

Том 81, Номер 7

ISSN 0044-4537

Июль 2007



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 81 № 7 2007 Июль

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. Полтораки, 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. Чишков, 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:* 119049 Москва, Мароковский пер., 26  
тел. 238-21-88  
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва  
Научно-производственное объединение  
«Издательство «Наука»»

© Российская академия наук, 2007 г.  
© Редакция «Журнала физической химии» (составитель), 2007 г.

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 81, номер 7, 2007

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамика ионного обмена в сульфированном полимере на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарина

*Г. Н. Альтишулер, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова, О. Г. Альтишулер* 1159

О термодинамическом подобию границ устойчивости метастабильных состояний металлов

*Т. Т. Бажиров, А. Ю. Куксин, Г. Э. Норман, В. В. Стегайлов* 1165

Стандартные энтальпии образования кристаллической N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты и ее водных растворов

*А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, А. В. Волков, В. М. Никольский* 1175

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Коррозия пленок металлов во льду. Динамика электропроводности пленок

*А. В. Шавлов, А. Д. Писарев, А. А. Рябцева* 1180

Механизм ускорения коррозии металлов во льду при структурных превращениях и кристаллизации воды

*А. В. Шавлов, А. А. Рябцева* 1186

Достижимый перегрев бутадиенового каучука

*О. Ф. Шлёнский* 1192

Kinetics and Mechanism of Oxidation of L-Tryptophan by Diperiodatonickelate(IV) in Aqueous Alkaline Medium

*S. A. Chimatadar, T. Basavaraj, and S. T. Nandibewoor* 1197

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Температурные зависимости растворимости ацетоацетил- и 1,1'-*бис*-(ацетоацетил)ферроцена в смешанных водно-метанольных растворах

*Е. Е. Сергеев, П. В. Фабинский, В. А. Федоров* 1204

Влияние температуры на агрегацию хлорида децилпиридиния в водных растворах

*О. П. Коротких, Н. Н. Кочурова* 1209

Термохимическое исследование водных растворов диклофенака натрия при 293.15–318.15 К

*Н. Г. Манин, Г. Л. Перлович, А. Н. Манин, А. Фини* 1212

Взаимодействие кофеина с замещенными циклодекстринами в воде

*И. В. Терехова, Р. С. Кумеев, Г. А. Альпер* 1221

Сольватохромия и преимущественная сольватация *пара*-производных гваякола в смесях воды с N,N-диметилформамидом

*Д. С. Косяков, Н. С. Горбова, К. Г. Боголицын, Л. В. Гусаков* 1227

Термодинамические характеристики комплексообразования ионов Ni<sup>2+</sup> с D,L-треонином в водном растворе

*Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина* 1233

Метод расчета предельных коэффициентов активности неэлектролитов в смешанных растворителях на основе теории молекулярной ассоциации

*Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер* 1239

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое исследование возможности синтеза ядерных спиновых изомеров воды гомогенным каталитическим гидрированием соединений с семиполярными связями  $X \rightarrow O$  ( $X = N, P, S$ )

*Ю. А. Устынюк, А. В. Гавриков, Н. М. Сергеев*

1244

Водородная связь в димерах  $FH...FM$  ( $M = Li, Na, K$ ):  
неэмпирические расчеты

*Р. М. Миняев, И. В. Гетманский, А. Г. Стариков*

1253

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Аналитическая модель образования углеродных нанотрубок по механизму пар-жидкость-капля и возможность оптимизации катализаторов роста нанотрубок на ее основе

*Н. И. Алексеев, Д. В. Афанасьев, Н. А. Чарыков*

1257

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Теплоемкость и энтропия адсорбции бензола на угле ФАС

*А. А. Лопаткин, А. А. Морева, Б. В. Кузнецов*

1267

Физико-химические свойства поверхности сложных оксидных систем ( $Y, La_{0,1}Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$  ( $x = 0.1-0.7$ ) и  $Y_{0,1}Pr_{0,3}Zr_{0,6}O_{2-\delta}$ )

*А. Н. Харланов, Л. Н. Икряникова, В. В. Лунин, А. Ю. Стахеев*

1271

Поверхностное натяжение и адсорбция электролитов на границе раздела фаз водный раствор-газ

*А. А. Федорова, М. В. Улитин*

1278

Свойства поверхности кремнеземов, модифицированных би- и трифункциональными перфторгексилсиланами.

Адсорбция бензола

*Т. М. Рощина, Н. К. Шония, М. С. Лагутова, В. Ю. Боровков,  
Л. М. Кустов, А. Ю. Фадеев*

1282

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Термодинамические параметры сорбции легких углеводородов на монолитных капиллярных колонках в газовой хроматографии

*А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов*

1291

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Effect of Initial Reactant Molar Ratio and Doping With  $Fe^{3+}$  on the Formation of Calcium Bilirubinate in W/O Microemulsions

*Siyun Liu, Jintiao Zhu, Yuhua Shen, Anjian Xie,  
Chunyan Zhang, Lingguang Qiu*

1296

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотохимические свойства разнолигандных карбоксилатов европия

*И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, В. Г. Курявый, Е. В. Карасев*

1302

## БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Параметры образования молекулярных комплексов в тройных растворах D-глюкоза (или D-галактоза)-15-краун-5-эфир-вода

*Н. Л. Волкова, Е. В. Парфенюк*

1307

Влияние катионов магния на активность и стабильность  $\beta$ -галактозидаз

*Л. Ф. Атякиева, О. С. Пилипенко, О. М. Полторац, Е. С. Чухрай*

1313

|  |      |
|--|------|
| Влияние диоксана на связывание конкурентного ингибитора<br>профлавина и каталитическую активность бычьего<br>панкреатического $\alpha$ -химотрипсина<br><i>В. А. Сироткин, Т. А. Мухаметзянов, Ю. В. Карманова</i>                         | 1318 |
| Импульсный метод ЯМР для определения термодинамических<br>характеристик адсорбционных процессов в биополимерах<br><i>Ю. Б. Грунин, Л. Ю. Грунин, Е. А. Никольская</i>  | 1324 |
| Структурно-морфологические и биологические свойства<br>наночастиц селена, стабилизированных бычьим<br>сывороточным альбумином<br><i>С. В. Валуева, Л. Н. Боровикова, В. В. Коренева,<br/>Я. И. Назаркина, А. И. Киппер, В. В. Копейкин</i> | 1329 |

#### **ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

|   |      |
|---|------|
| Электрические явления в многопузырьковых кавитационных полях<br><i>М. А. Маргулис</i> | 1334 |
|---|------|

#### **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

|   |      |
|---|------|
| Разряд медно-магниевого гальванического элемента<br>в слабом электромагнитном поле<br><i>А. А. Колесников, Я. В. Зарембо, В. И. Зарембо</i> | 1339 |
| Концентрационная зависимость поверхностного натяжения тройных систем<br><i>Р. Х. Дадашев, Х. Б. Хоконов, Д. З. Элимханов, З. И. Бичуева</i> | 1342 |

---

|                             |                                  |   |
|-----------------------------|----------------------------------|---|
| Сдано в набор 15.01.2007 г. | Подписано к печати 04.05.2007 г. | Формат бумаги 60 × 88 <sup>1</sup> / <sub>8</sub> |
| Цифровая печать             | Усл. печ. л. 24.0                | Усл. кр.-отт. 8.8 тыс.                            |
|                             | Тираж 363 экз.                   | Уч.-изд. л. 25.0                                  |
|                             |                                  | Бум. л. 12.0                                      |
|                             |                                  | Зак. 373  |

---

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

# Contents

---

---

**Vol. 81, No. 7, 2007**

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

---

---

## CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Thermodynamic Characteristics of Ion Exchange in a Sulfonated Polymer Based on *cis*-Tetraphenylcalyx[4]resorcinarene

*G. N. Al'tshuler, L. A. Sapozhnikova, E. V. Ostapova, and O. G. Al'tshuler* 1159

On Thermodynamic Similarity of the Stability Boundaries of Metastable Metal States

*T. T. Bazhirov, A. Yu. Kuksin, G. E. Norman, and V. V. Stegailov* 1165

The Standard Enthalpies of Formation of Crystalline N-(Carboxymethyl)aspartic Acid and Its Aqueous Solutions

*A. I. Lytkin, N. V. Chernyavskaya, A. V. Volkov, and V. M. Nikol'skii* 1175

---

## CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Corrosion of Metal Films in Ice: the Dynamics of the Conductivity of Films

*A. V. Shavlov, A. D. Pisarev, and A. A. Ryabtseva* 1180

The Mechanism of Metal Corrosion Acceleration in Ice Caused by Structural Transformations and Crystallization of Water

*A. V. Shavlov and A. A. Ryabtseva* 1186

The Maximum Superheating of Butadiene Rubber

*O. F. Shlenskii* 1192

A Study of the Kinetics and Mechanism of Oxidation of L-Tryptophan by Diperoxidatonickelate(IV) in Aqueous Alkaline Medium

*S. A. Chimatar, T. Basavaraj, and S. T. Nandibewoor* 1197

---

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Temperature Dependences of the Solubility of Acetoacetylferrocene and 1,1'-bis-(acetoacetyl)ferrocene in Water–Methanol Mixed Solvents

*E. E. Sergeev, P. V. Fabinskii, and V. A. Fedorov* 1204

Temperature Effects on the Aggregation of Decylpyridinium Chloride in Aqueous Solution

*O. P. Korotkikh and N. N. Kochurova* 1209

A Thermochemical Study of Aqueous Solutions of Sodium Diclophenac at 293.15–318.15 K

*N. G. Manin, G. L. Perlovich, A. N. Manin, and A. Fini* 1212

The Interaction of Caffeine with Substituted Cyclodextrins in Water

*I. V. Terekhova, R. S. Kumeev, and G. A. Al'per* 1221

Solvatochromism and Preferential Solvation of *para*-Derivatives of Guaiacol in Water–*N,N*-Dimethylformamide Mixtures

*D. S. Kosyakov, N. S. Gorbova, K. G. Bogolitsin, and L. V. Gusakov* 1227

The Thermodynamic Characteristics of Complex Formation between Ni<sup>2+</sup> Ions and D,L-Threonine in Aqueous Solution

*G. G. Gorboletova and L. A. Kochergina* 1233

A Method for Calculating the Limiting Activity Coefficients of Nonelectrolytes in Mixed Solvents Based on Associated Solution Theory

*E. D. Totchasov, M. Yu. Nikiforov, and G. A. Al'per* 1239

---

## STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A Quantum-Chemical Study of the Possibility to Synthesize Nuclear Spin Isomers of Water by Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Compounds Containing Semipolar  $X \rightarrow O$  Bonds ( $X = N, P, S$ ) with Hydrogen

*Yu. A. Ustynyuk, A. V. Gavrikov, and N. M. Sergeev*

1244

Hydrogen Bond in FH...FM ( $M = Li, Na, K$ ) Dimers: Nonempirical Calculations

*R. M. Minyaev, I. V. Getmanskii, and A. G. Starikov*

1253

---

## PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

An Analytic Model of Formation of Carbon Nanotubes by the Vapor-Liquid-Drop Mechanism and the Possibility of Optimizing Catalysts of Nanotube Growth on the Basis of This Model

*N. I. Alekseev, D. V. Afanas'ev, and N. A. Charykov*

1257

---

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Heat Capacity and Entropy of Adsorption of Benzene on FAS Carbon

*[A. A. Lopatkin], A. A. Moreva, and B. V. Kuznetsov*

1267

Physicochemical Properties of the Surface of the  $(Y, La_{0.1})Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$  ( $x = 0.1-0.7$ ) and  $Y_{0.1}Pr_{0.3}Zr_{0.6}O_{2-\delta}$  Complex Oxide Systems

*A. N. Kharlanov, L. N. Ikryannikova, V. V. Lunin, and A. Yu. Stakheev*

1271

Surface Tension and Adsorption of Electrolytes at the Aqueous Solution-Gas Interface

*A. A. Fedorova and M. V. Ulitin*

1278

Properties of the Surface of Silicas Modified with Bi- and Trifunctional Perfluorohexylsilanes: Adsorption

*T. M. Roshchina, N. K. Shonia, M. S. Lagutova, V. Yu. Borovkov, L. M. Kustov, and A. Yu. Fadeev*

1282

---

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Thermodynamic Parameters of the Sorption of Light Hydrocarbons on Monolithic Capillary Columns in Gas Chromatography

*A. A. Korolev, V. E. Shiryayeva, T. P. Popova, and A. A. Kurganov*

1291

---

## COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

The Effect of the Initial Reactant Molar Ratio and Doping with  $Fe^{3+}$  on the Formation of Calcium Bilirubinate in Water-Oil Microemulsions

*Siyun Liu, Jinmiao Zhu, Yuhua Shen, Anjian Xie, Chunyan Zhang, and Lingguang Qiu*

1296

---

## PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Photochemical Properties of Mixed-Ligand Complexes Europium Carboxylates

*I. V. Kalinovskaya, A. N. Zadorozhnaya, V. G. Kuryavyi, and E. V. Karasev*

1302

---

## BIOCHEMICAL CHEMISTRY

Parameters of the Formation of Molecular Complexes in D-Glucose-(D-Galactose)-15-Crown-5-Water Ternary Solutions

*N. L. Volkova and E. V. Parfenyuk*

1307

Effect of Magnesium Cations on the Activity and Stability of  $\beta$ -Galactosidases

*L. F. Atyaksheva, O. S. Pilipenko, O. M. Poltorak, and E. S. Chukhrai*

1313

Effect of Dioxane on the Binding of Competitive Inhibitor Proflavin and Catalytic Activity of Bovine Pancreatic  $\alpha$ -Chymotrypsin

*V. A. Sirotkin, T. A. Mukhametzyanov, and Yu. V. Karmanova*

1318

|   |      |
|---|------|
| Pulsed NMR Method for Determining the Thermodynamic Characteristics of Adsorption Processes in Biopolymers<br><i>Yu. B. Grunin, L. Yu. Grunin, and E. A. Nikol'skaya</i>  | 1324 |
| Structural–Morphological and Biological Properties of Selenium Nanoparticles Stabilized by Bovine Serum Albumin<br><i>S. V. Valueva, L. N. Borovikova, V. V. Koreneva,<br/>Ya. I. Nazarkina, A. I. Kipper, and V. V. Kopeikin</i> | 1329 |

---

#### **OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY**

|   |      |
|---|------|
| Electric Phenomena in Multi-Bubble Cavitation Fields<br><i>M. A. Margulis</i> | 1334 |
|---|------|

---

#### **SHORT COMMUNICATIONS**

|   |      |
|---|------|
| Discharge of a Copper–Magnesium Galvanic Cell in the Presence of a Weak Electromagnetic Field<br><i>A. A. Kolesnikov, Ya. V. Zarembo, and V. I. Zarembo</i> | 1339 |
| Concentration Dependence of the Surface Tension of Ternary Systems<br><i>R. Kh. Dadashev, Kh. B. Khokonov, D. Z. Elimkhanov, and Z. I. Bichueva</i>         | 1342 |

---

---

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.722

ТЕРМОДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА  
В СУЛЬФИРОВАННОМ ПОЛИМЕРЕ НА ОСНОВЕ  
*цис*-ТЕТРАФЕНИЛКАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНА

© 2007 г. Г. Н. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова, О. Г. Альтшулер

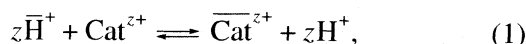
Российская академия наук, Сибирское отделение, Кемеровский филиал  
Института химии твердого тела и механохимии

E-mail: sorbent@kemnet.ru

Поступила в редакцию 21.04.2006 г.

