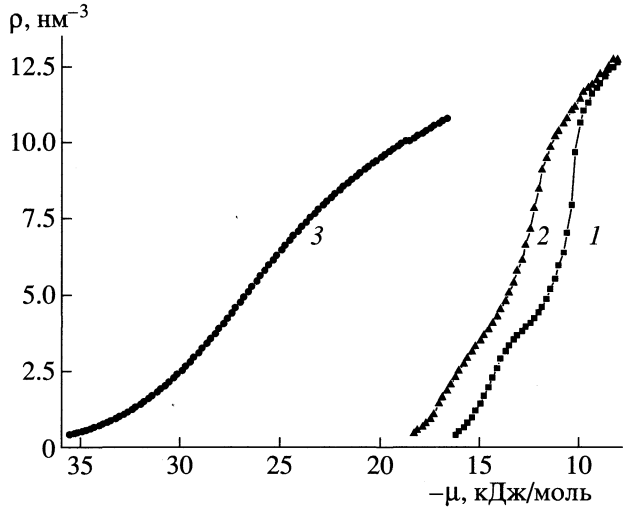


Рис. 6. Изотермы адсорбции азота в поре квадратного сечения 2.35 × 2.35 нм^2: *1* – 90, *2* – 120, *3* – 300 K.

живается небольшими размерами сечения поры (размеры критического зародыша твердой фазы больше размеров сечения поры). На десорбционной ветке, наоборот, стенки поры и сама форма сечения благоприятствуют существованию кристаллической структуры, что приводит к метастабильному существованию кристалла при более низких давлениях, чем давление истинного перехода жидкость–твердое тело.

Во многом аналогичный вид имеют и изотермы адсорбции азота в квадратной поре. На рис. 6 показаны изотермы адсорбции азота для нескольких температур выше критической. Главное различие между адсорбированными азотом и метаном в том, что первый имеет более низкую критическую температуру: изотерма адсорбции азота даже при 90 K получается непрерывной, тогда как для адсорбированного метана критическая температура оценена нами в 140 K.

Адсорбционная система метан–азот изучена в графитовой поре квадратного сечения при температуре 300 K во всем интервале составов смеси. Для исследуемой системы получен набор изотерм, вдоль которых химический потенциал метана оставался постоянным, но варьировалось значение химического потенциала азота (рис. 7).

С ростом парциального давления метана в объемной смеси, находящейся в равновесии с порой, суммарная изотерма адсорбции изменяет свой вид. Если при $\mu(CH_4) = -16.63$ кДж/моль плотность в системе с ростом $\mu(N_2)$ изменяется от 4 до 14 нм$^{-3}$, то при $\mu(CH_4) \geq -9.98$ кДж/моль плотность в системе практически не меняется с ростом парциального давления азота, происходит лишь изменение состава флюидной фазы – азот замещает метан. Рассчитана также селективность этой поры по отношению к азоту. Однако

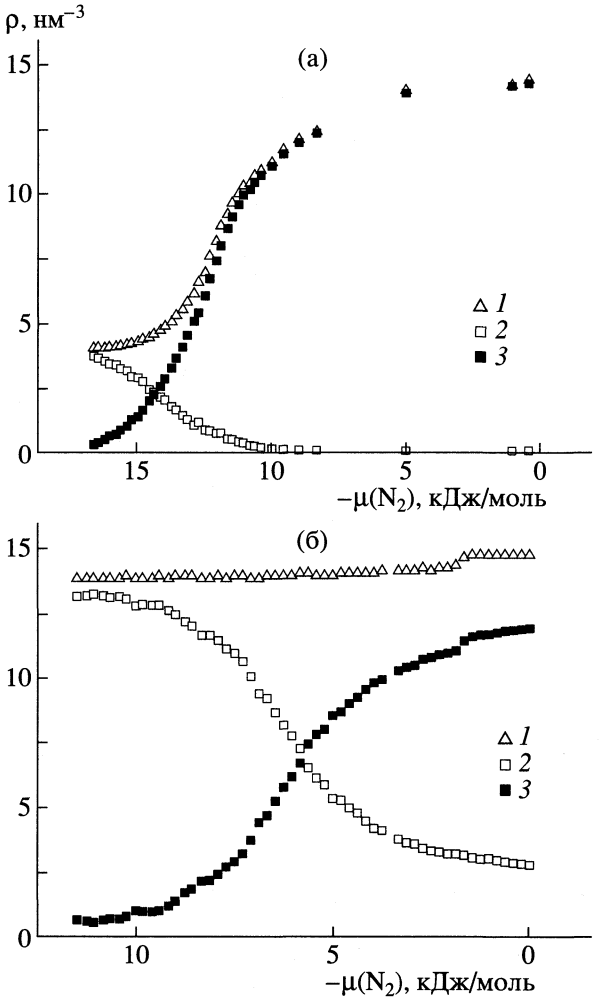


Рис. 7. Изотермы адсорбции смеси метан–азот в поре квадратного сечения 2.35 × 2.35 нм^2 при постоянной температуре 300 K и химическом потенциале метана–$\mu(CH_4)/k_B$ (в кДж/моль): –16.63 (а), –9.98 (б); *1* – суммарная плотность адсорбатов в поре, *2* и *3* – плотности метана и азота соответственно.

большая погрешность в определении этой величины позволяет делать только качественные выводы. Оказалось, что рассмотренная пора квадратного сечения при 300 K характеризуется значительной селективностью к метану.

Изотермы адсорбции метана в поре прямоугольного сечения 4Δ × 9Δ приведены на рис. 8. Как и в поре квадратного сечения, метан при низкой температуре сначала адсорбируется в углах поры, потом образует монослои на "сильных" стенках поры, а затем уже заполняет весь объем поры, образуя высокоупорядоченные структуры (кристаллические). С ростом температуры переходы сглаживаются и исчезают, в результате чего изотерма адсорбции при 300 K становится непрерывной и имеет ту же S-образную форму, что и изотерма для поры квадратного сечения.

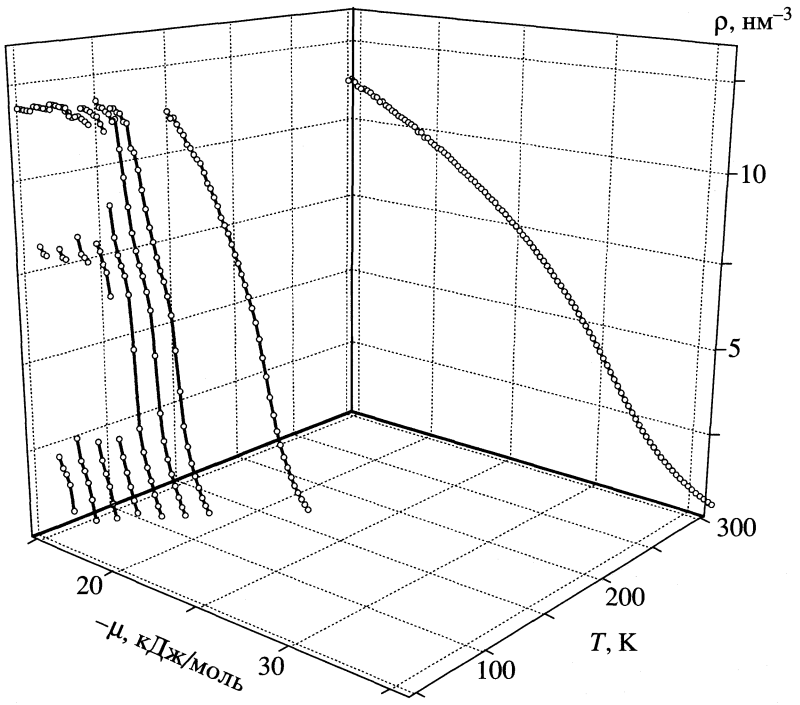


Рис. 8. Трехмерная диаграмма состояний адсорбированного метана в поре прямоугольного сечения 1.34 × 3.02 нм^2.

Есть, однако, и различия в адсорбции метана в порах этих двух форм. В поре прямоугольного сечения переход B в D происходит без образования промежуточного состояния C (такой переход найден только для поры квадратного сечения). Критические температуры переходов в поре этого (прямоугольного) сечения заметно отличаются от таковых в поре квадратного: критическая температура перехода A в B выше примерно на 20 K и равна 90 K, а критическая температура капиллярной конденсации ниже на 40 K и равна примерно 100 K.

Максимальные заполнения в этих двух порах оказались различными: для квадратного сечения оно равно 15.7 нм$^{-3}$ ($T \geq 250$ K, $\mu > +2.49$ кДж/моль), тогда как для прямоугольного – 13.7 нм$^{-3}$ ($T \geq 100$ K, $\mu > -8.31$ кДж/моль). Величина предельного заполнения отражает влияние двух факторов: отношения исключенного объема ко всему объему поры $V_{искл}/V$ и соразмерности формы доступного для адсорбции пористого пространства структуре плотной фазы. Найденное при моделировании различие в максимальном заполнении объясняется тем, что в поре прямоугольного сечения $V_{искл}/V$ примерно на 20% раз больше, чем в поре квадратного сечения. Кроме того, пора прямоугольного сечения имеет ширину ~3.6 молекулярных диаметров, а это значит, что в такой поре может образоваться только три достаточно рыхлых монослоя, и на достигаемую при этом плотность упаковки имеет большое влияние соразмерность ширины поры структуре плотной фазы. В случае поры квадратного сечения ширина = 6.3 молекулярным диаметрам, что позволяет образовываться уже более компактным структурам.

Поведение метана в порах, описываемых двумя различными моделями – континуальной [7, 8] и моделью, в которой учитывается слоистость адсорбента (настоящая работа) – различаются. Так, монослой получен только в порах слоистого адсорбента, где адсорбционное поле достаточно сильное. Более слабое адсорбционное поле пор континуального адсорбента приводит к тому, что адсорбция начинается при больших химических потенциалах (более высоких давлениях). Изотерма адсорбции метана при 110 K в поре прямоугольного сечения (модель учитывает слоистость адсорбента) непрерывная, в случае же континуальной модели на изотерме 110 K имеется разрыв, соответствующий капиллярной конденсации [7]. В порах квадратного сечения в обеих моделях капиллярная конденсация происходит примерно при одном и том же значении химического потенциала.

Таким образом, учет слоистости адсорбента изменяет поведение адсорбированного леннард-джонсовского флюида. Оценены критические температуры T_c фазовых переходов в исследованных порах, полученные данные показывают сильную зависимость T_c от формы сечения. Выполнено моделирование адсорбции метан-азотной смеси различных составов. При 300 K во всем

рассмотренном интервале внешних давлений углеродная пора квадратного сечения значительно селективна к метану.

Работа выполнена при поддержке программ "Университеты России" (УР.05.01.030) и "Ведущие научные школы России" (НШ 676.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson C.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6638.
2. *Maddox M.W., Olivier J.P., Gubbins K.E.* // Langmuir. 1997. V. 13. № 6. P. 1737.
3. *Steele W.A.* The interaction of gases with solid surfaces. Oxford: Pergamon, 1974. 400 p.
4. *Jiang S., Gubbins K.E., Zollweg J.A.* // Mol. Phys. 1993. V. 80. P. 103.
5. *Bojan M.J., Steele W.A.* // Langmuir. 1989. V. 5. № 3. P. 625.
6. *Bojan M.J., Steele W.A.* //Carbon. 1998. V. 36. № 10. P. 1417.
7. *Ванин А.А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 921.
8. *Ванин А.А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 494.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1472–1476

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.51+544.32

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СМЕСИ ВОДА–ДМСО С ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

© 2006 г. А. Г. Захаров, М. И. Воронова, А. Н. Прусов, О. В. Суров, М. В. Радугин, Т. Н. Лебедева

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: miv@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 23.03.2005 г.

Исследован характер взаимодействия целлюлозы с водно-диметилсульфоксидными смесями. Показано, что в области концентраций $0 < x_D < 0.28$ преобладает сорбция воды на целлюлозе, причем в присутствии малых количеств ДМСО ($x_D \sim 0.1$) сорбция больше, чем из чистой воды. Установлено, что образование водородной связи между гидроксилами целлюлозы и кислородным атомом ДМСО наиболее вероятно в области составов $x_D > 0.6$, когда образование "больших" кластеров преобладает над димерами, обладающими гидрофобными свойствами.

Взаимодействие целлюлозы с низкомолекулярными жидкостями оказывает большое влияние на процессы химической и физико-химической переработки целлюлозы. Взаимодействие целлюлозы со смесями вода–ДМСО представляет большой интерес и с точки зрения получения целлюлозы с заданными свойствами, и с точки зрения того, что ДМСО обладает криозащитным воздействием на биологические системы [1], а также находит применение как фармацевтический агент очень низкой токсичности [2]. Прежде чем высказывать предположения о механизме взаимодействия целлюлозы со смесями вода–ДМСО, нам представляется необходимым сделать краткий обзор литературных источников по свойствам бинарных смесей вода–ДМСО.

Суммируя приведенные в анализируемых статьях результаты исследования системы вода–ДМСО различными методами: химической термодинамики [1, 3, 4], рентгеноструктурного анализа [5], масс-спектроскопии [6, 7], ЯМР [8], калориметрии [9] и т.д., можно сделать следующие выводы.

1. В смесях вода–ДМСО существуют три концентрационные области, различающиеся способом, по которому молекулы воды и ДМСО взаимодействуют друг с другом и между собой. Вывод о существовании концентрационных границ x_D = 0.28 и 0.56 сделан авторами [1, 4] на основании парциальных мольных величин, а также их производных по составу. К таким же величинам граничных концентраций приходят авторы [5], анализируя данные, полученные методом дифракции рентгеновских лучей смесей вода–ДМСО. Состав образующихся кластеров изучен авторами [6] с помощью специальной масс-спектрометрической методики прямой изоляции кластеров из смеси растворителей. В этом методе кластеры изолируются (или извлекаются) из капелек жидкости впрыскиванием в вакуумную камеру, где капли жидкости распадаются на кластеры вследствие адиабатического расширения. Слабо взаимодействующие молекулы испаряются из капелек жидкости, а сильно взаимодействующие остаются в кластерах, образованных распадом капель жидкости. Следовательно, наблюдаемая структура кластеров связана с межмолекулярным взаимодействием в растворе.

$0 < x_D < 0.28$. В этом интервале, по данным методики [6] кластеры воды существуют только до концентрации $x_D < 0.07$ и они могут взаимодействовать с одной или двумя молекулами ДМСО. С концентрации 0.07 до концентрации 0.1 происходит резкое, а затем в интервале 0.1–0.28, медленное уменьшение концентрации кластеров воды практически до нуля и рост кластеров ДМСО. Также, начиная с концентрации 0.07 мол. доли ДМСО характеристические пики рентгеновского спектра [5] жидкой воды 2.9, 4.5, 7.1 Å постепенно уменьшаются и перекрываются пиками 2.6 и 5.6 Å межмолекулярного взаимодействия ДМСО. Первый пик 2.6 Å отвечает за внутримолекулярные взаимодействия в ДМСО и ближайшее соседнее O–O-взаимодействие с водой. Пик при 5.6 Å в чистом ДМСО связан с количеством столкновений. Тот факт, что для раствора ДМСО с концентраций до мол. доли 0.28 наблюдается пик при 5.3 Å вместо 5.6 Å, показывает, что в этом интервале концентраций ДМСО существует в виде меньших кластеров с более компактными границами, чем в чистом ДМСО. Эти "маленькие" кластеры состоят из молекул ДМСО, в основном удерживающихся вместе диполями S=O антипараллельно. При этом гидрофобные CH_3-группы располагаются снаружи "маленького" кластера, и, следовательно, ДМСО в результате действует как гидрофобное растворенное вещество. Это хорошо согласуется с данными, полученными в [1], в

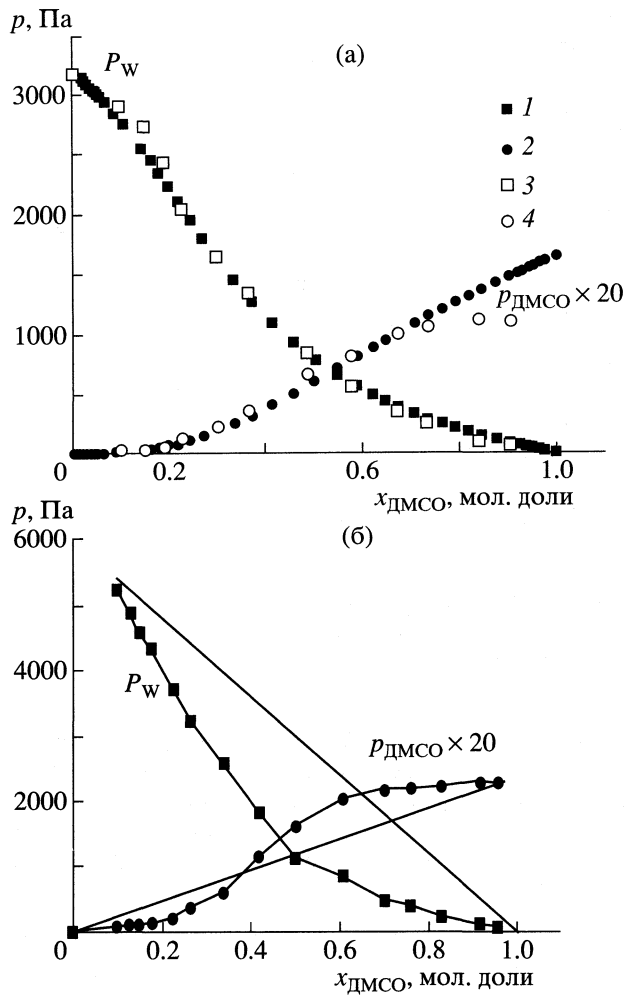


Рис. 1. Парциальные давления насыщенных паров воды и ДМСО над раствором различного состава. Парциальные давления ДМСО для наглядности увеличены в 20 раз а) при температуре 297K (*1*) и (*2*) – данные статьи [1]; (*3*) и (*4*) – данные полученные нами; б) при температуре 308 K.

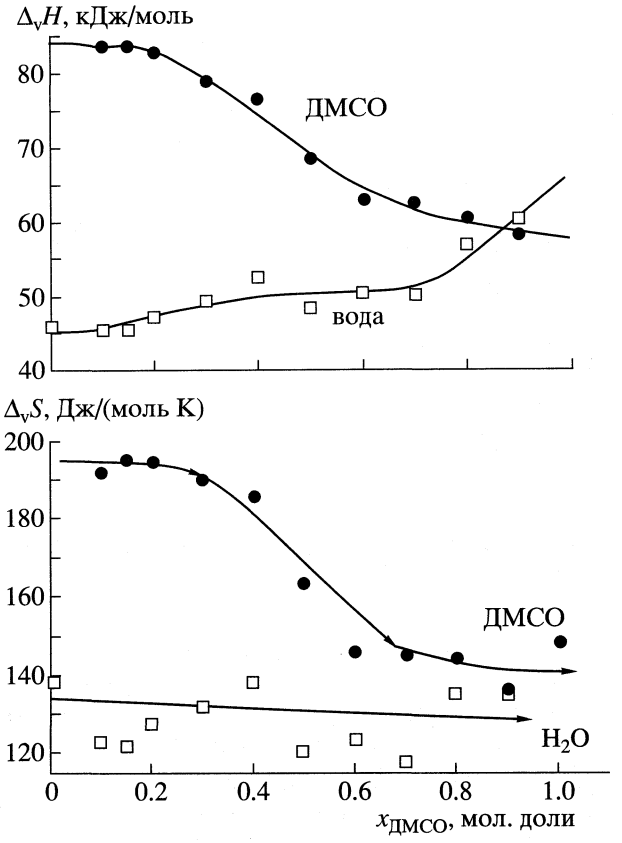


Рис. 2. Энтальпия и энтропия испарения воды и ДМСО из смеси вода–диметилсульфоксид (значения энтальпий и энтропий испарения для чистых воды и ДМСО взяты из [13]).

соответствии с которыми зависимость избыточного парциального мольного объема ДМСО от x_D ясно показывает гидрофобность растворенного вещества в этом интервале концентраций.

0.28 < x_D < 0.56. В этом интервале кластеров воды нет, есть кластеры ДМСО, причем в рамках терминологии авторов статьи [5], это смесь "маленьких" и "больших" кластеров, и их относительное количество постепенно меняется.

x_D > 0.56. В этой области молекулы ДМСО создают "большие" кластеры такой же структуры как в чистом ДМСО. Избыточные величины H_D^E, S_D^E [1, 4] близки к нулю, вероятно вследствие того, что молекулярное окружение ДМСО в растворе в этой области составов почти такое же как в чистом ДМСО. Отрицательное, почти постоянное значение H_W^E в этой области может быть отнесено за счет сильного взаимодействия отдельных молекул воды с такими кластерами ДМСО.

2. Структура сольватной оболочки растворенного вещества не линейно зависит от соотношения компонентов в смеси, а определяется структурой смеси вода–ДМСО. Структура сольватных оболочек всех веществ (2-бутанол, циклопентанол, циклогексанол, фенол), исследованных в [7], проявляет приблизительно одинаковые характеристики, вне зависимости от природы растворенного вещества. При высоких (x_D < 0.1 мол. доли) концентрациях воды растворенное вещество сольватируется преимущественно кластерами воды, в то время как при x_D > 0.1 преимущественно кластерами ДМСО.

В данной работе значения парциальных давлений воды и ДМСО над системами вода–ДМСО и целлюлоза–вода–ДМСО получены эффузионным методом с помощью масс-спектрометра МИ-1201. Подробно методика эксперимента описана в [10, 11]. Методика включает: получение зависимостей ионного тока от температуры и влажности, процедуру определения давления и влажности,

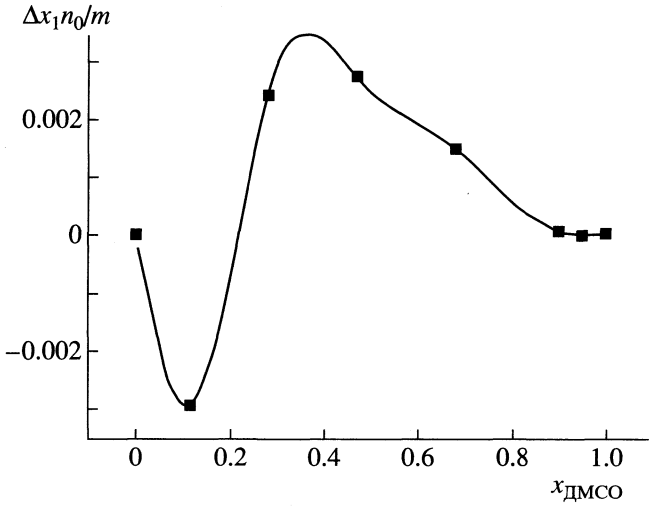


Рис. 3. Изотерма изменения состава смеси вода–ДМСО на целлюлозе.

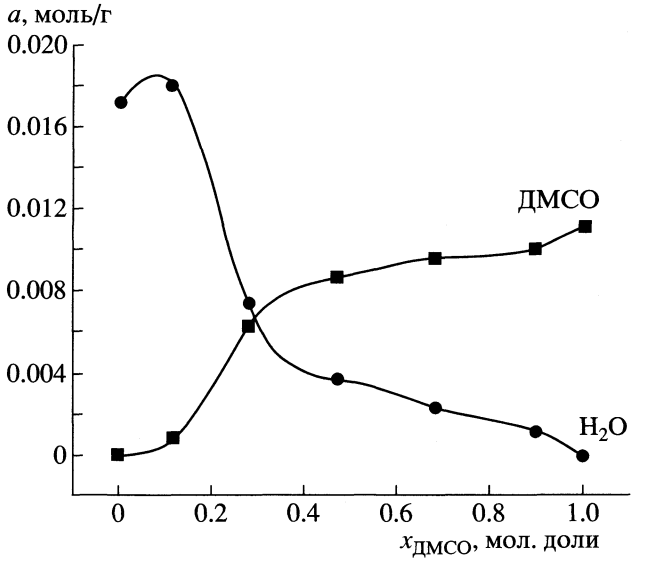


Рис. 4. Рассчитанные индивидуальные изотермы адсорбции (a) воды и ДМСО из смеси вода–ДМСО на целлюлозе.

учет немолекулярного режима эффузии, расчет термодинамических параметров десорбции. Особенности эксперимента при десорбции двух компонентов раствора из системы целлюлоза – двухкомпонентный раствор описаны в [12].

Для сравнения на рис. 1 приведены значения парциальных давлений воды и ДМСО (p_D, p_W), рассчитаные методом численного интегрирования из данных равновесная концентрация – общее давление (x_D, p) – данные статьи [7] и значения парциальных давлений при 298 K, полученные нами непосредственным измерением токов ионизации на масс-спектрометре. За исключением области $x_D > 0.75$ соответствие удовлетворительное.

Кроме того, нами были получены парциальные давления смесей вода–ДМСО при температурах 279, 303, 325, 352 K. Это позволило определить парциальные энтальпии испарения компонентов раствора (рис. 2).

На полученной нами зависимости также можно выделить три области составов, различающиеся характером зависимости парциальных энтальпий испарения от состава раствора. В свете представленного обзора литературы, можно предложить следующую интерпретацию границ этих областей и характера взаимодействий в этих областях составов.

Свойства системы вода–ДМСО, вероятно, связаны не с изменением состава ассоциатов типа ДМСО · $2H_2O$, ДМСО · $3H_2O$, 2ДМСО · H_2O и т.д., поскольку их доля во всех областях составов невелика [6]. Так, в области составов $0 < x_D < 0.28$ преобладают либо кластеры воды, взаимодействующие с одной или двумя молекулами ДМСО (кроме кластеров воды, не взаимодействующих с ДМСО), либо димеры ДМСО или "маленькие" кластеры ДМСО, обладающие гидрофобными свойствами. Поэтому в этой области концентраций энтальпия испарения воды из раствора постоянна и близка к энтальпии испарения чистой воды. Также постоянные и очень высокие значения энтальпии испарения ДМСО связаны с разрывом связей в димерах или "маленьких" кластерах.

В области $0.28 < x_D < 0.56$ энтальпия испарения воды по-прежнему остается постоянной, поскольку вода не участвует в образовании кластеров. Для ДМСО – это смесь "маленьких" и "больших" кластеров с постепенным изменением их соотношения. Поэтому энтальпия испарения ДМСО довольно быстро уменьшается, приближаясь к значению чистого ДМСО. В области $x_D > 0.56$ энтальпия испарения ДМСО практически постоянна и близка к чистому ДМСО, поскольку структура больших кластеров ДМСО такая же как в чистом ДМСО. А для воды наблюдается увеличение энтальпии испарения, что может быть отнесено за счет сильного взаимодействия отдельных молекул воды с такими кластерами ДМСО. Величина $\Delta_v S$ для ДМСО (рис. 2) уменьшается по мере образования кластеров большого размера, а энтропия испарения воды остается приблизительно одинаковой.

Как уже было отмечено в обзоре литературы [6] структура сольватной оболочки растворенного в смеси вода–ДМСО вещества не линейно зависит от соотношения компонентов в смеси, а определяется структурой смеси вода–ДМСО. Можно предположить, что и взаимодействие целлюлозы со смесью вода–ДМСО не будет подчиняться аддитивности.

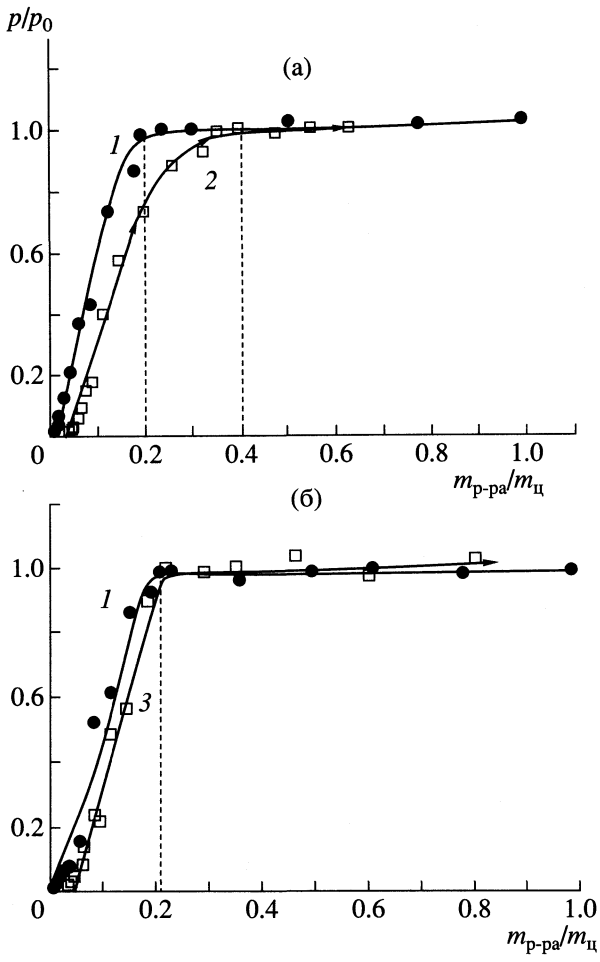


Рис. 5. Относительное давления паров воды над образцом целлюлозы, смоченной водой (*1*) и растворами вода–ДМСО с $x_D = 0.05$ (*2*), 0.15 (*3*).

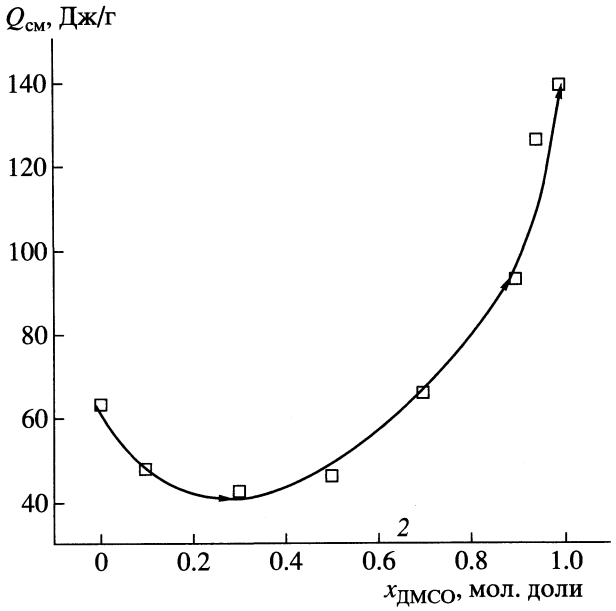


Рис. 6. Теплота смачивания целлюлозы смесью вода–ДМСО.

Изотерма изменения состава, полученная на основании измерения показателя преломления жидкости до и после сорбции на целлюлозе при 298 K представлена на рис. 3. Изотерму изменения состава можно рассматривать как разность индивидуальных изотерм компонентов 1 и 2 [14].

$$\Delta x_1 n_0/m = n_1^s(1 - x_1) - n_2^s x_1, \qquad (2)$$

где Δx_1 – изменение концентрации (мол. доли) компонента 1, n_0 – общее количество молей в исходном растворе, вступающем в контакт с адсорбентом, m – масса адсорбента (в нашем случае целлюлозы), г, n_1^s, n_2^s – количество адсорбированных компонентов 1 и 2, моль/г (1 – ДМСО, 2 – вода), x_1 – концентрация (мол. доли) компонента 1 в растворе.

Если принять некоторые допущения [15], в частности, что объем, приходящийся на 1 моль i-го компонента в адсорбционном слое, не зависит от концентрации адсорбата в растворе, и адсорбция из раствора имеет вытеснительный характер, то

$$n_1^s/(n_1^s)_m + n_2^s/(n_2^s)_m = 1, \qquad (3)$$

где $(n_1^s)_m$ и $(n_2^s)_m$ – предельные величины адсорбции компонента 1 и 2 соответственно.

Совместное решение уравнений (2) и (3) позволяет рассчитать индивидуальные изотермы адсорбции компонентов 1 и 2, n_1^s и n_2^s соответственно, если известны предельные величины адсорбции $(n_1^s)_m$ и $(n_2^s)_m$ и изотерма изменения состава $\Delta x_1 n_0/m$.

Задав величину предельной сорбции из полученных ранее индивидуальных изотерм для воды – 0.017 моль/г и для ДМСО – 0.011 моль/г, получены две изотермы, разность которых дает изотерму изменения состава (рис. 4).

Аномально высокая сорбция воды на целлюлозе в присутствии небольших количеств ДМСО подтверждается данными независимого эффузионного эксперимента, в котором определялось изменение относительного давления паров воды при 298 K над образцом целлюлозы, смоченным водой и растворами вода–ДМСО с мольной долей <0.15, когда давлением паров ДМСО можно пренебречь. Содержание воды на целлюлозе, при котором начинается отклонение давления от p_0, в случае целлюлозы, смоченной раствором вода–ДМСО с концентрацией $x_D = 0.05$, превышает аналогичное значение для целлюлозы, смоченной раствором с $x_D = 0.15$ и чистой водой (рис. 5).

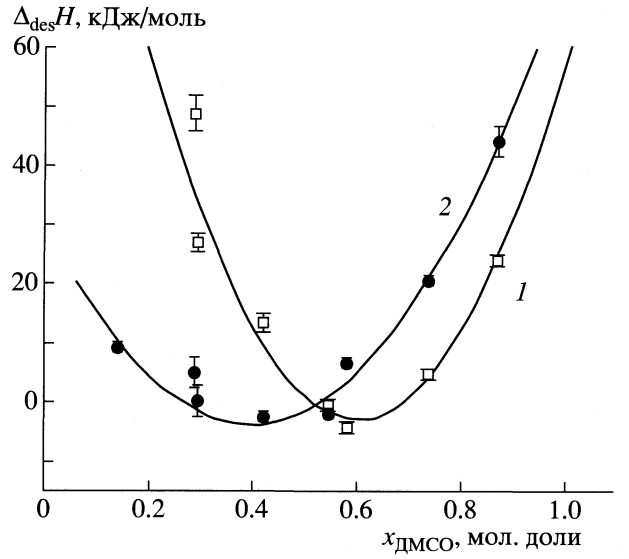


Рис. 7. Энтальпии десорбции воды (*1*) и ДМСО (*2*) из системы вода–ДМСО–целлюлоза.

Из полученных нами индивидуальных изотерм сорбции воды и ДМСО, видно, что в области концентраций $0 < x_D < 0.28$ преобладает сорбция воды на целлюлозе, причем в присутствии малых количеств ДМСО $x_D \sim 0.1$ – на границе разрушения кластеров воды (по данным [6, 7]) сорбция больше, чем из чистой воды. Это согласуется, несмотря на абсолютно другую методику, с ЯМР-наблюдением аномального увеличения подвижности молекул воды только при $x_D > 0.1$ [8]. В области $x_D > 0.56$ преобладает сорбция ДМСО (сорбция воды практически равна нулю).

На рис. 6, 7 показаны теплоты смачивания целлюлозы смесью вода–ДМСО (рис. 6) и энтальпии процесса десорбции воды и ДМСО из системы вода–ДМСО–целлюлоза (рис. 7).