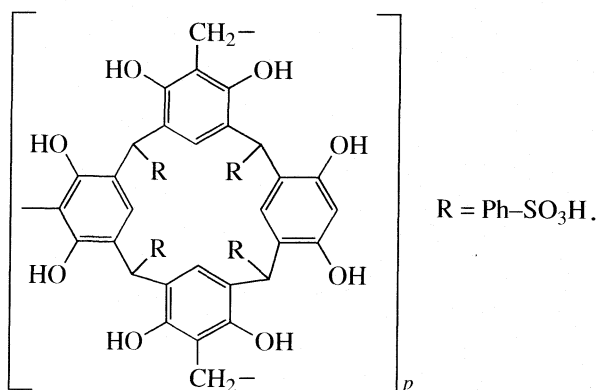
Рассмотрены селективность и термодинамика обмена протонов в SO<sub>3</sub>H-группах сульфированного сетчатого полимера на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена катионами Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup> из водных растворов. Выполнен полуэмпирический квантовохимический расчет молекулярных ансамблей, моделирующих структуру элементарного звена исследуемого полимера в H- и Na-формах. По экспериментальным данным о равновесных составах фаз и теплоте обмена рассчитаны термодинамические константы равновесия, изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии ионного обмена.

Сетчатые полимеры на основе *цис*-каликс[4]резорцинарен являются новыми ионитами, способными вступать в реакцию катионного обмена [1]. Цель данной работы – исследование селективности и термодинамики катионного обмена протонов, принадлежащих сильнокислотным SO<sub>3</sub>H-группам сульфированного сетчатого полимера на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена, по реакции



где черта обозначает принадлежность к полимерной фазе.

Элементарное звено сульфированного сетчатого полимера на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена представляет собой (тетрасульфonatoфенил)каликс[4]резорцинарен, сшитый с соседними макроциклами метиленовыми группами,



Для решения поставленной задачи были определены равновесные составы фаз полимера и рас-

твора при ионных обменах Cat<sup>z+</sup>-H<sup>+</sup> (Cat<sup>z+</sup> = Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>), проведены измерения тепловых эффектов процессов обмена Na<sup>+</sup>-H<sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup>-H<sup>+</sup>, выполнен полуэмпирический квантово-химический расчет ансамблей аниона *цис*-(тетрасульфonatoфенил)каликс[4]резорцинарена, L(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>4</sub>, с катионами H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, моделирующих структуру элементарного звена исследуемого полимера в H- и Na-формах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый полимер получали двукратным сульфированием сетчатого полимера, синтезированного резольной поликонденсацией *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена с формальдегидом по методике [1]. Полная ионообменная емкость сульфированного полимера по 0.1 М NaOH составляет 5.65 эквивалентов на кг сухого полимера, из них 2.45 эквивалента соответствует количеству обменивающихся протонов SO<sub>3</sub>H-групп.

Для приготовления растворов использовали HCl и NaCl марки “х.ч.”, CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O – “ч.”; InCl<sub>3</sub> получали из металлического индия “ос.ч.” растворением навески металла в соляной кислоте [2]. Количество сорбированных и десорбированных катионов при ионном обмене рассчитывали по изменению содержания ионов в растворе. Концентрацию H<sup>+</sup> в растворе определяли кислотно-основным титрованием с индикатором метиловым красным;

**Таблица 1.** Равновесные составы фаз и коэффициенты селективности ионного обмена в сульфированном полимере на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена при 293 К

| $m_{\text{Cat}}$ | $m_{\text{H}}$ | $x_{\text{Cat}}$ | $k_{\text{Cat/H}} (2)$ | $\gamma_{\pm\text{CatCl}_2}$ | $\gamma_{\pm\text{HCl}}$ | $k_{\text{Cat/H}}^a (3)$ |
|------------------|----------------|------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Na <sup>+</sup>  |                |                  |                        |                              |                          |                          |
| 0.0100           | 0.0900         | 0.142            | 1.49                   | 0.778                        | 0.778                    | 1.49                     |
| 0.0401           | 0.0599         | 0.381            | 0.92                   | 0.778                        | 0.778                    | 0.92                     |
| 0.0504           | 0.0496         | 0.443            | 0.78                   | 0.778                        | 0.778                    | 0.78                     |
| 0.0605           | 0.0395         | 0.508            | 0.67                   | 0.778                        | 0.778                    | 0.67                     |
| 0.0752           | 0.0248         | 0.644            | 0.60                   | 0.778                        | 0.778                    | 0.60                     |
| 0.0900           | 0.0100         | 0.713            | 0.28                   | 0.778                        | 0.778                    | 0.28                     |
| 0.0920           | 0.0080         | 0.760            | 0.275                  | 0.778                        | 0.778                    | 0.275                    |
| Cu <sup>2+</sup> |                |                  |                        |                              |                          |                          |
| 0.00250          | 0.0965         | 0.249            | 1.64                   | 0.600                        | 0.780                    | 2.80                     |
| 0.00500          | 0.0910         | 0.382            | 1.66                   | 0.592                        | 0.779                    | 2.94                     |
| 0.0102           | 0.0820         | 0.554            | 1.84                   | 0.592                        | 0.776                    | 3.20                     |
| 0.0156           | 0.0715         | 0.656            | 1.82                   | 0.587                        | 0.767                    | 3.18                     |
| 0.0256           | 0.0511         | 0.789            | 1.81                   | 0.579                        | 0.767                    | 3.20                     |
| 0.0406           | 0.0208         | 0.920            | 1.53                   | 0.567                        | 0.758                    | 2.77                     |
| In <sup>3+</sup> |                |                  |                        |                              |                          |                          |
| 0.00030          | 0.0990         | 0.0559           | 0.22                   | 0.504                        | 0.780                    | 0.75                     |
| 0.00162          | 0.0936         | 0.160            | 0.14                   | 0.502                        | 0.780                    | 0.49                     |
| 0.00325          | 0.0887         | 0.292            | 0.18                   | 0.496                        | 0.779                    | 0.65                     |
| 0.00330          | 0.0900         | 0.263            | 0.14                   | 0.495                        | 0.777                    | 0.53                     |
| 0.00588          | 0.0820         | 0.505            | 0.40                   | 0.489                        | 0.773                    | 1.45                     |
| 0.00832          | 0.0750         | 0.584            | 0.41                   | 0.482                        | 0.769                    | 1.57                     |
| 0.0116           | 0.0650         | 0.727            | 0.84                   | 0.474                        | 0.764                    | 3.31                     |
| 0.0127           | 0.0592         | 0.777            | 1.14                   | 0.474                        | 0.763                    | 4.47                     |

Cu<sup>2+</sup> и In<sup>3+</sup> – комплексонометрическим титрованием с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в качестве индикатора [3, 4]. Малые концентрации In<sup>3+</sup> определяли фотометрическим методом [4].

Исследование селективности ионного обмена проводили динамическим методом [5]. Полимер в солевой или H-форме помещали в колонку, через которую пропускали водные растворы, содержащие два электролита: HCl и NaCl, HCl и CuCl<sub>2</sub>, HCl и InCl<sub>3</sub>, до достижения равновесия при 293 К. Равновесие считали достигнутым, когда концентрации электролитов в исходном растворе и в нескольких последовательных пробах фильтрата совпадали. Равновесный ионный состав фазы полимера не зависел от исходной формы полимера. В табл. 1 приведены равновесные составы фаз и

коэффициенты селективности ионного обмена, рассчитанные по уравнению

$$k_{\text{Cat/H}} = (x_{\text{Cat}}/x_{\text{H}}^z)(m_{\text{H}}^z/m_{\text{Cat}}), \quad (2)$$

где  $x_i$  – эквивалентная доля катиона в полимере,  $m_i$  – моляльность катиона в растворе.

Измерения тепловых эффектов ионного обмена проводили при 293 К с помощью дифференциального микрокалориметра ДАК-1-1А в изотермическом режиме с автоматической компенсацией термо-ЭДС за счет эффекта Пельтье. Микрокалориметр градуировали по растворению химически чистого хлористого цезия в воде. В расчетах использовали справочное [6] значение  $\Delta_{\text{aq}} H_{\text{CsCl}}^{\circ} = 17205 \pm 5$  Дж/моль. Для измерений пользовались стандартными (контрольной и измерительной) ампулами из нержавеющей стали емкостью

6 мл. Регистрировали разность тепловых эффектов при погружении точной навески набухшего ионита в 5.3 мл водного раствора электролита и точной навески этого же ионита – в контрольную ампулу, содержащую 5.3 мл воды. Масса набухшего полимера составляла 0.0100–0.0300 г. Полимер в Н-форме погружали в растворы 0.001–0.005 М  $\text{CuCl}_2$  или 0.01–0.1 М  $\text{NaCl}$ , полимер в солевой форме – в растворы 0.001–0.006 М  $\text{HCl}$ . Тепловой поток составлял  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  Вт. Чувствительность калориметра соответствовала 0.04 В/Вт.

Средние ионные моляльные коэффициенты активности электролитов в растворе вычисляли по уравнению Дебая–Хюккеля, принимая расстояния наибольшего сближения ионов, равные 4.5 и 6 Å [7] для  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{InCl}_3$  соответственно.

Квантово-химические расчеты проводились полуэмпирическим методом MNDO с PM3 параметризацией гамильтониана в рамках программы MOPAC 2000 (пакет программ Chem 3D Ultra 9.0 CambridgeSoft Corporation).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

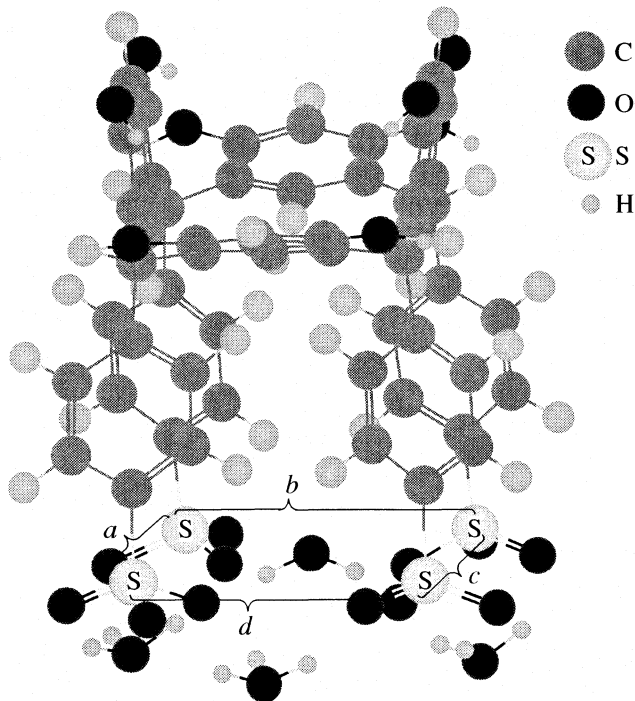
### Модельное рассмотрение

На рис. 1 приведена минимизированная по энтальпии образования расчетная структура  $\text{L}(\text{SO}_3^-)_4(\text{H}_3\text{O}^+)_4$ . Атомы серы в этой структуре находятся в вершинах искаженного параллелограмма. Расчетные величины межатомных расстояний приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, в соединении  $\text{L}(\text{SO}_3^-)_4(\text{H}_3\text{O}^+)_4$  все стороны параллелограмма, образованного атомами серы, равны и составляют 5–5.5 Å. В соединениях  $\text{L}(\text{SO}_3^-)_4(\text{Na}^+)_4$ ,  $\text{L}(\text{SO}_3^-)_4(\text{Na}^+)_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  расстояние между атомами серы достигает 8.7 Å, кроме того увеличиваются расстояния между катионами, катионами и атомами серы. Т.е. замена катионов гидроксония на катионы  $\text{Na}^+$  или  $\text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  приводит к разрыхлению структуры.

**Таблица 2.** Межатомные расстояния (Å) в соединениях аниона *цис*-(тетрасульфonatoфенил)каликс[4]резорцина с катионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$  по данным MNDO/PM3

| Соединение   | Серя–серя |          |          |          | Серя–катион | Катион–катион |
|--|-----------|----------|----------|----------|-------------|---------------|
|  | <i>a</i>  | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d</i> |             |               |
| $\text{L}(\text{SO}_3^-)_4(\text{H}_3\text{O}^+)_4$                    | 5.06      | 5.27     | 5.52     | 5.47     | 3.2; 3.5    | 4.0; 5.0      |
| $\text{L}(\text{SO}_3^-)_4(\text{Na}^+)_4$                             | 5.45      | 5.44     | 7.55     | 7.46     | 3.8; 4.0    | 5.35; 7.62    |
| $\text{L}(\text{SO}_3^-)_4(\text{Na}^+)_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 5.38      | 5.55     | 8.68     | 7.57     | 3.9; 4.0    | 5.2–9.1       |



**Рис. 1.** Структура соединения  $\text{L}(\text{SO}_3^-)_4(\text{H}_3\text{O}^+)_4$ , минимизированная по энтальпии образования в рамках метода MNDO/PM3.

### Исправленные коэффициенты селективности ионного обмена

Исправленные коэффициенты селективности катионных обменов  $k_{\text{Cat/H}}^a$  [8] рассчитаны по экспериментальным данным о равновесных составах раствора и полимера (табл. 1) с учетом неидеальности растворов по уравнению

$$k_{\text{Cat/H}}^a = \frac{x_{\text{Cat}} m_{\text{H}}^z \gamma_{\pm\text{HCl}}^{2z}}{x_{\text{H}}^z m_{\text{Cat}} \gamma_{\pm\text{CatCl}_z}^{(z+1)}}, \quad (3)$$

где  $\gamma_{\pm}$  – средний ионный моляльный коэффициент активности электролита в водном растворе.

Зависимости  $\lg k_{\text{Cat/H}}^a$  от эквивалентной доли катионов в ионите  $x_{\text{Cat}}$  приведены на рис. 2. Зависи-

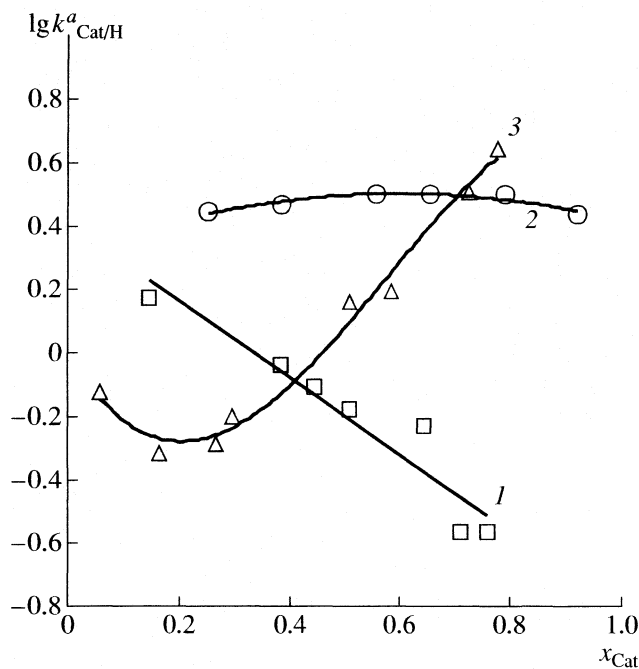


Рис. 2. Зависимости исправленных коэффициентов селективности ионного обмена  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  (1),  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$  (2),  $\text{In}^{3+} - \text{H}^+$  (3) от эквивалентной доли катионов металла в сульфированном полимере на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена при 293 К.