Из полученных нами индивидуальных изотерм (рис. 4) видно, что до концентрации ДМСО равной 0.28 мол. доли преобладает сорбция воды, а после 0.6 преобладает сорбция ДМСО. Следовательно, повышение энтальпии десорбции в области составов смеси $x_D > 0.6$ мол. доли можно объяснить наличием специфических взаимодействий между целлюлозой и ДМСО – образование водородной связи между гидроксилами целлюлозы и кислородным атомом ДМСО. Причем, в области меньших концентраций, когда ДМСО существует в виде димеров или маленьких кластеров в которых молекулы ДМСО удерживаются вместе диполями S=O антипараллельно [5] и гидрофобные CH_3-группы располагаются снаружи, такого рода специфическое взаимодействие невозможно. Согласно нашим данным (рис. 2), энергия взаимодействия ДМСО–ДМСО в области составов, где существуют димеры, существенно превышает энергию взаимодействия ДМСО–ДМСО в области составов, близких к чистому ДМСО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-96478 р2003цчр).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lai J.T.W., Lau F.W., Koga Y.K. et al.* // J. Solut. Chem. 1995. V. 24. № 1. P. 89.
2. *Catalan J., Diaz C., Carcia-Blanco F.* // J. Org. Chem. 2001. V. 66. P. 5846.
3. *Cowie J.M.G., Toporowski P.M.* // Can. J. Chem. 1961. V. 39. P. 2240.
4. *Koga Y.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 5172.
5. *Koga Y., Kasahara Y., Yoshino K., Nishikawa K.* // J. Solut. Chem. 2001. V. 30. № 10. P. 885.
6. *Shin D.N., Wijnen J.W., Engberts J.B.F.N., Wakisaka A.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 6759.
7. *Shin D.N., Wijnen J.W., Engberts J.B.F.N., Wakisaka A.* // J. Ibid. 2002. V. 106. P. 6014.
8. *Barker E.S., Jonas J.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1730.
9. *Lam S.Y., Benoit R.L.* // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 718.
10. *Пелипец О.В., Захаров А.Г., Прусов А.Н. и др.* // Журн. химии, 2001. Т. 75. № 12. С. 2202.
11. *Zakharov A.G., Pelipets O.V., Voronova M.I. et al.* // J. "Molecular Liquid". 2002.
12. *Захаров А.Г., Воронова М.И.* Пелипец О.В. и др. // Журн. физ. химии, 2005. Т. 79. № 7. С. 1225.
13. Физические величины. Справочное изд. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
14. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 322.
15. *Kipling J.J., Tester D.A.* // J. Chem. Soc. 1952. P. 4123.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1477–1481

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.64:536.7

ЭНТАЛЬПИЯ НАБУХАНИЯ СЕТЧАТО-СШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ β-ВИНИЛОКСИЭТИЛАМИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ И ЭТАНОЛЕ

© 2006 г. Е. М. Тажбаев*, Е. С. Мустафин, М. Ж. Буркеев*, Б. К. Касенов****

**Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова*

***Министерство образования и науки республики Казахстан, Институт фитохимии, Караганда*

E-mail: tazhbaev@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2005 г.

Исследована термодинамика набухания сополимеров β-винилоксиэтиламида акриловой кислоты с акриламидом и N-винилпирролидоном различного состава в воде и этаноле. Установлено, что набухание сополимеров в воде характеризуется большими отрицательными значениями энтальпии, а набухание в этаноле сопровождается эндотермическим эффектом. Экспериментально подтверждена контракция гидрогеля при повышении температуры.

Полимерные гели, представляющие собой набухшие в растворителе пространственно-сшитые полимеры, привлекают в последнее время все большее внимание исследователей. Интерес обусловлен их уникальными свойствами, важнейшими из которых являются способность сорбировать растворитель, объем которого в десятки и сотни раз превышает объем самого образца полимера, кроме того, для гелей характерно скачкообразное и обратимое изменение внешних параметров в ответ на незначительные изменения условий окружающей среды (pH, температуры, присутствия низкомолекулярных соединений и др.). Эти свойства гелей открывают широкие перспективы их практического применения в различных областях: в медицине, промышленности, растениеводстве, быту и др. Сфера их использования может быть существенно расширена, когда будет разработана общая теория набухания, которая даст исследователям возможность управлять свойствами геля как на макро-, так и на микроуровне[1–3].

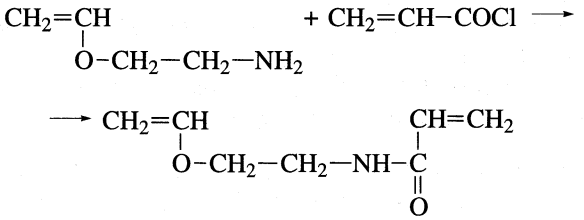
В качестве объекта исследования нами выбраны гели на основе сополимеров нового дивинилового мономера – β-винилоксиэтиламида акриловой кислоты [4, 5]. Ранее установлено, что на степень набухания сополимеров β-винилоксиэтиламида акриловой кислоты (β-ВОЭА АК) с акриламидом (АА) и N-винилпирролидоном (N-ВП) существенно влияют внешние стимулы: pH среды, добавление органического растворителя, электролита и др. [6, 7]. Получить информацию о термодинамическом сродстве растворителя к полимеру, выявить причины энергетических взаимодействий, оценить термодинамическую устойчивость бинарных систем полимер–растворитель и зависимость ее от температуры, предсказать возможность распада при охлаждении или нагревании, и, наконец, связать термодинамические параметры набухания с основными элементами структуры самих полимеров, позволяет изучение термодинамики коллапса и набухания полимеров [8].

В связи с этим нами проведено термохимическое исследование набухания сополимеров β-ВОЭА АК с АА и N-ВП при 278 K в воде и этиловом спирте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энтальпию набухания, или интегральную теплоту набухания, измеряли на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК I-1А. Погрешность эксперимента и однородности дисперсий определения тепловых эффектов рассчитывали с применением критерия Стьюдента и Бартлетта [9].

β-ВОЭА АК синтезировали конденсацией моновинилового эфира моноэтаноламина с хлорангидридом акриловой кислоты [5] по схеме:



(выход – 82%, $T_{кип}$ = 363 K, p = 2 мм рт. ст., d_4^{20} = = 1.0824, n_D^{20} = 1.4786). Продукт идентифицирован данными ИК-спектра и элементного анализа.

Сополимеры β-ВОЭА АК с АА и N-ВП получали совместной полимеризаций мономеров в присутствии радикалообразующего инициатора – динитрил азобисизомасляной кислоты, при исходном

Таблица 1. Энтальпии набухания сополимеров в воде при массовой доле полимеров, равной 0.0018 (I), 0.0014 (II) и 0.0010 (III)

m, г	$-\Delta H_{набух}$, Дж/г	m, г	$-\Delta H_{набух}$, Дж/г	m, г	$-\Delta H_{набух}$, Дж/г
Сополимер β-ВОЭА АК–АА состава 28 : 72 мол. %					
I		II		III	
0.0090	32.44	0.0068	28.23	0.0048	26.66
0.0090	32.44	0.0068	28.08	0.0048	26.66
0.0091	32.42	0.0069	28.26	0.0047	27.23
0.0090	33.00	0.0066	28.33	0.0046	26.30
0.0091	33.41	0.0068	28.23	0.0048	26.45
	(32.74 ± 0.5)		(28.22 ± 0.1)		(26.66 ± 0.4)
Сополимер β-ВОЭА АК–N-ВП состава 6 : 94 мол. %					
I		II		III	
0.0091	79.78	0.0069	75.22	0.0046	73.91
0.0090	79.78	0.0068	76.03	0.0046	74.56
0.0091	79.36	0.0068	76.03	0.0047	74.04
0.0092	79.33	0.0067	76.86	0.0045	72.00
0.0090	78.88	0.0070	75.29	0.0045	74.66
	(79.43 ± 0.4)		(75.88 ± 0.8)		(73.83 ± 1.3)
Сополимер β-ВОЭА АК–N-ВП состава 53 : 47 мол. %					
I		II		III	
0.0094	100.85	0.0069	88.26	0.0045	82.87
0.0092	101.08	0.0068	89.00	0.0046	84.13
0.0092	101.08	0.0067	88.66	0.0047	84.04
0.0093	100.64	0.0068	88.38	0.0045	81.55
0.0091	101.00	0.0069	88.26	0.0047	83.19
	(100.93 ± 0.2)		(88.51 ± 0.4)		(83.16 ± 1.3)

Примечание. В скобках приведены средние значения.

мольном соотношении сомономеров 10 : 90, 15 : 85 и 25 : 75 мол.% соответственно. В зависимости от природы сомономеров и их соотношения в исходной смеси степень конверсии мономеров составила 67.3–86.9 мас. %. О размерах геля судили по значениям объемов образцов геля после синтеза (V_0) и при достижении равновесного набухания (V). Значения V_0 и V измеряли на катетометре КИ-8. Исходные образцы имели сферическую форму со средним диаметром 0.2 см.

Калориметрические опыты заключались в измерении количества теплоты, выделявшейся при разбивании ампул с навеской полимера в избытке растворителя. Экспериментальное определение энтальпии набухания сополимеров β-ВОЭА АК с АА и N-ВП в воде и этаноле проводили в режиме автоматической компенсации тепла при массовой доле полимеров от 0.00028 до 0.002. Применение больших навесок полимеров приводит к значительному увеличению продолжительности тепловой реакции и затрудняет получение достоверных результатов. Регистрацию осуществляли посредством самопишущего потенциометра КСП-4 и параллельно прецизионным интегратором ИП-4. Время предварительного термостатирования образца 2 ч. Перед началом опыта проводили калибровку прибора путем подачи на встроенный нагреватель калибровочного напряжения и измерения выделившейся мощности. Проверку работы калориметра производили по измерению теплоты растворения трижды перекристаллизованного KCl при разбавлениях равных 1 : 1600, 1 : 2400, 1 : 3200 (моль соли : моль воды). Полученная величина средней теплоты растворения KCl в воде, равная 17860 ± 283 Дж/моль, удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной (17577 ± 34 Дж/моль [10]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из экспериментальных данных, представленных в табл. 1, видно, что набухание сополимеров в воде характеризуется большими отрицательны-

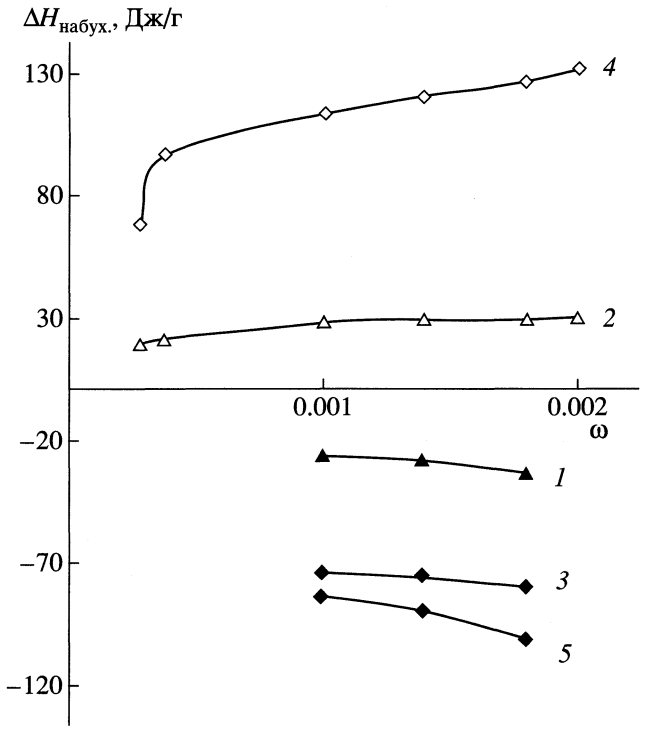


Рис. 1. Зависимости энтальпии набухания ($\Delta H_{набух}$), сополимера β-ВОЭА АК с АА состава 28:72 мол. % (*1*, *2*) и с N-ВП состава 6:94 мол. % (*3*, *4*) и 53:47 мол. % (*5*) в воде (*1*, *3*, *5*) и этаноле (*4*, *2*) от массовой доли полимеров (ω) в системе.

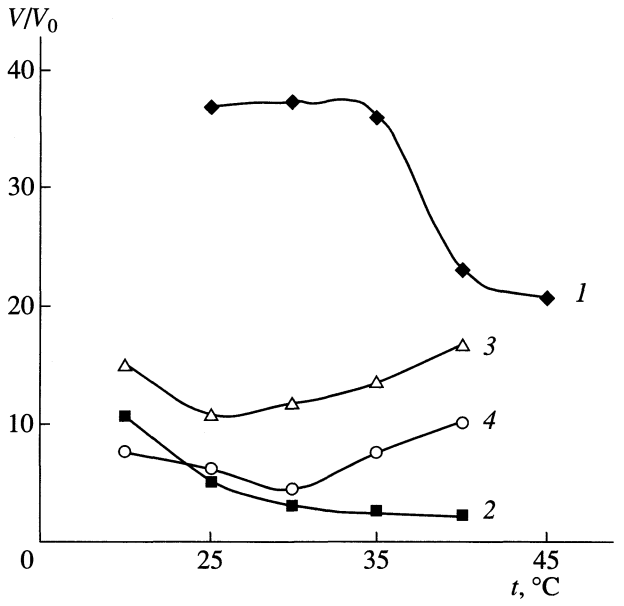


Рис. 2. Влияние температуры на набухание гидрогелей на основе сополимера β-ВОЭА АК с N-ВП состава 6:94 (*1*), 23:77 мол. % (*2*) и с АА состава 12:88 (*3*), 17:83 мол. % (*4*) соответственно.

ми значениями энтальпии набухания. Экзотермический эффект набухания сополимеров в воде, по-видимому, обусловлен образованием сольватированных комплексов полимер–вода. Величина энтальпии набухания сополимера β-ВОЭА АК – АА существенно зависит от концентрации полимера в системе (рис. 1), повышение доли которого ведет к росту удельной энтальпии этого процесса. Набухание сополимеров β-ВОЭА АК с N-винилпирролидоном сопровождается большим выделением тепла, нежели чем с акриламидом, что вполне коррелирует с данными, представленными ранее по степени набухания этих сополимеров в воде [6, 7].

При этом обращает на себя внимание тот факт, что сополимер β-ВОЭА АК – N-ВП, содержащий большее число звеньев сшивающего сомономера β-ВОЭА АК, при набухании имеет более высокий экзотермический эффект по сравнению с менее сшитым аналогом. Казалось бы, увеличение степени сшивки полимерной сетки должно привести к ограничению доступа молекул сольватирующей жидкости к звеньям цепи и, как следствие, снижению энтальпии набухания. Однако экспериментально нами обнаружена обратная зависимость количества выделившегося тепла от степени сшивки. Подобное возможно в том случае, если сольватация молекулами воды звеньев β-ВОЭА АК приводит к большему выигрышу энергии, нежели звеньев N-ВП и возможностью сорбировать большее число молекул воды звеньями β-ВОЭА АК, поскольку в составе последнего имеется большее количество функциональных групп.

Величины энтальпии набухания исследуемых сополимеров в несколько раз выше аналогичных параметров набухания большинства известных полимеров [8], несмотря на то, что измерения теплот набухания проводили в сильно разбавленных системах. Высокие величины энтальпии набухания свидетельствуют о значительной степени сродства воды к исследуемым полимерам.

Поскольку набухание сополимеров β-ВОЭА АК в воде сопровождается значительным экзотермическим эффектом, можно предположить, что при повышении температуры энтальпийная составляющая общей энергии Гиббса процесса будет способствовать смещению равновесия в сторону, противоположную набуханию гидрогеля. На рис. 2 показана экспериментально установленная зависимость изменения объема гидрогелей сополимеров β-ВОЭА АК с β-ВП и АА от температуры. Видно, что для сополимера β-ВОЭА АК – N-ВП с повышением температуры в интервале от 20 до 45°С наблюдается контракция гелей. При этом объемно-фазовый переход происходит дискретно, т.е. повышение температуры до некоторого критического значения практически не влияет на набухание сополимеров, а в опре-

Таблица 2. Энтальпии набухания сополимеров в этаноле при массовой доле полимеров, равной 0.00028 (I), 0.00037 (II) и 0.0017 (III)

m, г	$\Delta H_{набух}$, Дж/г	m, г	$\Delta H_{набух}$, Дж/г	m, г	$\Delta H_{набух}$, Дж/г
Сополимер β-ВОЭА АК–АА состава 28 : 72 мол. %					
I		II		III	
0.0029	30.00	0.0019	21.05	0.0014	19.29
0.0030	30.00	0.0019	21.58	0.0015	18.66
0.0029	30.34	0.0017	21.18	0.0014	18.57
0.0029	30.69	0.0018	21.11	0.0014	18.57
0.0029	30.34	0.0019	22.10	0.0014	19.28
	(30.28 ± 0.3)		(21.40 ± 0.5)		(18.88 ± 0.4)
Сополимер β-ВОЭА АК–N-ВП состава 6 : 94 мол. %					
I		II		III	
0.0030	130.66	0.0019	95.79	0.0013	66.15
0.0029	133.10	0.0019	96.31	0.0013	68.46
0.0029	131.38	0.0019	95.79	0.0014	68.57
0.0028	131.43	0.0018	97.78	0.0014	68.57
0.0028	132.14	0.0018	97.22	0.0014	68.57
	(131.74 ± 1.1)		(96.58 ± 1.2)		(68.06 ± 0.9)

Примечание. В скобках приведены средне значения.

деленной области температур наблюдается резкое скачкообразное уменьшение сорбционной емкости гидрогелей. Амплитуда скачка и область температур, в которой он происходит, зависит от состава сополимера. Повышение содержания в сополимере звеньев N-ВП и, соответственно, уменьшение числа звеньев β-ВОЭА АК смещает объемно-фазовый переход в область более высоких температур. При этом объемы гидрогелей способны претерпевать изменения более, чем на 40%.

Наряду с экзотермическим эффектом набухания сополимеров столь значительное уменьшение объема гидрогеля с повышением температуры может быть обусловлено усилением гидрофобного притяжения. Согласно современным представлениям [11], основной причиной гидрофобных взаимодействий является выигрыш в энтропии за счет уменьшения структурирования воды в окрестности гидрофобных групп. С повышением температуры вклад энтропии в общую свободную энергию растет, следовательно, увеличивается и роль гидрофобного взаимодействия. Таким образом, дискретный переход из набухшего в сколлапсированное состояние гидрогелей сополимеров β-ВОЭА АК с N-ВП при повышении температуры обуславливается как энтальпийными, так и энтропийными составляющими общей свободной энергии процесса.

Несколько иначе ведут себя, в аналогичных условиях, гидрогели сополимеров β-ВОЭА АК с АА. Как видно из экспериментальных данных (рис. 2), зависимость степени набухания гидрогеля от температуры носит экстремальный характер. С повышением температуры гидрогель первоначально подвергается контракции, а затем при некотором значении температуры набухает. Можно предположить, что выше некоторой критической температуры определяющим фактором набухающего поведения гидрогелей становится гидролиз акриламидных звеньев. Возникновение в результате гидролиза одноименно заряженных групп ведет к взаимному отталкиванию макромолекул друг от друга и переходу субцепи из конформации плотной глобулы в конформацию рыхлого клубка.

На набухание сополимеров существенное влияние оказывает природа растворителя [1–3]. С целью получения дополнительной информации о термодинамическом сродстве этанола к полимерам нами экспериментально найдены энтальпии набухания сополимеров β-ВОЭА АК с АА и N-ВП состава 28:72 мол. % и 6:94 мол. % соответственно в последнем.

В работах [4, 5, 12] показано, что гидрогели сополимеров β-ВОЭА АК с АА и N-ВП при добавлении в систему полимер–вода органического растворителя значительно сокращают свои размеры. Одной из вероятных причин такого поведения является ухудшение термодинамического качества растворителя. Действительно, из представленных в табл. 2 данных видно, что набухание сополимеров в этаноле сопровождается значительным эн-

дотермическим эффектом. Следовательно, образование сольватированных комплексов полимер–этанол энергетически невыгодно. Кроме того, этанол, являясь менее полярным растворителем, чем вода, в меньшей степени способствует диссоциации и образованию заряженных фрагментов в макроцепи. Оба приведенных обстоятельства в совокупности оказывают подавляющее влияние на набухание исследуемых гидрогелей. Эндотермический эффект набухания для системы β-ВОЭА АК с АА менее выражен, чем для системы β-ВОЭА АК–N-ВП. Величины $\Delta H_{набух}$ сополимеров в этаноле также зависят от соотношения компонентов в системе полимер–растворитель (рис. 1).

Таким образом, термодинамические характеристики набухания сополимеров β-ВОЭА АК с АА и N-ВП в исследуемых растворителях показали большее термодинамическое сродство к полимерам воды чем этанола. Величина энтальпии набухания сополимеров хорошо коррелирует с описанными ранее результатами и дает дополнительную информацию о влиянии температуры и природы растворителя на устойчивость бинарных систем полимер–растворитель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tanaka T.* // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 820.
2. *Osada Y., Gong J.P., Tanaka Y.* // J. Macromol. Sci. C. 2004. V. 44. № 1. P. 87.
3. *Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К.* Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. Алматы: Гылым, 2002. 220 с.
4. *Zhakupbekova E.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeev M.Zh. et al.* // Polymer Sci. 2005. Ser. B. V. 47. № 3–4. P.104.
5. *Жакупбекова Э.Ж., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Курманалиев О.Ш.* // Высокомолекуляр. соединения. 2005. Сер. Б. Т. 47. № 4. С. 684.
6. *Жакупбекова Э.Ж., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж. и др.* // Известия вузов. 2003. Сер. Химия и хим.тех. Т. 46. Вып.7. С. 62.
7. *Жакупбекова Э.Ж., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Курманалиев О.Ш.* // Вестн. Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева. 2004. № 1. С. 192.
8. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
9. *Спиридонов В.П., Лопаткин А.А.* Математическая обработка физико-химических данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221с.
10. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных расторов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
11. *Филиппова О.Е.* // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Сер. С. Т. 42. № 12. С. 2328.
12. *Тажбаев Е.М., Жакупбекова Э.Ж., Буркеев М.Ж., Курманалиев О.Ш.* // Вестн. КазНУ им. аль-Фараби. 2003. Сер. Хим. № 2(30). С. 118.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1482–1485

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:542.924

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ С ЧАСТИЧНО ГИДРОФОБИЗОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2006 г. О. Н. Ставинская, И. В. Лагута, П. А. Кузема

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: laguta@i.com.ua

Поступила в редакцию 28.10.2005 г.

Методом газофазного модифицирования получены образцы высокодисперсного кремнезема с различной степенью замещения силанольных групп на триметилсилильные. Изучена адсорбция витаминов B1, B6 и E на исходном и модифицированных кремнеземах. Показано, что модифицированные адсорбенты со степенью замещения силанольных групп до 40% обладают повышенным сродством к молекулам витаминов, при этом адсорбционные свойства модифицированных кремнеземов зависят от природы адсорбата и количества привитых групп.

Высокодисперсный кремнезем широко используется в медицине в качестве энтеросорбента, носителя лекарственных препаратов, наполнителя в таблетках, зубных пастах, стоматологических материалах [1]. Адсорбционные свойства и возможности применения кремнезема определяются присутствием на его поверхности большого количества гидроксильных групп, обуславливающих значительную сорбционную способность частиц по отношению к воде, белкам, микроорганизмам, биоактивным соединениям и лекарственным препаратам, молекулы которых содержат в структуре полярные группы [1, 2]. Вместе с тем, гидроксилированные кремнеземы характеризуются невысокими адсорбционными свойствами по отношению к неполярным молекулам, а при введении в организм могут проявлять себя как биологически активные материалы [3–5]. Перспективными производными гидрофильного кремнезема с точки зрения применения в медицине представляются адсорбенты с частично гидрофобизованной поверхностью. Частичное замещение силанольных групп на гидрофобные могло бы уменьшить повреждающее воздействие кремнезема на клетку [3, 4] при сохранении необходимой смачиваемости частиц водой, а также расширить спектр адсорбируемых соединений за счет появления на поверхности новых адсорбционных центров. Целью настоящей работы было сравнительное исследование свойств исходного кремнезема и модифицированных адсорбентов, содержащих на поверхности гидроксильные и метильные группы. Изменение адсорбционных характеристик у модифицированных кремнеземов изучали на примере витаминов B1, B6, E, молекулы которых содержат полярные группы и гидрофобные фрагменты различной протяженности и структуры.

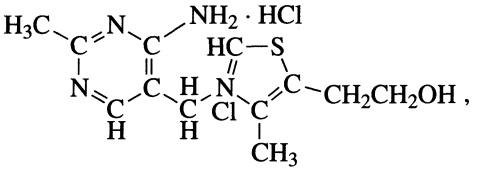
В качестве исходного адсорбента использовали пирогенный кремнезем А-200 с удельной поверхностью 200 м^2/г (А-200). Модифицирование поверхности осуществляли путем хемосорбции триметилхлорсилана из газовой фазы в автоклаве при температуре 300°C. Варьируя количество вводимого модификатора, получали образцы с различной степенью замещения силанольных групп на триметилсилильные, степень модифицирования поверхности (θ) контролировали с помощью метода ИК-спектроскопии. Обозначения и некоторые характеристики полученных образцов приведены в табл. 1. В связи с предполагаемым использованием адсорбентов в водных растворах и биологических средах, изучали процессы смачивания полученных образцов водой и реологические характеристики суспензий. На основании полученных данных (табл. 1, [6, 7]) для дальнейших исследований были выбраны образцы со степе-

Таблица 1. Степень замещения силанольных групп на триметилсилильные (θ) удельная поверхность ($S_{уд}$) и константа скорости смачивания водой ($k_{см}$) для исходного и модифицированных кремнеземов

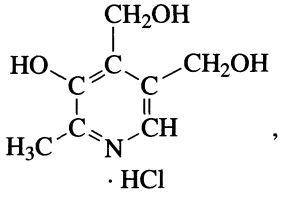
Образец	θ, %	$S_{уд}$, м^2/г	$k_{см} \times 10^3$, с$^{-1}$
А-200	0	200	11.4
АМТ-0.07	7	196	–
АМТ-0.12	12	191	10.2
АМТ-0.25	25	183	–
АМТ-0.40	40	175	8.4
АМТ-0.55	55	171	3.5
АМТ-0.60	60	169	0
АМТ-0.75	75	165	0

нью замещения силанольных групп до 40%, характеризующиеся скоростью смачивания и реологическими свойствами, близкими к свойствам исходного кремнезема. Кинетику смачивания образцов водой изучали по методике, описанной в работе [6], удельную поверхность – методом тепловой десорбции азота. Адсорбцию витаминов на исходных и модифицированных кремнеземах определяли по изменению концентрации растворов после контакта с навеской адсорбента, концентрацию растворов измеряли спектрофотометрически. Изотермы адсорбции обрабатывали по уравнению Ленгмюра; для характеризации адсорбентов использовали также коэффициент k распределения адсорбата между поверхностным слоем адсорбента и объемной фазой [8]. Величину k определяли по начальному участку изотерм или вычисляли из параметров уравнения Ленгмюра [8]; при различных способах определения получали близкие значения величины k.

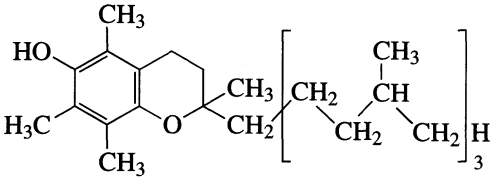
На рис. 1 приведены примеры изотерм адсорбции витаминов B1, B6 и E:



(B1)



(B6)



(E)

исходным и модифицированными кремнеземами, в табл. 2 – физико-химические параметры адсорбции, полученные путем линеаризации соответствующих изотерм в координатах уравнения Ленгмюра. Анализ полученных результатов обнаруживает общую закономерность в адсорбции различных веществ на поверхности исходного и модифицированных кремнеземов. Как видно из данных табл. 2, модифицированные адсорбенты характеризуются большими, по сравнению с исходным кремнеземом, значениями константы адсорбционного равновесия K по отношению ко всем трем адсорбируемым веществам, при этом в случае витаминов B1 и E, содержащих в структуре несколько гидрофобных групп, константа K

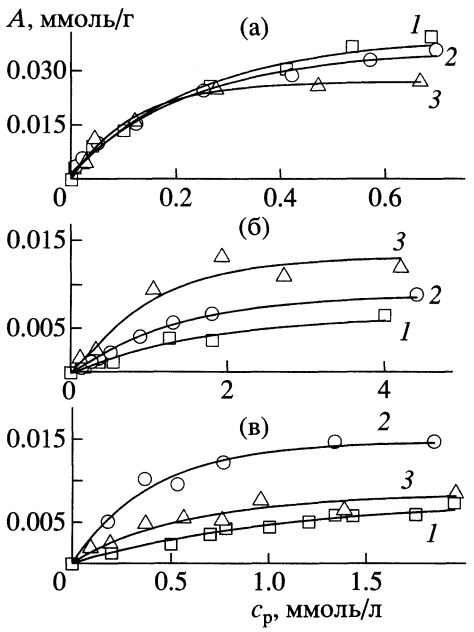


Рис. 1. Изотермы адсорбции витаминов B1, B6 и E на исходном и модифицированных кремнеземах: а – водный раствор витамина B1, pH 7.1; б – спиртовый раствор витамина E; в – водный раствор витамина B6, pH 6.2; *1* – A-200, *2* – AMT-0.12 (а, в), 0.07 (б), *3* – AMT-0.40; c_p – равновесная концентрация; A – адсорбция.

Таблица 2. Физико-химические параметры адсорбции витаминов на исходном и модифицированных кремнеземах

Адсорбент	A	K	R
B1, водный раствор, pH 7.1			
A200	49 ± 6	5080 ± 552	0.94
AMT-0.12	42 ± 4	6333 ± 666	0.98
AMT-0.40	32 ± 2	8582 ± 514	0.99
B6, водный раствор, pH 6.2			
A200	16 ± 3	432 ± 37	0.91
AMT-0.12	19 ± 1	2485 ± 402	0.99
AMT-0.40	10 ± 2	2044 ± 452	0.97
E, спиртовый раствор			
A200	13 ± 3	290 ± 44	0.87
AMT-0.07	15 ± 2	393 ± 31	0.95
AMT-0.40	17 ± 4	660 ± 190	0.89

Обозначения: A – предельная адсорбция, мкмоль/г; K – константа адсорбционного равновесия, л/моль; R – коэффициент корреляции для линеаризованной формы уравнения Ленгмюра.

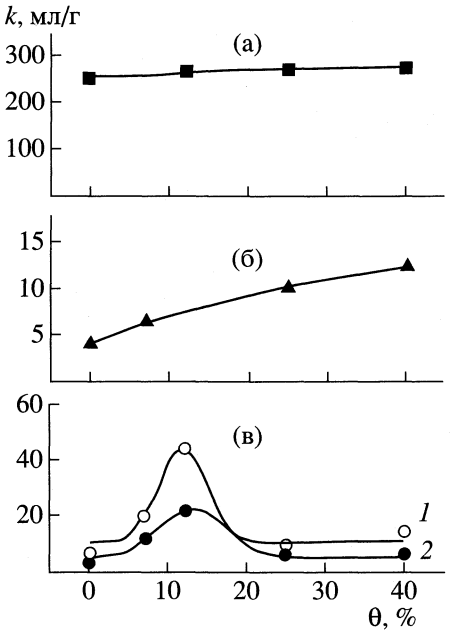


Рис. 2. Коэффициент распределения твердое тело/раствор для витаминов B1, E и B6 в зависимости от степени модифицирования поверхности кремнезема: а – водный раствор витамина B1, pH 7.1; б – спиртовый раствор витамина E; в – водный раствор витамина B6, pH 7.1 (кривая *1*) и 3.8 (кривая *2*); *k* – коэффициент распределения; θ – степень модифицирования поверхности.

увеличивается при увеличении количества триметилсилильных групп на поверхности адсорбента. Наблюдаемое увеличение сродства адсорбатов к поверхности модифицированных кремнеземов обусловлено, по всей видимости, дополнительными дисперсионными взаимодействиями между триметилсилильными группами и углеводородными фрагментами молекул витаминов. Можно отметить также некоторое снижение величины предельной адсорбции витаминов при значительной степени модифицирования поверхности. Поскольку, как известно [9–11], адсорбция витаминов B1, B6 и E на исходном кремнеземе осуществляется за счет взаимодействия адсорбатов с ≡SiO$^-$ или ≡SiOH-группами поверхности, наблюдаемое для модифицированных образцов снижение емкости монослоя может быть обусловлено уменьшением у них количества силанольных групп, а также изменением конфигурации адсорбционных комплексов в результате дополнительных взаимодействий между гидрофобными фрагментами поверхности и молекул адсорбата. Таким образом, присутствие триметилсилильных групп двояким образом влияет на адсорбцию витаминов: с одной стороны, приводит к увеличению константы взаимодействия, с другой стороны, ведет к снижению емкости монослоя. Результирующее действие этих факторов на адсорбцию витаминов зависит от степени модифицирования поверхности кремнезема и природы адсорбата.

На рис. 2 приведены данные об изменении коэффициента распределения витаминов между поверхностым слоем адсорбента и раствором в зависимости от степени модифицирования кремнеземов триметилсилильными группами. Коэффициент распределения определяется как произведение *KA* константы адсорбционного равновесия *K* на предельную адсорбцию *A* [8] и характеризует адсорбционную активность твердого тела в практически важном случае разбавленных растворов. Как видно из рис. 2, ход зависимостей $k(\theta)$ для различных адсорбатов оказывается различным. Коэффициент распределения для тиамина (витамина B1) в области значений θ = 0–40% слабо зависит от количества привитых гидрофобных групп (рис. 2а). Молекула тиамина содержит четыре способных к протонированию атома азота, в водном растворе может существовать в виде многозарядного катиона, поэтому основную роль в ее взаимодействии с поверхностью кремнезема должны играть электростатические силы [9]. Обусловленное присутствием триметилсилильных групп некоторое увеличение константы взаимодействия, очевидно, компенсируется снижением емкости монослоя (табл. 2) за счет уменьшения количества ≡SiOH-групп, так что произведение *AK* слабо изменяется во всем диапазоне изменения θ.

В случае адсорбции витамина E из спиртовых растворов увеличение степени модифицирования поверхности кремнезема до 40% сопровождается монотонным увеличением константы адсорбционного равновесия и коэффициента распределения вещества между поверхностью адсорбента и раствором (табл. 2, рис. 2б). Очевидно, в адсорбции витамина E дисперсионные взаимодействия играют большую роль, чем в случае витамина B1, однако и здесь присутствие силанольных групп оказывает влияние на процесс адсорбции. Так, при уменьшении количества ≡SiOH-групп до 25% (увеличении количества триметилсилильных групп до 75%) мы наблюдали некоторое снижение величины *k*, что указывает на участие в адсорбции силанольных групп. Адсорбционные взаимодействия витамина E с поверхностью кремнеземов осуществляются, по-видимому, с участием боковых углеводородных цепочек молекул витамина и триметилсилильных групп поверхности кремнезема, а также за счет образования водородных связей между кислородом хроманового кольца молекул витамина и ≡SiOH-группами поверхности [11].

Наиболее интересный случай зависимости $k(\theta)$ наблюдается при адсорбции на поверхности кремнеземов витамина B6 (пиридоксина). Молекулы пиридоксина содержат один гетероатом – азот пиридинового кольца, в водном растворе могут на-

ходиться в виде однозарядных катионов или биполярных ионов и адсорбируются на исходном кремнеземе за счет электростатических взаимодействий между положительно заряженными атомами азота и отрицательно заряженными ≡SiO^--группами поверхности [10]. Молекулы пиридоксина содержат также одну метильную группу, способную к дисперсионному взаимодействию с триметилсилильными группами модифицированных кремнеземов. При адсорбции на кремнеземах со степенью замещения силанольных групп около 10% наблюдается резкое увеличение коэффициента распределения и константы адсорбционного равновесия (табл. 2, рис. 2в), свидетельствующее о появлении на поверхности новых адсорбционных центров; уменьшение или увеличение θ приводит к уменьшению поглощения витамина В6. На основании данных о структуре молекул витамина и геометрии поверхности кремнезема [1, 2, 10] можно предположить, что в образовании адсорбционных комплексов пиридоксина на поверхности кремнезема АМТ-0.12 участвуют соседние силанольная и триметилсилильная группы, так что количество адсорбируемого вещества определяется количеством расположенных рядом ≡SiOH- и ≡$SiOSi(CH_3)_3$-групп. При малых значениях θ число таких пар оказывается небольшим вследствие малого количества триметилсилильных групп. При значительном увеличении θ количество адсорбционных центров может уменьшаться, например, в результате увеличения вероятности образования "островковых" структур, когда часть триметилсилильных групп на поверхности кремнезема не соседствует с силанольными, а оказывается в окружении таких же гидрофобных групп. Ход зависимости $k(\theta)$ не меняется при изменении pH раствора (рис. 2 в), что является дополнительным подтверждением определяющей роли стерического фактора и распределения групп на поверхности кремнезема в адсорбции пиридоксина.

Таким образом, полученные результаты показывают, что кремнеземы со степенью замещения силанольных групп триметилсилильными до 40% имеют повышенное, по сравнению с исходным кремнеземом, сродство к молекулам витаминов В1, В6 и Е, при этом адсорбционные характеристики модифицированных кремнеземов зависят от природы адсорбата и количества привитых групп. Присутствие триметилсилильных групп слабо сказывается на адсорбции многозарядных катионов (витамин В1) и может приводить к значительному увеличению адсорбции неполярных и слабо полярных молекул (витамины В6 и Е).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под редакцией А.А. Чуйко. Киев: Наукова думка, 2003. 415 с.
2. *Чуйко А.А., Горлов Ю.И.* Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. Киев: Наукова думка, 1992. 248 с.
3. *Лысенко Л.В., Чуешов В.И., Лаврушина Т.Т.* // Фармацея. 1977. Т. 26. № 1. С. 56.
4. *Fubini B., Wallace W.E.* // Adsorption on silica surface / Ed. by E. Papirer. N.Y.: Marcell Dekker, 2000. V. 9. P. 646–663.
5. *Castranova V., Vallyathan V.* // Environmental Health Perspectives. 2000. V. 108. № 4. P. 675.
6. *Паховчишин С.В., Матковский А.К., Юрченко Г.Р. и др.* // Докл. НАН Украины. 2001. № 9. С. 144.
7. *Кузема П.А., Лагута И.В.* // Сб. статей по материалам 11-й международной научно-методической конференции "Технологии XXI века". Алушта, 2004. С. 49.
8. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов. М.:Химия, 1982. С. 108.
9. *Власова Н.Н., Давиденко Н.К., Шевченко Н.М.* и др. / Адсорбция тиамина на высокодисперсном кремнеземе // Укр. хим. журнал. 1991. Т. 57. № 12. С. 1277.
10. *Свеженцова А.А., Давиденко Н.К., Власова Н.Н., Богомаз В.И.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1242.
11. *Бидзиля В.А., Головкова Л.П., Власова Н.Н. и др.* // Укр. хим. журн. 1994. Т. 60. № 9. С. 616.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1486–1492

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.12

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА ИЗ ВОДЫ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ МЕДЬЮ В ИОНООБМЕННОЙ МАТРИЦЕ

© 2006 г. Д. В. Конев*, Т. А. Кравченко*, А. И. Калиничев**, Н. В. Соцкая*, Л. Н. Полянский*

*Воронежский государственный университет

**Российская академия наук, институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail:krav@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию: 20.09.2005 г.

Исследована скорость восстановления молекулярного кислорода из воды низкоемким медьсодержащим электроноионообменником в зависимости от исходной ионной формы, радиуса зерна и размера частиц диспергированного по порам металла. Проведен анализ применимости к исследуемой системе смешаннодиффузионной и диффузионно-кинетической моделей с необратимой реакцией первого порядка. В рамках этих моделей определены кинетические параметры. Выявлено, что основной лимитирующей стадией исследуемого процесса при установлении стационарного режима его протекания является внутренняя диффузия молекул кислорода в частице редокс-сорбента. Показано, что обнаруженный эффект ускорения поглощения кислорода образцами, содержащими медь более высокой степени дисперсности, относится к начальному этапу процесса и, скорее всего, обусловлен увеличением площади реакционной поверхности раздела.

Исследование реакционной способности ультрадисперсных металлов тесно сопряжено с проблемой их получения и сохранения в стабильном состоянии, так как обеспечение агрегативной устойчивости таких систем в большинстве случаев обусловлено их стабилизацией на различного рода матрицах [1]. Отсюда вытекает необходимость макрокинетического подхода при анализе скорости и механизма химических превращений с участием ультрадисперсных частиц, кинетические параметры которых зачастую в значительной мере определяются характеристиками стабилизирующей основы. Примером тому служат композитные материалы ультрадисперсная медь – ионообменник, исследование процесса взаимодействия с кислородом которых привело к созданию ряда математических моделей макрокинетики восстановительной сорбции [2–4]. Апробация моделей проводилась на электроноионообменниках (ЭИ) с достаточно высоким содержанием металла, как правило, в несколько раз превышающим ионообменную емкость матрицы, и показала адекватность использования стандартных приближений квазигомогенной среды и квазистационарности диффузионного переноса [5, 6].

Однако, в связи с разработкой в последнее время методов синтеза композитов металл–ионообменник с регулируемой дисперсностью металлического компонента [7, 8], появилась возможность перехода к низкоемким ЭИ, обладающим более высокой удельной химической активностью по отношению к растворенному в воде кислороду [9]. Поскольку кинетика поглощения кислорода низкоемкими ЭИ детально не исследовалась, вопрос о возможности ее описания существующими математическими моделями остается открытым.

В связи с этим представляет определенный интерес проследить взаимосвязь между дисперсностью осажденной в ионообменник меди и скоростью ее окисления при варьировании основных параметров ионообменной матрицы – ионной формы и размера зерна. Предполагается выявление механизма процесса, лимитирующей стадии, а также анализ возможности применения и границ применимости существующих моделей восстановительной сорбции к описанию исследуемой системы и определение кинетических параметров с их помощью, что и является задачей настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы ЭИ получали путем химического осаждения меди в сульфокатионообменник КУ-23 15/100 с использованием в качестве восстановителя щелочного раствора дитионита натрия. Размер зерна ЭИ варьировали предварительным фракционированием ионообменной основы. Перед опытом образцы переводили в водородную или натриевую ионную форму обработкой обескислороженными аргоном растворами серной кислоты и гидроксида натрия соответст-

венно. Дисперсность металлических частиц изменяли, вводя добавку аминоуксусной кислоты на стадии насыщения КУ-23 ионами меди [9], и контролировали посредством наблюдения среза зерна в оптический микроскоп МИМ-7 с увеличением 500×. Средний размер медных кристаллитов по данным оптической микроскопии составлял 2 мкм для грубодисперсного и менее 0.8 мкм для высокодисперсного образца. В табл. 1 приведены основные характеристики исследуемых образцов.

Кинетика окисления ЭИ водным раствором молекулярного кислорода исследовалась газометрическим методом [2] в термостатированной при 20°С ячейке и 100% содержании кислорода в газовой фазе. Объем воды в реакционной камере ячейки составлял 300 см^3, объем газа 120 см^3. После достижения равновесия между газовой и жидкой фазами в ячейку вносили 1 см^3 ЭИ. Количество и состав продуктов окисления оценивали посредством химического анализа окисленных образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие с кислородом ЭИ в H^+-форме приводит по данным химического анализа к образованию конечного растворимого продукта окисления – ионов Cu^{2+}. Согласно микроскопическим наблюдениям при этом образуется лишь один реакционный фронт, с макрокинетических позиций последовательный процесс окисления меди до одно- и двухзарядных ионов можно считать одностадийным:

$$Cu^0 \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-. \qquad (1)$$

За время окисления ЭИ в H^+-форме pH в реакционной камере газометрической ячейки меняется незначительно (от исходного pH 4–5 до 5–6 в конце эксперимента). По всей видимости, образующиеся ионы меди замещают связанные с ионогенными группами ионы водорода, а последние в свою очередь участвуют в реакции восстановления кислорода

$$(1/2)O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O. \qquad (2)$$

Микроскопический анализ среза частично окисленного зерна ЭИ в Na^+-ионной форме обнаруживает два твердофазных продукта окисления меди: Cu_2O и CuO по их характерной окраске (желтая и черная соответственно). Продукты окисления разделены достаточно четкими реакционными фронтами. Прирост pH превышает таковой для H^+-формы ЭИ и лежит в пределах от исходного pH 6 до 9–10 в конце эксперимента. Это позволяет заключить, что процесс взаимодействия меди с кислородом в данном случае стадиен и может быть представлен схемой

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов медьсодержащего ЭИ

r, мм	ε, ммоль/см^3	
	2 мкм	<0.8 мкм
H^+-форма		
0.4	0.63	0.47
0.5	0.67	0.63
0.6	0.65	0.62
Na^+-форма		
0.4	0.63	0.47

Обозначения: r – радиус зерна, ε – кислородоемкость.

$$2Cu + 2OH^- \longrightarrow Cu_2O + H_2O + 2e^-,$$
$$Cu_2O + 2OH^- \longrightarrow 2CuO + H_2O + 2e^-. \qquad (3)$$

Источником участвующих в реакциях (3) ионов OH^- служит реакция восстановления кислорода, протекающая в нейтральном поровом растворе

$$(1/2)O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^-. \qquad (4)$$

Различие в механизмах окисления ультрадисперсной меди сильно отражается на скорости окисления образцов ЭИ в натриевой и водородной ионных формах (рис. 1) и приводит к тому, что образец в H^+-форме окисляется быстрее.

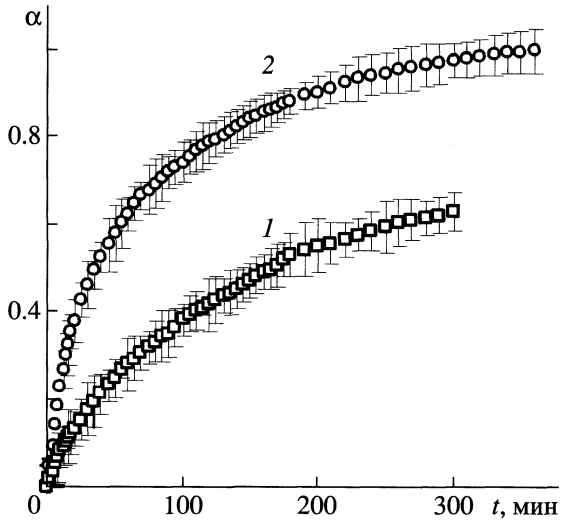


Рис. 1. Кинетические кривые окисления медьсодержащего ЭИ в различных ионных формах: *1* – Na^+-форма, *2* – H^+-форма. Скорость перемешивания раствора 220 об./мин, радиус зерна ЭИ – 0.4 мм, средний размер частиц меди – 2 мкм.

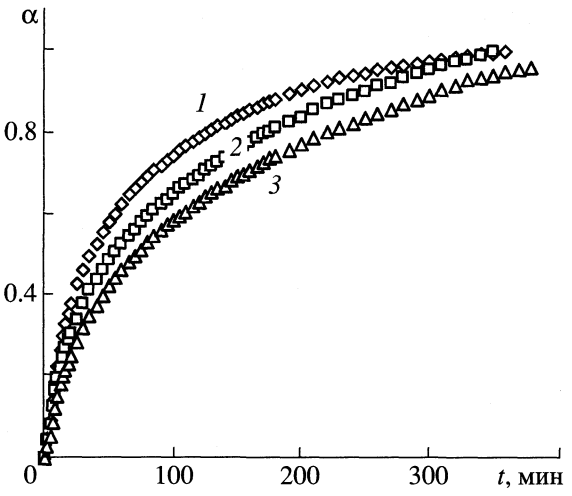


Рис. 2. Кинетические кривые окисления медьсодержащего ЭИ в H^+-форме с различным радиусом зерна, мм: *1* – 0.4, *2* – 0.5, *3* – 0.6. Скорость перемешивания раствора 220 об./мин, средний размер частиц меди – 2 мкм.

Значительное подщелачивание раствора, в котором происходило окисление ЭИ в натриевой форме, свидетельствует о неполном потреблении гидроксид-ионов в процессах (3) и связанным с этим образованием некоторого количества растворимых продуктов окисления меди. Это позволяет сделать вывод о предпочтительном использовании ЭИ в H^+-ионной форме для обескислороживания воды, так как последние окисляются с более высокой скоростью и не требуют коррекции pH обрабатываемой среды.

Скорость окисления медьсодержащего ЭИ в H^+-форме увеличивается с уменьшением радиуса зерна (рис. 2). Поскольку в кинетическом эксперименте использовались образцы, имеющие одинаковый объем насыпного слоя, то количество зерен, вносимых в ячейку, а следовательно и общая площадь их поверхности, возрастали с уменьшением радиуса зерна. Именно это и является причиной наблюдаемого ускорения окисления зерен ЭИ меньшего размера.

Степень влияния дисперсности меди на скорость окисления медьсодержащих ЭИ в H^+-форме также зависит от размера зерна (рис. 3). Значимое увеличение скорости поглощения кислорода при переходе к высокодисперсному по меди образцу наблюдается лишь для зерен малого радиуса. Действительно, размер медного кристаллита должен оказывать наиболее заметное влияние на начальных стадиях окисления, когда процесс развивается на поверхности зерна и не осложнен диффузионным переносом окислителя по порам. В этом смысле полученный результат закономерен, так как зерна меньшего радиуса имеют большую площадь поверхности.

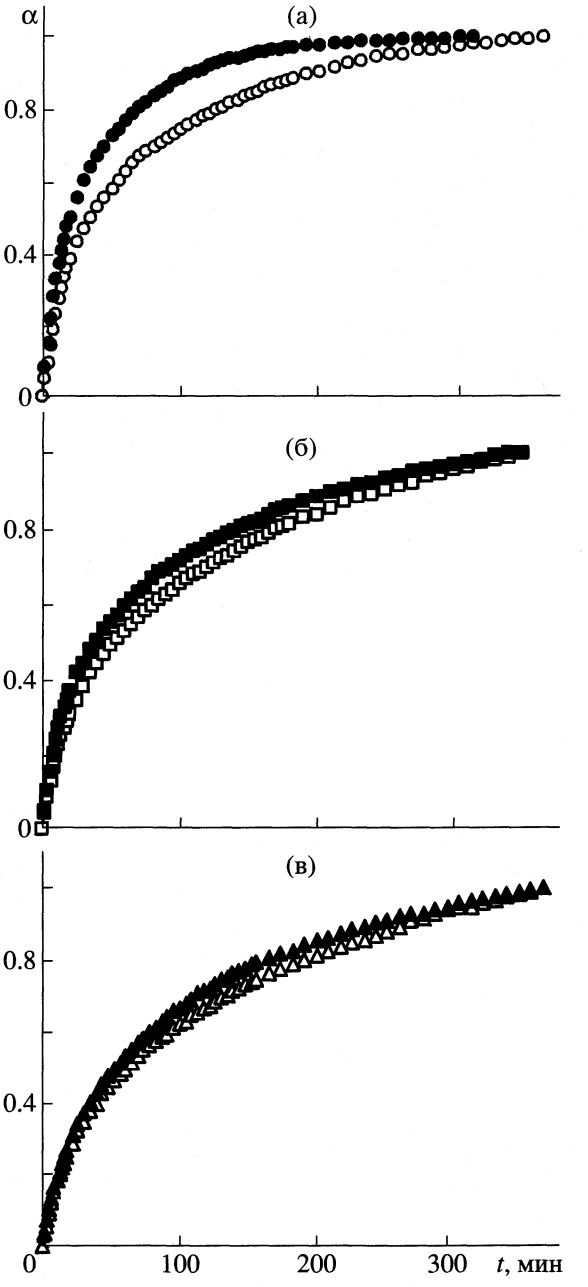


Рис. 3. Кинетические кривые окисления медьсодержащего ЭИ в H^+-форме с различным средним размером медных кристаллитов: полые точки – 2 мкм; заполненные – <0.8 мкм. Радиус зерна, мм: а – 0.4, б – 0.5, в – 0.6. Скорость перемешивания раствора 220 об./мин.

Обнаруженный эффект, а именно увеличение скорости окисления образца, содержащего частицы металла меньшего размера, может быть вызван следующими причинами: увеличением диффузионной проницаемости материала, возрастанием общей площади металлических частиц, а также повышением удельной скорости окисления

металла, вызванным нарушениями кристаллической структуры.

Исследуемый процесс окисления включает в себя несколько стадий: внешний и внутренний перенос молекул кислорода, оканчивающийся химическим взаимодействием с частицей меди. Для оценки соотношения кинетических параметров первых двух стадий воспользуемся смешанодиффузионной моделью с мгновенной химической реакцией [3], ранее применявшейся при анализе экспериментальных данных о скорости поглощения молекулярного кислорода высокоемким медьсодержащим ЭИ-21-75.

В основе решения обратной кинетической задачи в рамках данной модели лежит метод характеристических координат, в которых спрямляется экспериментально полученная зависимость степени окисления меди от времени $\alpha(t)$. Экспериментальная кинетическая кривая должна спрямляться в координатах $Y(\alpha)$–$X(\alpha, t)$ согласно

$$Y(\alpha) = \beta X(\alpha, t) - 1/\mathrm{Bi}, \quad (5)$$

где $Y(\alpha) = (3/2)(1 - (1 - \alpha)^{2/3})/\alpha - 1$, $X(\alpha, t) = t/\alpha$.

Угол наклона получаемой прямой и ордината точки ее пересечения с осью позволяют рассчитать коэффициент

$$\bar{\beta} = 3\bar{D}\gamma c_0/\varepsilon r_0^2, \quad (6)$$

характеризующий внутренний массоперенос, и величину критерия Био

$$\mathrm{Bi} = D\delta/\bar{D}\gamma r_0, \quad (7)$$

где r_0 – радиус зерна, $\bar{D}$ и D – эффективные коэффициенты диффузии молекул кислорода в ЭИ и растворе, c_0 – концентрация кислорода в объеме раствора, ε – кислородоемкость ЭИ, δ – толщина приповерхностного слоя раствора, γ – константа Генри, характеризующая равновесное распределение кислорода между фазами раствора и ЭИ.

Критерий Био определяет вклад внешней диффузии в общую скорость процесса, который становится незначимым при $\mathrm{Bi} > 30$. Необходимо отметить, что при этом имеется в виду этап процесса окисления, начинающийся с момента установления стационарного диффузионного переноса от внешней границы зерна к продвигающейся вглубь зоне реакции. Начальные же этапы процесса, когда окисляются поверхностные частицы металла, действительно могут протекать со значительными внешнедиффузионными ограничениями [9, 10] и выходят за рамки применимости модели в силу ее квазистационарности. Именно последнее обстоятельство является причиной искажения начальных участков обработанных согласно (5) кинетических кривых окисления ЭИ в H^+-ионной форме с различным размером зерна (рис. 4). Длина начальных нелинейных участков

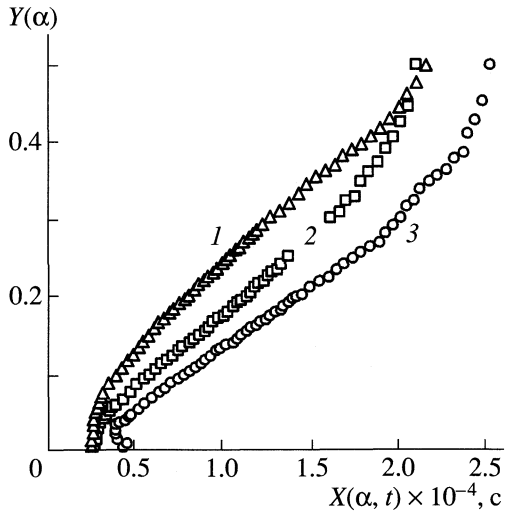


Рис. 4. Кинетические кривые окисления медьсодержащего ЭИ в H^+-форме с различным радиусом зерна, мм: *1* – 0.4, *2* – 0.5, *3* – 0.6 в критериальных координатах (5). Средний размер частиц меди – 2 мкм. Скорость перемешивания раствора 220 об./мин.

зависимостей увеличивается с уменьшением размера зерна, что связано с быстрым установлением стационарного режима окисления более крупных зерен. Найденные по линейным участкам кривых значения Bi для зерен всех размеров достаточно велики (табл. 2), что говорит о незначимом влиянии внешней диффузии при установлении стационарного режима протекания процесса. Рассчитанные коэффициенты внутренней диффузии имеют близкие значения для зерен различного радиуса и существенно превосходят коэффициент внутренней диффузии для ЭИ-21-75 с высоким содержанием меди, который согласно работе [3] составляет величину 1.91×10^{-10} м^2/с. Данное обстоятельство объясняется значительным различием доли занятого медью порового объема для исследуемых в работе низкоемких ЭИ и ЭИ-21-75 (~1% в первом случае и ~25% во втором).

Для выяснения соотношения вкладов внутренней диффузии и химической реакции в общую скорость восстановительной сорбции молекуляр-

Таблица 2. Кинетические параметры восстановительной сорбции на ЭИ (H^+-форма), рассчитанные по смешанодиффузионной модели, $c_0 = 1.26$ ммоль/дм^3, скорость перемешивания 220 об./мин

r, мм	$\bar{D}\gamma \times 10^9$, м^2/с	Bi
0.4	0.57	∞
0.5	0.86	60
0.6	1.00	36

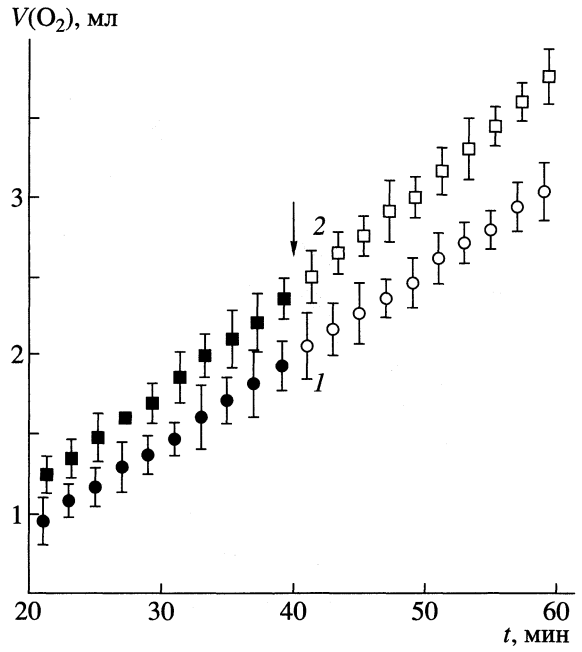


Рис. 5. Кинетические кривые окисления дисперсной меди при $c(H_2SO_4) = 0.15$ моль/дм^3 и различных давлениях кислорода $p(O_2)$, атм: *1* – 0.74, *2* – 0.47 для скоростей перемешивания раствора, об./мин: заполненные точки – 220, полые – 250. Стрелкой указан момент переключения скорости перемешивания.

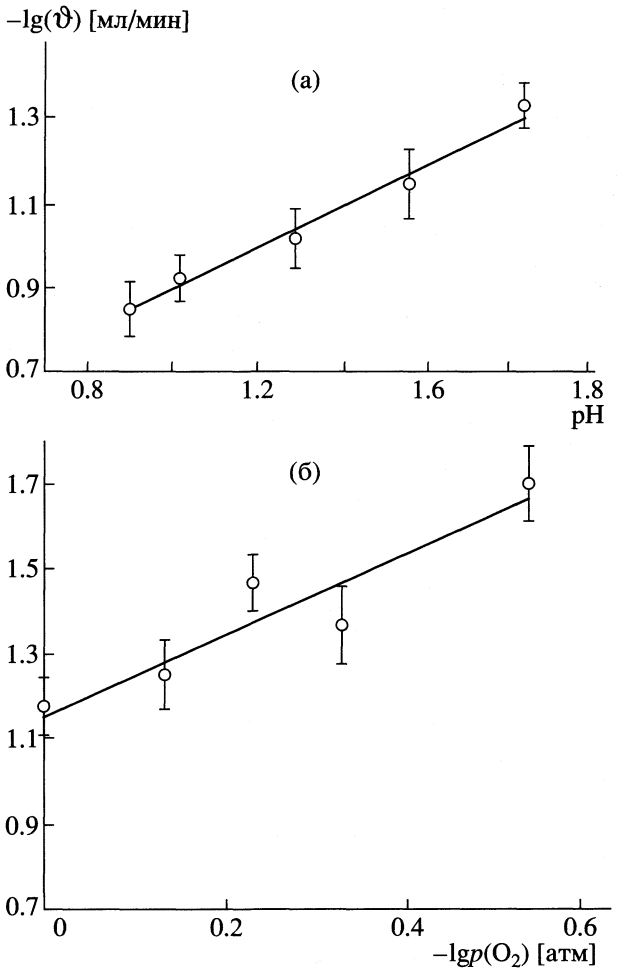


Рис. 6. Определение формальных кинетических порядков окисления медного порошка: а – по ионам водорода $p(O_2)$ = 1 атм, $-\lg\vartheta$ = 0.48pH + 0.41, R^2 = 0.9863; R^2 = 0.9863; б – по кислороду, pH0.9, $-\lg\vartheta$ = = $-0.96\lg p\,(O_2) + 1.16$, R^2 = 0.8694. Скорость перемешивания раствора 220 об./мин.

ного кислорода на медьсодержащем ЭИ можно воспользоваться внутридиффузионно-кинетической моделью [11], описывающей процесс окисления образца при соизмеримых скоростях массопереноса и химической реакции первого порядка. Для обоснования применимости данной модели необходимо определить формальный кинетический порядок химической реакции взаимодействия дисперсной меди с кислородом. Данную величину находили экспериментально на основании газометрического измерения скорости взаимодействия кислорода с медным порошком (размер частиц – 20–60 мкм) в растворах серной кислоты с различным значением pH. Для расчета кинетических порядков пользовались следующим формально-кинетическим соотношением для скорости окисления медного порошка:

$$\vartheta = k' S_{Cu} c_{H^+}^n c_{O_2}^m, \qquad (8)$$

где k' – константа скорости гетерогенной химической реакции, S_{Cu} – общая площадь поверхности медного порошка, $c_{H^+}^n$, $c_{O_2}^m$ – концентрации и n, m -кинетические порядки, отвечающие ионам водорода и молекулам кислорода. При условии, что для анализа используется небольшой участок кинетической кривой, на котором сохраняется постоянство S_{Cu} и c_{H^+}, формальные кинетические порядки определятся по наклону прямых в координатах $-\lg\vartheta$–pH и $-\lg\vartheta - \lg p(O_2)$, где $p(O_2)$ – парциальное давление кислорода в равновесной с раствором газовой смеси. О постоянстве S_{Cu} судили по линейности участков кинетических кривых зависимости объема поглощенного кислорода от времени $V(O_2)$–t. Неизменность pH в течение опыта контролировали периодическим измерением данной величины при помощи стеклянного электрода. Об отсутствии транспортных ограничений в реакции окисления медного порошка свидетельствует независимость скорости процесса от интенсивности перемешивания, что иллюстрирует отсутствие излома на кинетических кривых при увеличении числа оборотов мешалки (рис. 5). Углы наклона прямых (рис. 6) дают следующие порядки реакции ~0.5 по H^+ и ~1 по O_2. Аналогич-

ный порядок реакции по кислороду при окислении меди в растворах серной кислоты получен в [12].

Поскольку, как показывают данные табл. 2, в условиях эксперимента внешнедиффузионное торможение снято, а кинетический порядок по кислороду близок к единице, можно воспользоваться внутридиффузионно-кинетической моделью [11] для оценки вклада скорости химической реакции. При этом, однако, необходимо учесть, что реальный процесс окисления дисперсной меди протекает с участием ионов водорода, поэтому модель [11] будет адекватна исследуемому процессу лишь на некотором временном интервале, для которого справедливо условие c_{H^+} = const. При соблюдении этого условия кривая α–t спрямится в координатах $Y(\alpha)$–$X(\alpha, t)$ согласно:

$$Y(\alpha) = \bar{\beta}' X(\alpha, t) - 1/\lambda, \quad (9)$$

где $Y(\alpha) = \dfrac{(3/2) - (3/2)(1-\alpha)^{2/3} - \alpha}{1-(1-\alpha)^{1/3}}$, $X(\alpha, t) = \dfrac{t}{1(1-\alpha)^{1/3}}$. Входящий в (9) параметр $\bar{\beta}'$ описывается соотношением

$$\bar{\beta}' = 3\bar{D}' c_0/\varepsilon r_0^2, \quad (10)$$

а параметр λ определится следующим образом

$$\lambda = 3\bar{D}'/kr_0. \quad (11)$$

Необходимо заметить, что коэффициент $\bar{D}'$, входящий в (10) и (11), неявно содержит величину γ, поэтому параметры $\bar{\beta}$ и $\bar{\beta}'$ в уравнениях (6) и (10) по существу тождественны друг другу.

Как и в предыдущем случае, линеаризации в соответствующих координатах подвергается лишь средняя часть кинетических кривых (рис. 7). Определенные величины кинетических констант приведены в табл. 3. Значения параметра λ показывают, что вклад химической реакции в общую скорость восстановительной сорбции для ЭИ в H^+-форме крайне невелик, а увеличение дисперсности металла полностью переводит систему во внутридиффузионную область лимитирования, еще более повышая скорость химической реакции ($\lambda = 0$).

Таким образом установлено, что лимитирующей стадией исследуемого процесса является внутренний транспорт окислителя к частицам металла. Рост диффузионной проницаемости материала не является причиной экспериментально зафиксированного ускорения процесса с увеличением дисперсности меди, т.к. рассчитанные коэффициенты диффузии для грубо- и высокодисперсного образца практически совпадают (табл. 3). Следовательно, более быстрое окисление во втором случае обусловлено повышением скорости

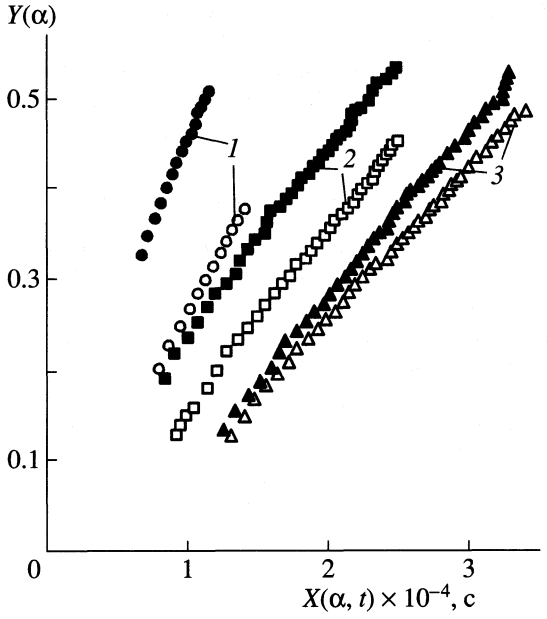


Рис. 7. Кинетические кривые окисления медьсодержащего ЭИ в H^+-форме с различным радиусом зерна, мм: *1* – 0.4, *2* – 0.5, *3* – 0.6 и средним размером медных кристаллитов: полые точки – 2 мкм; заполненные – <0.8 мкм в критериальных координатах (9). Скорость перемешивания раствора 220 об./мин.

химического взаимодействия частиц меди с кислородом, о чем свидетельствует уменьшение параметра λ (табл. 3). По данным [9] частицы меди, диспергированные по порам ионообменного носителя, имеют агрегатное строение и состоят из монокристаллических блоков размером 30–60 нм. Различие в размерах обусловлено лишь изменением числа таких блоков, образующих наблюдаемый в оптический микроскоп объект. Поэтому дефектность кристаллической структуры частиц меди примерно одинакова в обоих случаях и не может вызывать обнаруженного различия в скоростях окисления образцов. На этом основании можно сделать вывод, что последнее достигается в результате увеличения общей площади метал-

Таблица 3. Кинетические параметры восстановительной сорбции на ЭИ (H^+-форма), расчитанные по внутридиффузионно-кинетической модели, c_0 = 1.26 ммоль/дм^3, скорость перемешивания 220 об./мин (d – размер частиц)

r, мм	d, мкм	$\bar{D}' \times 10^9$, м^2/с	λ
0.4	2	0.77	0.03
	<0.8	0.73	0
0.5	2	0.88	0.05
	<0.8	0.85	0
0.6	2	1.16	0.08
	<0.8	1.00	0

лических частиц с увеличением их дисперсности, что приводит к более быстрому поглощению кислорода, особенно на начальных этапах процесса, не осложненных диффузионным переносом через отработанную часть сорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672с.
2. *Кравченко Т.А., Николаев Н.И.* Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982. 144 с.
3. *Кузьминых В.А., Кравченко Т.А., Калядина Н.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2211.
4. *Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Конев Д.В. и др.* // Там же. 2003. Т. 77. № 1. С. 87.
5. Иониты в химической технологии/Под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
6. *Знаменский Ю.П., Бычков Н.В.* Кинетика ионообменных процессов. Обнинск: Принтер, 2000. 204с.
7. *Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А.* // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45, Приложение. С. 178.
8. *Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Конев Д.В., Пешков С.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1668.
9. *Кравченко Т.А., Шапошник В.А., Малыхин М.Д. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1483.
10. *Dana P., Wheelock T.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1974. V. 13. № 1. P. 20.
11. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций./Под ред. В.В. Болдырева. М.: Мир, 1972. 554с.
12. *Schumaher R., Muller A., Stockel W.* // J. Electroanal. Chem. 1987. № 219. С. 311.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1493–1498

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОТОКА ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ВЕЛИЧИНЫ УДЕРЖИВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2006 г. Л. А. Онучак*, С. Ю. Кудряшов*, Ю. И. Арутюнов*, В. А. Даванков**

**Самарский государственный университет*

***Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

E-mail: davank@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 27.09.2005 г.

Экспериментально изучено влияние параметров потока подвижной фазы (скорости потока, среднего давления в колонке) на величины удерживания и термодинамические характеристики сорбции в газожидкостной хроматографии. Сформулированы условия, при которых хроматографический процесс может быть описан теорией равновесной газожидкостной хроматографии с идеальной газовой подвижной фазой, а на фазовое перераспределение сорбата не влияет присутствие малосорбируемого газа-носителя.

При физико-химических применениях газожидкостной хроматографии (ГЖХ), как правило, используют простейшую теорию идеальной (равновесной) хроматографии с идеальной газовой сжимаемой подвижной фазой и несжимаемой (в известных пределах) неподвижной жидкой фазой, что эквивалентно допущению о независимости константы распределения сорбата как от скорости газа-носителя, так и от давления в колонке.

Целью работы являлось изучение влияния параметров потока газовой подвижной фазы на удельный объем удерживания V_g^T сорбата и определяемые с его помощью термодинамические характеристики сорбции в системе "азот–трикрезилфосфат", сопоставление теоретической модели идеальной ГЖХ и реального процесса в колонке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические измерения проводили на специально разработанной на базе хроматографа "Цвет-100" установке, позволяющей производить прецизионные определения удельного объема удерживания V_g^T при точном поддержании параметров потока газовой фазы через наполненную сорбентом колонку. Установка содержала следующие основные блоки и узлы:

– новую систему дозирования пробы, позволяющую одновременно вводить сорбат и несорбирующееся вещество при устранении бросков давления в момент дозирования [1, 2];

– более точный измеритель объемной скорости газа-носителя на входе в колонку, основанный на определении времени прохождения через измерительную петлю известного объема зоны несорбирующегося вещества [3];

– дроссель, расположенный между выходным сечением колонки и входом в детектор, который позволял независимо варьировать объемную скорость газа-носителя и перепад давления ΔP в колонке.

Более подробно схема установки и принцип ее работы описаны в работе [4].

Основной определяемой величиной являлся удельный объем удерживания сорбата [5]:

$$V_g^T = \frac{(V_R - V_M)j_3^2}{W_S} = \frac{(t_R - t_M)F_{P_0,T_c}j_3^2}{W_S}, \qquad (1)$$

где V_R, V_M и t_R, t_M – объемы и времена удерживания сорбата и несорбирующегося вещества; W_S – масса неподвижной жидкой фазы; F_{P_0,T_c} – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при давлении P_0 и температуре колонки T_c; $j_3^2 = P_0/\bar{P}_x$ – коэффициент Джеймса–Мартина (фактор коррекции на сжимаемость газовой подвижной фазы [6]); $\bar{P}_x$ – среднее давление газа-носителя в колонке, усредненное по ее длине [7].