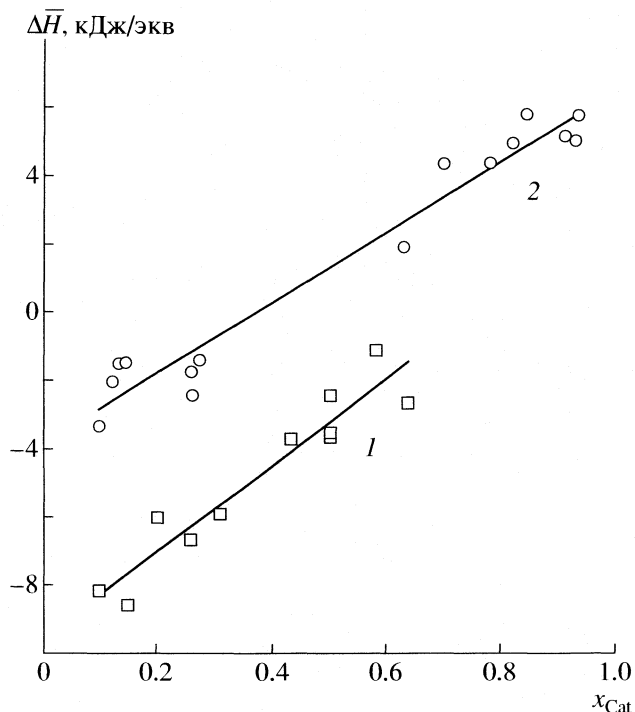


Рис. 3. Дифференциальная энтальпия обмена  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  (1) и  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$  (2) в сульфированном полимере на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена при 293 К.

мость  $\lg k_{\text{Cat/H}}^a$  от  $x_{\text{Cat}}$  для однозарядных катионов  $\text{Na}^+$  описывается уравнением  $\lg k_{\text{Na/H}}^a = -1.18x_{\text{Na}} + 0.04$  (коэффициент линейной корреляции 0.95), для двухзарядных катионов  $\text{Cu}^{2+}$  исправленный коэффициент селективности остается практически постоянным при всех  $x_{\text{Cu}}$ , для трехзарядных катионов  $\text{In}^{3+}$  функция  $\lg k_{\text{In/H}}^a(x_{\text{In}})$  аппроксимируется полиномом

$$\lg k_{\text{In/H}}^a = -4.75x_{\text{In}}^3 + 8.31x_{\text{In}}^2 - 2.77x_{\text{In}} - 0.015$$

(величина достоверности аппроксимации 0.99).

В исследуемых системах значение исправленного коэффициента селективности ионного обмена существенно зависит от противоионного состава полимерной фазы при сорбции катионов с нечетным зарядом ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{In}^{3+}$ ). Для однозарядных катионов  $\text{Na}^+$  уменьшение величины  $\lg k_{\text{Na/H}}^a$  с ростом  $x_{\text{Na}}$  определяется известной [9] энергетической неравноценностью обменных мест. Высказано предположение [10], что при сорбции многозарядных катионов увеличение функции  $\lg k_{\text{Cat/H}}^a(x_{\text{Cat}})$  с ростом  $x_{\text{Cat}}$  обусловлено сближением соседних полимерных цепей за счет электростатических взаимодействий многозарядных катионов с анионами сульфогрупп, принадлежащим различным

полимерным цепям. По-видимому, для трехзарядных катионов  $\text{In}^{3+}$  с увеличением доли катионов в полимерной фазе существует вероятность взаимодействия с анионами соседних полимерных цепей, приводящая к увеличению коэффициента селективности с ростом  $x_{\text{In}}$ .

В элементарном звене полимера находится четыре  $\text{SO}_3^-$ -группы. Согласно модельным представлениям ближайшее расстояние между двумя  $\text{SO}_3^-$ -группами составляет 5 Å (табл. 2, рис. 1). Естественно предположить, что  $\text{SO}_3^-$ -группы одного элементарного звена и сорбируемые двухзарядные катионы  $\text{Cu}^{2+}$  составляют достаточно строгие в геометрическом и стехиометрическом смысле супрамолекулярные ансамбли. Вероятно, для катионов  $\text{Cu}^{2+}$  вид функции  $\lg k_{\text{Cu/H}}^a(x_{\text{Cu}})$  определяется постоянной энергией Гиббса образования ансамблей двухзарядных катионов с четным количеством  $\text{SO}_3^-$ -групп.

#### Термодинамические функции ионного обмена

Данные, приведенные на рис. 2, позволили рассчитать термодинамические константы,  $K_{\text{Cat/H}}$ ,

ионного обмена (1) по уравнению Гейнеса–Томаса [11]

$$\ln K_{\text{Cat/H}} = (z_{\text{H}} - z_{\text{Cat}}) + \int_0^1 \ln k_{\text{Cat/H}}^a dx_{\text{Cat}},$$

где  $z_i$  – заряд катиона. Величины  $K_{\text{Na/H}}$ ,  $K_{\text{Cu/H}}$  и  $K_{\text{In/H}}$  соответственно равны 0.637, 1.042 и 0.206. Вероятно, на величину термодинамической константы при ионном обмене разнозарядных катионов оказывает влияние статистический эффект [12], снижающий значение  $K_{\text{Cat/H}}$ .

Дифференциальные энтальпии обмена протонов на катионы натрия и меди,  $\Delta \bar{H} = (\partial \Delta H / \partial x_{\text{Cat}})_T$ , приведены на рис. 3. Величины  $\Delta \bar{H}$  соответствуют значению  $\bar{x}_{\text{Cat}}$ , отвечающему середине интервала изменения противоионного состава полимера в процессе измерения теплового эффекта ионного обмена. Зависимости  $\Delta \bar{H}(x_{\text{Cat}})$  являются прямолинейными (коэффициенты линейной корреляции функций  $\Delta \bar{H}(x_{\text{Na}})$  и  $\Delta \bar{H}(x_{\text{Cu}})$  составляют 0.95 и 0.98 соответственно). Интегральные энтальпии ионного обмена, рассчитанные по уравнению

$$\Delta H = \int_0^1 (\partial \Delta H / \partial x_{\text{Cat}}) dx_{\text{Cat}},$$

для обменов  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  и  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$  составили  $-3.2 \pm 0.7$  и  $1.4 \pm 0.7$  кДж/экв соответственно. Полученные величины  $\Delta H$  равны стандартным изменениям энтальпии ионного обмена, так как теплоты смешения и различие в теплосодержании растворов 0.1 М NaCl и HCl, 0.005 М CuCl<sub>2</sub> и HCl меньше погрешности эксперимента.

На величину стандартных термодинамических функций ионного обмена существенное влияние оказывает разность энергий пересольватации обменивающихся ионов [9]. Зависимости дифференциальных термодинамических функций ионного обмена от противоионного состава полимера отражают изменения взаимодействий обменивающихся ионов с ионогенными группами. Дифференциальные изменения энергии Гиббса  $\Delta \bar{G}$  с учетом [11] рассчитываются по уравнению  $\Delta \bar{G} = RT[(z_{\text{H}} - z_{\text{Cat}}) - \ln k_{\text{Cat/H}}^a]$  и поведение функций  $\Delta \bar{G}(x_{\text{Cat/H}})$  охарактеризовано при рассмотрении функций  $\lg k_{\text{Cat/H}}^a(x_{\text{Cat}})$ , изображенных на рис. 2. Рост дифференциальной энтальпии ионного обмена с увеличением содержания катионов металла в полимере (рис. 3) отражает энергетическую неравноценность обменных мест полимера. Дифференциальные эн-

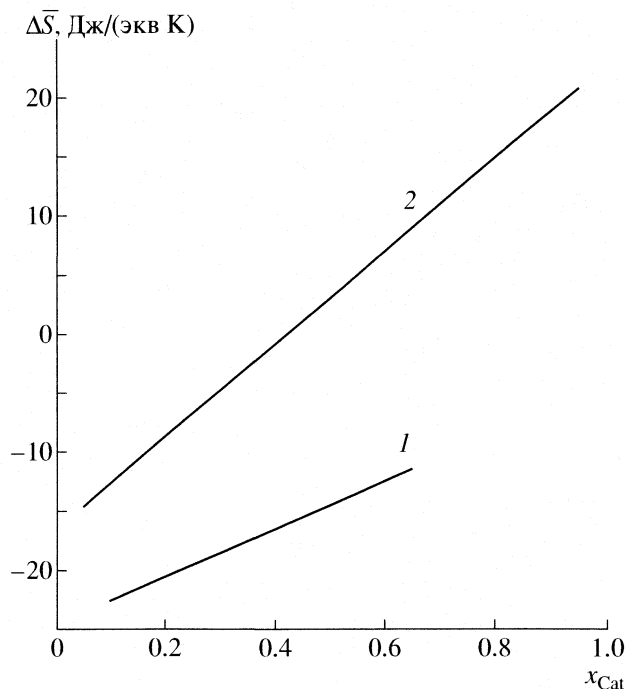


Рис. 4. Дифференциальная энтропия обмена  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  (1) и  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$  (2) в сульфированном полимере на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена при 293 К, рассчитанная по (4).

тропии ионного обмена,  $\Delta \bar{S}$ , рассчитанные по уравнению

$$(\Delta \bar{S})_{T, x_{\text{Cat}}} = ((\Delta \bar{H} - \Delta \bar{G})/T)_{T, x_{\text{Cat}}}, \quad (4)$$

приведены на рис. 4. Видно, что энтропия системы как при обмене  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ , так и при обмене  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$  возрастает с увеличением доли катионов металла в полимере. Это согласуется с модельными представлениями о снижении упорядоченности полимерной фазы при замене ионов гидроксония катионами металла.

Таким образом, модельное рассмотрение и полученные экспериментальные данные показывают существенное влияние типа сорбируемого катиона, структуры и противоионного состава полимера на характер и величину термодинамических функций ионного обмена в сульфированном полимере на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altshuler H., Ostapova E., Fedyaeva O. et al. // Macromol. Symp. 2002. V. 181. P. 1.
2. Блещинский С.В., Абрамова В.Ф. Химия индия. Фрунзе: АН Киргизской ССР, 1958. С. 50

3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 359 с.
4. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1996. С. 278.
5. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. Т. 1. С. 40.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Л.В. Гурвича. М.: Наука, 1982. Т. 4. С. 486.
7. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 277.
8. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 1. полутом 2. С. 575.
9. Райхенберг Д. Селективность ионного обмена. Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. М.: Мир, 1968. С. 151.
10. Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 341 с.
11. Gaines G.L., Jr, Thomas H.C. // J. Chem. Phys. 1953. V. 11. № 4. P. 714.
12. Bjerrum N. // Z. Physik. Chem. 1923. B. 106. S. 219.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.7

### О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ПОДОБИИ ГРАНИЦ УСТОЙЧИВОСТИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МЕТАЛЛОВ

© 2007 г. Т. Т. Бажиров\*, \*\*, А. Ю. Куксин\*, \*\*, Г. Э. Норман\*, \*\*, В. В. Стегайлов\*, \*\*

\*Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

\*\*Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва

E-mail: bzhirov@ihed.ras.ru; kuksin@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 12.05.2006 г.

Проведен анализ и сравнение накопленных авторами данных по термодинамическим и кинетическим границам устойчивости жидких и твердых металлов Pb, Li, Al, Cu, Fe в широком диапазоне давлений и температур. Рассмотрена молекулярно-динамическая модель с использованием потенциалов “погруженного атома” и потенциала Леннард-Джонса. Приведены примеры заведомого отсутствия подобия, рассматривается возможность построения приблизительного подобия. Проанализированы следующие варианты обезразмеривания: по критическим параметрам (для жидкой фазы); по параметрам Симона; по параметрам, достигаемым на границе устойчивости при нулевом давлении (оказавшемся наиболее эффективным для упорядочения границ стабильности кристаллов).

Границы устойчивости металлов, как в жидком, так и в твердом состояниях, необходимо знать для того, чтобы, в частности, можно было оценить предел прочности (в случае кристаллов) и иметь представление о том, при каких параметрах системы будет существенно влиять процесс кавитации (в случае жидкостей) [1]. Измерение параметров – давления, температуры, плотности, – при которых происходит потеря устойчивости однородной фазы, на практике в широком диапазоне зачастую затруднительно, а теории, которая позволяла бы с достаточной точностью оценить параметры потери устойчивости для металлов, на данный момент, по-видимому, не существует.

Вопросы термодинамического подобия рассматривались во многих работах (см., например, [1–3]). Основное внимание уделялось равновесию пар–жидкость [2, 3], где термодинамические величины нормируются на параметры критической точки, что позволяет ввести в рассмотрение соответственные состояния различных веществ. Такое обезразмеривание естественно, поскольку критическая точка является особой на линии равновесия двух флюидных фаз. В случае равновесия кристалл–жидкость мы не имеем аналога закона соответственных состояний: фундаментальной особой точки типа критической для данного перехода, по-видимому, не существует [2]. Поэтому вопрос о выборе подходящих обезразмеривающих параметров в данном случае стоит более остро. Для равновесия кристалл–жидкость была предложена нормировка на параметры Симона [1], основанная на низкотемпературном продолжении линии плавления в область метастабильных фазовых состояний.

Вместе с тем сама концепция подобия является лишь приближенной. Введение приведенных переменных является обоснованным прежде всего в случае, когда можно установить подобие потенциалов межчастичного взаимодействия для разных веществ [2, 3]. Такое подобие действительно имеет место для парных двухпараметрических потенциалов (типа потенциала Леннард-Джонса). Вместе с тем для потенциалов погруженного атома (embedded atom method – EAM, или glue), получивших широкое распространение при моделировании металлов [4–6], такое подобие в значительной степени не выполняется. Это дает основания полагать, что для металлов законы подобия могут нарушаться значительно заметнее, чем для простых жидкостей.

Метод молекулярной динамики (МД) позволил накопить авторам результаты по уравнениям состояния разных веществ [7–9], в том числе и в метастабильных областях (при перегреве и в области отрицательных давлений). Значительный объем расчетов термодинамических параметров проведен дополнительно для данной работы, где все рассматривается с точки зрения их подобия. Основное внимание уделяется границам устойчивости метастабильных расплавов и кристаллов. Приводятся примеры, когда подобие заведомо нарушается. Рассматривается попытка установить приближенные соотношения подобия. Обсуждаются три типа обезразмеривания термодинамических переменных (температуры, давления и плотности); (а) – по параметрам критической точки, (б) – по параметрам Симона, (в) – по параметрам кристалла на границе его устойчивости при нулевом давлении. Используются различные критерии устойчивости: термодинамический, кинети-

ческий и (для кристалла) механический. Обсуждаются физические причины, приводящие в некоторых случаях к сильным отклонениям от соотношений подобия.

### МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

В работе анализируется положение границ устойчивости ряда металлов в жидком и кристаллическом состояниях, рассчитанных методом молекулярной динамики (подробнее о МД можно узнать из [4, 10]). Параллельно проводится сравнение с расчетами границ стабильности в модельной системе LJ с межчастичным потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса (6–12).

Для описания межатомного взаимодействия в Pb, Li, Al, Cu, Fe используются многочастичные потенциалы из семейства потенциалов погруженного атома ЕАМ, предложенные в [11–15] соответственно. Энергия взаимодействия для данного типа потенциалов может быть представлена в виде суммы двух частей:

$$E = \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}) + \sum_j F(\bar{\rho}_j).$$

Первое слагаемое  $\varphi$  есть парный потенциал взаимодействия как функция расстояния  $r_{ij}$  между атомами  $i$  и  $j$ . Второе слагаемое учитывает многочастичное взаимодействие, поскольку функция “погружения”  $F$  зависит от эффективной “электронной плотности”  $\bar{\rho}_j$  в месте расположения  $j$ -го атома, наводимой всеми остальными атомами системы:

$$\bar{\rho}_j = \sum_{i \neq j} \rho(r_{ij}),$$

где  $\rho(r_{ij})$  представляет собой функцию “электронной плотности”.

При разработке потенциалов такого типа конкретный вид названных функций подгоняется с тем, чтобы наилучшим образом описывать набор данных экспериментов и *ab initio*-расчетов для целого ряда атомных структур [5, 6, 11–15]. Кроме того, за счет учета многочастичного вклада потенциалы погруженного атома лучше, чем парные, описывают поведение частицы на открытой поверхности, а значит, и все явления, связанные с фазовым переходом жидкость–газ.