Эксперимент проводили с использованием стальной колонки (1 м × 3 мм), заполненной сорбентом – 21.97 масс. % трикрезилфосфата на силанизированном хроматоне N-AW-DMCS зернением 0.16–0.20 мм. Использовали детектор по тепло-

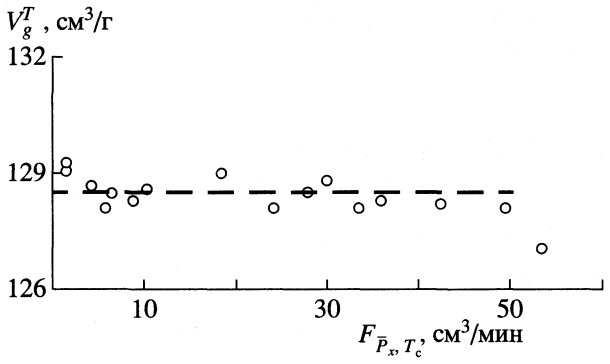


Рис. 1. Зависимость удельного объема удерживания V_g^T *н*-бутанола от средней объемной скорости газа-носителя (азот) в колонке $F_{\bar{P}_x, T_c}$: сорбент – трикрезилфосфат на хроматоне N-AW-DMCS, $\bar{P}_x$ = const = = 138.3 ± 1.1 кПа, T_c = 373.15 K

проводности и пробы сорбатов (*н*-бутанол, толуол) объемом не более 0.3 мкл, которые предварительно насыщали воздухом (несорбирующееся вещество). Газ-носитель – азот. Среднее давление в колонке $\bar{P}_x$ изменяли в диапазоне 100–800 кПа, а среднюю скорость в колонке ($F_{\bar{P}_x, T_c} = F_{P_0, T_c} j_3^2$) – в пределах 2–60 см³/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные исследования влияния параметров потока газа-носителя на величины удерживания в газовой хроматографии, описанные в работах [8 – 11], относятся к ситуации одновременного воздействия давления и объемной скорости газа-носителя на результаты измерения, так как при этих исследованиях повышения давления в колонке добивались путем увеличения перепада давления ΔP, что приводило к росту объемной скорости потока газа. Авторы работы [12] путем использования на выходе колонки регулируемого пневмосопротивления обеспечили возможность независимого варьирования давления и объемной скорости газа-носителя при изучении влияния пониженного давления в колонке на ее эффективность. В нашей работе этот принцип реализован с помощью описанной выше хроматографической аппаратуры.

В теоретических работах [7, 13–15] показано, что для установления связи между константой распределения K_c (или константой Генри десорбции K_H в системе "жидкость–газ") и динамическими характеристиками удерживания (V_g^T) в идеальной (равновесной) ГЖХ хроматографическая система с переменными (вдоль оси колонки) давлением и скоростью газа-носителя заменяется модельной изобарно-изотермической системой ($\bar{P}_x$ = const, T_c = const). Если рассматривается случай ГЖХ с идеальной газовой подвижной фазой и практически несжимаемой неподвижной жидкой фазой, то в такой системе изменение давления газа-носителя не влияет на константу распределения. Для рассматриваемой равновесной системы это приводит к соотношениям [14, 15]:

$$V_g^T = \frac{K_c}{\rho_L} = \frac{RT_c}{K_H M_L}, \qquad (2)$$

где $K_c = \lim_{C_G \to 0} (C_L/C_G)$ – константа распределения; $K_H = \lim_{p \to 0} (p/x_L)$ – константа Генри (десорбции); C_L, C_G – молярные концентрации сорбата в жидкой и газовой фазах; p, x_L – парциальное давление сорбата и его мольная доля в нелетучем растворителе; ρ_L, M_L – плотность и молярная масса неподвижной жидкой фазы.

В рамках рассматриваемой равновесной модели величина V_g^T должна сохраняться постоянной в определенном интервале скоростей подвижной фазы, в котором скорость перемещения зоны сорбата в колонке сопоставима со скоростью диффузии его молекул в глубь пленки неподвижной жидкой фазы толщиной $d_f \approx 150 - 200$ нм.

На рис. 1 представлена зависимость удельного объема удерживания V_g^T *н*-бутанола от средней объемной скорости газа-носителя (азота) в колонке $F_{\bar{P}_x, T_c}$, полученная на насадочной колонке с трикрезилфосфатом при T_c = 373.15 K. При всех измерениях V_g^T этой серии экспериментов среднее давление в колонке поддерживалось постоянным и небольшим ($\bar{P}_x$ = const = 138.3 ± 1.1 кПа). При этом перепад давления ΔP в колонке варьировали от 10 до 80 кПа.

Из рис. 1 следует, что в исследованной системе заметное влияние неравновесности сорбции начинает проявляться только при $F_{\bar{P}_x, T_c} \geq 50$ см³/мин. Таким образом, даже при многократном превышении оптимальной скорости, которая для исследованной колонки составляла 10 см³/мин, величина V_g^T сохраняется постоянной ($\bar{V}_g^T$ = 128.5 ± 0.2 см³/г).

На рис. 2 представлены результаты второй серии экспериментов, при выполнении которых скорость подвижной фазы во всех опытах сохранялась постоянной ($F_{\bar{P}_x, T_c}$ = const = 9.4 ± 0.2 см³/мин) и близкой к оптимальной, тогда как среднее давление в колонке $\bar{P}_x$ варьировали от 100 до 800 кПа.

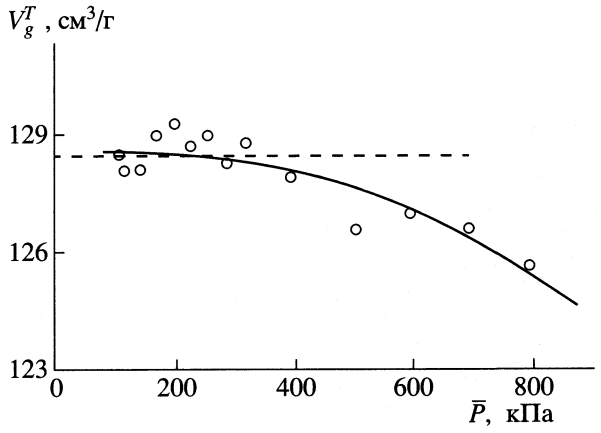


Рис. 2. Зависимость удельного объема удерживания V_g^T *н*-бутанола от среднего давления $\bar{P}_x$ в колонке при скорости подвижной фазы $F_{\bar{P}_x, T_c}$ = const = 9.4 ± 0.2 см³/мин, T_c =373.15 K.

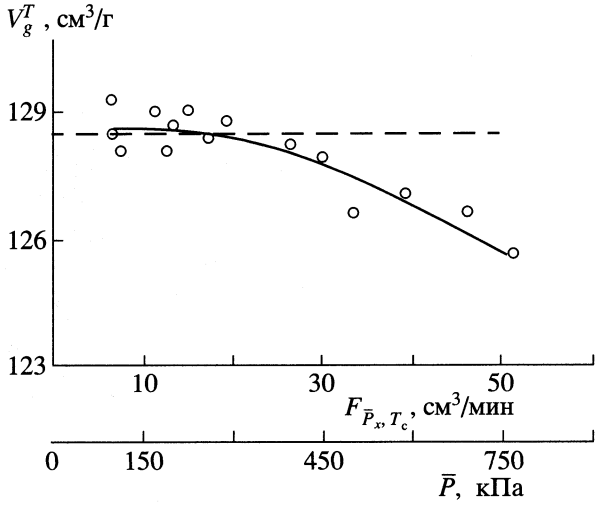


Рис. 3. Зависимость удельного объема удерживания V_g^T *н*-бутанола от объемной скорости газа-носителя $F_{\bar{P}_x, T_c}$ и соответствующего этой скорости среднего давления в колонке $\bar{P}_x$: сорбент – трикрезилфосфат на хроматоне N-AW-DMCS, T_c = 373.15 K.

Из рис. 2 следует, что в интервале 100–400 кПа величина V_g^T *н*-бутанола остается постоянной в пределах статистического разброса экспериментальных данных, а при $\bar{P}_x \geq 400$ кПа уменьшается. Так как скорость процесса мала, то уменьшение V_g^T (на 2% от исходной величины в интервале $400 < \bar{P}_x < 800$ кПа) обусловлено не динамическими, а термодинамическими факторами, связанными с изменением межмолекулярных взаимодействий как в газовой, так и в жидкой фазах при повышенных давлениях в колонке, и влияющими на величины констант K_c и K_H. С этим связано экспериментально прослеживаемое влияние природы газа-носителя на характеристики хроматографического удерживания при умеренных [16] и высоких давлениях в колонке [17, 18].

Как правило, при использовании серийных газовых хроматографов измерения V_g^T проводят при некоторых произвольных параметрах газового потока, причем увеличения скорости $F_{\bar{P}, T_c}$ достигают путем увеличения перепада давления ΔP, и соответственно, среднего давления $\bar{P}_x$. Результаты подобного эксперимента представлены на рис. 3. Видно, что значения V_g^T сохраняются постоянными в достаточно широких диапазонах параметров скорости ($F_{\bar{P}_x, T_c}$ = 6.8–30 см³/мин) и давления ($\bar{P}_x$ = 101.2–400 кПа). Очевидно, что уменьшение V_g^T при превышении указанных диапазонов

Таблица 1. Удельный объем удерживания V_g^T, константа распределения (K_c), константа Генри (K_H) и рациональный коэффициент активности γ_i^∞ в жидкой фазе *н*-бутанола в системе "азот–трикрезилфосфат" при 373.15 K

Серия	Параметры потока		V_g^T, см³/г	K_c	$K_H \times 10^2$, атм	γ_i^∞
	$F_{\bar{P}_x, T_c}$, см³/мин	$\bar{P}_x$, кПа				
1	1.62 ÷ 50	(138.3 ± 1.1)	128.5 ± 0.2	121.3 ± 0.2	6.55 ± 0.011	0.129 ± 0.021
2	(9.4 ± 0.2)	107.1 ÷ 396.3	128.6 ± 0.3	121.4 ± 0.3	6.55 ± 0.015	0.129 ± 0.030
3	6.8 ÷ 30	101.2 ÷ 400	128.5 ± 0.2	121.3 ± 0.2	6.55 ± 0.015	0.129 ± 0.029

Примечание: Величина рационального коэффициента активности рассчитана по уравнению $\gamma_i^\infty = K_H / p_i^\circ$, где p_i° – давление насыщенного пара сорбата при температуре исследования. Величины параметров в скобках постоянны в серии экспериментов при варьировании второго параметра в указанном диапазоне.

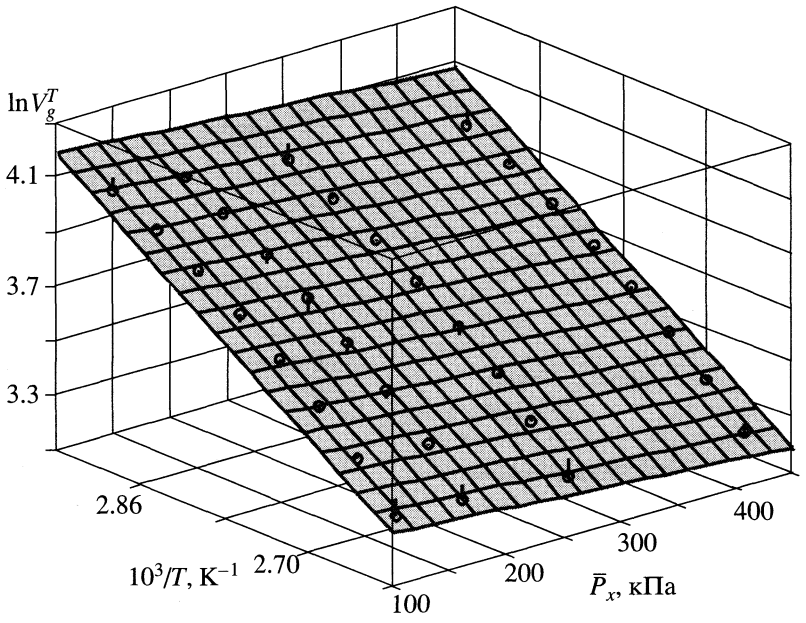


Рис. 4. Зависимость логарифма удельного объема удерживания V_g^T толуола от $10^3/T$ (K^{-1}) и давления в колонке $\bar{P}_x$: объемная скорость азота при всех измерениях составляла 30.0 ± 1.5 см^3/мин; сорбент – трикрезилфосфат на хроматоне N-AW-DMCS.

обусловлено преимущественно влиянием термодинамических факторов на константу сорбционного перераспределения.

В табл. 1 представлены средние значения V_g^T *н*-бутанола в исследованной хроматографической системе, полученные при различных способах проведения эксперимента и диапазонах варьирования параметров потока подвижной фазы (серии 1–3).

Анализ данных табл. 1 показывает, что при всех трех способах проведения газохроматографического эксперимента V_g^T = const (также как K_c, K_H и γ_i^∞) в пределах указанных в табл. 1 диапазонов параметров потока подвижной фазы. Очевидно, что при переходе к другим системам "сорбат – газ-носитель – неподвижная жидкая фаза" диапазоны скоростей и давлений в колонке могут несколько изменяться, особенно в случае полимерных фаз.

Тем не менее, полученный результат является прямым экспериментальным подтверждением применимости простейшей модели равновесной газожидкостной хроматографии с идеальной газовой подвижной фазой и несжимаемой жидкой фазой (K_c = const, K_H = const и не зависят от давления) для описания процессов, происходящих в реальных хроматографических колонках. Поэтому, несмотря на то, что V_g^T определяется через некоторые усредненные (с помощью j_3^2-фактора) значения параметров газового потока внутри колонки, эта величина, напрямую связанная с термодинамическими константами K_c и K_H, в условиях течения потока идеального газа-носителя через колонку остается постоянной при разных значениях ΔP, $\bar{P}_x$, j_3^2 и $F_{\bar{P}_x, T_c}$ (разумеется, в определенных пределах выполнения модели). На этом принципе базируется представление о возможности идентификации веществ с помощью абсолютных (не требующих применения стандартов) характеристик удерживания и, в определенной степени, относительных, так как величина V_g^T при правильном ее измерении должна воспроизводиться на разных колонках и разных хроматографах при произвольных параметрах потока (при данной температуре колонки T_c). В хроматографических системах с большими величинами $F_{\bar{P}, T_c}$ и $\bar{P}_x$ влияние повышенного давления в колонке на величины K_c и K_H и динамический характер сорбции приводит к тому, что величина V_g^T оказывается зависящей от параметров газового потока.

Выше показано влияние параметров потока подвижной фазы на величину V_g^T в изотермических условиях. Между тем, зависимости $V_g^T = f(T)$ часто используются для определения стандарт-

ных энтальпии и энтропии сорбции. Выбрав в качестве базовой скорости потока в колонке величину $F_{\bar{P}_x, T_c} = \text{const} = 30.0 \pm 1.5$ см^3/мин, мы изучили зависимость V_g^T от температуры и давления в колонке (рис. 4).

Установлено, что в изучаемой равновесной хроматографической системе (то есть при отсутствии влияния скорости потока на результаты измерений) удельный объем удерживания толуола может быть выражен уравнением:

$$\ln V_g^T = A\frac{1}{T} + B\bar{P}_x + C,$$

где $A = \dfrac{\partial \ln V_g^T(\bar{P}_x, T)}{\partial(1/T)} = 2.77 \times 10^3$, $B = \dfrac{\partial \ln V_g^T(\bar{P}_x, T)}{\partial \bar{P}_x} =$ $= -3.19 \times 10^{-4}$ и $C = -3.93$ – константы, причем при исследованных умеренных давлениях в колонке $A \gg B$, в связи с чем при обычных условиях хроматографического эксперимента допущение о малом влиянии $\bar{P}_x$ на определяемые из газохроматографического эксперимента стандартные термодинамические функции сорбции вполне оправданно.

В табл. 2 представлены рассчитанные стандартные термодинамические функции сорбции толуола трикрезилфосфатом при различных давлениях в колонке. Расчеты проводили по уравнениям, термодинамическое обоснование которых дано в работе [15]:

$$\Delta_{sp}\bar{U}^\circ_{V,T} = Q_V = -R\frac{d\ln V_g^T}{d(1/T)}, \quad (3)$$

$$\Delta_{sp}\bar{G}^\circ_{P,T} = -RT\ln(p_{st}/K_H), \quad (4)$$

$$\Delta_{sp}\bar{H}^\circ_{P,T} = \left(\frac{\partial(\Delta_{sp}\bar{G}^\circ_{P,T}/T)}{\partial(1/T)}\right)_P, \quad (5)$$

$$\Delta_{sp}\bar{S}^\circ_{P,T} = (\Delta_{sp}\bar{H}^\circ_{P,T} - \Delta_{sp}\bar{G}^\circ_{P,T})/T, \quad (6)$$

где p_{st} – стандартное давление, индекс "$\circ$" означает, что рассчитываемые по уравнениям (3)–(6) величины являются стандартными, индекс "sp" характеризует направление прямого процесса (сорбция).

С учетом термодинамического анализа, проведенного в этой работе, стандартные энергия Гиббса $\Delta_{sp}\bar{G}^\circ_{P,T}$, энтальпия $\Delta_{sp}\bar{H}^\circ_{P,T}$ и энтропия $\Delta_{sp}\bar{S}^\circ_{P,T}$ характеризуют изменение соответствующих функций при переходе 1 моль чистого газообразного сорбата, находящегося в состоянии идеального газа при стандартном давлении p_{st}, в состояние предельно разбавленного раствора в жидком растворителе, что эквивалентно аналогичному переходу в модельной хроматографической системе при $\bar{P}_x = \text{const}$ и $T_c = \text{const}$.

Таблица 2. Стандартные энергии Гиббса, энтальпии, изменение внутренней энергии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль K)) сорбции толуола трикрезилфосфатом, рассчитанные на основании газохроматографических данных при различных давлениях $\bar{P}_x$ в колонке

$\bar{P}_x$, кПа	$-\Delta_{sp}\bar{G}^\circ_{P,T}$ (363.3 K)	$-\Delta_{sp}\bar{H}^\circ_{P,T}$	$-\Delta_{sp}\bar{S}^\circ_{P,T}$	$-\Delta_{sp}\bar{U}^\circ_{V,T}$
124.9	2.240	35.8 ± 2.3	92.4 ± 6.4	32.9 ± 2.8
183.3	2.286	36.2 ± 1.2	93.3 ± 3.4	33.2 ± 3.3
277.8	2.207	35.7 ± 2.1	92.3 ± 5.8	31.9 ± 4.2
429.4	2.119	34.6 ± 1.2	89.1 ± 3.3	31.9 ± 3.1

Примечание. Расчеты проведены в предположении, что P_{st} = = 1 атм.

Из данных табл. 2 видно, что при умеренном повышении давления в колонке ($\bar{P}_x \le 400$ кПа) термодинамические характеристики сорбции в пределах экспериментальной погрешности сохраняются постоянными. Поэтому при применении обращенной газожидкостной хроматографии для изучения термодинамики фазового перераспределения сорбата и термодинамики растворов можно принять p_{st} = 1 атм, так как большинство справочных термодинамических данных для газов и конденсированных фаз приводится именно при таком стандартном давлении.

Таким образом, на примере газохроматографического перераспределения летучих сорбатов в системе "азот–трикрезилфосфат" определены диапазоны параметров потока подвижной фазы (скорости, среднего давления в колонке), при варьировании которых (в установленных диапазонах) величина удельного объема удерживания V_g^T и определяемых на его основе термодинамических характеристик сорбции сохраняются постоянными в пределах погрешности эксперимента. В этих условиях хроматографический процесс описывается теорией равновесной газожидкостной хроматографии с подвижной фазой, подчиняющейся уравнению состояния идеального газа, а на фазовое перераспределение сорбата не влияет присутствие малосорбируемого газа-носителя.

Возможности физико-химического применения газожидкостной хроматографии существенно расширяются, если ставится задача изучения влияния повышенного давления в колонке на фазовое перераспределение сорбата и межмолекулярные взаимодействия в жидком растворе. Однако применение определенных из эксперимента характеристик удерживания для расчета термодинамики этого процесса требует более глубокого теоретического анализа процесса течения реального сжимаемого газа через хроматографичес-

кую колонку, способов усреднения параметров потока и выбора стандартного состояния.

Работа выполнена в рамках выполнения Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект ИО 588).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арутюнов Ю.И., Кукшалова А.И., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю.* Патент РФ № 2167422 от 07.05.1999. // Б. И. 2001. №14.
2. *Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А.* Патент РФ № 2212662 от 05.10.2001 // Б. И. № 26 от 20.09.2003 г.
3. *Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С., Халитов Д.М.* А. С. СССР № 1718111 от 14.02.1990. // Б. И. 1992. № 9.
4. *Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., Степанова Р.Ф.* // Заводская лаборатория. 2004. Т. 70. № 2. С. 16.
5. *Littlewood A.B., Phillips C.S.G., Price D.T.* // J. Chem. Soc. 1955. № 5. P. 1480.
6. *James A.T., Martin A.J.P.* // Biochem. J. 1952. V. 50. № 5. P. 679.
7. *Davankov V.A., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Arutyunov Yu.I.* // Chromatographia. 1999. V. 49. № 7/8. P. 449.
8. *Березкин В.Г., Королев А.А.* // Докл. РАН. 1995. Т. 340. № 4. С.490.
9. *Буланова А.В.* // Там же. 1996. Т. 348. № 6. С. 772.
10. *Березкин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 521.
11. *Березкин В.Г., Малюкова И.В., Алишоев В.Р.* // Изв. РАН. Сер. химическая. 1995. № 10. С. 1981.
12. *Комиссаров П.Ф., Вяхирев Д.А.* // Тр. по химии и хим. технологии. 1961. № 3. С. 485.
13. *Даванков В.А., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т.73. № 10. С. 1783.
14. *Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., Даванков В.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 833.
15. *Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Даванков В.А.* // Там же. 2003. Т. 77. № 9. С. 1677.
16. *Everett D.H.* // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. № 512. P. 1637.
17. *Vigdergauz M.S., Semkin V.I.* // J. Chromatogr. 1971. V. 58. P. 95.
18. *Буланова А.В.* // Докл. РАН. 1996. Т. 348. № 6. С. 772.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1499–1502

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.039

ВЛИЯНИЕ ЦИКЛОВ "МОДИФИКАЦИЯ–РЕГЕНЕРАЦИЯ" И ЗАРЯДА МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ИОНА НА ВОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ СУЛЬФОКАТИОНИТНОЙ МЕМБРАНЫ МФ-4СК

© 2006 г. М. Б. Розенкевич, И. Л. Растунова, С. В. Прокунин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
E-mail: rastunov@rctu.ru

Поступила в редакцию 24.10.2005 г.

Представлены результаты определения проницаемости по воде мембраны МФ-4СК (аналог Nafion), модифицированной ионами одно-, двух- и трехвалентных металлов и после ее регенерации. Показано, что модификация мембраны ионами металлов и последующая ее регенерация приводит к существенному увеличению проницаемости по воде за счет уменьшения толщины мембраны. Отмечено, что введение многозарядных ионов приводит к более существенному изменению характеристик мембраны.

Исследование транспортных и структурных характеристик перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК представляет интерес в связи с их широким использованием, в частности, в электролизерах и топливных элементах с твердополимерным электролитом [1, 2]. В последнее время появилась возможность применения таких мембран для разделения изотопов водорода методом химического изотопного обмена в системе вода–водород. Для проведения этого процесса предложено использовать контактные устройства мембранного типа, состоящие из двух рабочих камер, разделенных мембраной МФ-4СК, которая обеспечивает осуществление одной из важных стадий процесса – фазового изотопного обмена воды [3–5]. Наиболее важной характеристикой мембраны для данных контактных устройств является ее проницаемость по воде, то есть количество воды, проходящее через единицу поверхности мембраны в единицу времени. Следует отметить, что, вследствие наличия сильно полярных групп $-SO_3H$ в боковых цепях полимера, мембрана МФ-4СК представляет собой ионообменник. Поэтому в ходе эксплуатации такой мембраны в разделительной аппаратуре она может загрязняться ионами различных металлов, образующихся в результате коррозии конструкционных материалов. В связи с этим важной задачей является исследование проницаемости мембраны при ее модификации ионами металлов, а также возможность последующей ее регенерации.

В качестве модифицирующих мембрану ионов выбраны Na^+, Mg^{2+}, Fe^{3+}. Модификация проводилась путем выдерживания мембраны в водных растворах NaCl, $MgCl_2$ и $FeCl_3$ при температуре ~20°C в течение 24 ч. Концентрация раствора подбиралась таким образом, чтобы содержание соли в растворе было существенно больше, чем общее содержание групп $-SO_3H$ в обрабатываемой мембране. После извлечения мембраны из солевого раствора ее промывали дистиллированной водой. Регенерацию модифицированной мембраны, т.е. ее перевод в Н-форму, проводили путем кипячения в водном растворе азотной кислоты, с последующим выдерживанием в ацетоне и кипячением в деионизированной воде.

Для определения величины проницаемости использовали ранее предложенную методику, основанную на применении изотопных меток [6]. Суть метода заключается в том, что через одну из рабочих камер контактного устройства проходит незамкнутый поток воды L_1 с природным изотопным составом, а через другую – циркулирует поток воды L_2 с измененным изотопным составом. В данной работе использовали воду с концентрацией дейтерия ~30 ат.% и трития ~10^{-3} Ки/л. Следует отметить, что количество воды в цикле подбирается таким образом, чтобы изменением концентрации тяжелого изотопа в ходе эксперимента можно было пренебречь. Время контакта варьировали путем изменения величины потока L_1. В ходе эксперимента отбирали пробы воды из потоков L_1 и L_2 после прохождения через контактное устройство и определяли содержание дейтерия методом атомной эмиссионной спектроскопии, а трития – сцинтилляционным методом.

По результатам анализа рассчитывали константу скорости переноса изотопа водорода воды через мембрану (k, c^{-1}), проницаемость мембраны

Таблица 1. Проницаемость мембраны МФ-4СК при проведении цикла "модификация – регенерация" ионами Fe^{3+}

Состояние мембраны	$k \times 10^4$, $с^{-1}$	$W \times 10^2$, моль/(с м^2)
I	5.8 ± 0.5	4.5 ± 0.4
II	4.3 ± 0.1	3.4 ± 0.1
III	11.5 ± 0.6	9.0 ± 0.5
IV	7.2 ± 0.3	5.6 ± 0.2
V	13.2 ± 0.6	10.3 ± 0.5

Обозначения: I – исходная мембрана, II – первая модификация, III – первая регенерация, IV – вторая модификация, V – вторая регенерация.

по воде (W_{H_2O}, моль/(с м^2) и коэффициент диффузии воды через мембрану (D_{H_2O}, см^2/с) по следующим уравнениям [6]:

$$k = -\ln(1 - F)/\tau, \quad (1)$$

где τ – время контакта (с), F – степень обмена, рассчитываемая по формуле:

$$F = (x_1 - x_0)/(x_2 - x_0), \quad (2)$$

где x_1, x_2 – концентрация тяжелого изотопа на выходе из контактного устройства мембранного типа в потоках L_1 и L_2 соответственно (мол. доли), x_0 – природная концентрация тяжелого изотопа в воде. Для дейтерия и трития принимали $x_0 \approx 0$;

$$W_{H_2O} = kV_{яч}/S_м, \quad (3)$$

где $V_{яч}$ – объем рабочей камеры ячейки, $S_м$ – площадь поверхности мембраны;

$$D_{H_2O} = \frac{W_{H_2O}(x_2 - x_1)\delta}{0.27\Delta c}, \quad (4)$$

где δ – толщина мембраны (см), 0.27 – коэффициент, учитывающий диффузионную поверхность мембраны, Δc – разность концентраций тяжелого изотопа в потоках L_1 и L_2, (моль/см^3).

Исследование проницаемости мембраны проводили при температуре 333 K последовательно для исходной, модифицированной и регенерированной мембраны. Ранее в работе [6] было показано, что перенос изотопа через мембрану, как в случае использования смеси H–D, так и в случае H–T оказывается одинаковым, поэтому приведенные в настоящей работе экспериментальные данные представляют собой средние значения величин k, W_{H_2O} и D_{H_2O} для смесей H–D и H–T.

В табл. 1 представлены значения наблюдаемой константы скорости переноса изотопа и проницаемости мембраны при проведении двух последовательных циклов "модификация-регенерация" с использованием в качестве модифицирующего иона Fe^{3+}.

Из представленных данных видно, что модификация мембраны ионами Fe^{3+} приводит к снижению ее проницаемости, однако при последующей регенерации величина проницаемости значительно увеличивается и оказывается примерно в 2 раза выше, чем у исходной мембраны. При повторении цикла "модификация–регенерация" наблюдается аналогичный характер изменения измеряемых величин. Следует обратить особое внимание на то, что после повторной модификации проницаемость мембраны оказывается не ниже, чем была у исходной. Кроме того, относительное увеличение проницаемости мембраны после второй регенерации оказывается значительно меньшим, чем после первой.

В ходе экспериментов было отмечено, что после модификации мембраны ее геометрические размеры по сравнению с H-формой не изменялись, а при регенерации происходило увеличение геометрических размеров и уменьшение ее толщины. Следует отметить, что перед проведением экспериментов исходная мембрана для перевода в H-форму подвергалась обработке, аналогичной регенерации, и при этом видимого изменения ее геометрии не наблюдалось. Таким образом, можно полагать, что изменение размеров происходит именно за счет внедрения и последующего вывода из тела мембраны ионов металла.

Для объяснения полученных закономерностей обратимся к литературным данным. Известно, что исходная мембрана находится в "напряженном" состоянии, обусловленном упорядоченной структурой групп $–SO_3H$ за счет системы водородных связей между полимерными цепями [7]. Можно предположить, что при внедрении в структуру мембраны иона металла за счет замещения иона H^+ в группах $–SO_3H$, происходит разрыв водородных связей и пространственная переориентация боковых цепей полимера, что приводит к нарушению первоначальной структуры мембраны. При регенерации мембраны, т.е. при обратном замещении иона металла на ион H^+, первоначальная структура мембраны не восстанавливается.

Таким образом, можно предположить, что чем больше заряд иона, тем большее влияние он оказывает на изменение структуры мембраны, и, следовательно, на все ее характеристики. Для проверки этого предположения были проведены аналогичные исследования с использованием в качестве модифицирующих ионов Na^+ и Mg^{2+}. Полученные результаты представлены на рис. 1.

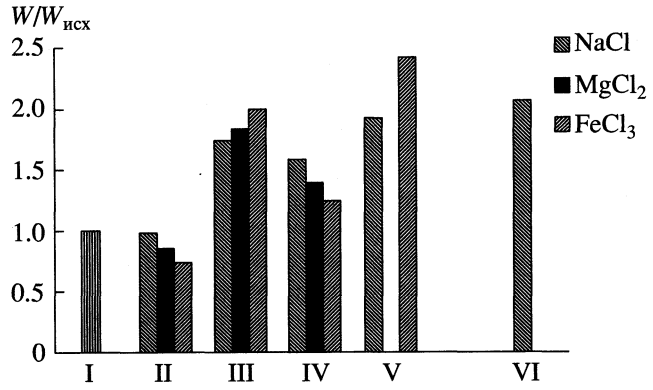


Рис. 1. Влияние цикла "модификация–регенерация" на проницаемость мембраны: I – исходная в H^+-форме, II – первая модификация, III – первая регенерация, IV – вторая модификация, V – вторая регенерация, VI – третья регенерация.

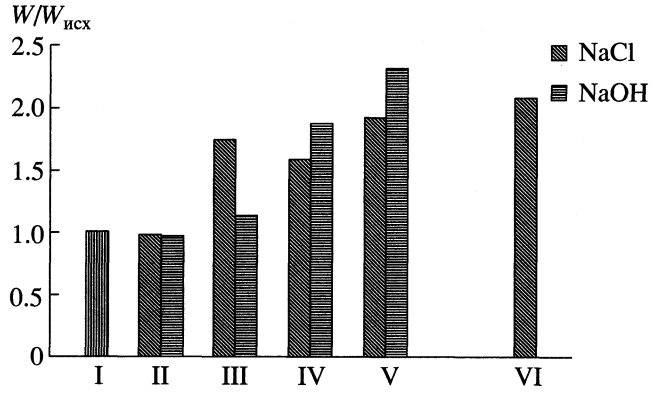


Рис. 3. Влияние аниона модифицирующего раствора на проницаемость мембраны. Обозначения см. рис. 1.

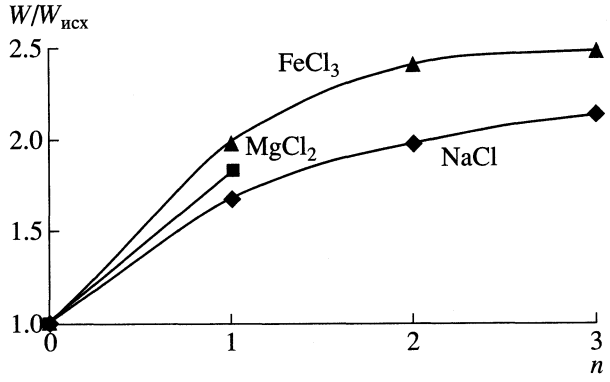


Рис. 2. Зависимости проницаемости мембраны от количества проведенных циклов "модификация–регенерация" (n).

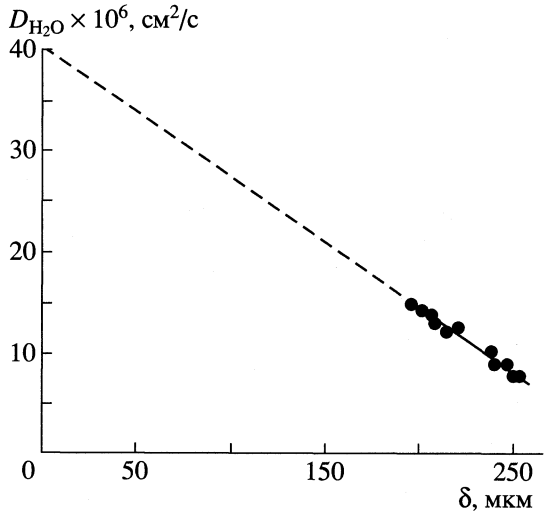


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии воды (D_{H_2O}) в мембране МФ-4СК от ее толщины (δ).

Из рис. 1 видно, что во всех случаях сохраняется отмеченная ранее тенденция к снижению проницаемости мембраны после модификации ионами металлов и ее росту при регенерации. При этом, чем больше заряд модифицирующего иона, тем больше выражена данная тенденция в однократном цикле "модификация–регенерация". На рис. 2 показано влияние количества циклов на относительную проницаемость. Видно, что при использовании Fe^{3+} в качестве модифицирующего иона во время первого цикла проницаемость мембраны возрастает наиболее резко, а уже после второго цикла изменяется слабо и приближается к предельному значению. В случае использования ионов Na^+ и Mg^{2+} в течение всего эксперимента наблюдался рост проницаемости, при этом достижение величины, полученной в случае использования Fe^{3+}, требует проведения дополнительных циклов "модификации–регенерации". Таким образом, для увеличения проницаемости мембраны наиболее целесообразно использовать многозарядные ионы.

Интересно также проследить влияние аниона в модифицирующем реагенте на проницаемость мембраны. С этой целью модификацию мембраны проводили с использованием водных растворов NaCl и NaOH. Как видно из рис. 3, при модификации мембраны с использованием гидроксид-иона проницаемость мембраны оказывается выше, чем при использовании аниона Cl^-. Также следует отметить, что в этом случае наблюдается монотонный рост проницаемости как при регенерации, так и при внедрении модифицирующего иона. На наш взгляд, это может быть связано с тем, что гидроксид-ион образовывает дополнительные водородные связи в теле мембраны, что приводит к более значительному изменению ее структуры.

Таблица 2. Зависимость характеристик мембраны в H^+-форме от ее толщины

δ, мкм	$W \times 10^2$, моль/(с м^2)	$D_{H_2O} \times 10^6$, см^2/с
250	4.5 ± 0.4	8.1 ± 0.6
244	5.7 ± 0.4	9.2 ± 0.5
237	5.9 ± 0.5	9.3 ± 0.6
234	6.6 ± 0.4	10.3 ± 0.5
218	8.9 ± 0.5	12.9 ± 0.6
212	9.0 ± 0.5	12.7 ± 0.5
209	9.5 ± 0.5	13.4 ± 0.5
206	9.8 ± 0.2	13.5 ± 0.4
204	10.3 ± 0.5	14.0 ± 0.6
200	10.9 ± 0.2	14.5 ± 0.5
194	11.8 ± 0.3	15.2 ± 0.4

Примечание. Толщина мембраны (δ) оценена исходя из измерения ее геометрических размеров (длины и ширины) при условии постоянства объема.

Как уже было отмечено выше, после регенерации мембраны происходит увеличение ее геометрических размеров, сопровождающееся уменьшением толщины. В табл. 2 представлены характеристики мембраны МФ-4СК в H^+-форме в зависимости от ее толщины δ (мкм).

Из представленных данных видно, что проницаемость мембраны и значение коэффициента диффузии воды в ней увеличиваются по мере уменьшения ее толщины.

На рис. 4 приведена зависимость коэффициента диффузии воды от толщины мембраны. При экстраполяции полученной прямой к нулевой толщине мембраны $\delta = 0$ был получен коэффициент диффузии $D_{H_2O, \delta = 0} = 39.3 \times 10^{-6}$ см^2/с. Известно, что при данной температуре значение коэффициента самодиффузии воды составляет $D_{H_2O} = 34.4 \times \times 10^{-6}$ см^2/с [8], т.е. в пределах точности данного оценочного расчета, совпадает с полученной нами величиной. На основании этого можно сделать вывод о том, что величина проницаемости мембраны в Н-форме при прочих равных условиях в основном зависит от ее толщины.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что модификация мембраны ионами металлов и последующая ее регенерация приводит к существенному увеличению проницаемости по воде за счет уменьшения толщины мембраны, причем введение многозарядных ионов приводит к более существенному изменению геометрии мембраны. Учитывая, что перенос воды через мембрану является обязательной составной частью процесса химического изотопного обмена в системе вода–водород, это в свою очередь, означает, что для мембраны, подвергнутой циклу "модификация–регенерация", в условиях, когда эффективность химобмена определяется фазовой составляющей, можно рассчитывать на существенное увеличение коэффициента массопередачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г.* Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
2. *Водород.* Свойства, получение, хранение, транспортировка, применение. Справочник. М.: Химия, 1989. 292 с.
3. *Сахаровский Ю.А., Розенкевич М.Б., Коригодский А.Р. и др.* // Хим. пром-сть. 1999. № 4. С. 251.
4. *Растунова И.Л., Розенкевич М.Б.* // Там же. 2001. № 4. С.23.
5. *Растунова И.Л., Розенкевич М.Б.* // Сб. докл. 6-й Всерос. науч. конф. "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул". ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2001. С. 167.
6. *Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Иванчук О.М., Прокунин С.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 1108.
7. *Hsu W.Y., Gierke T.D.* // J. of Membrane Science. 1983. V. 13.. P. 307.
8. Физические величины. Справочник./Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1503–1514

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.322

ПОВРЕЖДАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТА НА СТРУКТУРУ ГЕМБЕЛКОВ

© 2006 г. Е. А. Сабурова, Л. В. Басова, Ю. Н. Дыбовская, Б. И. Сухоруков

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

E-mail: saburova@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2005 г.

Изучен механизм разрушающего действия анионного полиэлектролита – полистиролсульфоната – на структуру гемсодержащих белков: гемоглобина из сердца лошади (Hb) и миоглобина из мышц кашалота (Mb). При изучении оптического поглощения простетической группы гема в видимой части спектра и кругового дихроизма в полосах поглощения пептидных групп и ароматических аминокислотных остатков показано, что компактная структура обоих белков подвергается разрушению в присутствии полистиролсульфоната (П) при концентрациях П в 10 раз ниже, чем белка (по массе), причем содержание α-спирали падает от 81% для нативных Hb и Mb до 43% в комплексе с П. Установлены различия в механизмах разрушения Hb и Mb полиэлектролитом: 1) Hb в отличие от Mb образует нерастворимые комплексы с П при низких концентрациях последнего; 2) в растворах Mb с П при соотношении П/белок >1 обнаруживается появление свободного гема (полоса 397 нм), чего в случае Hb не наблюдается; 3) кинетика разрушения обоих белков полиэлектролитом представляет двухфазный процесс, но первая фаза разрушения Hb осуществляется с константой скорости в 4 раза меньшей ($\tau \approx 24.5$ с), чем в случае Mb ($\tau \approx 6$ с); вторая медленная фаза с полупериодом ~6 ч одинакова для обоих белков. Для определения локализации на поверхности белков потенциальных участков связывания полиэлектролита произведен расчет распределения электростатического поля на поверхности Hb и Mb с помощью решения уравнения Пуассона–Больцмана численным методом в растворе при pH 6.2 и значении ионной силы 100 мМ. На основании проведенного экспериментального и теоретического исследования механизма взаимодействия полиэлектролитов с белками выявлены особенности структурно-функциональных свойств белков, определяющие их повреждающее действие полиэлектролитом.

Исследование взаимодействия полиэлектролитов с белками актуально по ряду причин.

1. Полиэлектролиты эндогенного происхождения выполняют в клетке особые функции, которые зависят от вида и локализации полиэлектролита в клеточных компартментах. Среди них наиболее хорошо изучены полифосфаты [1, 2], полинуклеотиды [3, 4], полипептиды [5, 6], мукополисахариды [7, 8] (в частности, гепарин [9]) и т.д. Каждый из них имеет свои собственные ферменты синтеза и распада, которые контролируют необходимую длину полиэлектролита и его концентрацию, обеспечивая, таким образом, метастабильное состояние клетки. Взаимодействие же этих полиэлектролитов с остальным пулом ферментов, т.е. ферментов, не связанных с их синтезом и распадом, но контактирующих с полиэлектролитами в пределах каждого компартмента – задача относительно новая и требует тщательного изучения.

2. В связи с развитием нового научного направления, связанного с конструированием многослойных полиэлектролитных нано- и микрокапсул с включенными в них функционально-активными молекулами [10–13], появилась возможность разработки нового типа химических и ферментативных реакторов, а также нового класса контейнеров, сенсоров и зондов.

3. Созданы новые типы ингибиторов ферментативных реакций [14, 15].

Ранее на примере лактатдегидрогеназы и глутаматдегидрогеназы мы показали, что эндогенные и синтетические полиэлектролиты ингибируют эти ферменты с последующим разрушением их структуры [14, 15]. Эффективность разрушающего действия зависит от знака заряда, гидрофобности остова полиэлектролита и распределения электростатического потенциала на ферменте. Вопрос о том, какие дополнительные свойства фермента влияют на эффективность его разрушения полиэлектролитом, требует дальнейшего изучения. Для выяснения механизма разрушающего действия полиэлектролитов в настоящей работе мы поставили задачу изучить взаимодействие полиэлектролитов с двумя идентичными по структуре белками, один из которых имеет четвертичную структуру и является тетрамером (Hb лошади) и другой – мономерный белок (Mb из

мышцы кашалота). Оба белка хорошо изучены с использованием совокупности большого числа методов, содержат гем в виде порфиринового кольца со связанным железом, имеют близкую конфигурацию полипептидной цепи с высоким содержанием α-спирали, но разную олигомерную структуру [16].

В качестве полиэлектролита был выбран синтетический анионный полиэлектролит, содержащий как отрицательно заряженную группу в боковой цепи, так и гидрофобную часть в виде стирольного кольца – полистиролсульфонат (П). Ранее мы показали, что П является наиболее сильным ингибитором ферментов среди разных классов полиэлектролитов, взаимодействие которых с белками изучено нами по структурным и функциональным характеристикам [15]. В данной работе с помощью экспериментальных методов и теоретических расчетов исследован характер взаимодействия П с гембелками (Hb и Mb), с целью определить, как влияет распределение электростатического потенциала вдоль поверхности белка на эффективность связывания полиэлектролита с белком.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат миоглобина кашалота очищали как в работе [17]. Концентрацию белка в исходном нативном состоянии определяли по оптическому поглощению в максимуме полосы Соре при длине волны 409 нм, используя коэффициент экстинкции 158600 M^{-1} $см^{-1}$ в 0.01 М Na-фосфатном буфере, pH 6.2 [18]. Гемоглобин из сердца лошади фирмы "Sigma" дополнительно очищали методом гель-хроматографии на ультрагеле AcA 54 ("IBF biotechnics", Франция). Чистоту препаратов контролировали с помощью гель-электрофореза в нативных и денатурирующих условиях (≥98%). Концентрацию Hb определяли по оптическому поглощению в максимуме полосы Соре при длине волны 405 нм, используя коэффициент экстинкции для ферри- формы Hb, равный 179000 M^{-1} $см^{-1}$ [19].

Использовали полистиролсульфонат фирмы "Sigma" с молекулярной массой 70 кДа. Взвешенные и растворенные в 0.01 М Na-фосфатном буфере образцы дотитровывали раствором HCl до необходимого значения pH. Мутные растворы Hb центрифугировали на центрифуге "Eppendorf" в течение 15 мин при 14000*g*. Спектры оптического поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1601 (Япония). Концентрация белка в исследуемых растворах составляла 0.45 и 0.045 мг/мл. Спектры КД Mb в буфере и в присутствии П получали на спектрополяриметре JASCO J-600 (Япония). Измерения КД в дальней УФ-области проводили в кюветах с длиной оптического пути 0.2 мм, а в ближней УФ-области – 10 мм. Концентрация белка в исследуемых растворах составляла 0.45 мг/мл. Все спектроскопические измерения выполняли при 25°C в 0.01 М Na-фосфатном буфере (pH 6.2) в кюветах с циркулирующим водяным охлаждением и контролем температуры в кювете.

Кинетику связывания полиэлектролита с белком регистрировали по изменению оптического поглощения в максимуме полосы Соре (405 нм для Hb и 409 нм для Mb). Для этого в кювету, содержащую 1.8 мл раствора белка в буфере, добавляли 0.2 мл раствора П в том же буфере, быстро размешивали и далее регистрировали изменение оптической плотности.

Электростатический потенциал считали с помощью решения уравнения Пуассона–Больцмана численным методом, в частности мы использовали координаты атомов из PDB-банка [20, 21] и метод Гаусса–Зейделя [22]. Далее в графической программе "MOLMOL2.5.1" делали рисунки распределения потенциала по поверхности при pH 6.2 с учетом микроокружения аминокислотных остатков. Заряды на аминокислотных остатках распределяли по уравнению Гендерсона–Хассельбалха [23] в соответствии с экспериментально измеренными величинами pK_a [24, 25].

Площади пятен, образованных полями с положительным и отрицательным потенциалами, рассчитывали как площади проекции "пятен" на соответствующую плоскость системы координат. Для каждого пятна систему координат выбирали таким образом, чтобы площадь проекции пятна на нее была максимальна. Мы полагаем такой расчет оптимальным, поскольку для дальних взаимодействий, к которым относятся кулоновские взаимодействия, вогнутые и выпуклые поверхности аппроксимируются их проекциями на плоскость, перпендикулярную указанному направлению. Приведены значения площадей только тех участков, площади которых не меньше 3% от максимальной.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Влияние полистиролсульфоната на изменение спектров оптического поглощения гемоглобина и миоглобина. Для характеристики изменений конформации исследованных нами гембелков при взаимодействии с полиэлектролитом мы использовали чувствительный к изменению третичной структуры белка метод оптического поглощения в видимой области спектра – в полосе Соре. Плотная упаковка спиральных фрагментов в непосредственной близости к простетической группе гема позволяет следить не только за типом основного лиганда (OH^- или H_2O для метфор-

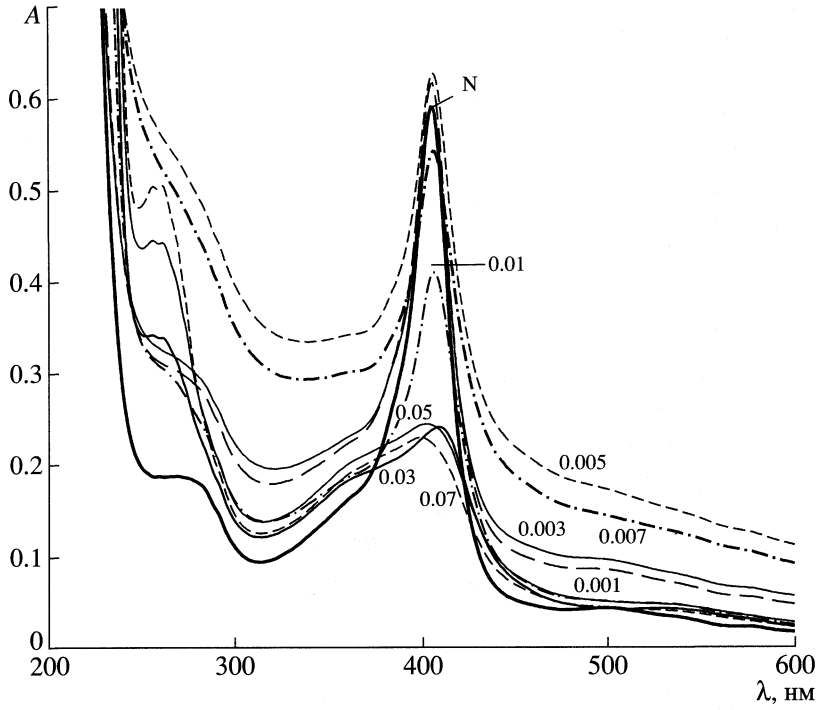


Рис. 1. Спектры оптического поглощения Hb в присутствии разных концентраций полистиролсульфоната от 0.001 до 0.07 мг/мл (см. цифры на кривых), N – нативный белок; Концентрация Hb 0.045 мг/мл; 10 мМ Na_2HPO_4, pH 6.2. Спектры регистрировали через 12 ч после смешивания белка с полиэлектролитом. Длина оптического пути 10 мм.

мы белка), но и за состоянием его третичной структуры.

На рис 1 приведены спектры оптического поглощения Hb при разных концентрациях П при pH 6.2 в 10 мМ фосфатном буфере. Видно, что на фоне снижения интенсивности основной полосы Соре (405 нм) при низких концентрациях П (0.001–0.007 мг/мл) наблюдается увеличение поглощения на всех длинах волн, плавно уменьшающееся с длиной волны. В этом диапазоне концентраций П с ростом концентрации полиэлектролита усиливается мутность растворов. Визуально эти образцы также слегка опалесцируют. Интенсивность полосы Соре падает с увеличением концентрации П, и спектр приближается к спектру денатурированного белка. При концентрации П выше 0.007 мг/мл образцы снова становятся прозрачными, и поглощение, характерное для сильно рассеивающих образцов, исчезает вплоть до концентраций П, превышающих 10-кратный его избыток по сравнению с белком. При этом спектр оптического поглощения становится практически полностью подобным спектру денатурированного Hb уже при соотношении Hb/П, равном 1/1 (по массе).

Следует отметить, что наибольший эффект мутности достигается при низкой концентрации П, а именно при соотношении Hb/П равном 10/1. Поскольку П имеет близкую к Hb молекулярную массу (70000 Да), то это же соотношение сохраняется и для молярной концентрации. По всей вероятности, на одной молекуле П связываются сразу несколько молекул Hb, что приводит к ассоциации уже таких конгломератов и в конечном итоге к образованию крупных опалесцирующих частиц. По-видимому, это свойство Hb – образовывать ассоциаты в присутствии малых концентраций П, связано с изменением его четвертичной структуры и увеличением доступности ранее спрятанных гидрофобных групп.

Для того, что бы определить, какие гидрофобные группы – полиэлектролита или белка – инициируют агрегацию комплекса Hb с полиэлектролитом, мы изучили связывание П с мономерным белком – Mb. На рис. 2 приведены спектры оптического поглощения Mb в присутствии разных концентраций П в аналогичных условиях. Как видно из рис. 2, спектры Mb, так же как и Hb, в присутствии П изменяются: интенсивность полос, характерных для нативного белка, снижается, и при концентрации П, равной концентрации Mb, спектр практически полностью представляет собой спектр денатурированного белка. При этом следует особо отметить, что увеличение поглощения, характерное для мутных растворов, в данном случае не проявляется. Растворы Mb в присутствии П полностью прозрачны при всех концентрациях П (как низких, так и высоких). Это прямое указание на то, что агрегация нитей поли-

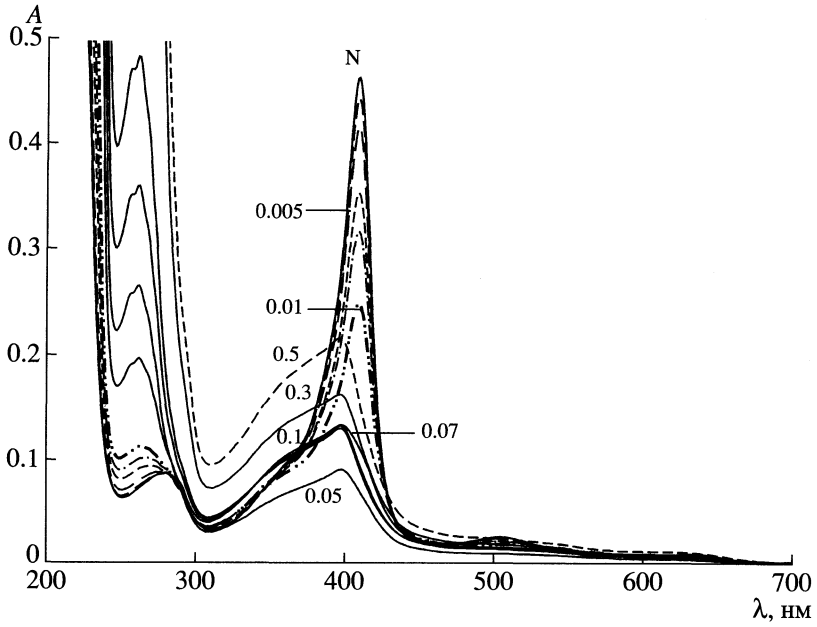


Рис. 2. Спектры оптического поглощения Mb в присутствии разных концентраций полистиролсульфоната от 0.001 до 0.05 мг/мл. Остальные условия и обозначения см. рис. 1; [Mb] = 0.045 мг/мл.

электролита с Hb инициируется не гидрофобными группами полиэлектролита (в противном случае Mb с полиэлектролитом также агрегировал бы), а происходит вследствие появления на поверхности Hb гидрофобных групп, ставших доступными растворителю в результате контакта Hb с полиэлектролитом. Иными словами, различие между механизмами разрушения структуры Hb и Mb, производимого полиэлектролитом, состоит в том, что при разрушении четвертичной структуры Hb общая площадь гидрофобной поверхности увеличивается настолько, что это приводит к агрегации нитей. В случае же Mb гидрофобных групп, появившихся на поверхности белка в результате нейтрализации зарядов при контакте его с полиэлектролитом, оказывается недостаточно для образования агрегатов из полиэлектролит-белковых нитей.

Отделение мутного осадка из растворов Hb с П (при концентрациях Hb 0.5 мг/мл и П от 0.001 до 0.08 мг/мл) путем их центрифугирования и дальнейшего измерения спектров оптического поглощения (рис. 3) показало, что в осадке остается комплекс П с Hb, а в растворе – нативный Hb соответственно меньшей концентрации. При концентрации П ~0.5 мг/мл, т.е. при соотношении к белку 1/1, нативного Hb в растворе практически не наблюдается – спектральные характеристики его соответствуют полностью денатурированному Hb.

Следует отметить еще одно различие в механизмах разрушения Hb и Mb – это состояние гема в комплексах белков с полиэлектролитом. Как видно из рис. 2, при повышении концентрации П (отношение П/Hb меньше 1/1) в спектрах оптического поглощения Mb появляется полоса с максимумом 397 нм, интенсивность которой значительно повышается при возрастании концентрации П вплоть до соотношения Mb/П, равного 1/10. В растворах Hb с П даже при пятикратном избытке П по сравнению с белком такой полосы не наблюдается. Аналогичную полосу с максимумом при 397 нм имеет свободный гем в растворе метанола [26]. Возможно, что в комплексе с П структура Hb, хотя и разрушена, связь с гемом сохранена, в то время как в Mb при высокой концентрации П гем теряет связь с белком, конкурентно связываясь с гидрофобной частью полиэлектролита, в результате чего спектр его подобен спектру свободного гема в неполярной среде.

Мы исследовали концентрационную зависимость взаимодействия полиэлектролита с белками, изменяя концентрацию как полиэлектролита, так и белков. Поскольку агрегация – процесс, скорость которого зависит от концентрации реагентов, взаимодействие полиэлектролита с белком мы исследовали при двух концентрациях белка, различающихся на порядок – 0.045 и 0.45 мг/мл. При высокой концентрации белка изменения в спектрах оптического поглощения Hb и Mb в присутствии полиэлектролита были такими же, как и при низкой, но при условии, что соотношение белок/П сохранялось неизменным. Агрегация комплекса Hb с полиэлектролитом наблюдалась для обеих концентраций белка (низкой и высокой) при Hb/П > 10/1. Таким образом, для характерных

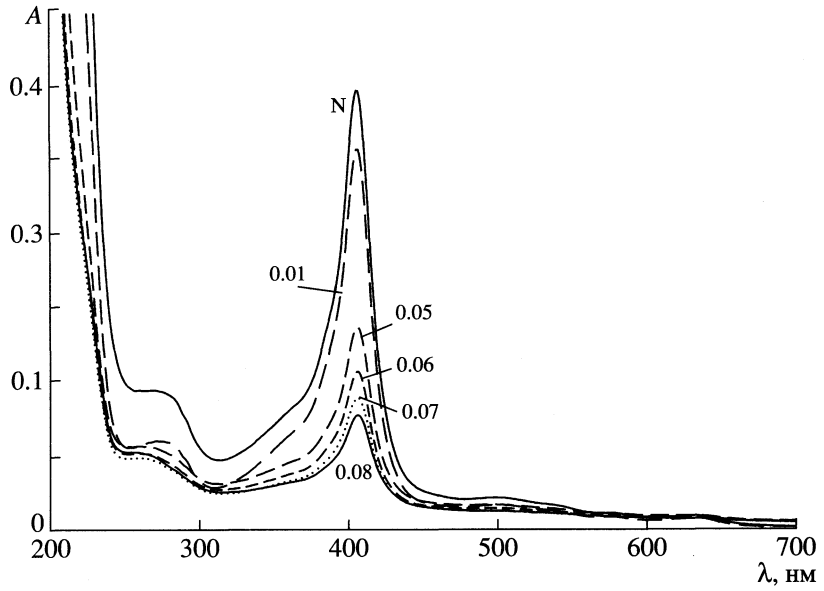


Рис. 3. Спектры оптического поглощения Hb в присутствии разных концентраций П после центрифугирования. Растворы Hb с П центрифугировали через 10 мин после добавления П. Длина оптического пути 1 мм, остальные условия см. рис. 1; [Hb] = 0.45 мг/мл.

изменений спектров оптического поглощения важна не столько концентрация П, сколько соотношение белок/П, что свидетельствует об их стехиометрическом связывании.

Для того чтобы более детально выявить различия в механизмах разрушения Hb и Mb, мы исследовали кинетику их взаимодействия с П по изменению оптического поглощения в максимуме полосы Соре. На рис. 4 приведены кинетические кривые взаимодействия Hb и Mb с П, измеренные по уменьшению оптической плотности в полосе Соре, сразу после добавления в раствор полиэлектролита при соотношении П/белок, равном 1/1. Анализ кинетических кривых рис. 4 показывает, что уменьшение оптической плотности в полосе поглощения гема обоих белков имеет четко выраженный двухфазный характер. Первая быстрая фаза падения оптической плотности происходит менее чем за 1 мин; вторая более медленная – длится ~12 ч. Обе кривые хорошо описываются уравнением:

$$y = y_1 e^{-kt} + (y_2 - ct),$$

где $y_1 = 0.17$, $y_2 = 0.35$, $k = 2.46$ мин$^{-1}$, $c = 0.0165$ мин$^{-1}$ для Hb; $y_1 = 0.28$, $y_2 = 0.25$, $k = 9.9$ мин$^{-1}$, $c = 0.0047$ мин$^{-1}$ для Mb. Амплитуда быстрой стадии для Hb составляет 32% от полного изменения поглощения. Для Mb быстрая фаза имеет бóльшую амплитуду, чем для Hb, и составляет 53%. Сравнение скоростей изменения оптической плотности на первой стадии реакции для Hb и Mb выявляет их значительные различия на этой стадии: скорость разрушения Hb в ~4 раза меньше, чем Mb. Далее изменения оптической плотности на медленной стадии происходят со скоростью, напротив, для Hb в 3 раза бóльшей, чем для Mb.

Параметры структуры Hb и Mb в присутствии полиэлектролита методом кругового дихроизма. Структурные изменения Hb и Mb при взаимодействии с полиэлектролитом были изучены методом кругового дихроизма как в ближней

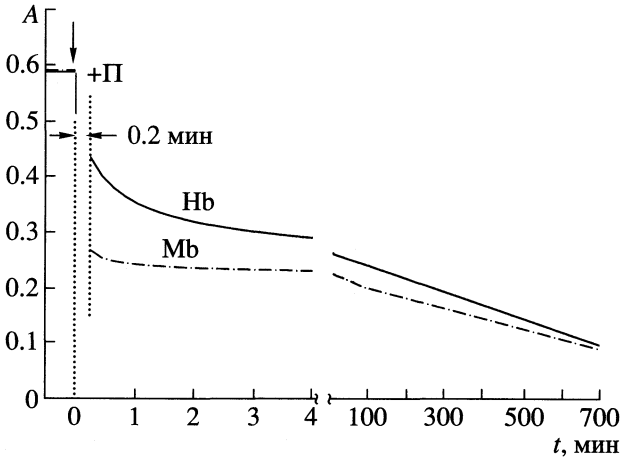


Рис. 4. Кинетика реакции взаимодействия Hb и Mb с полистиролсульфонатом. По оси ординат – оптическое поглощение в максимуме полосы Соре (405 нм для Hb и 409 нм для Mb), приведенное к одному начальному значению. В раствор белка 1.8 мл добавляли 0.2 мл раствора П и после быстрого размешивания (0.2 мин) регистрировали изменение оптической плотности. Конечная концентрация Hb, Mb и П составляла; 0.045 мг/мл. 10 мМ Na_2HPO_4, pH 6.2.

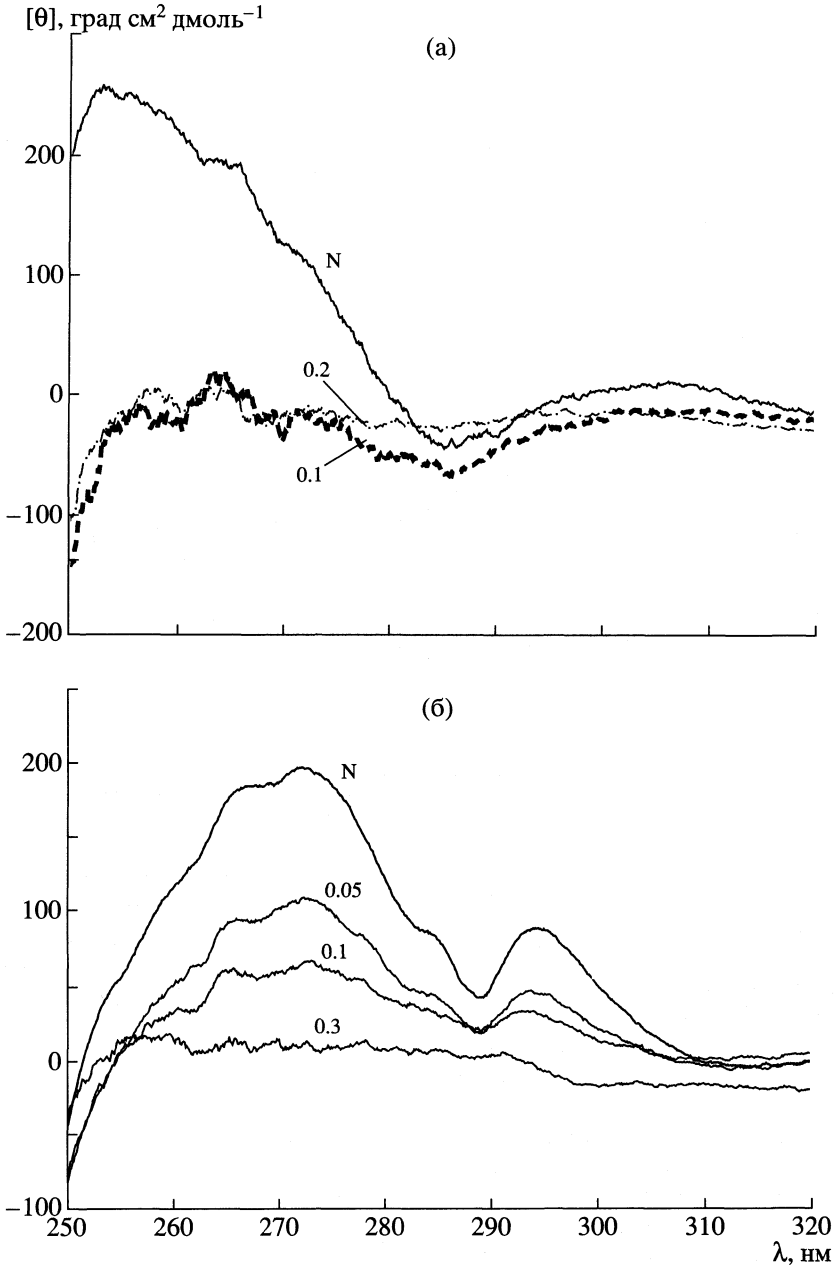


Рис. 5. Спектры КД в ближней УФ-области для Hb (а), и Mb (б), в присутствии отрицательно заряженного полиэлектролита П. Цифры на кривых – концентрация П в мг/мл; [Hb] = [Mb] = 0.45 мг/мл, 10 мМ Na_2HPO_4, pH 6.2. Для сравнения представлены спектры КД белков в нативном состоянии (N). Длина оптического пути 10 мм.

УФ-области (поглощение ароматических аминокислотных остатков), так и в дальней УФ-области (поглощение пептидных групп). На рис. 5 приведены спектры КД в ближней УФ-области для Hb и Mb соответственно. Поскольку комплекс Hb с П при высоком соотношении белок/полиэлектролит агрегирует, то спектры КД для этих растворов записаны с большими шумами. Как видно из рис. 5, аномальный круговой дихроизм ароматических аминокислотных остатков и Hb, и Mb исчезает по мере повышения концентрации полиэлектролита, что свидетельствует об изменении микроокружения ароматических аминокислотных остатков в белке, приводящем к большей его симметрии. Нарушение асимметрии микроокружения может быть вызвано увеличением подвижности ароматических аминокислотных остатков в белке, в результате чего усредняется окружающее поле, что обычно наблюдается при денатурации белка. В комплексе же с полиэлектролитом потеря оптической активности белком в полосе поглощения ароматических аминокислотных ос-

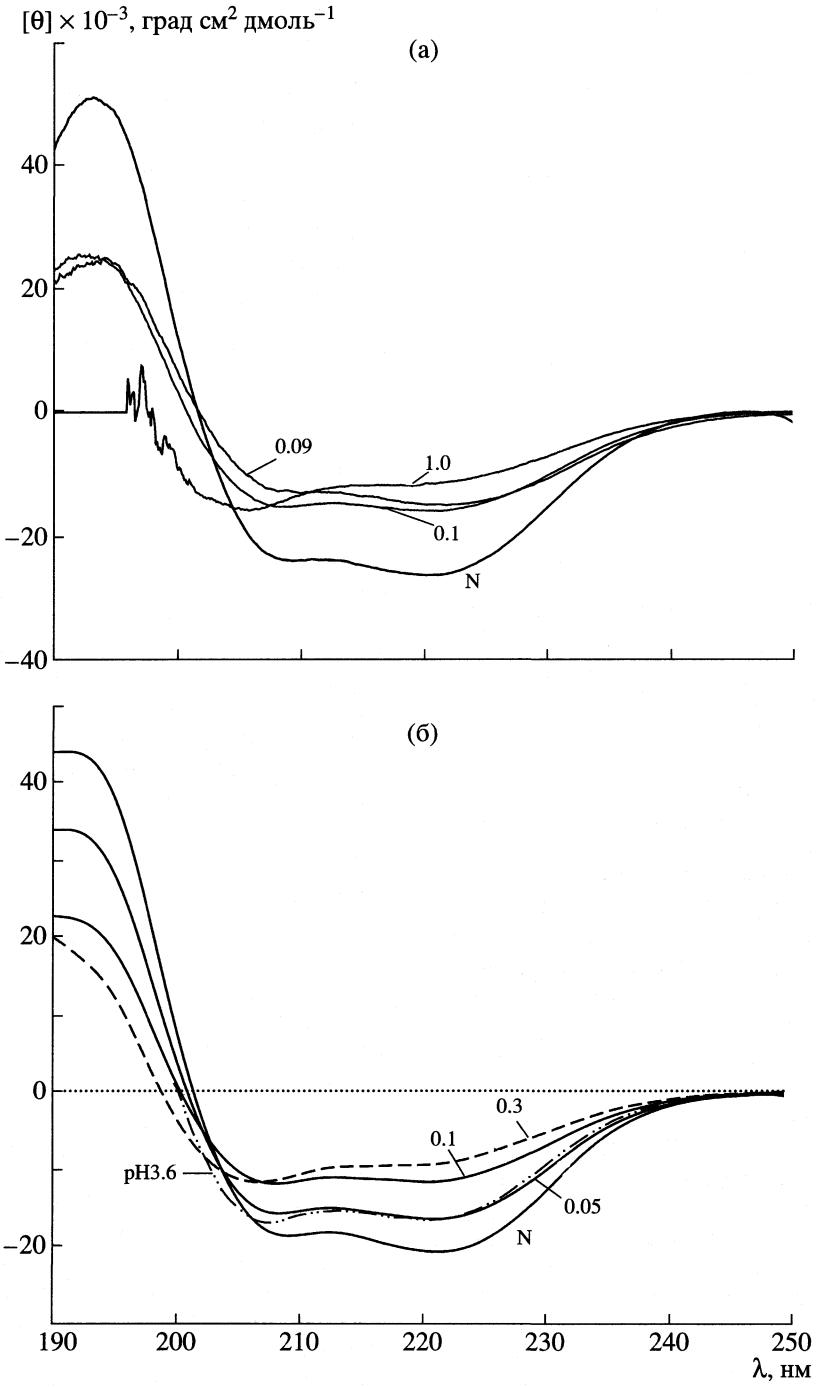


Рис. 6. Спектры КД в дальней УФ-области Hb (а) и Mb (б) в присутствии отрицательно заряженного полиэлектролита П. Длина оптического пути 0.2 мм, остальные условия см. рис. 5.

татков может быть результатом переориентации гидрофобных групп белка под действием гидрофобного остова полиэлектролита, хотя и с жестким, но более симметричным окружением. Для того чтобы оценить степень разрушения вторичной структуры белка в комплексе с полиэлектролитом были измерены спектры КД в полосах поглощения пептидных групп.

На рис. 6 приведены спектры КД в дальней УФ-области комплекса белка с полиэлектролитом для Hb и Mb соответственно. Видно, что с ростом концентрации П эллиптичность Hb и Mb падает в обеих полосах поглощения (209 и 222 нм), соответствующих $\pi \longrightarrow \pi^*$- и $n \longrightarrow \pi^*$-переходам пептидных групп, но неодинаково сильно. Интенсивность коротковолновой полосы изменяется слабее, чем

Величины площадей потенциальных участков для связывания полиэлектролитов

$s(+)$, Å^2	$s(-)$, Å^2
Гемоглобин	
(1+) 3750.4	(1–) 35.5 × 2
(2+) 371 × 2	(2–) 50.9 × 2
(3+) 182.7 × 2	
(4+) 41.2 × 2	
$S(-)/S(+) = 0.035$	
Миоглобин	
(1+) 1922.3	(1–) 11.2
(2+) 389.2	(2–) 8.6
(3+) 107.8	
$S(-)/S(+) = 0.0082$	

Обозначения: $s(+)$ и $s(-)$ – участки с положительным (+) и отрицательным (–) потенциалами соответственно на молекулах Hb и Mb при ионной силе 0.01; $S(+)$ и $S(-)$ – суммарные площади положительных и отрицательных "пятен" соответственно. В скобках – номер пятна, умножение на два означает, что таких два симметричных пятна.