Используемые в данной работе потенциалы для Pb, Cu и Fe хорошо показали себя при изучении кинетики гомогенной нуклеации в жидкостях и кристаллах, термодинамические данные, полученные при их использовании, согласуются с доступными данными других расчетов и экспериментов [7, 8]. Используемый нами потенциал для Li уже использовался в работе [16] при рассмотрении кавитации в жидкой фазе. Потенциал подобного рода для Pb успешно использовался

для изучения плавления и кристаллизации поверхности и кластеров, испарения наночастиц [17]. При этом, например, было показано, что температуры плавления (618.4 К) и испарения (2050 К) в МД-моделях на основе данного потенциала находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями для свинца (600.7 и 2033 К соответственно). Сопоставление данных, полученных по уравнению состояния кристаллического Al на основе используемого здесь потенциала, с широкодиапазонным уравнением состояния, основанным на ряде экспериментальных данных, выявило их неплохое согласие, особенно для стабильных состояний в области невысоких температур.

В данной работе в дополнение к данным [7–9] проводились расчеты положения границ устойчивости в жидких и кристаллических металлах. При этом рассматриваются системы  $N = 10^2$ – $10^6$  атомов в кубической расчетной ячейке. Используются трехмерные периодические граничные условия. Термодинамические величины (энергия, температура  $T$ , давление  $p$ ) получаются в результате усреднения кинетической и потенциальной энергий, вириала сил всей системы вдоль стационарного участка МД-траектории [4, 10]. Для достижения в процессе расчета постоянной заданной температуры используется какая-либо схема термостабилизации, например, ланжевенковский термостат: в уравнения движения вводятся дополнительные ланжевенковские слагаемые – самосогласованный белый шум и сила трения [10], суммарное влияние которых мало по сравнению с силами межатомного взаимодействия.

Расчет положения границы устойчивости как для кристаллической, так и для жидкой фазы в рамках рассматриваемой МД-модели проводится на основе расчета зависимостей давления  $p$  от плотности  $\rho$  вдоль изотерм. Изначально формируется идеальная кристаллическая решетка, частицам задается начальное распределение по скоростям, близкое к максвелловскому. Затем запускаем расчет и ждем, пока система срелаксирует, т.е. пока в ней установятся некоторые постоянные средние значения давления и температуры (температура выводится на нужный уровень термостатом). Достигнутые средние значения фиксируются, тем самым мы получаем точку на фазовой диаграмме, соответствующую заданным значениям температуры и плотности. Далее масштабируем весь объем расчетной ячейки и вновь ждем пока система придет в равновесие, затем фиксируем установившееся значение давления. Контролируя постоянное среднее значение температуры, получаем набор точек на искомой изотерме. Увеличение объема системы при фиксированном числе частиц соответствует заходу в область метастабильных состояний. При подходе к границе устойчивости за время расчета (поряд-

ка нескольких пс) в системе будет успевать происходить нуклеация, образование новой фазы (жидкости при расплавлении, или полости при кавитации). Происходит релаксация исходного растянутого состояния системы, чему соответствует скачок давления, хорошо фиксируемый в МД-расчете.

### ПРИМЕРЫ ОТСУТСТВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДОБИЯ

Хорошо известно, что кривая плавления в координатах давление–температура может выходить из тройной точки как с положительной производной  $dp/dT_{SL} > 0$  (линии плавления нормального типа), так и с отрицательной. Обусловлено это более или менее плотной упаковкой частиц в упорядоченной фазе. Низкотемпературные асимптотики (использующиеся при рассмотрении подобия по Симону) таких веществ будут существенно различны, в результате подобие линий плавления осуществляется лишь внутри групп веществ с общим характером молекулярного взаимодействия и сходными кристаллическими структурами [1].

Другой пример – это профиль плотности на границе раздела жидкости с паром. Этот профиль может монотонно спадать для аргона [18]. В то же время как при моделировании, так и в эксперименте наблюдались осцилляции плотности жидкости в пограничном слое (например, для золота [19]). Число осцилляций оказывается различным. Ясно, что ни о каком подобии говорить здесь не приходится.

Третий пример будет обсуждаться ниже при рассмотрении взаимного положения линии плавления, продолженной по Симону, и спинодали растянутой жидкости. В ряде случаев низкотемпературная асимптотика линии плавления ограничена спинодально жидкой фазы. Их пересечение отмечено для леннард-джонсовской системы [20], что подтверждается моделированием [8, 9, 21, 22]. В то же время, например, для свинца эти линии не пересекаются [7]. Таким образом, существуют разные сценарии поведения вещества при  $T \rightarrow 0$ .

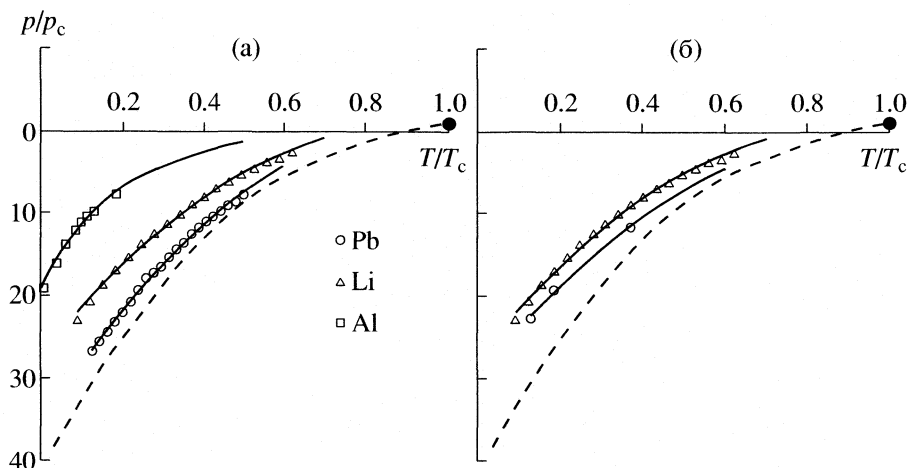
### ПРИБЛИЗИТЕЛЬНОЕ ПОДОБИЕ ПО КРИТИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ

В данном разделе будет рассмотрена возможность подобия границ стабильности жидких металлов. Граница стабильности будет рассматриваться с двух позиций: кинетической (по достижению максимального значения частоты гомогенной нуклеации) и термодинамической, описываемой в случае жидкости хорошо известным выражением  $(\partial p/\partial V)_T = 0$  для спинодали. Помимо того, что критическая точка является предельной на кривой равновесного сосуществования газа и жидкости, она является также точкой встречи спинодалей

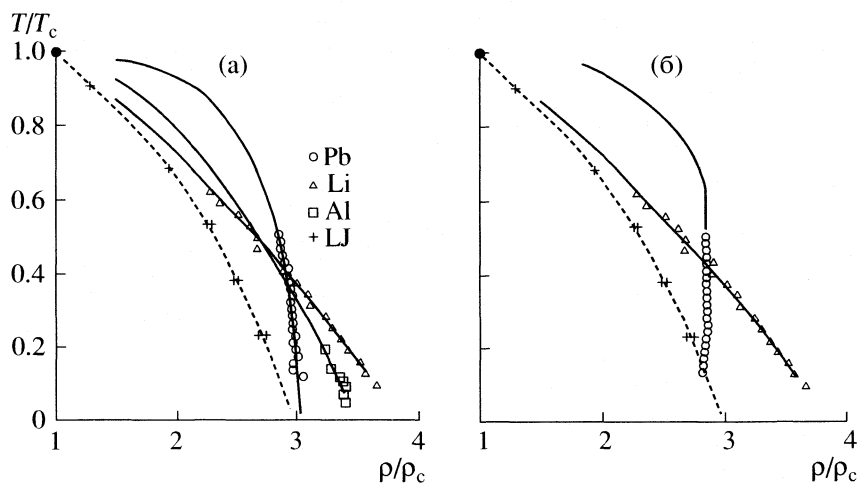
этих фаз. Тем самым она задает масштаб термодинамических величин как в газе, так и в жидкости.

Для исследуемых веществ были оценены кинетические и термодинамические границы устойчивости. Подробнее остановимся на методике таких оценок. Кинетическую границу устойчивости можно определить, зная зависимость скорости (частоты) гомогенной нуклеации от давления. Частота нуклеации вычисляется как  $J = 1/(\bar{\tau} V)$ , где  $V$  – объем системы,  $\bar{\tau}$  – среднее время жизни однородной фазы. Оно находится из обработки множества МД-запусков с разными начальными данными, соответствующих одному макросостоянию [7]. Точки пересечения кривых зависимости  $J$  от  $p$  вдоль изотерм с уровнем максимального значения скорости нуклеации  $J_{\max} \sim 1/(\tau_{\text{vib}} V_{\text{cr}})$  (обусловленного возникновением зародыша новой фазы критического размера  $V_{\text{cr}}$  за время  $\tau_{\text{vib}}$  порядка периода тепловых колебаний атомов) дают положение кинетической границы стабильности. Однако предельно достижимая при МД-моделировании частота гомогенной нуклеации  $J_{\text{MD}} < J_{\max}$  и определяется числом частиц в системе и минимально различимым в ходе расчета временем жизни ( $\bar{\tau} \sim 1$  пс). Оно не может быть значительно уменьшено, поскольку на этом участке расчета необходимо проконтролировать значения термодинамических величин, рассчитываемых из усреднения по траектории. С уменьшением числа используемых частиц величина  $J_{\text{MD}}$ , достижимая в расчете, приближается к пределу по кинетическому критерию  $J_{\max}$ . Естественно, число частиц тоже не может быть неограниченно уменьшено, поскольку это ведет к значительному возрастанию флуктуаций и необходимости увеличить интервал усреднения (а значит, и времени жизни системы  $\bar{\tau}$ ) для контроля термодинамических параметров. Следовательно, достигать границы устойчивости  $J_{\max}$  при МД-моделировании не удастся, тем не менее ее положение хорошо оценивается.

При оценке границы устойчивости рассматриваются системы с малым фиксированным числом частиц  $N_{\text{MD}} \sim 10^2\text{--}10^3$ , чему соответствует максимально достижимая фиксированная частота нуклеации  $J_{\text{MD}}$ . Поскольку различимое время жизни приближается к периоду тепловых колебаний атомов  $\bar{\tau}/\tau_{\text{vib}} < 10$ , а отношение объемов системы и критического зародыша новой фазы ограничено  $V_{\text{MD}}/V_{\text{cr}} \sim N_{\text{MD}}/N_{\text{cr}} < 10^3$  (естественно,  $N_{\text{cr}} > 1$ ), то получаем ограничение на  $J_{\max}$  сверху. Тем самым достигается оценка  $J_{\text{MD}} \leq J_{\max} \leq 10^4 J_{\text{MD}}$ , обеспечивающая близость предельно достижимых в нашем МД-расчете параметров  $J_{\text{MD}}$  к реальной кинетической границе устойчивости  $J_{\max}$ . В исследованном интервале по  $J$  зависимость скорости нуклеации от давления вдоль изотермы может



**Рис. 1.** Подобие по критическим параметрам в  $p$ - $T$ -координатах. Показаны результаты для Pb, Li, Al. Для большей наглядности по точкам построены полиномы, проходящие через критическую точку (1, 1). Данные для границы устойчивости LJ показаны пунктиром; а – соответствует кинетической, б – термодинамической границе устойчивости.



**Рис. 2.** Подобие по критическим параметрам в  $T$ - $\rho$ -координатах. Обозначения см. рис. 1.

быть хорошо приближена экспоненциальной зависимостью. С учетом столь резкой зависимости можно сказать, что уровень максимально достигаемой в расчете скорости нуклеации  $J_{MD}$  позволит определить граничное значение давления при заданной температуре. В частности, предельная точка при расчете изотермы, в которой наблюдается вышеописанный сброс давления, и может служить первоначальной оценкой кинетической границы устойчивости.

Термодинамическая граница устойчивости определяется по обращению в нуль производной  $(\partial p/\partial \rho)_T$ . В общем случае данное условие является недостижимым в расчете, поскольку нуклеация в системе происходит раньше. В таком случае полученная изотерма (вблизи скачка по давлению) аппроксимируется полиномом (использовались по-

линомы второй–четвертой степени), минимум которого и являлся оценкой термодинамической границы устойчивости.

Результаты оценок границ устойчивости жидких свинца, лития, алюминия и леннард-джонсовской системы, обезразмеренные на параметры критической точки, сведены на рис. 1 и 2. Используемые критические параметры металлов (по данным [23] для Li и Al) приводятся в табл. 1. Оценки границы стабильности металлов представлены отдельными точками, а линии, ведущие к критической точке, приводятся для наглядности. Пунктирная линия демонстрирует положение спинодали леннард-джонсовской жидкости, причем известно, что бинадаль этой модельной системы подчиняется закону соответственных состояний для простых жидкостей. Из рисунков

видно, что закон соответственных состояний для границ устойчивости жидких металлов не выполняется, более того, даже упорядочение их осуществляется только на плоскости давление  $p$  – температура  $T$ . В координатах температура  $T$  – плотность  $\rho$  при рассмотренном здесь варианте нормировки как кинетическая, так и термодинамическая границы устойчивости разных металлов пересекаются. Выявившуюся неупорядоченность при обезразмеривании на критические параметры, полученные из обработки экспериментальных данных, можно попытаться объяснить изменением характера уравнения состояния металлов (в том числе и границ их стабильности) с приближением к критической точке. Такое изменение связано, например, с вкладом ионизации, не проявляющимся при низких температурах, рассмотренных в данной работе, и никак не описываемом в рамках использованной МД-модели. Можно предположить, что в рассматриваемой области термодинамических параметров закон соответственных состояний может быть все же восстановлен при подходящем выборе эффективной критической точки, отличной от реальной. Но, по-видимому, даже таким образом не удастся избежать всех индивидуальных особенностей жидких металлов. Так, свинец, с границей устойчивости, близкой в рассчитанном интервале к изохоре (см. рис. 2), в любом случае будет выпадать из общей закономерности (у леннард-джонсовской жидкости, лития и алюминия видим существенное изменение граничной плотности).