длинноволновой, в результате чего эллиптичность в полосе 209 нм становится выше по абсолютной величине, чем при 222 нм. Мы оценили величину изменения содержания α-спиральной структуры белков в растворах с разной концентрацией полиэлектролитов согласно методу [27]. При концентрациях П, равных 0.05, 0.1 и 0.3 мг/мм содержание α-спирали равно 78, 55 и 43% соответственно как для Mb, так и для Hb. Дальнейшее повышение концентрации полиэлектролита не изменяет содержания α-спирали вплоть до концентраций П, значительно превышающих концентрацию белка.

Мы полагаем, что определение содержания α-спирали в белках в органических растворителях и в комплексах с полиэлектролитами не является точным, поскольку в комплексе белка с полиэлектролитом спиральные сегменты попадают в среду с низкой диэлектрической постоянной, изменяющую дипольные и магнитные моменты для $\pi \longrightarrow \pi^*$- и $n \longrightarrow \pi^*$-переходов соответственно в полосе поглощения пептидной связи. Так, увеличение эллиптичности полосы при 222 нм и в большей степени при 209 нм наблюдается во многих белках в органических растворителях [26].

Для Mb и Hb, хотя эллиптичность падает в обеих полосах поглощения, но таким образом, что отношение вращательных сил полос 209 и 222 нм растет с ростом концентрации П (рис. 6). Мы полагаем, что падение эллиптичности связано с разрушением α-спиралей в белках, а изменение отношения вращательных сил указанных полос можно объяснить исходя из базисных КД спектров Д. Ветлауфера [28]) частичной компенсацией отрицательной величины эллиптичности, характерной для $n \longrightarrow \pi^*$-перехода α-спирали, положительным вкладом за счет роста неупорядоченной конформации.

Расчет электростатического поля белков. Для того чтобы объяснить разрушающее действие полиэлектролитов на белки и в частности определить потенциально реакционные зоны для связывания полиэлектролита, нами выполнены расчеты электростатического потенциала (ЭП) гемоглобина и миоглобина с помощью решения уравнения Пуассона–Больцмана численным методом с использованием метода Гаусса–Зейделя. Расчет электростатического поля белков производили за пределами белковой глобулы на расстоянии 5.5 Å от атома. Такой подход к рассмотрению электростатического поля в ближайшем окружении белка и его визуализации, предложенный в [29], основан на том, что расстояние от точки наблюдения потенциала до ближайшего заряда, принадлежащего белку, составляет около 7 Å, что равно бьёррумовой длине. Эта величина равна расстоянию, на котором два единичных заряда взаимодействуют в воде при комнатной температуре с энергией, равной энергии теплового движения. Таким образом, значения вычисляемых нами потенциалов таковы, что соответствующие энергии взаимодействия существенны на фоне энергии теплового движения.

На рис. 7 приведено распределение ЭП на поверхности молекул Hb и Mb, рассчитанное нами для pH 6.2 и ионной силы 0.01 М. Графические изображения на рис. 7 представлены в развернутом виде так, чтобы можно было видеть три проекции молекулы белка: проекции на плоскости PQ, QR и RP соответственно. Поскольку молекула Hb имеет одну ось симметрии второго порядка (ось P), то на рис. 7а представлены только четыре проекции молекулы вместо шести (вид сзади и справа аналогичны виду спереди и слева). Из рис. 7а видно, что молекула Hb имеет достаточно протяженные участки с положительным потенциалом (черные пятна) – потенциальные участки для связывания больших молекул отрицательно заряженного полиэлектролита. Наиболее существенно, что самое большое протяженное пятно с положительным потенциалом 1(+) распределено вдоль межсубъединичных контактов двух αβ-димеров и опоясывает всю молекулу белка. (Hb при нейтральных pH диссоциирует на αβ-димеры [30].) Вычисленные нами площади пятен с положительным и отрицательным потенциалами на поверхности Hb и Mb приведены в таблице

Площадь основного пятна 1(+) в Hb составляет 3750.4 Å^2 (таблица). Остальные участки с положительным потенциалом (черные пятна) значительно меньшие по площади – наибольший среди

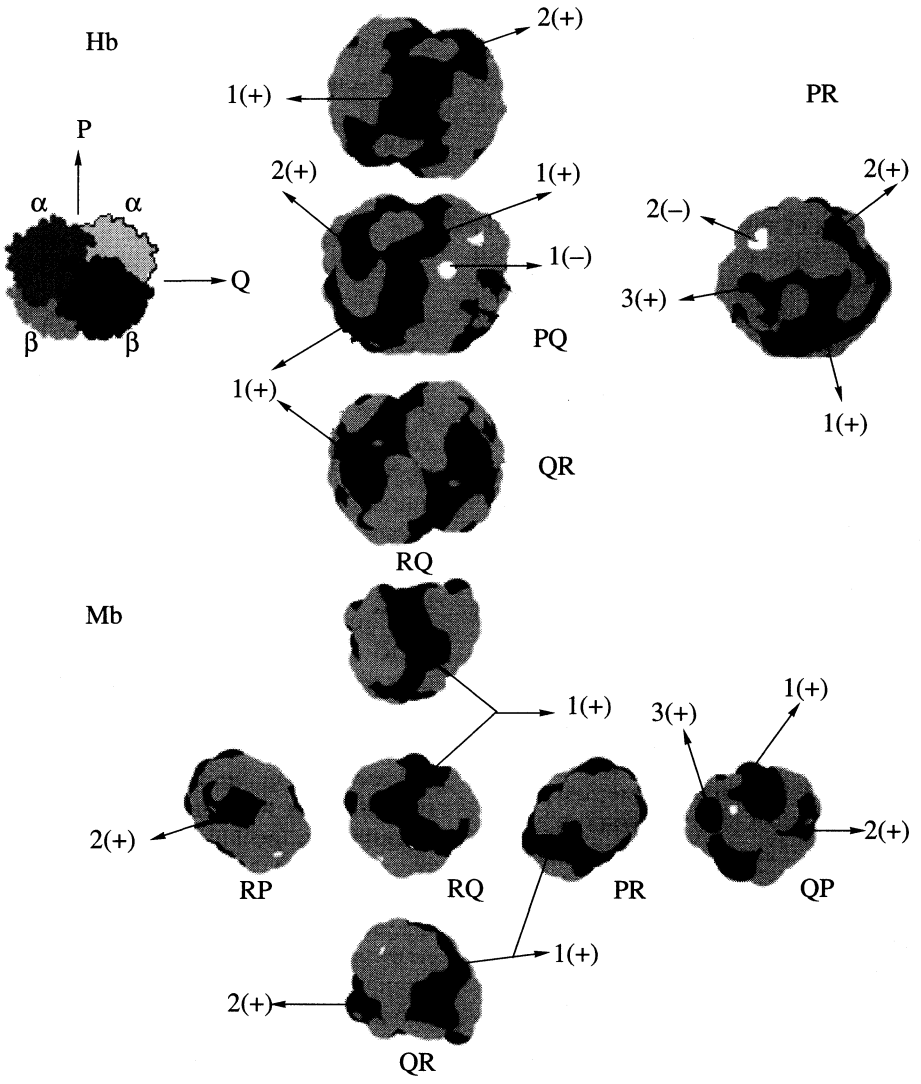


Рис. 7. Распределение электростатического потенциала по поверхности гемоглобина и миоглобина при значении pH 6.2 и ионной силе 0.1 М. Черным цветом обозначены поля со значением потенциала (в единицах kT, эВ) в интервале [+0.5, +∞), серым – в открытом интервале (–0.5, +0.5) и белым – в интервале (–∞, –0.5]. Приведены проекции молекулы белка на плоскости PQ, QR и RP. В левом верхнем углу приведена молекула Hb; каждая из ее субъединиц окрашена разным цветом; указано расположение осей координат.

них, обозначенный на рис. 7 как 2(+), имеет площадь 371 Å^2, что составляет менее 10% от основного пятна. Участки с отрицательным потенциалом (белые пятна) образуют на поверхности молекулы значительно меньшие по размерам пятна – самые большие из них составляют всего 35.5 и 50.9 Å^2. Полученная картина распределения потенциала хорошо объясняет, почему именно отрицательно заряженные полиэлектролиты связываются с ферментом с высоким сродством, в то время как положительно заряженные полиэлектролиты практически не связываются в этих условиях согласно нашим экспериментальным данным [15]. Расчеты показали, что самое большое протяженное пятно с положительным потенциалом на Hb распределено вдоль межсубъединичных контактов молекулы двух αβ-димеров и опоясывает всю молекулу белка, создавая особые условия для разрушения белкового тетрамера и увеличения доступности растворителю гидрофобных групп белка. Сопоставление распределения ЭП на поверхности молекул Hb и Mb позволяет объяснить разный механизм разрушения этих двух белков полиэлектролитом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение экспериментальных данных по взаимодействию П с Mb и Hb показывает, что и мономерный и тетраметный ферменты оба подвер-

гаются денатурирующему действию полиэлектролита, причем денатурация происходит в две стадии: первая быстрая – за время ниже мертвого времени прибора (<15 с), вторая – медленная, ~12 ч. Различие между Mb и Hb состоит в механизме денатурации при комплексообразовании: если Mb образует растворимые полиэлектролит-белковые комплексы на всех стадиях реакции, то Hb на первой стадии связывания с полиэлектролитной молекулой при большом ее недостатке (в 10 раз меньше по концентрации, чем белка) образует нерастворимые агрегаты. Приближенная оценка размеров молекул Hb и П показывает, что концентрационные соотношения, при которых происходит максимальная агрегация, определяются упаковкой молекул белка на полиэлектролитной цепи. Если учесть, что молекулярная масса П равна 70000 Да, а его мономера – 190 Да, то на одну молекулу полиэлектролита приходится 370 звеньев. Принимая размер одного звена полиэлектролита равным 2.5 Å, получим размер его вытянутой цепи – 920 Å. Размер нативной молекулы Hb – 68 Å. Агрегация комплекса происходит при соотношении Hb/П равном 10/1. Это означает, что на 1 молекулу полиэлектролита приходится 10 молекул Hb. Если 10 нативных молекул Hb расположить в линию, то образуется нить размером 680 Å. По длине это составляет 75 % от длины вытянутого полиэлектролита. Получается цепь полиэлектролита, более чем на 3/4 занятая молекулами гемоглобина. Если еще учесть, что она находится в изогнутом состоянии, то получается практически плотная упаковка.

Из эксперимента следует, что такая заселенность молекулами гемоглобина делает полиэлектролит нерастворимым. Этот эффект имеет место и при концентрациях всех реагентов, в 10 раз больших, но при полном сохранении соотношения белок/полиэлектролит. На первой стадии реакции идет быстрое связывание белка с полиэлектролитной цепью ($\tau < 25$ с). При этом образуются пустые (незанятые белком) участки цепи длиной меньше 68 Å (т.е. более короткие, чем диаметр молекулы Hb), образовавшиеся при первом случайном связывании, присоединение же молекул Hb в этих участках затруднено по стерическим причинам. Дальнейшую, т.е. вторую медленную фазу реакции ($\tau \sim 6$ ч) составляет, по всей видимости, медленное перераспределение молекул Hb вдоль цепи полиэлектролита скользящего характера, обеспечивающее присоединение новых нативных молекул Hb в пустых участках полиэлектролита и последующую его денатурацию. Наличие в растворе свободных несвязанных с полиэлектролитом молекул белка подтверждается экспериментами по центрифугированию растворов Hb с П через 0.5 ч после смешивания (рис. 4), в которых показано наличие небольших количеств нативного Hb в растворе, в то время как комплекс с П остается после центрифугирования в осадке.

Изучение нами взаимодействия полиэлектролитов с другими белками, в частности лактатдегидрогеназой (ЛДГ), обнаруживает более медленное разрушение фермента полистиролсульфонатом: одна стадия с $\tau \sim \sim 1$ мин при аналогичных концентрациях белка и в 4 раза более высокой концентрации П [15]. Возможно, что более медленное связывание в случае ЛДГ определяется большими размерами молекул ЛДГ по сравнению с Hb и тем более Mb. Молекула ЛДГ имеет 332 остатка на субъединицу в отличие от Hb, который имеет 141 и 146 остатков для α- и β-цепей соответственно, хотя так же, как Hb, является тетрамером. И соответственно линейные размеры ЛДГ составляют ~90 Å. Естественно, что чем больше объем компактной структуры молекулы белка, тем меньше отношение площади к объему, и при одинаковом количестве контактов на поверхности требуется больше энергии, чтобы развалить большую молекулу, удерживающуюся большим числом внутренних гидрофобных контактов.

Очень быстрое разрушение структуры молекул Hb может объясняться также особым специфическим распределением электростатического потенциала на поверхности молекулы. Большая площадь положительного потенциала вдоль всего контакта между субъединицами Hb создает предпосылки для связывания полиэлектролита именно в межсубъединичных контактах. В Hb, в отличие от ЛДГ и тем более глютаматдегидрогеназы, изученных нами ранее, сродство между субъединицами значительно слабее – константа диссоциации K_D тетрамера Hb на димеры составляет 4×10^{-6} М [16]. Это означает, что уже при концентрации 1 мг/мл Hb находится в частично диссоциированном на димеры состоянии. И хотя стационарная концентрация димеров Hb в этих условиях мала, но обмен между субъединицами происходит достаточно часто, что повышает вероятность взаимодействия с полиэлектролитом в димерном состоянии, тем более, что именно в участках контактов между димерами плотность положительного потенциала наибольшая (рис. 7). Это объясняет, с одной стороны, высокую скорость разрушения молекулы Hb при связывании с П, а с другой стороны, – появление при диссоциации доступных растворителю гидрофобных групп, что в свою очередь инициирует агрегацию полиэлектролит-белковых комплексов. В молекуле Mb вследствие его мономерной структуры полярные группы распределены более равномерно на поверхности молекулы, чем вокруг каждой субъединицы Hb, и взаимодействие с полиэлектролитом хотя частично и обнажает гидрофобные группы, но недостаточно, чтобы образовать агрегаты между полиэлектролит-белковыми комплексами. Высокая скорость разрушения

молекулы Mb отрицательно заряженным полиэлектролитом обеспечивается, скорее всего, высоким отношением поверхности к объему молекулы Mb по сравнению с Hb при наличии протяженных участков с положительным ЭП на ее поверхности.

Важная роль гидрофобного остова молекулы полиэлектролита при разрушении структуры белка показана нами для ряда разных полиэлектролитов [15]. Чем выше гидрофобность полиэлектролитного остова, тем эффективней ингибиторный эффект на ферменты, при этом разрушаются и третичная, и вторичная структуры. Если вместо полиэлектролита, состоящего из мономеров, содержащих ионные и гидрофобные фрагменты, в растворе присутствуют другие молекулярные системы, также состоящие из амфифильных мономерных единиц (такие, как липосомы), то и в таком случае имеет место разрушающий эффект. Однако при этом белковая глобула теряет компактность, но вторичная структура в белке полностью сохраняется [17]. Аналогичное поведение белка, как и в липосомах, наблюдалось и в органических растворителях, например, в метаноле. Так, миоглобин при высокой концентрации спирта (вплоть до 90%, [26]), а также человеческий гормон роста при такой же концентрации метанола [31] сохраняют полностью вторичную структуру, при этом третичная структура указанных белков разрушается.

Таким образом, нами выявлены особенности структурно-функциональных свойств белков, определяющие повреждающее действие полиэлектролита.

1. Наличие протяженных участков на поверхности белка с положительным потенциалом для полианиона (отрицательным потенциалом для поликатиона) увеличивает сродство полиэлектролита к белку за счет увеличения числа электростатических контактов и соответственно энергии связывания.

2. Низкое отношение поверхности к объему в белке. При одинаковом количестве электростатических контактов полиэлектролита с поверхностью белка тем труднее разрушить его структуру, чем больше объем молекулы и соответственно больше число гидрофобных контактов, удерживающих нативную структуру белка. Это является одним из важных факторов, определяющих бóльшую скорость разрушения Mb по сравнению с Hb.

3. Расположение участков с положительным потенциалом для полианиона (отрицательным потенциалом для поликатиона) в области контактов между субъединицами для олигомерных белков создает условия для полиэлектролитов с гидрофобным остовом конкурентно связываться с гидрофобными группами белка в межсубъединичных контактах и разрушать белок по механизму расклинивания на субъединицы. Этот механизм является определяющим при повреждающем действии П на Hb.

4. Высокая константа диссоциации на субъединицы для олигомерных белков, позволяющая полиэлектролиту эффективно связываться в межсубъединичных контактах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 05-04-08128) и Федеральным Агенством по науке и инновациям (гос. контракт № 02.435.11.2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schroder H.C., Lorenz B., Kurz L., Muller W.E.G.* // Biochemistry, Biology, Biotechnology. 1999. V. 23. P. 45.
2. *Кулаев И.С., Вагабов В.М., Кулаковская Т.В. и др.* // Биохимия. 2000. Т. 65. № 3. С. 325.
3. *Овчинников Ю.А.* Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987. 405 с.
4. *Niwa M., Morikawa M., Yagi K., Higashi N.* // Int. J. Biol. Macromol. 2002. V. 30. P. 47.
5. *Медведев А.И., Ревина Г.И., Кузин А.М.* // ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 3. С. 721.
6. *Ishida A., Kameshita I., Okuno S. et al.* // Arch. Biochem. Biophys. 2002. V. 407. P. 72.
7. *Bobardt M.D., Salmon P., Wang L. et al.* // J. Virol. 2004. V. 78. P. 6567.
8. *Hitosugi M., Omura K., Kido M. et al.* // J. Pharmacol. Sci. 2004. V. 95. P. 132.
9. *Park P.W., Reizes O., Bernfield M.* // J. Biol. Chem. 2000. V. 275. P. 29923.
10. *Sukhorukov G.B., Donath E., Lichtenfeld H et al.* //Colloids and Surfaces A. 1998. V. 137. P. 253.
11. *Sukhorukov G.B., Antipov A.A., Voigt A. et al.* //Macromolec. Rapid Com. 2001. V. 22/1. P. 44.
12. *Sukhorukov G.B., Volodkin D.V., Gunther A.M. et al.* //J. Materials Chemistry 2004. V. 14940. P.2073.
13. *Sukhorukov G.B., Fery A., Brumen M., Mohwald H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6(16). P. 4078.
14. *Бобрешова М.Е., Сухоруков Г.Б., Сабурова Е.А. и др.* // Биофизика. 1999. Т. 44. № 5. С. 813.
15. *Сабурова Е.А., Бобрешова М.Е., Елфимова Л.И., Сухоруков Б.И.* // Биохимия. 2000. Т. 65. № 8. С. 1151.
16. *Antonini E., Brunori M.* Frontiers of Biology / Ed. by A. Neuberger, E.L. Tatum. Amsterdam: North-Holland, 1971. P. 21.
17. *Басова Л.В., Тиктопуло Е.И., Бычкова В.Е.* // Молек. биол. 2005. Т. 39. № 1. С. 120.
18. *Hapner K.D., Bradshaw R.A., Hartzell C.R., Gurd F.R.N.* // J. Biol. Chem. 1968. V. 243. P. 683.
19. *Scheler W., Schoffa G., Jung F.* // Biochemical Z. 1957. B. 329. S. 232.
20. *Ladner R.C., Heidner E.J., Perutz M.F.* // J. Mol. Biol. 1977. V. 114. P. 385.

21. *Urayama P., Phillips G.N.* (Jr.), Gruner S.M. // Structure. 2002. V. 10. P. 51.
22. *Самарский А.А.* Введение в численные методы. М.: Наука, 1997. 87 с.
23. *Ленинджер А.* Биохимия. М.: Мир, 1974. 55 с.
24. *Bashford D., Case D.A., Dalvit C. et al.* // Biochemistry. 1993. V. 32. P. 8045.
25. *Kao Y.H., Fitch C.A., Bhattacharya S. et al.* // Biophys. J. 2000. V. 79. P. 1637.
26. *Babu K.R., Douglas D.J.* // Biochemistry. 2000. V. 39. № 47. P. 14702.
27. *Chen Y.H., Yang G.T., Chau K.H.* // Ibid. 1974. V. 13. P. 3350.
28. *Saxena V.P., Wetlaufer D.B.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1971. V. 66. P. 969.
29. *Sivozhelezov V.S.* // Mol. Engineering. 1996. V. 6. № 4. P. 405.
30. *Antonini E.A., Fanelli A.R., Caputo A.* // J. Biol. Chem. 1962. V. 237. P. 2773.
31. *Sukumar M., Storms S.M., De Felippis M.R.* // Pharm. Res. 2005. V. 22(5). P. 789.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1515–1521

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.628.3,591.83,547.962.9

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ХРЯЩЕВОЙ ТКАНИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ КОЛЛАГЕНА II

© 2006 г. Н. Ю. Игнатьева, С. В. Аверкиев, В. В. Лунин, Т. Е. Гроховская, М. В. Обрезкова

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

Поступила в редакцию 21.10.2005 г.

Исследована термическая стабильность коллагена II в различных хрящевых тканях. Установлено, что при нагревании ткани пульпозного ядра коллаген II плавится в диапазоне температур 60–70°C; интактная ткань гиалинового хряща (носовой перегородки и гиалиновых замыкающих пластин) – термически стабильная система, в которой не происходит полная денатурация коллагена II вплоть до 100°C. Установлено, что частичное разрушение гликозаминогликанов в гиалиновом хряще приводит к возрастанию степени денатурации коллагена II при нагреве, однако, значительная часть остается неповрежденной. Показано, что электростатические взаимодействия протеогликанов и коллагена незначительно влияют на термическую стабильность коллагена II в тканях. Предположено, что основную роль играют протеогликановые агрегаты, создающие топологические ограничения при движении полипептидных цепей, и тем самым уменьшающие конфигурационную энтропию макромолекул коллагена в состоянии случайного клубка.

Метод термопластики хрящевых тканей, основанный на локальном нагреве [1–4], представляет новое быстроразвивающееся направление в медицине. Очень важно знать не только условия термической деструкции компонентов в тканях, но и связь между степенью деградации тканей и изменением их физико-химических, в том числе и термических свойств [5–7].

Матрикс хрящевой ткани состоит из сети волокон коллагена II типа, погруженных в гель протеогликанов [8]. Протеогликаны хрящевой ткани представляют собой полисахаридные молекулы (гликозаминогликаны), присоединенные к белковому стержню. Некоторая часть протеогликанов связывается специфическими нековалентными взаимодействиями с длинной линейной полисахаридной молекулой – гиалуроновой кислотой, образуя протеогликановый агрегат, содержащей до 200 молекул протеогликанов [8, 9].

Ранее было показано, что в интактной хрящевой ткани носовой перегородки полная денатурация коллагена не происходит вплоть до 100°C. Однако после разрушения стержневых и связующих белков протеогликановой подсистемы сериновыми протеиназами (трипсином и химотрипсином), волокна коллагена II плавятся в диапазоне температур 55–80°C [10, 11].

Цель данной работы – определение температур и возможности полной денатурации коллагена II в различных хрящевых тканях – как интактных, так и модифицированных ферментативной обработкой трипсином и АВС-хондроитиназой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Хрящевую ткань носовой перегородки и межпозвоночные диски хвостов извлекали не позднее 5 часов post mortem у телят возрастом не более 12 месяцев. Хрящевую ткань носовой перегородки механически отделяли от нехрящевых тканей и отмывали в растворе инкубационного буфера. Часть тканей были использованы непосредственно после иссечения, часть образцов хранились до использования при –20°C не более 2 недель. Известно, что такое хранение не приводит к изменению структурных и термических свойств соединительных тканей [12, 13].

Перед использованием ткани размораживали при 4°C. От межпозвоночных дисков отделяли центральную часть диаметром не более 3 мм – пульпозное ядро и гиалиновые замыкающие пластинки. Из тканей гиалиновых хрящей вырезали куски толщиной размером 4 × 4 × 1 мм (из носовой перегородки) или 3 × 3 × 1 мм (из гиалиновых замыкающих пластин). Образцы высушивали, набухание в 0.15 М (или 1.5 М) растворе NaCl в течение 2 ч непосредственно перед калориметрическими измерениями. Некоторые образцы подвергали

Таблица 1. Описание исследуемых образцов хрящевой ткани носовой перегородки (Х), гиалиновой замыкательной пластинки (Г) и пульпозного ядра (П)

Обработка	Х	Г	П
Нет (0.15 М раствор NaCl)	Х-1	Г-1	П-1
1.5 М раствор NaCl	Х-1А	Г-1А	
АВС-хондроитиназа	Х-2	Г-2	П-2
Трипсин	Х-3	Г-3	П-3

Таблица 2. Характеристика аминокислотного состава исследуемых тканей

Ткань	Hyp, мас. %	Hyp/Hyl
Х	2.9 ± 0.2	5.3 ± 0.6
Г	5.8 ± 0.2	4.9 ± 0.1
П	4.5 ± 0.5	5.8 ± 0.3

Таблица 3. Содержание гликозаминогликанов в образцах (*c*, мас. %)

Образец	*c*	Образец	*c*	Образец	*c*
Х-1	35 ± 3	Х-2	27 ± 5	Х-3	10 ± 3
Г-1	23 ± 2	Г-2	17 ± 3	Г-3	4 ± 2
П-1	40 ± 2	П-2	8.2 ± 0.5	П-3	8.0 ± 0.5

ферментативной обработке. Всего было исследовано 11 типов образцов (табл. 1)

Методы

Ферментативная обработка. Образцы тканей (20 мг) помещали в 0.01%-ный раствор трипсина ("Sigma", США) в инкубационном буфере на 20 ч при 37°С. Образцы тканей массой ~20 мг помещали в инкубационный буфер, содержащий 0.2 МЕ/мл АВС-хондроитиназы ("Sigma", США) на 24 ч при 37°С. Состав инкубационного буфера: 0.1М ТрисHCl ("Helicon", Россия), 25 мМ ЭДТА ("Quality Biological Inc.", США), 5000 единиц пенициллина и 5 мг стрептомицина на 1 *л* раствора.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Термическое поведение тканей и их препаратов изучали методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре (DSC 822^e, "METTLER TOLEDO", Швейцария). Образцы массой 5–10 мг герметично закрывали в стандартных алюминиевых чашках (40 мкл), образцом сравнения служила аналогичная пустая чашка. Начальная, конечная температуры и скорость нагрева для калориметрического исследования хрящевой ткани составляли соответственно 25°С, 100°С, 10 К/мин (в некоторых случаях нагрев начинали от 0°С). После прогрева в ячейке калориметра в образцах определяли количество коллагена и гликозаминогликанов. Тепловые эффекты пересчитывали на содержание коллагена в образце.

Определение содержания гликозаминогликанов в образцах в растворе осуществляли при помощи цветной реакции с диметилметиленовым синим по методике [14]. Высушенные на воздухе образцы массой 1–3 мг переводили в раствор с помощью папаина (2.4 мг/мл) в 0.15 М NaCl при 60С в течение 4 ч. К аликвоте (50–100 мкл) раствора в спектрофотометрической кювете добавляли 2.5 мл цветного реагента, содержащего 16 мг/л диметилметиленового синего (Basic Blue 24, "Sigma", Германия). Оптическую плотность определяли на спектрофотометре Varian Cary 3E на длине волны 525 нм по сравнению с раствором диметилметиленового синего. Для калибровочных стандартов использовали растворы хондроитинсульфата А ("Sigma", США) концентраций от 100 до 400 мкг/мл.

Определение содержания коллагена в образцах. Высушенные на воздухе образцы массой 1–3 мг гидролизовали в течение 1 ч смесью концентрированной соляной (12 М) и фторуксусной (99 мас. %) кислот в объемном соотношении 2 : 1. Гидролизат упаривали в концентраторе LABCONCO. Аминокислотный состав упаренного гидролизата определяли с помощью аминокислотного анализатора (Hitachi-835, Japan) с предварительным катионообменным разделением и последующей спектрофотометрической реакцией с нингидрином в соответствии со стандартной методикой [15]. Содержание коллагена определяли по количеству коллагенспецифичной аминокислоты гидроксипролина, которая составляет 13.3% от массы молекулы коллагена [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приведены усредненные данные по содержанию гидроксипролина (Hyp) и гидроксилизина (Hyl) для исследуемых хрящевых тканей. Молярное отношение Hyp/Hyl для всех тканей соответствует коллагену типа II [17, 18].

Ферментативная обработка трипсином приводит к протеолизу связующих и стержневых белков протеогликанов, в результате чего олигопептиды с прикрепленными гликозаминогликанами вымываются в раствор [11]. Известно, что макромо-

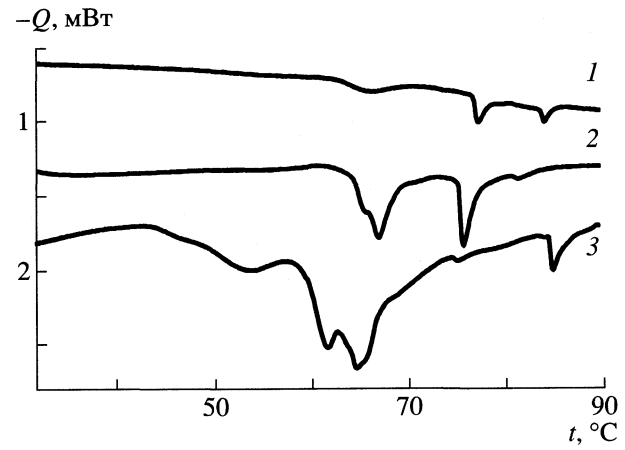


Рис. 1. Типичные термограммы хрящевой ткани носовой перегородки; *1* – интактные образцы, *2* и *3* – после обработки хондроитиназой АВС и трипсином соответственно.

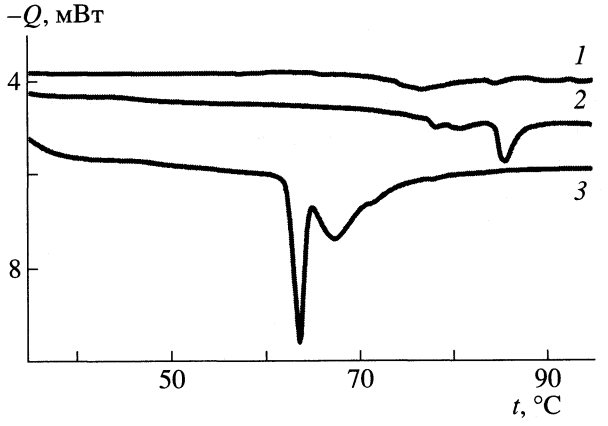


Рис. 2. Типичные термограммы ткани гиалиновых замыкающих пластинок; *1*–3 – см. рис. 1.

лекулы коллагена с трехспиральной структурой не растворяются в трипсине [12, 19].

АВС-хондроитиназа катализирует реакцию элиминирования дисахаридных звеньев от полисахаридов (деполимеризацию), содержащих 1,4-β-гексозаминил и 1,3-β-глюкаронозил или 1,3-α-L-идуронозил связи. В табл. 3 приведены оценки содержания гликозаминогликанов в различных образцах.

На рис. 1, 2 приведены типичные примеры термограмм интактных образцов гиалиновой хрящевой ткани (Х-1 и Г-1). Тепловые эффекты приведены в табл. 4. Для тканей гиалинового хряща тепловой эффект в пересчете на долю коллагена существенно меньше энтальпии денатурации коллагена (ΔH_m ~ 60–70 Дж/г коллагена [20, 21]) . После нагрева в калориметре образцы обрабатывали трипсином. Масса образцов, подвергнутых последовательно термической и ферментативной обработкам, значительно уменьшалась (на 60–70% от исходной в пересчете на сухой остаток), однако, полного растворения не происходило. При повторном калориметрическом исследовании прогретых образцов после обработки трипсином на термограммах проявлялся пик денатурации коллагена (рис. 3, кривая *1*) с тепловым эффектом 38 ± 2 Дж/г сухого остатка. После повторного нагрева образцы растворялись под действием трипсина. Эти факты однозначно свидетельствуют о невозможности полной денатурации коллагена II в интактных образцах тканей гиалинового хряща (носовой перегородки и замыкательных пластинок) при первом нагреве. Лишь после разрушения протеогликановой подсистемы коллаген II имеет возможность денатурировать полностью при температуре ~70°С.

Термическое поведение коллагена II в образцах тканей интактного пульпозного ядра (П-1) заметно отличается от поведения коллагена II в гиалиновых хрящах (рис. 4). Наблюдаемый тепловой эффект (табл. 4) соответствует энтальпии плавления коллагена I. Образцы после прогревания в ячейке калориметра полностью растворяются под действием трипсина. В этом виде ткани коллаген в диапазоне температур 62–80°С фибриллярный коллаген II плавится полностью.

По биохимическому составу все исследуемые ткани отличаются не слишком заметно. Коллаген и протеогликаны – основные компоненты внеклеточного матрикса. Очевидно, что различие в термическом поведении коллагена II связано с различной структурной организацией матрикса в гиалиновом хряще и пульпозном ядре. В ткани гиалинового хряща протеогликаны за счет G1-домена связующего белка прикреплены к длинной

Таблица 4. Тепловые эффекты денатурации коллагена в тканях и их препаратах (ΔH, Дж/г коллагена)

Образец	ΔH	Образец	ΔH	Образец	ΔH
Х-1	9 ± 3 (6 ± 2)	Х-2	15.2 ± 1	Х-3	40 ± 5
Г-1	8.5 ± 2.5 (12 ± 4)	Г-2	12.5 ± 1	Г-3	42 ± 2
П-1	57 ± 5	П-2	61 ± 2	П-3	53 ± 2

Примечание. В скобках – значения для образцов 1А.

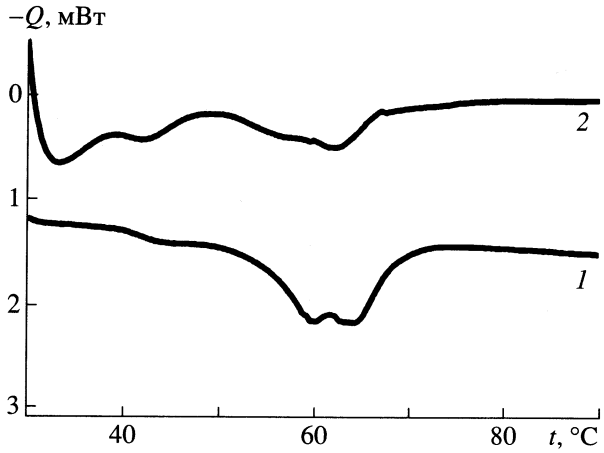


Рис. 3. Термограммы, полученные при втором нагреве образцов Х, подвергшихся обработке трипсином после первого прогрева (*1*) и Г-2, подвергшихся нагреву и последующей обработке трипсином (*2*).

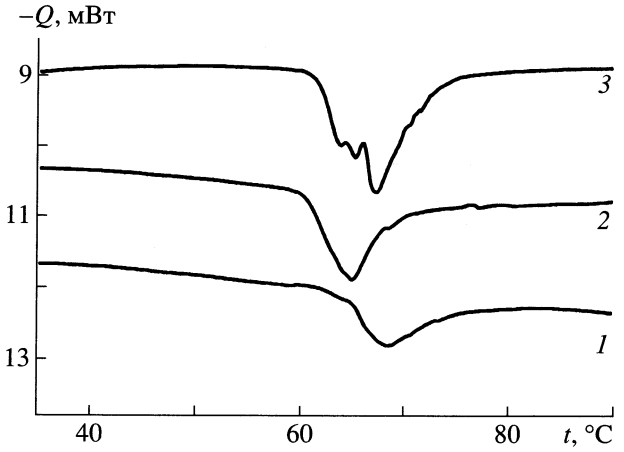


Рис. 4. Типичные термограммы ткани пульпозного ядра; *1–3* – см. рис. 1.