### ПРИБЛИЗИТЕЛЬНОЕ ПОДОБИЕ ПО СИМОНУ

Рассмотрим, как расположены границы стабильности кристаллической и жидкой фаз в масштабе величин  $T_0, p_*$ , фигурирующих в известном уравнении Симона:

$$p/p_* = (T/T_0)^c - 1,$$

где  $T_0$  – температура плавления при нулевом давлении, а  $p_*$  – так называемый полюс давления, равный (с противоположным знаком) предельному давлению на линии плавления при  $T \rightarrow 0$ . Введение безразмерных температуры  $\tilde{T} = T/T_0$  и давления, а также дополнительный сдвиг шкалы давлений  $\tilde{p} = p/p_* + 1$  позволяют представить кривые плавления многих веществ в виде однопараметрического семейства. В качестве упорядочивающего безразмерного параметра выступает показатель степени  $c$  в уравнении Симона. В таких переменных оно принимает простую степенную форму:  $\tilde{p} = \tilde{T}^c$ . Значения постоянных подбираются так, чтобы наилучшим образом описы-

**Таблица 1.** Значения параметров критической точки, принятые в работе

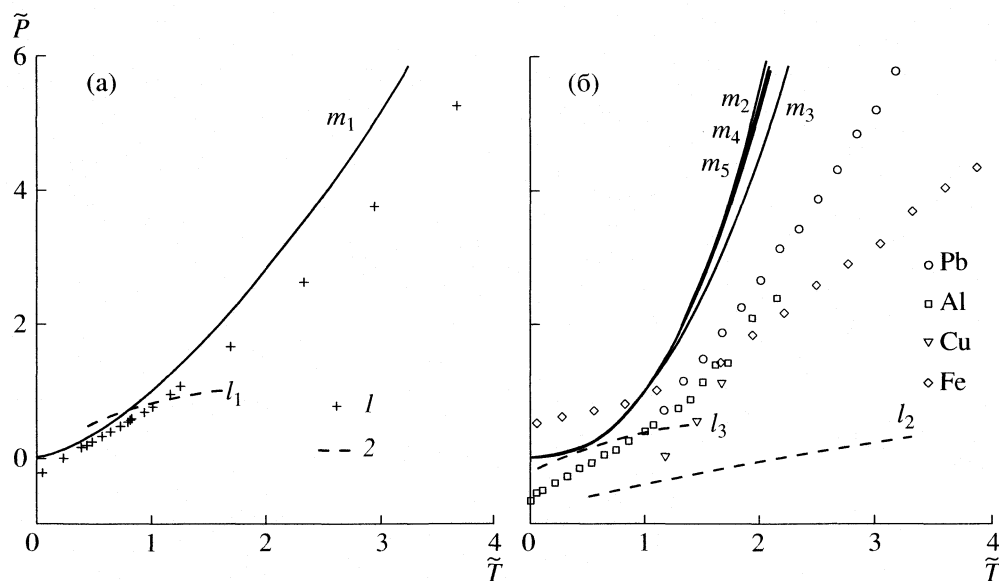
| Частица | $T_{cr}$ , К    | $p_{cr}$ , МПа           | $\rho_{cr}$ , кг/м <sup>3</sup> |
|---------|-----------------|--------------------------|---------------------------------|
| Pb      | 5400            | 175                      | 3250                            |
| Li      | 3223            | 68.9                     | 105                             |
| Al      | 8000            | 447                      | 64                              |
| LJ      | 1.31 $\epsilon$ | 0.12 $\epsilon/\sigma^3$ | 0.31 $m/\sigma^3$               |

**Таблица 2.** Значения параметров в уравнении Симона, принятые в работе

| Частица | $c$   | $T_0$ , К        | $p_*$ , МПа               |
|---------|-------|------------------|---------------------------|
| Pb      | 2.41  | 600.2            | 3230                      |
| Cu      | 2.44  | 1357.9           | 13400                     |
| Al      | 2.20  | 933              | 7000                      |
| Fe      | 2.49  | 1811             | 40400                     |
| LJ      | 1.509 | 0.693 $\epsilon$ | 5.328 $\epsilon/\sigma^3$ |

вать экспериментальные данные по кривой плавления (в основном, при положительных давлениях). В данном рассмотрении мы использовали значения для свинца, алюминия и меди, взятые из [1] и приведенные в табл. 2. Параметры линии Симона для леннард-джонсовского вещества взяты из работы [21]. Для линии плавления железа экспериментальные оценки на основе различных методов разнятся. Поэтому мы рассматривали несколько вариантов симоновской экстраполяции данных, имеющих в обзорах [24, 25], один из которых (по данным экспериментов с алмазными наковальнями) приводится в табл. 2.

В этом и последующем разделах будут обсуждаться в основном кинетические границы устойчивости следующих кристаллических фаз: гранцентрированного кубического (ГЦК) леннард-джонсовского кристалла, ГЦК свинца, ГЦК алюминия, ГЦК меди и объемноцентрированного кубического (ОЦК) железа. Для кристаллических фаз всех веществ приводится положение кинетических границ устойчивости, поскольку оценить положение спинодали в широкой области положительных давлений и высоких температур не удастся: расплавление кристаллической решетки происходит значительно раньше, чем удастся приблизиться к нулю производной  $(dp/dr)_T$ . В области отрицательных давлений как кинетический, так и термодинамический критерии дают близкие результаты. Положение кинетических границ устойчивости кристаллических Pb, Al и Fe получено в данном случае способом, уже описанным, а расчеты границы устойчивости для Cu проведены на основе механического критерия, т.е. по занулению какого-либо модуля упругости. Отметим,



**Рис. 3.** Приближенное подобие по Симону в  $p$ - $T$ -координатах. Линии плавления по уравнению Симона представлены линиями  $m_1$  – LJ,  $m_2$  – Pb,  $m_3$  – Al,  $m_4$  – Cu,  $m_5$  – Fe. Показаны: а – граница устойчивости LJ-кристалла ( $l$ ) и жидкости ( $2, l_1$ ), б – кинетическая граница устойчивости кристаллических Pb, Al, Cu, Fe и жидких Pb и Al (соответственно пунктирные линии  $l_2$  и  $l_3$ ).

что положение полученной таким образом механической границы совпадает с кинетической [8].

На рис. 3а представлены границы стабильности кристаллической (точки) и жидкой (пунктирная линия) фаз леннард-джонсовской системы. Сплошная линия показывает симоновскую аппроксимацию линии плавления. Отметим упоминавшийся уже во вводной части факт пересечения линии плавления со спинопалью жидкости, имеющий место в данном случае. Линия равновесного сосуществования кристаллической и жидкой фаз должна обрываться в этой точке, поскольку кристаллу уже не с чем сосуществовать: соответствующая жидкость оказывается абсолютно неустойчивой. Метастабильность кристалла в этом случае следует понимать по отношению к образованию полости, потере сплошности. Именно такой механизм распада кристалла и наблюдается при значительном заходе в область отрицательных давлений, тогда как выше граница устойчивости кристалла означает его плавление, инициируемое нуклеационно в объеме.

Смена одного механизма разрушения другим происходит постепенно, на фазовой диаграмме нет соответствующей четкой границы. Это связано со случайным характером процесса развития образовавшегося в кристалле зародыша жидкой фазы – находясь вблизи границы устойчивости жидкости (даже не заходя за нее), он обладает конечным временем жизни и будет разрушаться раньше, нежели достигнет значительного размера. Вообще говоря, он может не успевать даже достигнуть параметров равновесной фазы. Таким обра-

зом, смена механизма разрушения в данном случае определяется соотношением времен образования жидкой фазы и появления полости в ней. На практике поэтому, видимо, имеет значение не столько собственно пересечение линии плавления и спинопали жидкой фазы, сколько их сближение. Именно такая ситуация проявляется у алюминия. На рис. 3б пересечения нет, однако при моделировании смена механизмов разрушения наблюдается. Так, в переходной области, при температуре около 700 К, спонтанное разрушение на границе стабильности происходит следующим образом: появляется зародыш жидкой фазы, распределение плотности в котором неоднородно, температура несколько ниже, чем в окружающем кристалле, давление почти такое же. Такой зародыш живет довольно продолжительное время (порядка десятка пикосекунд), лишь затем в нем появляется и стремительно разрастается несплошность.

Из того же рис. 3б видно, что спинопаль жидкого свинца проходит еще дальше от соответствующей кривой равновесного плавления, что наглядно демонстрирует отсутствие какого-либо глобального подобия, охватывающего границы стабильности однородных фаз вещества. При моделировании кристаллического свинца в области значительного отрицательного давления наблюдается медленное деформирование кристаллической решетки, жидкая же фаза образуется лишь с увеличением степени растяжения. Взаимное расположение кривой плавления и границы устойчивости кристаллической фазы тоже оказывается

различным в рассматриваемом круге веществ. Так, граница устойчивости кристалла Леннарда-Джонса проходит закономерно дальше в области высоких температур, что связано со значительно меньшим наклоном соответствующей кривой плавления в рассматриваемых координатах. В то же время границы стабильности свинца и меди оказываются удалены друг от друга, хотя линии их плавления очень близки. Для железа, по-видимому, вообще имеет место встреча линии плавления с границей устойчивости ОЦК решетки. Следовательно, кривая равновесия кристалл–жидкость тоже не может быть так просто продолжена за эту точку, поскольку ОЦК-фаза железа становится неустойчивой и переходит в ГЦК. Соответствующая граница стабильности четко фиксируется при МД-моделировании. Судя по имеющимся у нас в распоряжении оценкам кривой плавления железа, ее различные симоновские экстраполяции в область отрицательных давлений проходят заметно ниже линии стабильности, полученной в рамках МД (см. рис. 3б). В [26] при моделировании большой системы наблюдался механизм разрушения кристаллической LJ-системы без предварительного плавления.

Таким образом, у разных веществ возможны различные варианты взаимного расположения границ устойчивости фаз и линии их равновесия. Следовательно, обезразмеривание на реперные точки линии плавления и ее низкотемпературной асимптотики оказывается неэффективным для упорядочения границ стабильности как жидкой, так и кристаллической фаз. Тем не менее, схожий вид границ устойчивости оставляет надежду на построение универсальной зависимости, описывающей их поведение для целого класса веществ.

#### ПРИБЛИЗИТЕЛЬНОЕ ПОДОБИЕ ПО ПАРАМЕТРАМ, ДОСТИГАЕМЫМ НА ГРАНИЦЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПРИ НУЛЕВОМ ДАВЛЕНИИ

Итак, предыдущее рассмотрение выявило неэффективность использования опорных точек на кривых фазового равновесия при упорядочении границ устойчивости отдельных фаз. Обсудим поэтому, можно ли для этой цели использовать параметры самих границ устойчивости. Рассмотрим прежде всего кинетическую границу стабильности кристалла  $p = p_{\text{lim}}(T)$ , имеющую более простой вид, чем у жидкости. В качестве масштаба температуры  $T_1$  выберем температуру, достигаемую на границе устойчивости при пересечении ею нулевой изобары, т.е.  $p_{\text{lim}}(T_1) = 0$ . Таким образом, у всех кривых – границ устойчивости будет по крайней мере одна общая точка ( $T/T_1 = 1$ ;  $p/p_1 = 0$ ). Масштаб давления  $p_1$  выберем так, чтобы в этой общей точке у всех границ стабильности был об-

**Таблица 3.** Значения параметров реперных точек на границе устойчивости кристалла ( $p_2 = T_1\rho_1/m$ )

| Частица | $m$ , кг               | $T_1$ , К        | $p_1$ , МПа              | $\rho_1$ , кг/м <sup>3</sup> | $p_2$ , МПа               |
|---------|------------------------|------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Pb      | $34.3 \times 10^{-26}$ | 775              | 9700                     | 10800                        | 336.8                     |
| Cu      | $10.6 \times 10^{-26}$ | 1595             | 35050                    | 8090                         | 1676                      |
| Al      | $4.48 \times 10^{-26}$ | 1340             | 22150                    | 2460                         | 1016                      |
| Fe      | $9.29 \times 10^{-26}$ | 2000             | 45300                    | 7310                         | 2173                      |
| LJ      | $1m$                   | $0.848 \epsilon$ | $9.25 \epsilon/\sigma^3$ | $0.905 m/\sigma^3$           | $0.767 \epsilon/\sigma^3$ |

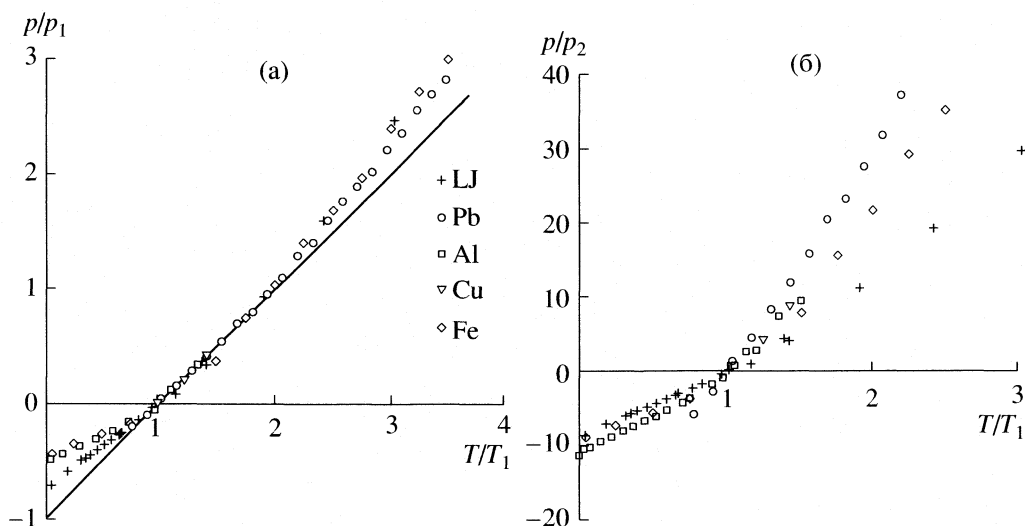
щим еще и наклон  $\frac{T_1}{p_1} \left( \frac{dp}{dT} \right)_{T=T_1}$ . Таким образом,

при положительных давлениях  $p > 0$  около указанной общей точки аппроксимируем кривую стабильности уравнением:

$$p/p_1 = T/T_1 - 1.$$

Полученные таким образом масштабы температуры  $T_1$  и давления  $p_1$  для ряда рассмотренных веществ представлены в табл. 3, а полученные при соответствующем обезразмеривании линии устойчивости приводятся на рис. 4а. Сплошная прямая соответствует уравнению  $p/p_1 = T/T_1 - 1$ . Границы стабильности кристаллической фазы всех рассмотренных металлов и леннарда-джонсовской системы укладываются (в пределах погрешности их определения) на единую кривую в достаточно широкой области положительных давлений. На этой части границы устойчивости кристалла механизм его разрушения один во всех рассмотренных случаях – это плавление.

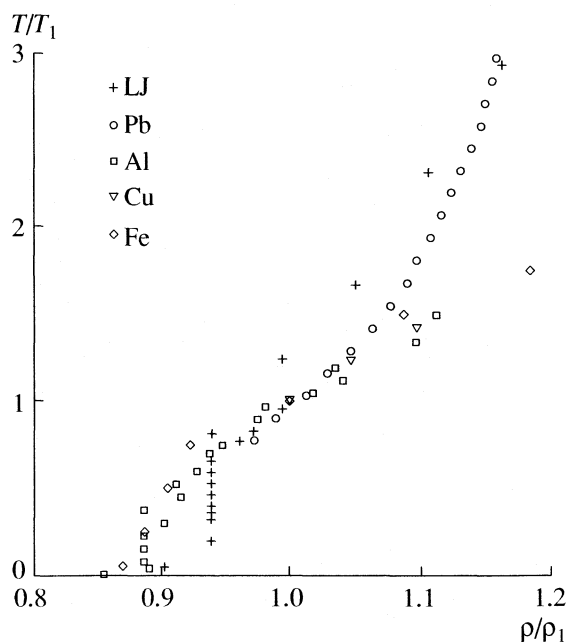
С заходом в отрицательные давления границы стабильности разных веществ постепенно расходятся, хотя наблюдается приблизительная прямолинейность в координатах давление–температура в каждом отдельном случае. Такое расхождение, по-видимому, обусловлено различными сценариями разрушения твердых тел при растяжении, уже обсуждавшемся ранее в связи с возможным пересечением области плавления со спиноподобной жидкой или кристаллической фаз. Характерная величина давления  $p_1$  в этом случае до некоторой степени аналогична симоновскому полному давлению, а именно, является асимптотическим значением давления (с противоположным знаком) при  $T \rightarrow 0$  на рассматриваемой линии при ее экстраполяции из области положительных давлений. Такая ситуация всегда имеет место при построении аппроксимации линий плавления на основе уравнения Симона, поскольку данные экспериментов для области растянутых состояний  $p < 0$ , как правило, отсутствуют. В рассматриваемом же случае границ стабильности кристаллической фазы низкотемпературный предел  $p = -p_1$ , по-видимому, не достигается из-за смены механизма разруше-



**Рис. 4.** Приблизительное подобие в координатах  $p$ – $T$  при обезразмеривании на параметры границы устойчивости при нулевом давлении. Показаны кинетические границы устойчивости кристаллических Pb, Al, Cu, Fe и леннард-джонсовского кристалла (LJ); а – обезразмеривание по температуре  $T_1$  и наклону границы устойчивости  $(dp/dT)_{T=T_1} = p_1/T_1$  при нулевом давлении  $p_{lim}(T_1) = 0$ ; б – обезразмеривание по температуре  $T_1$  и плотности  $\rho_1$  на границе устойчивости при нулевом давлении.

ния с ростом величины растягивающего напряжения.

Положение границ устойчивости разных веществ при отрицательном давлении становится схожим при несколько ином выборе единиц изме-



**Рис. 5.** Приблизительное подобие по температуре и плотности на границе устойчивости при нулевом давлении в координатах  $T$ – $\rho$ . Показаны кинетические границы устойчивости кристаллических Pb, Al, Cu, Fe и леннард-джонсовского кристалла (LJ).

рения. А именно, если в качестве единицы измерения температуры выбрать прежнее значение  $T_1$ , достигаемое на границе устойчивости при пересечении нулевой изобары, и в качестве второго масштаба принять значение плотности вещества  $\rho_1$  в этой же точке. На основе двух этих единиц измерения можно построить величину с размерностью давления и использовать ее для соответствующего обезразмеривания:  $p_2 = T_1 \rho_1 / m$  (см. табл. 3). Полученные при таком варианте нормировки границы устойчивости приведены на рис. 4б. Видно, что при отрицательном давлении линии граничной стабильности ГЦК алюминия и леннард-джонсовского кристалла, ОЦК железа идут примерно с одним наклоном и имеют одинаковый низкотемпературный предел  $p_{lim}(T \rightarrow 0) \approx -10p_2$  (с точностью 10–20%).

Попытка использования тех же единиц измерения  $(T_1, \rho_1)$  при сопоставлении границ стабильности на плоскости температура  $T$  – плотность  $\rho$  к сколь-либо точному подобию не приводит (см. рис. 5). Удастся лишь приблизительно “угадать” область значений плотности, при которых происходит разрушение кристаллической фазы. Напомним при этом, что зависимости автоматически проходят через точку  $(T/T_1 = 1; \rho/\rho_1 = 1)$ . Проявляется общая тенденция к увеличению величины предельно достижимой плотности с ростом температуры. Естественно, что с увеличением температуры кристалл достигает границы своей устойчивости “раньше”: при меньшей степени растяжения. Отчасти сильное отличие приводимых здесь оценок границ устойчивости связано с низкой точностью определения величины гранич-

ной плотности  $\rho$ . В области низких температур такая точность обусловлена тем, что с приближением к границе устойчивости вдоль изотермы мы приближаемся к минимуму на ней: давление меняется незначительно (разницу не удастся различить из-за его флуктуаций и ограниченного времени жизни), в то время как плотность еще может значительно варьироваться.

Таким образом, было использовано три подхода для приведения границ устойчивости метастабильных металлов к безразмерному виду: по критической температуре – для расплавов при отрицательных давлениях, по параметрам Симона – для растянутых кристаллов, и для этого же случая – по параметрам на границе устойчивости кристалла при нулевом давлении.

В двух первых, традиционных, подходах характерные масштабы для флюидной и кристаллической фаз извлекаются из опорных точек линий фазовых переходов. Однако использование этих масштабов оказывается в общем случае неэффективным для полного упорядочения данных о границах стабильности как жидкости, так и кристалла. Хотя следует отметить, что, вполне возможно, значения критических параметров для использованных нами потенциалов несколько отличаются от имеющих в литературе и использованных в данной работе. Нахождение же критических параметров внутри нашей модели затруднено тем, что вблизи критической точки сильно возрастают флуктуации, из-за чего уменьшается точность определения физических параметров.

Вариант обезразмеривания термодинамических величин на основе реперных точек на самой границе устойчивости оказался в случае кристалла более продуктивным. Показано, что он может быть успешно применен в области, где механизм разрушения исходной фазы является единым для рассматриваемого круга веществ. Попытка использования тех же единиц измерения и их комбинаций при сопоставлении границ стабильности на плоскости температура  $T$  – плотность  $\rho$  к сколь-либо точному подобию не привела, что связано с низкой точностью определения величины плотности  $\rho$  на границе.

В исследованных случаях нарушение подобия (тем большее, чем больше величина отрицательного давления) для границ стабильности кристаллов связывается со сменой механизмов распада метастабильных состояний при увеличении степени растяжения. Тот или иной механизм может быть обусловлен особенностями взаимного расположения области плавления и спинодали жидкой фазы и оказывается весьма чувствительным к виду потенциала межчастичного взаимодействия.

Показано, что не существует универсального подхода для применения термодинамического по-

добия к рассмотрению границ устойчивости (одновременно) как кристаллов, так и жидкостей.

Авторы выражают благодарность В.Г. Байдакову и Д.К. Белашенко за интерес к данной работе и полезные обсуждения, А.В. Янилкину за обсуждения и любезно предоставленные расчеты для железа. Расчеты выполнены в Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН и на вычислительном кластере ФМБФ МФТИ, предоставленном Немецкой службой академических обменов (DAAD). А.Ю.К. и В.В.С. благодарят за поддержку Фонд некоммерческих программ “Династия”. Работа поддержана в рамках проекта РНП.2.1.1.712 “Компьютерное моделирование металлов в области фазовых переходов и в экстремальных условиях” аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы” (2006–2008 годы), программ фундаментальных исследований РАН № 3 (раздел II), № 15 (раздел III) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-02-17065а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. I. М.: Физматлит, 2001. 616 с.
3. Филиппов Л.П. Подобие свойств веществ. М.: МГУ, 1978. 256 с.
4. Белашенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. М.: МИСИС, 2005. 408 с.
5. Belashchenko D.K. // *Rus. J. Phys. Chem.* 2006. V. 80. № 5. P. 758.
6. Balashchenko D.K., Ostrovskii O.I. // *Ibid.* 2006. V. 80. № 4. P. 509.
7. Бажиров Т.Т., Норман Г.Э., Стегайлов В.В. // Докл. АН. 2005. Т. 405. № 3. С. 325.
8. Бажиров Т.Т., Куксин А.Ю., Стегайлов В.В., Янилкин А.В. // *Физика экстремальных состояний вещества – 2005* / Под ред. В.Е. Фортова. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2005. С. 160.
9. Куксин А.Ю., Норман Г.Э., Стегайлов В.В. // *ТВТ.* 2007. Т. 45. № 1. С. 43.
10. Валуев А.А., Норман Г.Э., Подлипчук В.Ю. // *Математическое моделирование. Физико-химические свойства веществ* / Под ред. А.А. Самарского, Н.Н. Калиткина. М.: Наука, 1989. С. 5.
11. Lim H.S., Ong C.K., Ercolessi F. // *Surface Science.* 1992. V. 269/270. P. 1109.
12. Li Y., Blaisten-Barojas E., Papaconstantopoulos D.A. // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. № 24. P. 15519.
13. Mishin Y., Farkas D., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A. // *Ibid.* 1999. V. 59. № 5. P. 3393.
14. Mishin Y., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A. et al. // *Ibid.* 2001. V. 63. P. 224106.

15. *Mendeleev M.I., Han S., Srolovitz D.J. et al.* // Philosophical Magazine. 2003. V. 83. № 35. P. 3977.
16. *Insepov Z., Hassanein A.* // J. Nuclear Materials. 2005. V. 337–912. P. 912.
17. *Bilalbegovic G., Lutz H.O.* // Chem. Phys. Letters. 1997. V. 280. P. 59.
18. *Baidakov V.G., Chernykh G.G., Protsenko S.P.* // Ibid. 2000. V. 321. P. 315.
19. *Franck Celestini, Furio Ercolessi, Erio Tosatti* // Phys. Rev. Letters. 1997. V. 78. P. 3153.
20. *Иосилевский И.Л., Чигвинцев А.Ю.* // Электронный журнал “Исследовано в России”. 2003. № 3. С. 20; <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/003.pdf>.
21. *Байдаков В.Г., Проценко С.П.* // Докл. АН. 2005. Т. 402. № 6. С. 754.
22. *Baidakov V.G., Protsenko S.P.* // Phys. Rev. Letters. 2005. V. 95. P. 015701.
23. *Фортвов В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Физика неидеальной плазмы. М.: Физматлит, 2004. 526 с.
24. *Фунтиков А.И.* // ТВТ. 2003. Т. 41. № 6. С. 954.
25. *Фортвов В.Е., Альтшулер Л.В., Трунин Р.Ф., Фунтиков А.И.* Ударные волны и экстремальные состояния вещества. М.: Наука, 2000. 425 с.
26. *Анисимов С.И., Жаховский В.В., Иногамов Н.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 77. С. 731.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ  
КИСЛОТЫ И ЕЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2007 г. А. И. Лыткин\*, Н. В. Чернявская\*, А. В. Волков\*, В. М. Никольский\*\*

\*Ивановский государственный химико-технологический университет

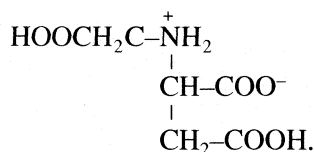
\*\*Тверской государственный университет

E-mail: ail@isuct.ru

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.

Определена энергия сгорания N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (КМАК) методом бомбовой калориметрии в среде кислорода. Рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования кристаллической N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты. Измерены тепловые эффекты растворения кристаллической КМАК в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования КМАК и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

Большой интерес представляют комплексоны, содержащие в качестве кислотных заместителей при донорных атомах азота фрагменты одновременно уксусной и янтарной кислоты, объединяющих в одной молекуле лиганда специфические комплексообразующие свойства моноамино- и дикарбоновых кислот. Представителем этого типа комплексонов является N-(карбоксиметил)аспарагиновая (КМАК), представляющая собой перспективный универсальный лиганд



Стандартные энтальпии образования, как кристаллической N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты, так и продуктов ее диссоциации в водном растворе, являющиеся ключевыми величинами в термодинамике этого соединения, до настоящего времени не были известны.

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий сгорания и образования кристаллической N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_3\text{X}$ ), а также стандартных энтальпий образования этого комплексона и продуктов его диссоциации в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемый в работе препарат N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты был синтезирован в Тверском государственном университете [1]. Результаты элементарного анализа выделен-

ного продукта и определение его молекулярной массы:

Найдено, %: С – 37.57, Н – 4.67, N – 7.29,  $M_r$  – 200

Вычислено, %: С – 37.69, Н – 4.71, N – 7.33,  $M_r$  – 191

показывают, что продукт отвечает химической формуле  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Содержание основного вещества, определенное рН-потенциометрическим титрованием, составило 99.40%.

Вещество высушивали при 343 К до постоянной массы, прессовали в таблетки и вновь подвергали термической обработке при той же температуре. Теплоту сгорания измеряли в жидкостном калориметре типа В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой [2]. Энергетический эквивалент калориметра ( $8462.1 \pm 2.6$  кДж/В) определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1, синтезированной во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург). Кислота аттестована на содержание основного вещества  $99.995 \pm 0.001\%$  при доверительной вероятности 0.95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным  $26460.4 \pm 4.5$  кДж/кг.

Анализ продуктов реакции на  $\text{CO}_2$  проводили по методике Россини [3]. Метод основан на поглощении диоксида углерода аскаритом (гидроксид натрия на асбесте) и определении количества  $\text{CO}_2$  по увеличению массы адсорбента.

Экспериментальные данные по определению теплоты сгорания исследуемого комплексона представлены в табл. 1. Измерения теплот растворения N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты проводили на калориметре с изотермиче-

**Таблица 1.** Теплота сгорания N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (кДж/моль)

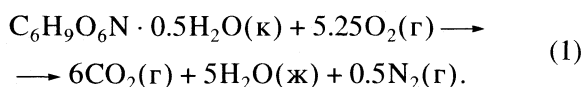
| $m_{\text{КМАК}},$<br>г | $t_{\text{испр}},$<br>МКВ | $q_{\text{HNO}_3} \times 10^2,$<br>кДж | $m_{\text{CO}_2}^{\text{эксп}}/m_{\text{CO}_2}^{\text{расч}}$ | $-\Delta U_{\text{в}},$<br>кДж/моль |
|-------------------------|---------------------------|--|---|-------------------------------------|
| 0.62820                 | 832.5                     | 1.06                                   | 0.9956  | 2289.6                              |
| 0.40300                 | 534.7                     | 0.68                                   | —   | 2291.9                              |
| 0.37935                 | 506.4                     | 0.64                                   | 0.9972  | 2305.9                              |
| 0.26075                 | 346.7                     | 0.44                                   | —   | 2298.1                              |

Примечание. Среднее значение  $\Delta U_{\text{в}} = -2296.4 \pm 11.6$  кДж/моль.

ской оболочкой и автоматической записью температуры [4]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 46.64 мл. Навески кристаллической КМАК взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью  $5 \times 10^{-5}$  г. Перед взятием навески препарат высушивали до постоянной массы при 343 К. Бескарбонатный раствор КОН готовили из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [5]. Экспериментальные данные представлены в табл. 2 и 3. Доверительный интервал среднего значения  $\Delta H$  вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали по программе RRSU [6].

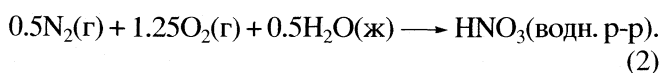
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения энергии сгорания отнесены к реакции, представленной схемой:



Входящий в состав соединения азот выделяется в свободном виде ( $\text{N}_2$ ) и лишь небольшая часть

обнаруживается в конечных продуктах в виде азотной кислоты, образующейся по уравнению



Тепловой эффект реакции (2) при 298.15 К и разведении 1 : 500  $\text{H}_2\text{O}$ , равный 64 кДж/моль [7], учитывался при расчете величины  $\Delta U_{\text{в}}$ .

Энергия сгорания рассчитывалась как:

$$\Delta U_{\text{в}}(\text{к}, 298.15 \text{ К}) = [W\Delta t_{\text{испр}} - q_{\text{в.в.}} - q_{\text{HNO}_3}]M/p, \quad (3)$$

где  $W$  – энергетический эквивалент калориметра, кДж/В;  $\Delta t_{\text{испр}}$  – исправленный подъем температуры, В;  $q_{\text{в.в.}}$  – поправка на теплоту сгорания вспомогательного вещества (медная проволока), кДж;  $q_{\text{HNO}_3}$  – поправка на теплоту образования раствора азотной кислоты, кДж;  $p$  – масса исследуемого образца, г;  $M$  – молярная масса исследуемого соединения.

Поправка Уошберна [8] при расчете энергии сгорания в стандартных условиях ( $1 \times 10^5$  Па, 298.15 К) составила  $-0.0298\%$ . Стандартную энтальпию сгорания рассчитывали по формуле

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n RT, \quad (4)$$

где  $\Delta n$  – изменение количества молей газа в уравнении (1), выражающем процесс сгорания вещества.

Стандартная энергия сгорания в бомбе  $\Delta_c U^\circ(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$  составила величину  $-2295.7 \pm 11.6$  кДж/моль, а стандартная энтальпия сгорания  $\Delta_c H^\circ = -2292.6 \pm 11.6$  кДж/моль.