цепочке гиалуроновой кислоты и образуют протеогликановый агрегат. Такие агрегаты дополнительно стабилизированы связующим белком [9]. Считается, что они образуют сеть, осуществляя функцию иммобилизации коллагеновых фибрилл [9, 22, 23]. По-видимому, это и является причиной повышенной термостабильности коллагена II в тканях гиалинового хряща по сравнению с другими коллагенсодержащими тканями. В пульпозном ядре большая часть протеогликанов не агрегирует с гиалуроновой кислотой [23]. Протеогликаны, не организованные в протеогликановые агрегаты, по-видимому, не могут образовать достаточно жесткую упорядоченную сеть. Считается, что матрикс П менее организован, чем матрикс гиалинового хряща, и коллагеновая сетка слабо связана с протеогликаном [24]. Структура матрикса определяет и механические свойства коллагенсодержащих тканей. Пульпозное ядро имеет желатинообразную (жидкоподобную) консистенцию, и лишь при динамических нагрузках (ω = 1 рад/с) на этот материал, комплексный модуль сдвига G^* достигает 7 кПа [24]. Механическое поведение гиалинового хряща аналогично таковому для полимерных гелей в высокоэластичном состоянии и G^* = 1.5 МПа (ω = 1 рад/с) [22].

Принято считать, что взаимодействие протеогликановой и коллагеновой подсистем имеет электростатическую природу [25–29]. Эти взаимодействия, создавая затруднения при движении коллагеновых фибрилл, оказывают значительное влияние на механические свойства хрящевой ткани. При изменении ионной силы раствора, в котором находилась ткань, механические свойства значительно изменяются. С увеличением ионной силы раствора хрящ размягчается [26–29]. Если хрящевая ткань гиалинового суставного хряща помещена в физиологический раствор (0.15 M NaCl), модуль сжатия H_A составляет 0.55 МПа. При уменьшении концентрации раствора NaCl модуль сжатия увеличивается (c_{NaCl} = 0.005 M, H_A = 1.1 МПа), при увеличении концентрации NaCl – уменьшается (c_{NaCl} = 1M, H_A = 0.27 МПа) [26, 28, 29].

Обычно рассматривают два механизма, объясняющие эти явления. Первый связан с осмотическим давлением. Действительно, концентрация Na^+ (противоионов сульфатных и карбоксильных групп гликозаминогликанов) существенно выше в межфибриллярном пространстве, чем внутри фибрилл. Это приводит к значительному (до 4–5 атм [12]) осмотическому давлению на поверхность фибрилл и, как считается, их дополнительному напряжению. При увеличении концентрации NaCl во внутрифибриллярной жидкости этот эффект нивелируется, напряжение фибрилл уменьшается, их подвижность возрастает. Другая возможная причина уменьшения жесткости хрящевой ткани с увеличением ионной силы – уменьшение радиуса ионной атмосферы и экранирование заряженных групп, отвечающих за электростатические взаимодействия коллагеновой и протеогликановой подсистем [25–29].

Для выяснения влияния электростатических взаимодействий на термостабильность коллагена было исследовано термическое поведение препаратов гиалиновых хрящей, набухших в 1.5 M растворе NaCl (образцы типа Х-1А и Г-1А). Оказалось, что увеличение ионной силы мало влияет на температуру и тепловой эффект наблюдаемого перехода (табл. 4). Таким образом, осмотическое давление и электростатические взаимодействия не

играют ключевой роли при плавлении макромолекул коллагена II в тканях гиалинового хряща.

Влияние обработки АВС-хондроитиназой на денатурацию коллагена II в тканях. Обработка тканей пульпозного ядра АВС-хондроитиназой (приводит лишь к незначительному (на 1–2 K) уменьшению температуры пика и увеличению теплового эффекта, связанных с денатурацией коллагена II (образцы типа П-2, рис. 4, табл. 4). Подобное уменьшение температуры денатурации коллагена I келоидной ткани после его обработки АВС-хондроитиназой наблюдали в работе [30], где был сделан вывод о стабилизирующем действии гликозаминогликанов на коллагеновую подсистему ткани.

После обработки тканей гиалинового хряща АВС-хондроитиназой тепловой эффект, связанный с денатурацией коллагена II, возрастает в ~2 раза (образцы типа Х-2 и Г-2, рис. 1 и 2, табл. 4). Тем не менее, полученные величины ΔH оказываются меньше ΔH_m коллагена. После протеолиза в растворе трипсина, прогретые образцы теряли 60–70% от массы (в пересчете на сухой остаток), однако, препараты оставались целыми и не диспергировались. При повторном нагревании этих препаратов на термограммах все еще наблюдался пик, соответствующий денатурации коллагена (рис. 3, кривая 2). Эти образцы, после последовательной обработки: АВС-хондроитиназа ⟶ нагрев ⟶ трипсин ⟶ нагрев полностью переходили в раствор трипсина.

Доля коллагена II, способного претерпевать переход спираль–клубок при нагреве тканей гиалинового хряща, увеличивается при частичном разрушении гликозаминогликанов при обработке АВС-хондроитиназой. Однако уменьшение длины цепей гликозаминогликанов в протеогликановом агрегате не приводит к свободному движению коллагеновых фибрилл, и полная денатурация коллагена II не происходит.

Влияние обработки трипсином на денатурацию коллагена II в тканях. Для коллагена II препаратов пульпозного ядра, подвергнутого обработке трипсином, одновременно наблюдаются незначительные уменьшения температуры пика и теплового эффекта денатурации коллагена (образцы типа П-3, рис. 4, табл. 4). Разрушение протеогликановой подсистемы гиалинового хряща под действием трипсина оказывает значительное влияние на термостабильность коллагеновой сети. Для образцов типа Х-3 и Г-3 температура денатурации коллагена II значительно уменьшается, тепловой эффект возрастает в среднем в 4 раза, но остается меньше ΔH денатурации коллагена (рис. 1, рис. 2, табл. 4). Предварительно обработанные трипсином, а затем прогретые в ячейке ДСК калориметра препараты тканей носовой перегородки растворяются при вторичном воздействии трипсина. Можно утверждать, что после разрушения протеогликанов подсистемы коллаген II в хрящевой ткани носовой перегородки имеет возможность денатурировать полностью.

После нагрева и вторичной обработки трипсином препаратов Г некоторые из них полностью растворились, а некоторые диспергировались, однако, два образца, потеряв в массе 50–70%, сохранили свою целостность. Сохранение нативного коллагена в Г, возможно, связано с присутствием неравномерных включений кристаллов неорганических солей [31], увеличивающих термостабильность коллагенового волокна и замедляющих диффузию фермента в ткань [32, 33].

Обсудим возможные причины уменьшения теплового эффекта денатурации коллагена II после обработки тканей трипсином. Хорошо известен тот факт, что трипсин действует лишь на полипептидные цепи деградированного коллагена и не затрагивает неповрежденные коллагеновые волокна и макромолекулы [12, 19]. Однако в макромолекуле коллагена существуют два небольших (менее 30 аминокислотных остатков) домена, не входящих в тройную спираль – N-терминальный конец (N-пропептид) и С-терминальный конец (С-пропептид) [16]. Уже после укладки коллагенового волокна под действием лизилоксидазы на N-терминальном конце полипептидной цепи происходит окислительное дезаминирование остатка лизина с образованием альлизила [34]. Альдегидная группа, в свою очередь, взаимодействуя с пространственно сближенной аминогруппой лизила спирального домена другой макромолекулы коллагена, образует основание Шиффа.

Малоустойчивая альдиминовая группировка называется термолабильной сшивкой, так как реакция обратима – при повышении температуры связь –N=C– разрывается [35, 36]. В макромолекуле коллагена II лизин N-терминального остатка входит в сохраняющуюся последовательность Arg–Glu–Lys [16]. Трипсин действует на остатки аргинина и лизина, несущие положительнозаряженную катионную группу, и может отщепить телопептид, атакуя остаток либо аргинина, либо лизина, если тот еще не модифицирован. В любом случае количество стабилизирующих макромолекулу коллагена сшивок после обработки трипсином уменьшается. Возможно, это и приводит к уменьшению температуры и теплоты денатурации коллагена. Таким образом, в общую энтальпию перехода тройная спираль–клубок может вносить

вклад и энергия термолабильных связей на терминальных концах макромолекулы коллагена.

На основе полученных результатов можно сделать следующие предположения. Гликозаминогликаны, безусловно, стабилизируют коллагеновую сеть. После уменьшения длины полисахаридных цепей тепловой эффект денатурации коллагена II возрастает во всех исследуемых тканях. Однако наибольшее значение для термостабильности коллагенового волокна имеет, по-видимому, сетка протеогликановых агрегатов. Действительно, их функцией является не только обеспечение сдвиговой жесткости (высокого модуля сдвига) хрящевой ткани, но и организация и иммобилизация коллагеновых фибрилл, в частности, при сдвигах. Именно протеогликановые агрегаты, образуя сеть, оказывают сопротивление движению коллагеновой сетки, состоящей из тонких волокон создавая стерические ограничения [23, 26].

Энтропия полипептидной цепи в состоянии случайного клубка определяется числом конформаций [37]. Число допустимых конформаций полипептидных цепей коллагена будет ограничено топологическими препятствиями при наличии сетки протеогликановых агрегатов (теория "полимер в трубке" [38]). В следствие этого уменьшается эктропия денатурации $\Delta S_{пл}$ и увеличивается температура денатурации коллагена. Таким образом, невозможность полной денатурации коллагена II в тканях (гиалинового хряща) и практически полная денатурация коллагена II в пульпозном ядре могут быть объяснены наличием сетки протеогликановых агрегатов в матриксе гиалиновых хрящей и слабой агрегацией протеогликанов в пульпозном ядре. В препаратах тканей с разрушенной сеткой протеогликановых агрегатов коллаген II имеет возможность денатурировать полностью. Уменьшению топологических препятствий будет способствовать и уменьшение количества сшивок в коллагеновом волокне под действием протеолитического фермента трипсина. Таким образом, уменьшение температуры денатурации коллагена в обработанных трипсином образцах может быть связано с увеличением энтропии перехода и, возможно, с уменьшением энтальпии перехода.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (коды проектов № 02-04-16743 и № 02-05-16902а) и CRDF (грант RUP2-2660-MO-05) за поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobol E., Sviridov A., Omelchenko A., Bagratashvili V.* // Biotech. Genetic Eng. Rev. 2000. V.17. P. 553.
2. *Kleinstueck F.S., Diederich C.J., Nau W.H. et al.* // Spine. 2003. V.28. № 15. P.1700.
3. *Sobol E., Bagratashvili V., Vorobieva N. et al.* // Proc. World Spine II: The Second Interdisciplinary Congress on Spine Care, August 10–13, Chicago, 2000. P. 173.
4. *Roggan A.* Laser Induced Interstitial Thermotherapy / Ed. by G. Müller Bellingham; Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1995.
5. *Bass E.C., Wistrom E.V., Diederich C.J. et al.* // J. Biomech. 2004. V.37. № 2. P. 233.
6. *Than P., Vermes Cs., Schäffer B., Lörinczy D.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 346. P. 147.
7. *Domán I, Tóth Gy, Illés T., Lörinczy D.* // Thermochim. Acta. 2001. V. 376. P. 117.
8. *Павлова В.Н., Копьева Т.П., Слуцкий Л.И., Павлов Г.Г.* Хрящ. М.: Наука, 1988.
9. *Hardingham T.E.* // Science of Hyaluronan Today / Ed. by V.C. Hascall, M. Yanagishita. Glycoforum Web Site [http://www.glycoforum.gr.jp] 1998.
10. *Игнатьева Н.Ю., Соболь Э.Н., Аверкиев С.В. и др.* // Доклады РАН. 2004. Т. 395. № 5. С. 696.
11. *Игнатьева Н. Ю., Аверкиев С. В., Соболь Э. Н., Лунин В. В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1505.
12. *Bank R.A, Krikken M., Beekman B. et al.* // Matrix Biology. 1997. V. 16. P. 233.
13. *Meek K.M., Fullwood N.J.*// Micron. 2001. V. 32. P. 261.
14. *Farhdale R.W., Buttle D.J.* // Bioch. Bioph. Acta. 1986. V. 883. P. 173.
15. *Tsugita A., Scheffler J.* // Eur. J. Biochem. 1982. V. 124. P. 585.
16. *Gasteiger E., Gattiker A., Hoogland C. et al.* // Nucleic Acids Res. 2003. V. 31. P. 3784.
17. *Blumenkrantz N., Sylvest J., Asboe-Hansen G.* // Biochem. Med. 1977. V. 18. № 3. P. 283.
18. *Eyre D.R., Muir H.* // Biochim. Biophys. Acta. 1977. V. 492. № 1. P. 29.
19. *Bruckner P., Prockop D.J.* // Anal Biochem. 1981. V. 110. № 2. P. 360.
20. *Церетели Г.И.* // Биофизика. 1982. Т. 27. № 5. С. 780.
21. *Miles C.A., Ghelashvili M.* // Biophys. J. 1999. V. 76. P. 3243.
22. *Zhu V., Mow V.C., Koob T.J.* // J. Orthop. Res. 1993. V. 11. № 6. P. 771.
23. *Hardingham T.E., Muir H., Kwan M.K. et al.* // J. Orthop. Res. 1987. V. 5. № 1. P. 36.
24. The biology of intervertebral disc. V. 1. / Ed. by P. Ghosh. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000.
25. *Oegema T.R.*// Biochem. Soc. Trans. 2002. V. 30. Pt 6. P. 839.
26. *Iatridis J.C., Setton L.A., Weidenbaum M., Mow V.C.* // J. Biomechanics. 1997. V. 30. № 10. P. 1005.
27. *Mow V.C., Holmes M.H., Lai W.M.* // Ibid. 1984. V. 17. № 5. P. 377.

28. *Akizuki S., Mow V.C., Muller F. et al.* // J. Orthop. Res. 1986. V. 4. № 4. P. 379.
29. *Eisenberg S.R., Grodzinsky A.J.* // Ibid. 1985. V. 3. № 2. P. 148.
30. *Prathiba V. , Suryanarayanan M.* // Ind. J. Biochem. Biophys. 1999. V. 36. P. 158.
31. *Roberts S., Menage J., Urban J.P.* // Spine. 1989. V. 14. № 2. P. 166.
32. *Kronick PL, Cooke P.* // Connect Tissue Res. 1996. V. 33. № 4. P. 275.
33. *Nielsen-Marsh Ch.M., Hedges R.E.M., Mann T., Collins M.J.* // Thermochimica Acta. 2000. V. 365. P. 129.
34. *Bailey A.J., Paul R.G., Knott L.*//Mech. Ageing Dev. 1998. V. 106. № 1–2. P. 1.
35. *Maleeff B.Y., Kronick P., Carroll R.* // Connective Tissue Research, 1998. V. 18, P. 123–134.
36. *Bailey A.J.* // Biochim. Biophys. Acta. 1968. V. 160. № 3. P. 447.
37. *Манделькерн Л.* Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Химия, 1966. С. 336.
38. *Дой М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998. С. 444.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1522–1523

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.63

СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛЛУРИДА ОЛОВА

© 2006 г. А. С. Пашинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова

Московский институт электронной техники (Технический университет)

E-mail:ms@ms.miee.ru

Поступила в редакцию 28.06.2005 г.

Проанализированы литературные данные по теплоемкости теллурида олова. Показано, что вполне удовлетворительные значения C_p совпадают только ниже 56 K. Ряд данных по теплоемкости SnTe в интервале 80–453 K неудовлетворительно согласуется между собою.

Измерены C_p теллурида олова в интервале 350–600 K на калориметре ДСМ-2М и рассчитаны термодинамические функции теллурида олова.

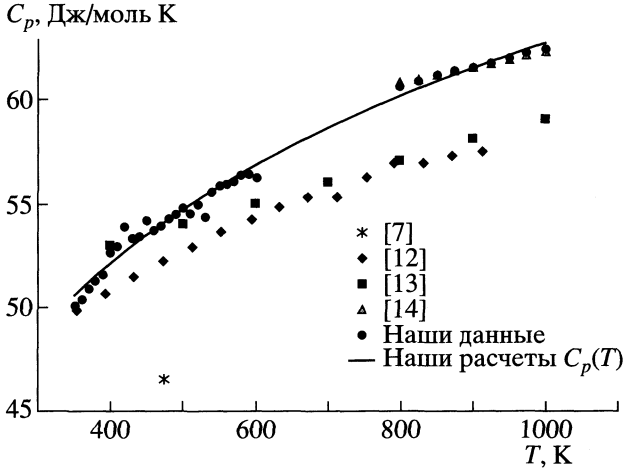
Теллурид олова обладает полупроводниковыми свойствами и на практике применяется в виде сплавов с теллуридом свинца для изготовления термоэлектрогенераторов и ИК-инжекционных лазеров [1, 2].

Результаты измерений теплоемкости кристаллического теллурида олова при низких температурах выполнены в [3–7]. К сожалению, эти данные не охватывают весь интервал температур от 0 до 298.15 K и заметно расходятся между собой. Вполне удовлетворительно совпадают только данные, полученные при температуре ниже 56 K [3–5]. Поэтому для расчета стандартной энтропии теллурида олова мы вынуждены были обратиться к результатам, полученным при изучении равновесий методами ЭДС [8] и тензиметрии [9].

Следует также отметить, что по данным измерения теплоемкости в интервале температур 89–92 K [10] для SnTe наблюдается фазовый переход. Этот фазовый переход, который был найден ранее при 77 K [11] методом дилатометрии. Эти данные, вероятно, заслуживают предпочтения [12]. Мы приняли для термодинамических расчетов среднее значение 102.0 ± 4.2 Дж/(моль K), полученное из данных по ЭДС [8] и данных по давлению пара [9].

Теплоемкость SnTe в интервале 298.15–1000 K изучены методом калориметрии сброса в [12–14]. Результаты измерений представлены на рисунке и в табл. 1. Также как и при низких температурах, высокотемпературные данные в интервале 300–700 K заметно расходятся между собою (рисунок). Причиной такого несоответствия, по-видимому, является влияние точечных дефектов [15], приводящее к заметному отклонению от стехиометрии теллурида и появлению области гомогенности достаточно сложной конфигурации. Поэтому нами для интервала температур 350–600 K на калориметре ДСМ-2М выполнены новые измерения значений теплоемкости. Методика измерений подробно описана в [16].

Для синтеза SnTe брали исходные компоненты марки "ос.ч". Смесь нагревали до 1090 K и затем после двухчасовой выдержки охлаждали в режиме выключенной печи. Измерения проводили в интервале от 350 до 600 K на измельченных предварительно образцах. Масса образца для измерений определялась с точностью $\pm 5 \times 10^{-6}$ г. Соотношение олова и теллура составляло величину, отвечающую 50.2 ат. % Te. В качестве эталона использовался корунд, аттестованный в ВНИИФТРИ. Проводили три серии измерений теплоемкости и их усредняли. Погрешность измерений составляет ±3%. Из рисунка видно, что наши ре-



Теплоемкость твердого теллурида олова в интервале 300–1000 K.

Таблица 1. Температурная зависимость теплоемкости SnTe ($C_p = a + bT + cT^{-2}$) по нашим данным и [12–14]

ΔT, K	a	$b \times 10^3$	$-c \times 10^{-5}$	Источник
353–913	50.37	8.71	4.71	[12]
300–1000	48.92	10.20	–	[13]
800–1000	55.10	7.84	4.89	[14]
298–1000	58.75	1.03	11.00	

Таблица 2. Экспериментальные данные теплоемкости (Дж/(моль K)) SnTe в интервале 350–600 K

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
350	50.1	430	53.4	510	55.6
370	50.9	450	54.2	530	55.4
390	51.6	470	54.6	550	55.9
400	52.7	490	54.5	570	56.1
410	53.0	500	54.8	600	56.3

Таблица 3. Термодинамические характеристики твердого SnTe

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H_T - H_{298}$, Дж/моль	S_T, Дж/(моль K)	Φ_T^{xx}, Дж/(моль K)
298.15	46.7	–	102.0 ± 4.2	102.0
400	52.3	5090	117	104
500	54.4	10460	130	109
600	56.3	16025	139	112
700	57.2	21705	148	117
800	57.9	27461	155	121
900	58.3	33271	162	125
1000	58.7	39121	168	129

зультаты лучше всего согласуются с высокотемпературными измерениями работы [14]. Данные представлены в табл. 2.

Используя программу Σ-plot по нашим данным и [14] найдено уравнение $C_p = f(T)$, представленное в табл. 1. Используя полученное уравнение и оцененное нами значение стандартной энтропии SnTe, мы рассчитали термодинамические функции для температур 298–1000 K, (табл.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иорданишвили Е.К.* Термоэлектрические источники питания. М.: Сов. радио, 1968. 184 с.
2. *Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 196 с.
3. *Bevolo A.J., Shanks H.R., Ecels D.E.* // Phys. Rev. 1976. V. 13. № 8. P. 3523.
4. *Smith T.F., Birch J.A., Collins J.G.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1976. V. 9. № 24. P. 4375.
5. *Mathur M.P., Ashkin M., Huml N.E.* et. al. // Low Temperat. Phys. L. V. 2. № 4. P. 601.
6. *Гультяев П.В., Петров А.В.* // ФТТ. 1959. Т. 1. № 3. С. 368.
7. *Wohlrab M.* // Ann. Phys. 1966. B. 17. № 1–2. S. 69.
8. *McAteer J.H.* Seltz H. // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 5. P. 2081.
9. *Новоселова А.В., Пашинкин А.С.* Давление пара летучих халькогенидов металлов. М. Наука, 1978. 112 с.
10. *Hatta I., Kobayashi K.L.I.* // Solid State Comm. 1977. V. 22. № 12. P. 775.
11. *Новикова С.И., Шелимова Л.Е.* // ФТТ. 1965. Т. 7. № 8. С. 2544.
12. *Меджидов Р.А., Расулов С.М.* // Сб. науч. сообщений "Прикладная физика твердого тела". Махачкала. Даг. Книжн. Изд., 1973. С. 127.
13. *Blashnik R., Igel R., Wallbrecht P.Z.* // Naturforsch. 1974. B. 29a. № 8. S. 1198.
14. *Yamaguchi K., Kameda K., Takeda J., Itagaki K.* // Materials Trans. JIM. 1994. V. 35. № 2. P. 118.
15. *Меджидов Р.А., Расулов С.М.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. №. С. 191.
16. *Малкова А.С., Жаров В.В., Шмойлова Г.И., Пашинкин А.С.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 41.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1524–1526

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.94

СИНТЕЗ ОЗОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

© 2006 г. В. Т. Накашидзе, К. Д. Мгалоблишвили, Г. Г. Дадунашвили, Д. К. Мгалоблишвили, Ц. Д. Туркадзе

Кутаисский государственный технический университет им. Н. Мусхелишвили, Грузия

E-mail: nakashidze@mail.ru

Поступила в редакцию 11.07.2005 г.

Исследованы основные параметры, влияющие на концентрацию озона и выход озоногенератора: мощность тока, частота напряжения, температура, влажность воздуха. Установлена зависимость между этими параметрами и концентрацией озона.

Получение озона в промышленных целях осуществляется на установках с высоковольтным разрядом [1, 2]. Однако для многих практических и научных целей, например, при исследовании влияния озона на некоторые химические процессы, при обеззараживании небольших объемов воды, при градуировке газоанализаторов на озон и т.д., когда не требуется большого количества озона, применение с указанной целью дорогостоящих высоковольтных установок экономически нецелесообразно. В этих случаях используются генераторы озона, работающие на бытовом напряжении (220 В), затрачивающие небольшие мощности и обеспечивающие на выходе необходимое для решения поставленной задачи количество озона. Такие генераторы озона можно построить на принципе облучения кислорода ультрафиолетовыми (УФ) лучами определенной длины волны. Такие генераторы появились еще в конце 70-х годов прошлого века, но в них не была использована возможность повышения частоты в процессе генерации озона.

Представленный генератор озона, на который выдан соответствующий патент [3], питается от стабилизированного источника напряжения, является высокочастотным и поэтому не требует специального устройства для запуска имеющихся в схеме УФ-ламп. Низкочастотные генераторы лишены возможности автоматического запуска из-за наличия высокого электрического сопротивления (импеданса) к низкочастотному току в лампах УФ-излучения. Концентрация озона регулируется путем изменения количества включенных ламп УФ-излучения.

Генератор, блок-схема которого дана на рис. 1, работает следующим образом. От стабилизированного источника питания *1* одновременно подается напряжение на высокочастотный генератор *2*, устройство для регулирования продолжительности импульсов *3* и управляющий усилитель *4*. Высокочастотный регулируемый генератор *2* производит импульсы и подает их на устройство для регулирования продолжительности импульсов, откуда импульсы заданной продолжительности при помощи управляющего пульта *8* подаются на управляющий усилитель *4*. Следующий шаг – подача усиленных импульсов на высокочастотный повышающий трансформатор *5*, а оттуда – на коммутатор *6*. Воздействуя на коммутатор *6*, управляющий пульт *8* производит включение необходимого числа УФ-ламп, находящихся в блоке *7*. Эти лампы предназначены для превращения электроэнергии в УФ-излучение. С компрессора *9* на блок УФ-ламп *7* подается воздух, кислород которого (часть кислорода) под воздействием УФ-лучей превращается в озон. Каждая УФ-лампа расположена в стеклянном баллоне, через который пропускается воздух, чем значительно уменьшается вероятность разложения генерируе-

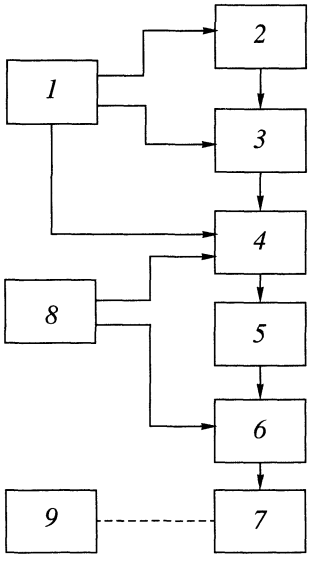


Рис. 1. Блок-схема генератора; пояснения в тексте.

мого озона от теплового эффекта, производимого нагреванием УФ-ламп [4].

Количество озона на выходе генератора зависит от многих факторов, в частности, от питаемого напряжения, электрического тока, проходимого через УФ-лампу, частоты импульса, количества (скорости подачи) продувающего воздуха [5]. Зависимость концентрации озона от напряжения питания и электрического тока в конечном счете сводится к зависимости концентрации озона от мощности, потребляемой лампами УФ-излучения. Эксперименты проводились на УФ-лампах типа ДRT-375. Их номинальная мощность составляет 375 Вт, а напряжение зажигания находится в пределах 220–240 В. При данном напряжении и мощности работы УФ-ламп выделяемое тепло разлагает значительное количество генерируемого УФ-лучами озона, поэтому используется свойство применяемых ламп – оставаться зажженными при понижении напряжения вплоть до 30–35 В, при этом мощность ламп уменьшается до 18–25 Вт. Оптимальное значение концентрации озона получается при мощности 115–120 Вт. (см. рис. 2).

В то же время увеличение частоты напряжения питания позволяет еще больше понизить активную мощность УФ-ламп при их включенном состоянии. На рис. 3 показаны зависимость мощности включения УФ-ламп (P) от частоты питания (f). Увеличение концентрации генерируемого озона достигается путем последовательных включений трех УФ-ламп, когда выделяемая мощность каждой лампы составляет ~120 Вт. Следует отметить, что УФ-лампы, предназначенные для получения озона и затрачивающие всю энергию на генерацию озона, не выпускаются, и поэтому их КПД по озону невысок; кроме того, они требуют индивидуальной градуировки при работе в качестве дозаторов озона с целью получения поверочных озоно-воздушных смесей [6]. Однако эти "недостатки" в полне устранимы при конструировании ламп с соответствующими параметрами.

Кварцевые УФ-лампы, генерирующие озон из кислорода, расходуют не более 0.01 доли своей энергии на образование озона. Длина волн, вызывающих диссоциацию кислорода, колеблется в пределах 2000 Å. Чем выше частота напряжения питания на УФ-лампах, тем больше места занимает озонирующее (дислоцирующее кислород) излучение в общем спектре УФ-излучения кварцевых ламп. Соответственно больше энергии будет потрачено на генерацию озона, и на выходе генератора его количество увеличится. Зависимость концентрации озона от частоты напряжения показана на рис. 4.

В процессе работы лампы УФ-излучения значительно нагреваются от выделяемого тепла, в связи с чем генерируемый озон подвергается термическому разложению. Во избежание данного эффекта необходимо оперативное удаление озоносодержащего газа с поверхности ламп и одновременно охлаждение этой поверхности. С этой

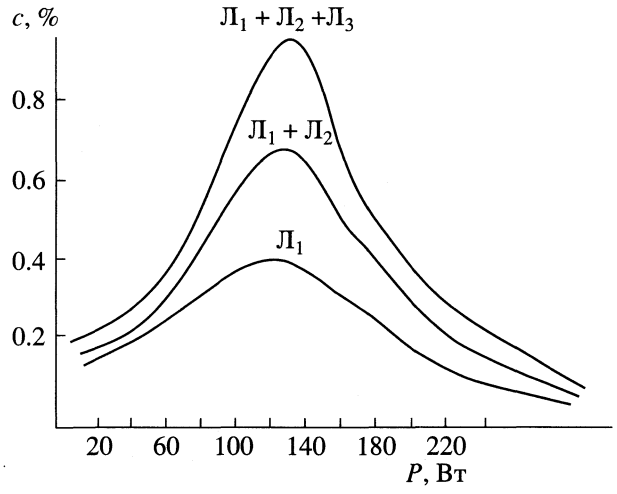


Рис. 2. Зависимости концентрации озона от подаваемой на лампы электрической мощности при различном количестве ламп ($Л_1$, $Л_2$, $Л_3$).

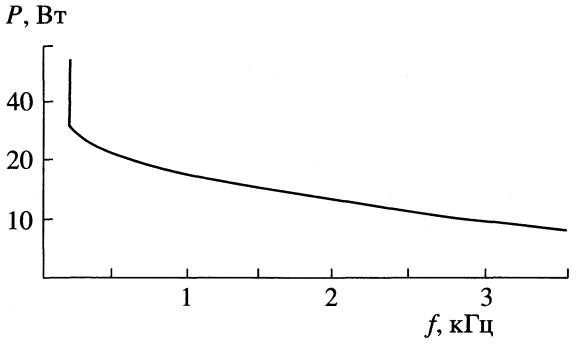


Рис. 3. Зависимость мощности загорания УФ-ламп от частоты напряжения питания.

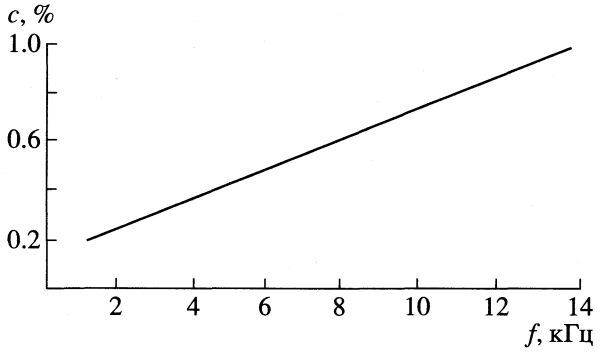


Рис. 4. Зависимость концентрации озона от частоты напряжения питания.

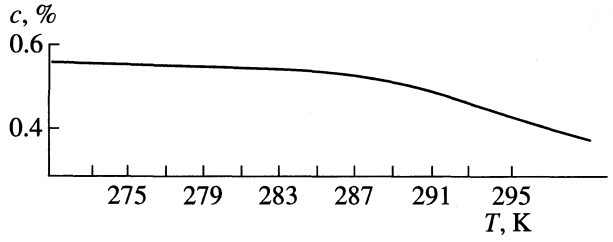


Рис. 5. Зависимость концентрации озона на выходе от температуры продуваемого воздуха.

целью в одном случае на вход генератора подается охлажденный воздух, который охлаждает лампы и в то же время смешивается с озоном, образуя озоно-воздушную смесь. Это и есть конечный продукт, который используется по назначению. В другом случае охлаждение ламп достигается путем расположения вокруг УФ-ламп змеевиков, через которые циркулирует холодная вода. В этом случае предварительного охлаждения продуваемого воздуха уже не требуется. Следует учесть, что при высоких температурах выход озона резко уменьшается (рис. 5). Эксперименты проводились при температуре озонированного воздуха от 0 до 25°C. При температуре ниже указанного предела возникает опасность потухания УФ-лампы, а превышение верхнего предела вызывает резкое падение количества выделяемого озона. Лучшие результаты по количеству озона достигаются при ~0°C.

Что касается влажности подаваемого на УФ-лампы кислорода (воздуха), то она затрудняет генерацию озона. Можно предполагать, что молекулы воды, находясь в парообразном состоянии в газе (кислороде, воздухе), поглощают значительную энергию УФ-лучей, предназначенную для диссоциации молекул кислорода, рекомбинация которых приводит к образованию озона. Уменьшение влажности приводит к значительному увеличению количества генерируемого озона. Оптимальным режимом работы генератора можно считать условия, при соблюдении которых относительная влажность подаваемого воздуха не превышает 20% (рис.6).

Градуировка генератора озона заключается в определении зависимости концентрации от режима работы. В тех случаях, когда генератор озона не применяется непосредственно для поверки и градуировки газоанализаторов на озон, его градуировку можно осуществить при помощи иодометрического метода. Погрешность иодометрического метода позволяет аттестовать представленный генератор зона только в качестве рабочего средства с относительной погрешностью 10%.

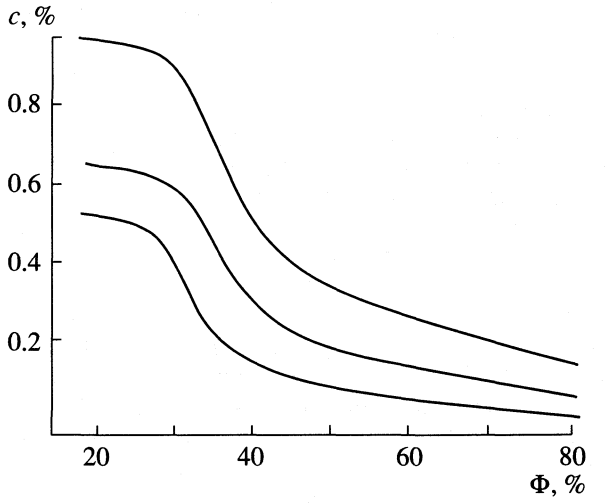


Рис. 6. Зависимость концентрации озона на выходе (*c*) от влажности продуваемого воздуха (Ф).

Таким образом, разработан генератор озона на ультрафиолетовых лампах в широком диапазоне изменения концентрации озона (10^{-4}–10^{-1} об. %). Концентрацию озона на выходе можно регулировать тремя независимыми друг от друга параметрами: напряжением питания, скоростью продувающего воздуха (газа) и частотой электрического тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мгалоблишвили К.Д.* Теоретические основы метрологии, измерения малых и микроконцентраций парогазовых и газовых смесей. Кутаиси: Изд-во Кутаисского техн. ун-та им. Н. Мусхелишвили, 2002.
2. *Накашидзе В.* Методы получения озона // Тр. Кутаисского гос. техн. ун-та. 2002. № 11. С. 147–151. Кутаиси: Сакартвело (на грузинском языке).
3. *Мгалоблишвили Д., Накашидзе В., Кашиа М., Чафидзе К.* Озоногенераторы. Патент № 766 U, МКИ С 01 В 13/00. Дата подачи 1998.06.08, дата опубликования 2001.02.10. Официальный бюллетень промышленной собственности. № 3 (80). Тбилиси, 2001. С. 27 (на грузинском языке).
4. *Накашидзе В. Озоногенераторы* // Журн. "Интеллект". (Тбилиси) 2002. № 3(14). С. 22–44 (на грузинском языке).
5. *Накашидзе В.* Исследование озоногенератора с лампочками ультрафиолетовым излучением // Тр. Кутаисского гос. техн. ун-та. 2002. № 11. С. 140–146. Кутаиси: Сакартвело (на грузинском языке).
6. *Рухадзе Т.Г.* Исследование и разработка устройств для дозирования и контроля концентрации: Дис. ... канд. техн. наук. М., 1985.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1527–1529

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6.69.615.01

ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2006 г. А. С. Боймирзаев

Наманганский инженерно-экономический институт, Узбекистан

E-mail: <Azamat58@intal.uz>

Поступила в редакцию 31.08.2005 г.