Стандартную энтальпию образования исследуемого комплексона рассчитывали как:

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) =$$

**Таблица 2.** Тепловые эффекты (кДж/моль) растворения N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты в воде (I) и энтальпии образования кислоты в водном растворе при 298.15 К (II)

| №  | $m_{\text{КМАК}},$<br>г | $c_{\text{H}_3\text{X}},$<br>моль/1000 г $\text{H}_2\text{O}$ | $\Delta_{\text{sol}} H$ | $n \text{H}_2\text{O}/\text{моль}$<br>$\text{H}_3\text{X}$ | $-\Delta_f H^\circ$ (I) | $-\Delta_f H^\circ$ (II) |
|----|-------------------------|---|-------------------------|--|-------------------------|--------------------------|
| 1  | 0.00485                 | 5.196   | $39.98 \pm 1.25$        | 106840   | $1028.9 \pm 3.2$        | $1031.9 \pm 4.2$         |
| 2  | 0.00570                 | 6.106   | $39.75 \pm 1.25$        | 90908  | $1029.1 \pm 3.2$        | $1031.8 \pm 4.2$         |
| 3  | 0.00645                 | 6.910   | $38.46 \pm 1.25$        | 80337  | $1029.4 \pm 3.2$        | $1032.1 \pm 4.2$         |
| 4  | 0.00680                 | 7.284   | $39.34 \pm 1.25$        | 76202  | $1030.3 \pm 3.2$        | $1032.6 \pm 4.2$         |
| 5  | 0.00720                 | 7.717   | $39.43 \pm 1.25$        | 71969  | $1029.5 \pm 3.2$        | $1032.6 \pm 4.2$         |
| 6  | 0.00845                 | 9.052   | $38.55 \pm 1.25$        | 61322  | $1030.4 \pm 3.2$        | $1033.1 \pm 4.2$         |
| 7  | 0.00980                 | 10.498  | $37.73 \pm 1.25$        | 52875  | $1030.6 \pm 3.2$        | $1033.3 \pm 4.2$         |
| 8  | 0.00995                 | 10.659  | $37.67 \pm 1.25$        | 52078  | $1031.2 \pm 3.2$        | $1033.8 \pm 4.2$         |
| 9  | 0.01125                 | 12.051  | $38.23 \pm 1.25$        | 45454  | $1031.2 \pm 3.2$        | $1033.3 \pm 4.2$         |
| 10 | 0.01140                 | 12.212  | $37.89 \pm 1.25$        | 46060  | $1030.4 \pm 3.2$        | $1034.1 \pm 4.2$         |

**Таблица 3.** Тепловые эффекты (Дж/моль) растворения N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты в растворе КОН при 298.15 К

| <i>I</i>  | <i>c</i> <sub>КОН</sub> , моль/л | <i>m</i> <sub>КМАК</sub> , г | $\Delta_{\text{sol}}H$ | <i>x</i> , моль КОН/моль Н <sub>3</sub> X | $\Delta Z^2\psi(I)$ |
|---|----------------------------------|------------------------------|------------------------|---|---------------------|
| 0.0174  | 0.015                            | 0.00365                      | -60447                 | 38.363                                    | 672.1               |
|   |                                  | 0.00365                      | -60952                 | 38.363                                    |                     |
|   |                                  | 0.00385                      | -61788                 | 36.370                                    |                     |
| $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{cp}} = -61063, A = -61735$ |                                  |                              |                        |   |                     |
| 0.0351  | 0.030                            | 0.00765                      | -56338                 | 36.608                                    | 884.7               |
|   |                                  | 0.00780                      | -59976                 | 35.904                                    |                     |
|   |                                  | 0.00800                      | -57715                 | 35.006                                    |                     |
|   |                                  | 0.00850                      | -58981                 | 32.947                                    |                     |
| $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{cp}} = -58252, A = -59137$ |                                  |                              |                        |   |                     |
| 0.0528  | 0.0450                           | 0.01200                      | -57279                 | 35.006                                    | 962.2               |
|   |                                  | 0.01200                      | -57548                 | 35.006                                    |                     |
|   |                                  | 0.01205                      | -57211                 | 34.861                                    |                     |
|   |                                  | 0.01235                      | -57183                 | 34.014                                    |                     |
| $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{cp}} = -57305, A = -58267$ |                                  |                              |                        |   |                     |
| 0.0715  | 0.060                            | 0.01590                      | -56973                 | 35.226                                    | 1087.5              |
|   |                                  | 0.01755                      | -56248                 | 31.915                                    |                     |
|   |                                  | 0.01865                      | -56631                 | 30.032                                    |                     |
|   |                                  | 0.01930                      | -55564                 | 29.021                                    |                     |
| $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{cp}} = -56354, A = -57442$ |                                  |                              |                        |   |                     |

Обозначения: *I* – ионная сила, *x* – разведение,  $A = \Delta_{\text{sol}}H - \Delta Z^2\psi(I)$ .

$$= 6\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}, 298.15 \text{ К}) + 4.5\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298.15 \text{ К}). \quad (5)$$

Стандартные энтальпии образования CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O взяты из справочника [7], тогда

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = \\ = 6 \times (-393.51) + 4.5 \times (-285.83) - (-2292.6) = \\ = -1354.7 \pm 11.6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Погрешность среднего значения, характеризующую случайную погрешность эксперимента, рассчитывали как

$$S = t_{p,f} \left[ \sum \Delta^2 / n(n-1) \right]^{1/2},$$

где  $t_{p,f}$  – критерий Стьюдента при доверительной вероятности 0.95 и числе степеней свободы  $f = 4$ . Результаты расчета приведены в табл. 1. Погрешность определения не превышает 0.51%.

Кроме того, величину энтальпии образования КМАК рассчитывали по аддитивно-групповому методу [9, 10]. Расчет проводили по формуле:

$$\Delta_f H^\circ(\text{к}) = \sum_{i=1}^n A_i \Delta_f H_i^\circ, \quad i = 1, 2, 3 \dots n, \quad (6)$$

где  $\Delta_f H_i^\circ$  – энергетический вклад в теплоту образования определенной атомной группы,  $A_i$  – число атомных групп в молекуле,  $n$  – число типов атомных групп в молекуле.

Исходные данные для расчета  $\Delta_f H^\circ$  исследуемого соединения приведены в табл. 4. Расчетная величина для  $\Delta_f H^\circ(\text{к})$  для КМАК составила – 1369.0 кДж/моль.

**Таблица 4.** Отдельные энергетические вклады в энтальпию образования N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты [9, 10]

| Группа                            | <i>n</i> | $-\Delta_f H_i^\circ$ , кДж/моль |
|-----------------------------------|----------|----------------------------------|
| (C) <sub>2</sub> -NH              | 1        | -28.9                            |
| (C) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1        | 27.8                             |
| (N)(C) <sub>2</sub> -CH           | 1        | 21.6                             |
| (N)(C)-CH <sub>2</sub>            | 1        | 42.6                             |
| (C)-COOH                          | 3        | 435.3                            |

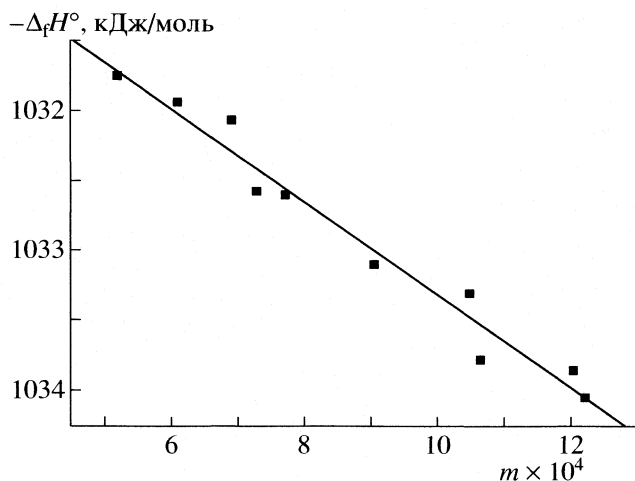
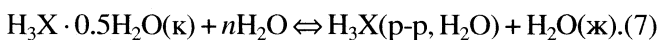


Рис. 1. Определение стандартной энтальпии образования КМАК в гипотетическом недиссоциированном состоянии.

Процесс растворения кристаллической N-(карбоксиметил)-аспарагиновой кислоты в воде протекает по схеме:



Энтальпию образования комплексона в растворе при различных разведениях находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{X}, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) + \\ &+ \Delta_{\text{sol}} H_{(6)}^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К}). \end{aligned} \quad (8)$$

При расчете использовали значения:

$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) = -285.83 \pm 0.04$  кДж/моль,  
 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{X} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1354.7 \pm \pm 11.6$  кДж/моль – стандартная энтальпия образования кристаллической N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты;  $\Delta_{\text{sol}} H_{(6)}^\circ$  – теплота растворения кристаллической КМАК при различных разведениях. Полученные величины приведены в табл. 2.

Стандартную энтальпию образования недиссоциированных молекул КМАК в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечном разведении вычисляли по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{X}, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{X}, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) + \\ &+ \alpha(\text{H}_3\text{X})\Delta_{\text{as}} H^\circ(\text{H}_2\text{X}^-) + \alpha(\text{H}_2\text{X}^-)[\Delta_{\text{as}} H^\circ(\text{H}_2\text{X}^-) + \\ &+ \Delta_{\text{as}} H^\circ(\text{HX}^{2-})] + \alpha(\text{HX}^-)[\Delta_{\text{as}} H^\circ(\text{H}_2\text{X}^-) + \\ &+ \Delta_{\text{as}} H^\circ(\text{HX}^{2-}) + \Delta_{\text{as}} H^\circ(\text{X}^{3-})], \end{aligned} \quad (9)$$

где  $\alpha(\text{H}_3\text{X})$ ,  $\alpha(\text{H}_2\text{X}^-)$ ,  $\alpha(\text{HX}^{2-})$  – доли частиц  $\text{H}_3\text{X}$ ,  $\text{H}_2\text{X}^-$ ,  $\text{HX}^{2-}$ ;  $\Delta_{\text{as}} H^\circ(\text{H}_2\text{X}^-) = 1.01 \pm 0.08$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{as}} H^\circ(\text{HX}^{2-}) = -2.04 \pm 0.07$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{as}} H^\circ(\text{X}^{3-}) =$

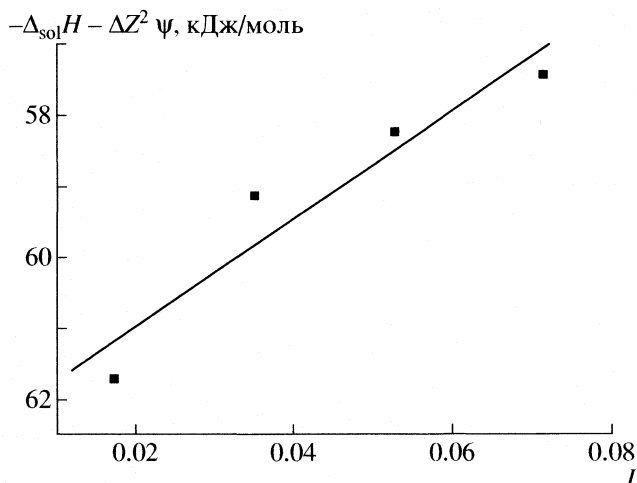


Рис. 2. Зависимость  $\Delta_{\text{sol}} H_{(9)}$  от ионной силы.

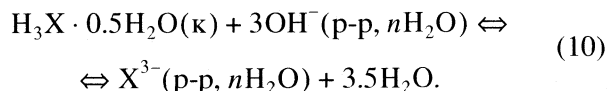
$= -37.29 \pm 0.73$  кДж/моль – изменение энтальпии в процессах последовательного протонирования  $\text{X}^{3-}$  [11]. Эти значения равны по абсолютной величине и противоположны по знаку теплотам ступенчатой диссоциации  $\text{H}_3\text{X}$ , т.е.  $\Delta_{\text{as}} H^\circ(\text{H}_2\text{X}^-) = -\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_3\text{X})$ .

Равновесный состав системы рассчитывали с использованием программы RRSU [6]. Пересчет термодинамических констант диссоциации на фиксированные значения ионной силы выполняли по уравнению Девис [12].

Стандартную энтальпию образования КМАК в гипотетическом недиссоциированном состоянии находили экстраполяцией величин, полученных с помощью уравнения (8), на нулевое значение моляльности раствора (рис. 1). В результате графической экстраполяции найдена величина:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{X}, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= -1029.99 \pm 0.19 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Стандартная энтальпия образования частицы  $\text{H}_3\text{X}$  в гипотетически недиссоциированном состоянии была рассчитана нами также на основании результатов измерений теплот растворения комплексона в растворах щелочи различной концентрации по уравнению:



Зависимость  $\Delta_{\text{sol}} H_{(9)}$  от ионной силы приведена на рис. 2.

По тепловым эффектам  $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, 298.15 \text{ К}) = -230.04$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{sol}} H_{(9)}^\circ = -62.507 \pm 0.84$  кДж/моль и данным справочника

[7] рассчитали стандартную энтальпию образования частицы  $X^{3-}$ :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(X^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.недис.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ + 3\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{\text{sol}} H_{(9)}^\circ(298.15 \text{ K}) - 3.5\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -981.91 \pm 2.83 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (11)$$

Стандартные энтальпии образования частиц  $\text{HX}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{X}^-$  и  $\text{H}_3\text{X}$  в состоянии: станд. с., гип. недис. находили по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HX}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.недис.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(X^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \\ \text{гип.недис.}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HX}^{2-}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1019.20 \pm 2.93 \text{ кДж/моль}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{X}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.недис.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{HX}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \\ \text{гип.недис.}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{X}^-, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1021.24 \pm 2.56 \text{ кДж/моль}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{X}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.недис.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{X}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \\ \text{гип.недис.}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_3\text{X}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1020.23 \pm 2.63 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь  $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HX}^{2-})$ ,  $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{X}^-)$ ,  $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_3\text{X})$  – стандартные энтальпии ступенчатой диссоциации N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты в водном растворе [11].

Стандартные энтальпии образования недиссоциированных молекул  $\text{H}_3\text{X}$ , найденные двумя независимыми путями, в пределах погрешности согласуются между собой, поэтому в качестве наиболее вероятного значения принимали средневзвешенную величину (табл. 5).

**Таблица 5.** Стандартные энтальпии образования N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе при 298.15 K

| Частица                | Состояние | $-\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль |
|------------------------|-----------|--------------------------------|
| $\text{H}_3\text{X}$   | I         | $1354.7 \pm 11.6$              |
|                        | II        | $1025.1 \pm 2.9$               |
| $\text{H}_2\text{X}^-$ | II        | $1021.2 \pm 2.6$               |
| $\text{HX}^{2-}$       | II        | $1019.2 \pm 2.9$               |
| $\text{X}^{3-}$        | II        | $981.9 \pm 2.8$                |

Обозначения: состояние I – кристаллическое, II – p-p,  $\text{H}_2\text{O}$ , станд. сост., гип. недис.

Стандартные энтальпии образования КМАК и продуктов ее диссоциации в водном растворе получены впервые.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаров С.В., Никольский В.М., Горелов И.П. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 6. С. 1047.
2. Васильев В.П., Волков А.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 931.
3. Rossini F.D. Experimental Thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini N.Y., L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
4. Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1429.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
6. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. С. 81.
7. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1971.
8. Александров Ю.И., Олейник В.Н., Усвяцева Т.Р. // Тр. метрологических институтов СССР. М., Л.: Изд-во стандартов, 1971. Вып. 29 (189). С. 155.
9. Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.
10. Кочергина Л.А., Крутова О.Н., Волков А.В. // Там же. 2005. Т. 79. № 12. С. 2206.
11. Румянцева И.А. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2006. 154 с.
12. Davies C.M. // J. Chem. Soc. 1983. P. 2093.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 536.421+541.17

### КОРРОЗИЯ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ ВО ЛЬДУ. ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОК

© 2007 г. А. В. Шавлов, А. Д. Писарев, А. А. Рябцева

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт криосферы Земли, Тюмень*

*E-mail: shavlov@ikz.ru*

Поступила в редакцию 16.09.2004 г.

Исследовано уменьшение электропроводности пленок меди, алюминия, железа, серебра, находящихся в контакте со льдом, при термостимулированной структурной релаксации льда, а также уменьшение электропроводности пленки меди при кристаллизации контактирующей с ней воды. Установлено, что уменьшение электропроводности является необратимым процессом и вызвано коррозией металлов.

В настоящее время интенсивно изучается явление ускорения химических реакций в замороженных водных растворах [1–7]. Опыты показывают, что скорость отдельных реакций может увеличиваться в десятки, сотни тысяч раз после замораживания раствора по сравнению со скоростью в жидком переохлажденном растворе при той же температуре. Из-за существующих объективных трудностей исследования реакций непосредственно в процессе их протекания [3] механизм таких недостаточен изучен. Одной из популярных моделей ускорения реакции является модель с концентрированием реагентов на фронте кристаллизации [4, 5], хотя не все особенности поведения реакции укладываются в ее рамки.