Методом эксклюзионной хроматографии с использованием высокоэффективных полимерных сорбентов исследованы водорастворимые эфиры целлюлозы.

В настоящее время полисахариды, производные целлюлозы и другие природные полимеры находят широкое применение в медицине, в пищевой и фармацевтической промышленности [1]. Эксклюзионная хроматография (ЭХ) – одна из разновидностей высокоэффективной жидкостной хроматографии, широко используемая для анализа и определения молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров [2]. На основе разделения метода ЭХ лежит молекулярно-ситовый механизм, согласно которому, макромолекулы, продвигаясь вдоль хроматографической колонки, разделяются в соответствии с их гидродинамическими размерами. Основной экспериментальный параметр в ЭХ – коэффициент межфазного распределения K_d, который связан с удерживаемым объемом разделяемых макромолекул V_R следующим выражением [2]:

$$K_d = (V_R - V_0)/V_P,$$

где V_0 – исключенный объем колонки, V_R – объем пор сорбента.

Как показывает опыт, ЭХ органофильных полимеров проводится в большинстве случаев без каких-либо проявлений энтальпийных взаимодействий в системе полимер–растворитель–сорбент. ЭХ водорастворимых полимеров имеет свои особенности. Дело в том, что многие гидрофильные полимеры являются полиэлектролитами, и при их хроматографировании наблюдаются побочные эффекты, нарушающие механизм разделения ЭХ. К ним относятся эффекты ионной эксклюзии (ИЭ), полиэлектролитного набухания (ПН), молекулярной адсорбции и ионной инклюзии. Эффекты ИЭ, ПН исключают повышением ионной силы и изменением pH элюента в сторону уменьшения диссоциации ионогенных групп как в цепи макромолекулы, так и на поверхности сорбента. Для подавления молекулярной адсорбции в водный элюент добавляют определенное количество органических растворителей, таких как метанол, ацетонитрил и другие.

Молекулярная масса (M) и полидисперсность – важные физико-химические параметры полимеров. Целенаправленный синтез или изменение структуры макромолекул путем введения в основную цепь активных функциональных групп существенно влияет на эксплуатационные свойства водорастворимых полимеров. Для определения, контроля и анализа ММР полисахаридов с успехом может быть применен метод ЭХ. В водной ЭХ полимеров в настоящее время широко используются высокоэффективные полимерные сорбенты типа TSK PW фирмы Toya Soda (Япония) [3].

В данной работе представлены результаты исследования некоторых водорастворимых производных целлюлозы методом ЭХ с использованием сорбентов фирмы Polymer Standard Service (г. Майнц, Германия).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на жидкостном хроматографе "Knauer" с рефрактометрическим детектором. Объемная скорость потока элюента составляла 1 мл/мин. Использовали систему из двух хроматографических колонок PSS Suprema Linear XL и Suprema 100 длиной 30 см и внутренним диаметром 0.8 см. Элюентом служил водный раствор $NaNO_3$ с концентрацией от 0 до 0.1 моль/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны совмещенные хроматограммы образца сульфата целлюлозы со степенью полимеризации 50 с использованием в качестве элюента воды без добавления соли, а также с добавлением нейтральной соли $NaNO_3$. Как видно профиль хроматограммы образца искажен по сравнению с нормально логарифмическим распределением, что свидетельствует о наличии в ЭХ-эффекта ПН (кривая *1*). Добавление же 0.001 и 0.01 М $NaNO_3$ приводило к заметному измене-

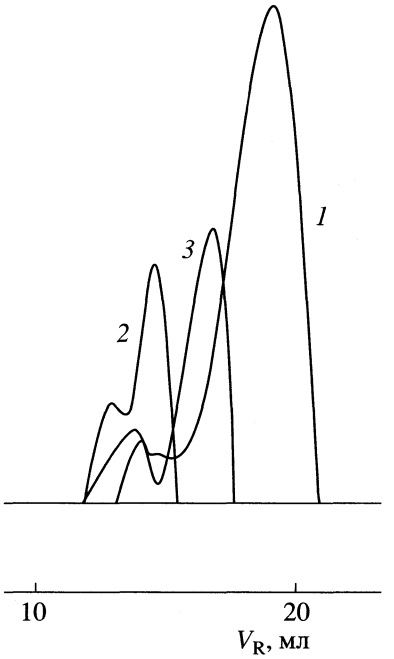


Рис. 1. Совмещенные копии гель-хроматограмм образца сульфата целлюлозы, полученные при разных концентрациях $NaNO_3$ в H_2O: *1* – 0 ; *2* – 0.001, *3* – 0.01 моль/л.

нию формы хроматограммы, что свидетельствовало о подавлении указанного эффекта.

Аналогичное поведение полимера в ЭХ характерно для большинства полиэлектролитов, когда электростатическое отталкивание в цепи полиона одноименных заряженных групп (в данном случае карбоксильных) приводит к разворачиванию полимерного клубка в растворе. Увеличение же ионной силы элюента способствует экранировке ионогенных групп в цепи макроиона и уменьшению кулоновских сил отталкивания заряженных групп в цепи. Как правило, использование водно-солевого элюента с ионной силой 0.1 моль/л достаточно для того, чтобы исключить эффекты ИЭ и ПН в ЭХ.

Асимметричную форму хроматограммы образца можно объяснить следующим образом. Раствор полимера в хроматографическую колонку вводится в виде узкой зоны. В процессе продвижения образца вдоль колонки в потоке элюента зона размывается. По краям хроматограммы концентрация полимера всегда меньше, чем в центре. Поэтому молекулы, находящиеся на переднем крае зоны, вследствие уменьшения концентрации дополнительно разворачиваются и, увеличиваясь в размерах, двигаются быстрее, чем молекулы, находящиеся в центре. Молекулы, находящиеся в задней части, также разворачиваются за счет снижения концентрации и догоняют молекулы центральной части хроматографической зоны.

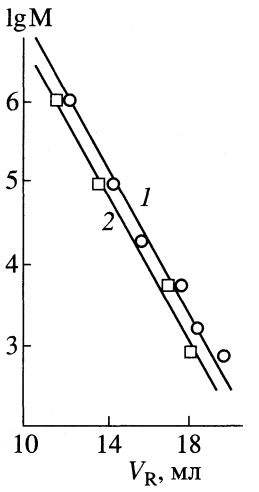


Рис. 2. Линейные калибровочные зависимости $\lg M$ от удерживаемых объемов V_R для образцов ПЭО (*1*) и Na-КМЦ (*2*). Элюент – 0.1 М $NaNO_3$ в H_2O.

Такое явление происходит только при наличии ПН, когда неподвижная фаза (сорбент) является незаряженной, а исследуемый полимер заряжен отрицательно или положительно. В том случае, когда полимер и поверхность сорбента заряжены одноименно, на ПН накладывается эффект ионной эксклюзии, и оба эффекта действуют в одну сторону. При этом соблюдаются условия: $V_R = V_0$, $K_d = 0$.

На рис. 2 показана калибровочная зависимость $\lg M$ от удерживаемых объемов V_R для образцов полиэтиленоксидов (ПЭО), полученная с использованием системы из двух колонок Suprema XL и Suprema 100. Как видно из рис. 2 система обеспечивает линейный диапазон разделения молекул ПЭО в диапазоне M от 1×10^3 до 1×10^6.

Для определения M исследованных образцов использовали универсальную калибровочную зависимость (УКЗ) Бенуа. Для расчета ММР использовали следующие уравнения Марка–Куна–Хаувинка [4]:

$$[\eta]_1, \text{ мл/г} = 1.23 \times 10^{-2} M^{0.91} \quad \text{(для Na–КМЦ)},$$

$$[\eta]_2, \text{ мл/г} = 1.25 \times 10^{-2} M^{0.78} \quad \text{(для ПЭО)}.$$

Калибровочную зависимость для Na-КМЦ рассчитывали, исходя из равенства гидродинамических объемов макромолекул Na-КМЦ и ПЭО при фиксированном значении удерживаемых объемов из следующего выражения:

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2. \qquad (1)$$

Подставляя значения $[\eta] = KM^a$ в уравнение (1), получим

$$K_1 M_1^{a_1+1} = K_2 M_2^{a_2+1}. \qquad (2)$$

Логарифмируя обе части уравнения :

$$\lg K_1 + (a_1 + 1)\lg M_1 = \lg K_2 + (a_2 + 2)\lg M_2, \quad (3)$$

находим формулу расчета M из УКЗ для образцов Na-КМЦ:

$$\lg M_1 = \{(\lg K_2 - \lg K_1 + (a_2 + 2)\lg M_2)\}/(a_1 + 1). \quad (4)$$

Отметим, что УКЗ не зависит от термодинамического качества и типа растворителя.

Таким образом, анализ ММР водорастворимых эфиров целлюлозы методом ЭХ можно проводить с использованием сорбентов PSS Suprema в водно-солевых элюентах.

Автор выражает глубокую признательность А.С. Тураеву (Институт биоорганической химии им. А.С. Садыкова АН РУз) за предоставленные образцы Na-КМЦ и обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тураев А.С., Гулямов Т., Атаджанов А. и др.* // Докл. АН РУз. 2001. № 8–9. С. 58.
2. *Mori S., Barth H.* Size Exclusion Chromatography, Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1999.
3. *Kato Y., Matsuda T., Hashimoto T.* // J. Chromatogr. 1985. V. 332. P. 39.
4. *Brandrup J.,Immergut E.H., Grulke E.A.* // Polymer handbook. 4th ed. V. II. N.Y.: Wiley Sons, 1999. P. VII/32.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1530–1531

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.653.1: 621.793

ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДНЫЕ СЛОИ НА ТИТАНЕ

© 2006 г. В. С. Руднев, Д. Л. Богута, К. Н. Килин, П. М. Недозоров, Т. П. Яровая

Российская академия наук, Дальневосточное отделение

Институт химии, Владивосток

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 25.11.2005 г.

Показано, что в электролитах с полифосфатными комплексами Zr(IV) методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) на титане можно формировать цирконийсодержащие слои. Установлено, что при отжиге на воздухе в ПЭО-слоях кристаллизуются фосфаты титана, двойные фосфаты титана-циркония и фосфаты циркония; элементный и фазовые составы зависят от величины мольного отношения n = [полифосфат]/[Zr^{4+}] в объеме электролита.

Кислородные соединения фосфатов элементов четвертой группы периодической системы представляют интерес в связи с созданием на их основе материалов для современной практики (огнеупорные, защитные покрытия, катализ и др.) [1].

В [2, 3] показано, что в водных электролитах с водорастворимыми полифосфатами и солями M(II) (Mg^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} и другие [2]) или M(III) (Eu^{3+}, La^{3+} [3]) методом плазменно-электролитического осаждения (анодирование в условиях действия в приэлектродной области ансамбля искровых или дуговых электрических разрядов, далее по тексту ПЭО) на поверхности алюминия и титана формируются оксидные структуры, включающие в свой состав соединения M(II) или M(III), в том числе и фосфаты. Сложный состав формируемых слоев обусловлен высокотемпературными взаимодействиями в окрестностях каналов электрических разрядов, в том числе термолизом электролитического осадка, содержащего гидратированные полифосфаты металлов. В водных растворах полифосфаты образуют комплексы той или иной степени устойчивости с разнозарядными катионами металлов [4]. Отсюда следует, что указанный подход [2, 3] может быть распространен и на получение поверхностных оксидных структур, включающих в состав соединения металлов IV группы Периодической таблицы.

В данной работе приведены результаты исследования элементного и фазового составов, толщины ПЭО-структур на титане, формируемых в электролитах с полифосфатом натрия $Na_6P_6O_{18}$ (30 г/л) и $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ методом ПЭО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электролиты готовили последовательным растворением коммерческих солей квалификации "х.ч." в дистиллированной воде, задавая нужное расчетное значение мольного отношения n = = [$P_6O_{18}^{6-}$]/[Zr^{4+}]. Оксидные слои формировали гальваностатически ($i_{эф}$ = 0.08 А/см^2, t = 10 мин) на электродах размером 23 × 23 × 0.5 мм^3 из технического титана ВТ1-0. Источник тока – тиристорный агрегат "ТЕР4-63/460Н" (Россия) с однополярной формой импульсов. Ячейка для получения слоев подобна описанной в [2, 3]. Толщину слоев определяли вихретоковым толщиномером "ВТ-201" (Россия). Данные об элементном составе получали на рентгеноспектральном микроанализаторе GXA 8100 (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия). Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре "Д8 ADVANCE" (Германия) по методу Брег-Бретано с вращением образца в CuK_α-излучении. При выполнении рентгенофазового анализа использовали программу поиска "EVA" с банком данных

Таблица 1. Влияние величины мольного отношения n = [$P_6O_{18}^{6-}$]/[Zr^{4+}] в водном электролите на толщину и элементный состав слоев на сплаве титана

n	pH	h, мкм	Элементный состав, мас. %				
			Ti	Zr	P	Na	O
–	5	16	37.2	–	15.4	0.3	52.8
10	6	15	32.6	3.0	15.6	0.3	48.9
5	6	15	30.6	4.6	15.1	0.3	46.2
3	6	15	26.8	7.6	14.5	0.2	42.2
1.5	4	18	24.3	13.9	12.7	0.3	40.4
1	3	25	19.4	21.4	11.6	0.3	38.6
0.75	2	24	20.4	20.7	12.3	0.3	41.6
0.5	1	20	32.1	11.4	9.2	1.0	44.8

Таблица 2. Влияние отжига на фазовый состав слоев

n	Исходный	500°C	800°C
–	p/a	TiO_2 (a,p)	TiO_2(a,p) + TiP_2O_7 + $Ti_4P_6O_{23}$
10	p/a	TiO_2 (a)	TiO_2(a,p) + $Ti_4P_6O_{23}$ + $Ti_{0.8}Zr_{0.2}P_2O_7$
3	p/a	TiO_2 (a)	TiO_2(a,p) + $Ti_{0.8}Zr_{0.2}P_2O_7$
0.5	TiO_2(p) + ZrP_2O_7 + Ti_2ZrO_6	TiO_2(a,p) +ZrP_2O_7 + Ti_2ZrO_6 + + ?$TiPO_4$ + ?ZrO_2(к)	TiO_2(a,p) + ZrP_2O_7 + Ti_2ZrO_6 + $NaZr_2(PO_4)_3$ + + ?$TiPO_4$ + ?ZrO_2(к)

Обозначения: ? – возможно наличие фазы, а – структура анатаза, р – рутила, р/а – покрытие рентгеноаморфно.

"PDF-2". Отжиг образцов на воздухе проводили с помощью термопечи "SNOL 7.2/1100" (Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 и 2 показано влияние величины мольного отношения $n = [P_6O_{18}^{6-}]/[Zr^{4+}]$ в водном электролите на толщину, элементный и фазовый составы сформированных на титане ПЭО-структур. Закономерности в изменении с величиной n элементного состава слоев аналогичны, установленным в работах [2, 3] для электролитов с полифосфатными комплексами M(II) или M(III). Заметные количества циркония содержат слои, сформированные в электролитах, выделяющих осадки ($n < 3$) или близких к этому состоянию.

Полученные пленки, за исключением слоев, сформированных в электролите с $n < 1$, рентгеноаморфны. После отжига, в зависимости от величины n в электролите и температуры, в пленках кристаллизуются фосфаты циркония, титана, двойные фосфаты, в том числе при $n < 1$ пирофосфат циркония ZrP_2O_7. Эти соединения в поликристаллическом или аморфном состоянии, по-видимому, присутствуют и в исходных (до отжига) слоях.

В исследуемом случае, в отличие от данных работ [2, 3], в которых отмечено монотонное увеличение толщин ПЭО-слоев при уменьшении величины n, наблюдается стабилизация (с тенденцией к уменьшению) толщины слоев при $n < 1$ (табл. 1). Одновременно при $n = 0.5$ в слоях уменьшается содержание циркония, фосфора и увеличивается содержание титана. Эти факты связаны, очевидно, со значительным понижением pH электролита при избытке сернокислого циркония и с возрастающим влиянием процессов растворения в росте оксидных слоев. Последнее, по-видимому, также является причиной наблюдаемого с течением времени обработки перехода от механизма формирования ансамблем независимых одиночных разрядов к механизму формирования распространяющимися линейными разрядами при pH < 3 ($n \le 1$).

Таким образом, используя электролиты с полифосфатными комплексами Zr(IV), методом ПЭО на титане можно формировать цирконийсодержащие слои. Количество циркония в пленках удается регулировать величиной n = [полифосфат]/[Zr^{4+}] в объеме электролита. Наиболее плотные слои формируются при n = 1–1.5. Отжиг на воздухе приводит к кристаллизации в слоях, в зависимости от величины n в электролите и температуры отжига, ряда фосфатов циркония, титана, двойных фосфатов, в том числе при n = 0.5 пирофосфата циркония. Тонкие поверхностные слои с соединениями циркония перспективны для испытаний в качестве термостойких, защитных материалов, а также для применения в катализе.

Приведенные результаты подтверждают, что ПЭО-методом могут быть получены поверхностные структуры с соединениями, в том числе фосфатами, металлов VI группы Периодической таблицы на вентильных металлах и сплавах.

Работа поддержана грантами Президента России № 31.300.21.0369-МК для молодых ученых и ДВО РАН № 04-1-04-011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бондарь И.А., Мальшиков А.Е.* Фосфаты элементов четвертой группы. Санкт-Петербург: Наука, 1992. 112 с.
2. *Руднев В.С., Яровая Т.П., Богута Д.Л. и др.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 12. С. 1457.
3. *Руднев В.С., Яровая Т.П., Коньшин В.В. и др.* // Там же. 1998. Т. 34. № 6. С. 575.
4. *Тананаев И.В.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 2. С. 467.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1532–1534

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.2+537.212

СВЯЗЬ МЕЖДУ ЧАСТОТАМИ ЯКР ^{79}Br КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИ НЕЭКВИВАЛЕНТНЫХ АТОМОВ БРОМА CBr_4 И ИХ ПОЛЕВЫМИ ПОСТОЯННЫМИ

© 2006 г. Г. К. Семин, Е. В. Брюхова, А. М. Раевский

Российская академия наук,

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: semin@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 29.12.2005 г.

Показано, что между частотами ЯКР ^{79}Br (ν) и их полевыми постоянными ($\alpha = d\nu/dE_z$) для кристаллографически неэквивалентных положений атомов брома в спектре ЯКР CBr_4 существует уравнение связи, которое может быть использовано для определения напряженности локальных электрических полей.

В работах [1–3] показано, что для сравнительно узких рядов однотипных бромсодержащих органических соединений может быть найдено уравнение связи между частотами ЯКР ^{79}Br при 77 K (ν) и их полевыми постоянными ($\alpha = d\nu/dE_z$) при той же температуре. Кроме того было обнаружено, что кристаллографически неэквивалентные положения химически эквивалентных атомов брома описываются тем же уравнением связи $\nu(\alpha)$.

Ранее также было показано, что кристаллографические расщепления в спектрах ЯКР низкосимметричных кристаллов с ван-дер-ваальсовыми межмолекулярными взаимодействиями имеют чисто электростатическую природу [4].

Перечисленные выше обстоятельства делают естественной попытку поиска уравнения связи $\nu(\alpha)$ для объектов, в которых число кристаллографически неэквивалентных позиций химически эквивалентных атомов достаточно велико (не менее шести). Поэтому объектом исследования был выбран четырехбромистый углерод (CBr_4), поскольку все четыре атома брома в этой молекуле химически эквивалентны. Однако в кристаллической решетке из всей совокупности молекул, находящихся в элементарной ячейке, только четыре независимы. Две из них находятся в общем положении, а две – в частном, на плоскостях симметрии. В результате спектр ЯКР ^{79}Br при 77 K должен состоять из 14 линий (две из них удвоенной интенсивности), что отвечает числу кристаллографически неэквивалентных, но химически эквивалентных атомов брома. Реальный спектр ЯКР ^{79}Br при 77 K CBr_4 [5] действительно состоит из 14 линий, две из которых имеют удвоенную интенсивность.

Измеряя величины полевых постоянных для частот этого спектра мы попытались ответить на следующие вопросы.

1. Существует ли уравнение связи $\nu(\alpha)$, а если существует, то каков его конкретный вид.

2. Сохраняется ли его описательная сила при рассмотрении иных полигалогенметанов.

3. Возможно ли с помощью $\nu(\alpha)$ численное определение различий в напряженностях электрических полей кристаллографически неэквивалентных атомов брома.

4. Могут ли быть разделены линейные и квадратичные по атомной поляризуемости члены, определяющие величину частоты ЯКР, т.е. прямые (направленные) и непрямые (ненаправленные) составляющие градиента напряженности электрического поля в месте расположения атома.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения частот и их полевых постоянных при 77 K проведены на спектрометре-релаксометре ИСШ-2-13 СКБ ИРЭ АН СССР по методике, описанной в [6–13]. Результаты измерений сведены в таблицу, в которой приведены условные номера линий ЯКР, значения частот ЯКР ^{79}Br CBr_4 и двух соединений сравнения Cl_3CBr (№ 17) и F_3CBr (№ 18), экспериментальные значения величины

$\alpha = d\nu/dE_z$, где E_z – напряженность электрического поля, приложенного вдоль направления оси связи C–Br. Точность измерений частот составляла 3–7 кГц, а полевых постоянных – от 1 до 3%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [1–3] приведен вывод уравнения связи

$$\frac{[(\nu-\nu_0)-k(\alpha-\alpha_0)]^2}{\Delta_\nu^2}-\frac{(\alpha-\alpha_0)^2}{\Delta_\alpha^2}=\delta. \qquad (1)$$

Уравнение (1) есть уравнение гиперболы, смещенной и повернутой относительно осей ν и α. Здесь ν_0 и α_0 – смещение по осям координат; k – тангенс угла наклона относительно осей координат; Δ_ν и Δ_α – параметры уравнения гиперболы в его канонической форме и $\delta = \pm 1$. Подставляя в (1) численные значения ν и α из таблицы, легко убедиться в том (см. рис. 1), что оно хорошо описывает зависимость $\nu(\alpha)$ при следующих значениях параметров: $\nu_0 = 319.60$, $\alpha_0 = 611.0$ Гц см/кВ, $\Delta_\nu = 1.230$ МГц, $\Delta_\alpha = 17.6753$, $k = 7.4697 \times 10^{-3}$, $\Delta_\nu/\Delta_\alpha = 0.069589$.

Статистические характеристики (1) при использовании приведенных выше параметров достаточно высоки $\delta\nu = 0.05$ МГц, $\delta\alpha = \pm 1.0$ Гц см/кВ при коэффициентах корреляции между вычисленными и экспериментально определенными величинами частот и полевых постоянных: $r_\nu = 0.9990$ и $r_\alpha = 0.9999$. Это обстоятельство позволяет использовать (1) как точное дифференциальное уравнение для решения его относительно аргумента E_z – напряженности локального электрического поля. Это решение приведено в [1–3].

$$E_z = \frac{\Delta_\nu}{\Delta_\alpha}\left\{\left(1-k\frac{\Delta_\alpha}{\Delta_\nu}\right)\ln|t| + k\frac{\Delta_\alpha}{\Delta_\nu}\ln\left|t^2+2a_0t-\delta\right| - \right.$$
$$\left. - \frac{a_0}{(a_0^2+\delta)^{1/2}}\ln\left|\frac{t+a_0-(a_0^2+\delta)^{1/2}}{t+a_0+(a_0^2+\delta)^{1/2}}\right|\right\} + \overline{E_{z0}}(\delta), \qquad (2)$$

где $a_0 = \alpha_0/\Delta_\alpha$ и

$$t = \frac{(\nu-\nu_0)\pm[(\nu-\nu_0)^2-(\Delta_\nu^2-k^2\Delta_\alpha^2)\delta]^{1/2}}{\Delta_\nu+k\Delta_\alpha}. \qquad (3)$$

Здесь $\overline{E_{z0}}(\delta)$ относится к $t = \pm 1$ и тогда

$$\Delta E_z = E_z - \overline{E_{z0}}(\delta). \qquad (4)$$

Вычисления показывают, что $\overline{E_{z0}}(\delta) = 326.424$ МВ/см. Значения ΔE_z приведены в таблице, а вид зависимости $\alpha(\Delta E_z)$ – на рис. 2. Из (1) и (2) и вида кривой $\alpha(\Delta E_z)$ на рис. 2 следует, что представление о лоренцовом характере атомной поляризуемости [14] является слишком сильным утверждением.

Спектральные параметры ЯКР ^{79}Br при 77 K четыреххлористого углерода [5]

№	ν, МГц	δ	$d\nu/\delta E_z$, Гц см/кВ	ΔE_z, МВ/см	$f_\nu(\alpha)$
1	322.81	–	556	5.029	–0.1134
2, 3	322.59	+	567	4.798	–0.0996
4	322.38	+	643	4.660	+0.0940
5	321.36	–	640	3.006	+0.1354
6	321.14	–	580	2.445	+0.1222
7	320.91	+	616	2.144	+0.0292
8, 9	320.83	+	611	2.012	~0
10	319.96	–	629	0.545	+0.5677
11	319.46	–	593	–0.217	–0.5677
12	319.41	–	593	–0.296	–0.5677
13	319.33	–	630	–0.449	+0.2926
14	319.14	–	631	–0.769	+0.2294
15	318.33	+	618	–2.078	+0.0395
16	318.01	+	600	–2.590	–0.0567
17*	322.13	–	648	4.352	+ 0.1222
18**	301.98	–	382	–23.585	–0.1077

* Данные для Cl_3CBr, ** – для F_3CBr [5].

Интересно отметить, что уравнение (1) при тех же значениях параметров сохраняет свою описа-

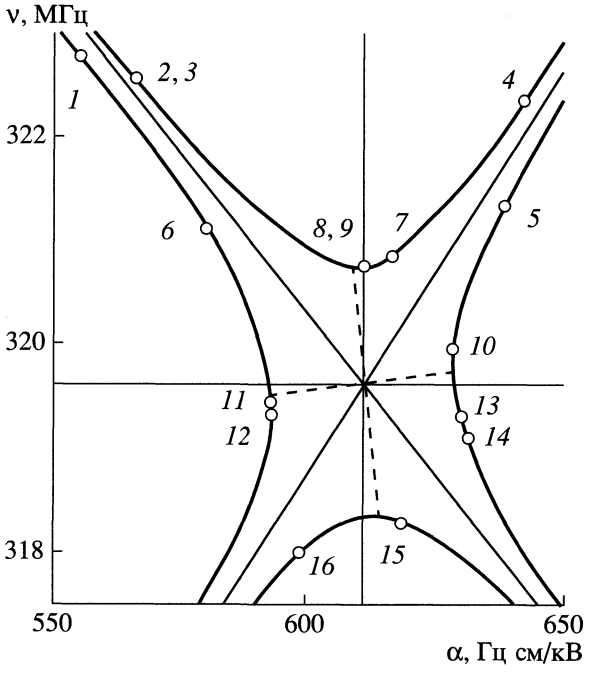


Рис. 1. Зависимости $\nu(\alpha)$ согласно (1) и (5). Номера точек см. таблицу.

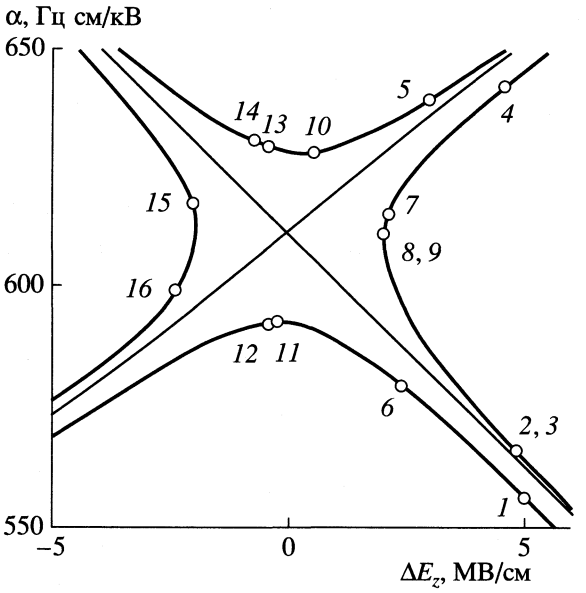


Рис. 2. Зависимость $\alpha(\Delta E_z)$. Номера точек см. таблицу.

тельную силу и для соединений сравнения (см. № 17, 18 таблицы).

Уравнение (1) может быть преобразовано к виду

$$\nu = \nu_0 + k(\alpha - \alpha_0) \pm \frac{\Delta\nu}{\Delta\alpha}[(\alpha - \alpha_0)^2 + \delta\Delta_\alpha^2]^{1/2}. \quad (5)$$

Из (3) следует, что вклады в изменение частоты ЯКР носят как линейный по полевой постоянной частоты ЯКР, пропорциональной атомной поляризуемости, так и квадратичный характер, отношение которых может быть записано в виде

$$f_\nu(\alpha) = \frac{k\Delta_\alpha}{\Delta_\nu}\frac{(\alpha - \alpha_0)}{[(\alpha - \alpha_0)^2 + \delta\Delta_\alpha^2]^{1/2}}. \quad (6)$$

Величины $f_\nu(\alpha)$ также приведены в таблице.

Таким образом уравнение связи $\nu(\alpha)$ для кристаллографически неэквивалентных атомов брома в CBr_4 аналогично ранее найденным уравнениям связи для химически неэквивалентных атомов брома. Найденное уравнение сохраняет описательную силу и для других полигалогензамещенных метана.

Изменения напряженности локальных электрических полей на кристаллографически неэквивалентных атомах брома в CBr_4 составляют от 5 до –2.6 МВ/см (0.05...–0.026 В/А) при средней величине 0.02 В/А, что совпадает с ранее полученными оценками среднего разброса поля кристалла [4]. Существует возможность разделения линейного и нелинейного по атомной поляризуемости вкладов в градиент напряженности электрического поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semin G.K., Petukhov S.A., Bryukhova E.V., Boguslavsky A.A.* // Chem. Phys. Letters. 1997. V. 272. P. 86.
2. *Семин Г.К., Петухов С.А., Брюхова Е.В., Богуславский А.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. С. 1150.
3. *Семин Г.К., Петухов С.А., Брюхова Е.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 500.
4. *Семин Г.К., Саатсазов В.В., Хоцянова Т.Л.* // Там же. 1979. Т. 53. С. 29.
5. *Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г.* // Применение ЯКР в химии. Л.: Химия, 1972. С. 26–39.
6. *Богуславский А.А., Семин Г.К.* // ФТТ. 1969. Т. 11. С. 3617.
7. *Богуславский А.А., Семин Г.К.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1970. Т. 34. С. 2519.
8. *Семин Г.К., Алымов И.М., Бурбело В.М. и др.* // Там же. 1975. Т. 39. С. 2607.
9. *Семин Г.К., Петухов С.А., Бурбело В.М. и др.* // Там же. 1981. Т. 45. С. 528.
10. *Амиантов И.Ю., Богуславский А.А., Семин Г.К.* // Там же. 1985. Т. 49. С. 1410.
11. *Амиантов И.Ю., Богуславский А.А., Семин Г.К.* // Там же. 1985. Т. 49. С. 401.
12. *Семин Г.К., Петухов С.А., Богуславский А.А., Амиантов И.Ю.* // Там же. 1985. Т. 49. С. 1407.
13. *Петухов С.А., Брюхова Е.В., Семин Г.К., Богуславский А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1511.
14. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. 1963. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 435.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1535

ХРОНИКА

ИГОРЬ АЛЕКСЕЕВИЧ МЯСНИКОВ (1918–2005)

Ушел из жизни замечательный человек, выдающийся ученый Игорь Алексеевич Мясников. В 1941 г. он окончил химический факультет московского государственного Университета по специальности физическая химия. Во время Великой Отечественной войны он – переводчик в рядах Советской армии. Научная жизнь Игоря Алексеевича прошла в НИФХИ им. Л.Я. Карпова – от аспиранта (в 1947 г.) до заведующего отделом химических сенсоров. С его именем связано новое научное направление: полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях.

В начале 50-х годов И.А. Мясников стал заниматься изучением взаимосвязи физико-химических процессов, протекающих на поверхности полупроводниковых оксидов металлов при адсорбции на них активных частиц газовой фазы, с электронной подсистемой этих оксидов. В те годы такие исследования в мире только начинались. В результате проведенных под его руководством работ были установлены закономерности влияния активных частиц – атомов, молекул, радикалов на электрофизические свойства полупроводниковых оксидов металлов, в первую очередь его любимого оксида цинка, позволившие установить механизмы этих взаимодействий. Были получены количественные соотношения, связывающие концентрацию активных частиц в газовой фазе с примесной проводимостью полупроводниковых адсорбентов. Данными работами заложены теоретические основы для создания полупроводниковых химических сенсоров на различные частицы в газовых и жидких средах. Впоследствии на основании этих исследований были разработаны чувствительные полупроводниковые сенсоры на кислород, водород, сероводород, хлор, озон и другие газы. Важным направлением проводимых в лаборатории работ стало изучение роли динамических процессов в приповерхностных слоях твердых тел при протекании эмиссии в газовую фазу атомов, радикалов, возбужденных частиц. Последние годы Игорь Алексеевич с большим интересом занимался изучением поведения полупроводниковых сенсоров в жидких средах. До сих пор эти работы не имеют аналогов в мире.

Научное наследие И.А. Мясникова – монография на русском и английском языках, более 300 статей, большая часть которых опубликована в "Журнале физической химии", он – соавтор 15 авторских свидетельств на изобретения. Игорь Алексеевич в течение 16 лет был заместителем главного редактора "Журнала физической химии".

Светлый образ Игоря Алексеевича останется в памяти его учеников, друзей и близких. Самое главное – начатое им направление полупроводниковых химических сенсоров сегодня по-прежнему развивается в НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

Коллеги, ученики, редколлегия и редакция "Журнала физической химии"

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 8, с. 1536

РЕЦЕНЗИИ

РЕЦЕНЗИЯ НА МОНОГРАФИЮ Д. К. БЕЛАЩЕНКО "КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКИХ И АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ"

М.: МИСиС, 2005. 408 с.

В книге рассмотрены основные структурные характеристики некристаллических (жидких и аморфных) веществ, методы компьютерного моделирования систем с различным характером химической связи, в том числе металлов, солей, оксидов и т.п. Дан обзор методов моделирования некристаллических систем с использованием дифракционных данных о структуре. Проведен анализ топологических характеристик некристаллических систем. Исследованы возможности восстановления межчастичных потенциалов по дифракционным данным о структуре жидкого или аморфного тела и расчета термодинамических, структурных, диффузионных и других свойств веществ методами компьютерного моделирования. Значительное место уделено компьютерному моделированию металлических, оксидных и солевых систем. Обсуждены механизмы диффузии в жидких и аморфных веществах (кооперативный, активационный, вакансионный). Одна из глав посвящена квантово-механическому и "первопринципному" (*ab initio*) моделированию.

Книга построена на оригинальных взглядах и работах автора и творческом осмыслении им значительного числа литературных источников. Книга хорошо издана, написана ясным языком, богато иллюстрирована, содержит обширную библиографию. Она может быть полезна специалистам, работающим в области исследования структуры и свойств жидких и аморфных веществ, физики и химии металлов и неметаллических фаз, а также студентам соответствующих специальностей.

Г.Э. Норман

Сдано в набор 15.02.2006 г. Подписано к печати 02.06.2006 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.0 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 325 экз. Зак. 1537

Учредитель Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6