В ряде работ ускорение реакций связывали с высокой каталитической активностью свежобразованной кристаллической поверхности [1], при этом механизм процесса не ясен. В [6] высказывалось предположение о выгодном ориентировании реагентов при замораживании, в [7] – о решающей роли высокой подвижности протонов в твердой фазе по сравнению с жидкой. Важность понимания механизма ускорения реакций продиктована необходимостью решения многих прикладных задач, например, улучшения качества хранения продуктов питания и объектов живой природы при низких температурах, повышения коррозионной стойкости металлических конструкций в местах контакта с влажным и мерзлым грунтом, поиска и создания новых катализаторов для химических производств.

В данной работе была поставлена задача исследования ускорения коррозии металлов во льду при структурных и фазовых превращениях льда. При этом часть исследований посвящена изучению термостимулированной коррозии в структурно неравновесном (аморфном) льду (эксперименты первого типа). Другая часть исследований

направлена на изучение коррозии, протекающей на фронте кристаллизации воды (эксперименты второго типа).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования коррозии металлов, в результате которой образуются низкопроводящие продукты реакции, использовалась экспериментальная методика, основанная на регистрации изменения электропроводности тонких металлических пленок [8]. Данная методика позволяет изучать коррозию металла во льду непосредственно в процессе ее протекания.

Металлические пленки для экспериментов первого типа получали с помощью вакуумного поста ВУП-5. При остаточном давлении в камере  $10^{-5}$  мм рт. ст. на подложку из кварцевого стекла или стеклотекстолита путем термического напыления наносили медные электроды в виде двух параллельных полос с зазором между ними 1 см. Затем между электродами таким же способом напыляли исследуемую тонкую металлическую пленку (медную, алюминиевую, железную, серебряную) площадью примерно  $1 \times 1$  см<sup>2</sup>. В опытах регистрировали коррозионное изменение электропроводности пленок при увеличении температуры, поэтому использовали пленки с температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) близким к нулю. Такому условию удовлетворяли пленки с сопротивлением 10–100 кОм. Среднюю толщину пленок оценивали в 2–3 моноатомных слоя по известному количеству испаренного металла и расстоянию от испарителя. Пленки с меньшим сопротивлением (чуть более толстые) имели ТКС > 0, свойственный объемным металлам, а с большим сопротивлением (чуть тоньше) – ТКС < 0, характерный для полупроводников.

Структура получаемых пленок будет обсуждаться ниже.

Методика получения аморфного льда для экспериментов первого типа не отличалась от общеизвестной: подложку с металлической пленкой после ее напыления охлаждали в вакууме азотным криостатом до температуры  $\sim 80$  К. Затем на поверхность пленки медленно осаждали водяной пар, напуская его в камеру через трубку из пробирки с дистиллированной, обезгаженной (при помощи вакуумирования) водой. Остаточное давление газа в камере при осаждении пара составляло  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  мм рт. ст.

На поверхности пленки образовывался лед со скоростью роста 2–5 мкм/мин. Осаждение пара заканчивали при толщине льда  $\sim 50$  мкм. Лед имел белый цвет, был рыхлым по структуре, подложку покрывал сплошным слоем. Аморфный лед в опытах использовали намеренно, так как нами было обнаружено, что в нем скорость коррозии является наибольшей по сравнению со льдом более совершенной структуры, например поликристаллическим. После получения льда в вакуумную камеру напускали атмосферный воздух, затем подложку с пленкой и льдом нагревали со скоростью 0.4 К/с до температуры плавления льда, и одновременно регистрировали электропроводность пленки.

Медные пленки для экспериментов второго типа также получали методом термического напыления в вакууме. Сопротивление пленок составляло 10 Ом при ширине  $\sim 5$  мм и длине  $\sim 20$  мм. ТКС пленок был близок к ТКС меди. Среднюю толщину пленок оценивали в 20 моноатомных слоев по количеству израсходованного при напылении металла. Медную пленку после получения выдерживали на воздухе более 12 ч, при этом на ее поверхности образовывался устойчивый слой окисла и величина сопротивления пленки стабилизировалась. Затем пленку помещали в рабочий объем и на ее поверхность наносили каплю дистиллированной воды диаметром 3–4 мм. Далее рабочий объем откачивали вакуумным насосом. Капля частично испарялась и, вследствие уноса тепла паром, замерзала. При этом регистрировали электропроводность пленки. В ряде опытов для замораживания капли использовали азотный криостат, но в этом случае, возможно, из-за более низкой скорости охлаждения, эффект изменения сопротивления пленки при взаимодействии со льдом был слабее.

### Результаты измерений

На рис. 1 изображены температурные зависимости относительной электропроводности алюминиевой, железной, медной и серебряной пленок, находящихся в контакте с аморфным льдом.

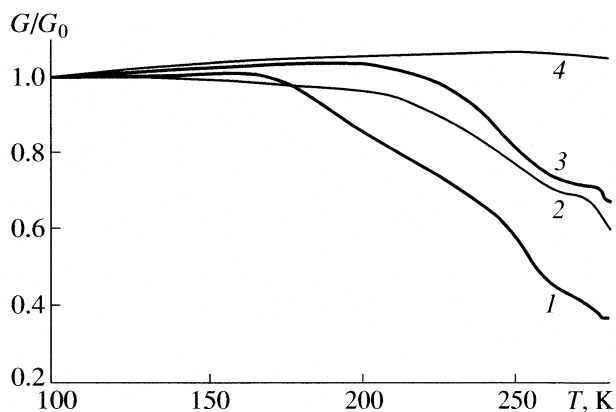


Рис. 1. Температурные зависимости относительной электропроводности алюминиевой (1), железной (2), медной (3) и серебряной (4) пленок, находящихся в контакте с аморфным льдом.

Измерения проводили с помощью 12-разрядного АЦП с частотой 10 Гц. Случайная ошибка не превышала 0.1% при систематической  $< 5\%$ . Из рис. 1 видно, что проводимость всех пленок, за исключением серебряной, значительно уменьшается при нагревании в интервале температур 180–273 К. Изменение проводимости пленок наблюдается лишь в присутствии льда и является необратимым. Медная и алюминиевая пленки при взаимодействии со льдом тускнеют, на медной пленке после сушки в вакууме становятся заметными интерференционные цвета (цвета побежалости). Это свидетельствует в пользу химической природы эффекта, т.е. пленки подвергаются коррозии.

Интересно отметить, что если нагревание образца остановить при некоторой температуре  $T_{отжига}$ , а затем снова охладить, то электропроводность пленки остается на достигнутом к моменту начала охлаждения уровне (данная процедура подобна отжигу в металлургии). Если пленку снова нагревать, ее электропроводность остается неизменной (коррозии нет) до тех пор, пока температура образца ниже температуры  $T_{отжига}$ . По превышении температуры  $T_{отжига}$  электропроводность пленок уменьшается в соответствии с кривыми рис. 1.

На рис. 2 изображены температурные зависимости скорости изменения электропроводности алюминиевой и медной пленок, построенные путем дифференцирования по времени соответствующих кривых рис. 1 и их усреднения путем вычисления плавающего среднего по пяти точкам. Видно несколько максимумов скорости изменения электропроводности. Температуры максимумов совпадают с температурами структурной релаксации аморфного льда, четко проявляющимися в виде экзо- и эндотермических пиков на кривой дифференциального температурного анализа аморфного льда, рис. 2 [8]. Отметим, что эндотермический

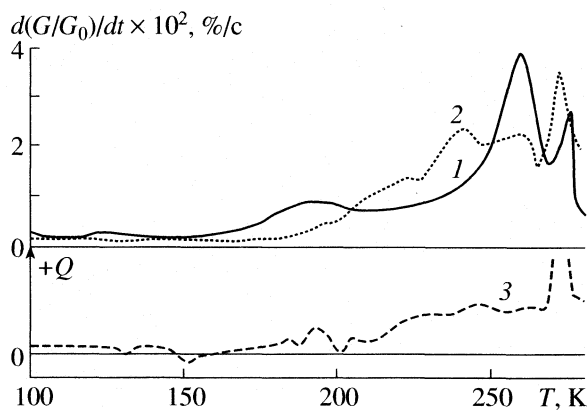


Рис. 2. Температурные зависимости скорости изменения электропроводности алюминиевой (1) и медной (2) пленок, находящихся в контакте с аморфным льдом, и кривая термо-дифференциального анализа аморфного льда (3) ( $Q < 0$  – экзотермический эффект,  $Q > 0$  – эндотермический).

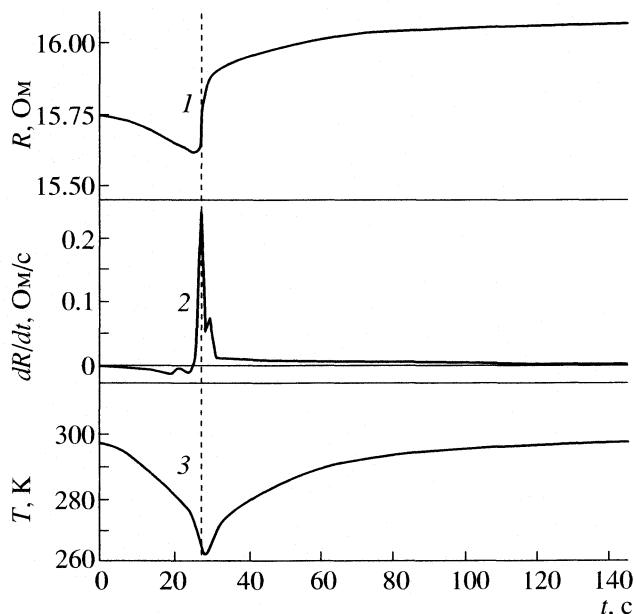


Рис. 3. Зависимости сопротивления медной пленки (1), скорости изменения сопротивления (2) и температуры пленки (3) от времени в процессе кристаллизации воды, находящейся в контакте с пленкой. Вертикальной пунктирной линией отмечен момент кристаллизации воды.

эффект вызван интенсивным испарением льда, которое усиливается при помещении образца в вакуум [10]. Эндотермический эффект, вероятно, накладывается на экзотермический. Любопытно, что скорость деформации аморфного льда под действием внешней нагрузки также проходит через максимумы при данных температурах [10]. “Размягчение” льда связывалось с освобождением неравновесных ориентационных дефектов.

Таким образом, структурная релаксация льда является причиной ускорения коррозии металлов, контактирующих со льдом (опыты с отжигом подтверждают этот вывод: после отжига структурная релаксация отсутствует, одновременно отсутствует коррозия). Наибольшее ускорение коррозии алюминиевой пленки наблюдается при температурах 121, 192, 250, 273 К, медной пленки – при температурах 192, 213, 233, 250, 273 К.

Для количественных оценок прореагировавшего вещества измерены сопротивления медных пленок перед началом и после термостимулированной коррозии при различных значениях ТКС пленок (таблица). Оценки количества вещества будут выполнены ниже.

Значительное изменение электропроводности обнаружено нами в экспериментах второго типа – при кристаллизации воды на поверхности медной

Сопротивления медных пленок перед началом ( $R_n$ ) и после термостимулированной коррозии ( $R_k$ ) при различных значениях ТКС ( $T = 300$  К)

| № | ТКС $\times 10^{-4}$ , град $^{-1}$ | $R_n$ , кОм | $R_k$ , кОм |
|---|-------------------------------------|-------------|-------------|
| 1 | -1                                  | 113.6       | 156         |
| 2 | -6.3                                | 237.3       | 387.8       |
| 3 | +50                                 | 11.29       | 12.8        |

пленки. Измерения также выполняли с частотой 10 Гц. Случайная погрешность составляла  $<0.1\%$ , систематическая  $<5\%$ . Кривая 1 рис. 3 показывает типичное поведение сопротивления пленки с размещенной на ней каплей воды в процессе откачивания рабочего объема вакуумным насосом. Вначале, в течение 25 с, сопротивление медной пленки из-за положительного ТКС *обратно* уменьшается на 0.15 Ом по мере понижения температуры капли до точки замерзания. Изменение сопротивления, связанное с коррозией, за это время ничтожно мало. При замерзании капли, длящемся  $\sim 1$  с, сопротивление пленки *необратимо* увеличивается на 0.26 Ом. Данное увеличение сопротивления связано с коррозией. После замерзания капли интенсивность испарения молекул с ее поверхности резко падает, идет испарение из области контакта льда с металлической пленкой, тепловой контакт льда с пленкой ухудшается и температура пленки начинает медленно увеличиваться за счет внешнего теплоподвода (хотя капля остается замерзшей), при этом сопротивление пленки несколько увеличивается в соответствии с ТКС меди. Коррозия за все время, следующее после окончания процесса замерзания, ничтожно мала. Ход температуры медной пленки в процессе эксперимента схематично изображен на рис. 3 кривой 3.

Кривая 2 рис. 3 изображает зависимость производной сопротивления пленки от времени (по-

лучена дифференцированием кривой  $I$  и усреднением результатов путем вычисления плавающего среднего по трем точкам). Производная пропорциональна скорости расхода металла при коррозии.

Таким образом, при кристаллизации воды скорость коррозии меди многократно увеличивается по сравнению с таковой в жидкой переохлажденной воде при той же температуре. После окончания кристаллизации скорость коррозии быстро уменьшается. Отметим также, что при обратном фазовом переходе – плавлении льда – ускорение коррозии не наблюдается.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно представлениям электрохимии, коррозия металла, помещенного в водный раствор, может протекать по схеме с водородной деполяризацией в том случае, когда электродный потенциал металла ниже электродного потенциала водорода. Из ряда металлов Al, Fe, Cu, Ag со значениями стандартных потенциалов  $-1.662$ ,  $-0.44$ ,  $0.337$ ,  $0.779$  В, соответственно, по схеме с водородной деполяризацией в нейтральном растворе могут корродировать алюминий и железо (электродный потенциал водорода равен  $-0.059\text{pH} = -0.413$  В при  $\text{pH} 7$ ; электродные потенциалы отсчитываются относительно потенциала водородного электрода в кислой среде с  $\text{pH} 0$ ). Коррозия меди и серебра по данной схеме невозможна термодинамически. Но в присутствии растворенного в воде кислорода все перечисленные металлы могут корродировать по схеме с кислородной деполяризацией, поскольку электродный потенциал процесса восстановления кислорода составляет  $1.229 - 0.059\text{pH} = 0.816$  В при  $\text{pH} 7$ .

Во льду электродные потенциалы отличаются от потенциалов в растворе. В первом приближении можно ожидать, что из-за высокого значения  $\text{pH}$  льда ( $\text{pH} 11$  вблизи температуры кристаллизации) электродные потенциалы водорода и кислородного процесса будут на  $0.24$  В ближе, например, к электродному потенциалу алюминия по сравнению с их положениями в жидком растворе. В таком случае, по схеме с водородной деполяризацией во льду может корродировать алюминий, а по схеме с кислородной деполяризацией все перечисленные металлы за исключением серебра. В проведенных нами опытах (рис. 1) заметно корродировали все металлы кроме серебра, а в опытах (рис. 3) корродировала медь. Следовательно, можно заключить, что коррозия протекала по схеме с кислородной деполяризацией.

Возникает вопрос о происхождении кислорода во льду. В аморфном льду, который получали конденсацией паров предварительно обезгаженной (вакуумированием) воды, появление кислорода в процессе роста льда маловероятно. Скорее

всего, он появлялся после напуска воздуха в камеру с готовым образцом льда. Вследствие рыхлой структуры аморфного льда воздух, по-видимому, довольно легко мог проникать через микропоры в область контакта льда с металлом. Относительно происхождения кислорода в опытах второго типа можно предположить, что молекулы кислорода были адсорбированы из воздуха на поверхность металла до начала эксперимента. Действительно, согласно наблюдениям, наибольшей коррозии подвергались металлические пленки, выдержанные на воздухе в течение нескольких дней, а наименьшей – пленки, выдержанные в течение нескольких часов.

Оценим количество прореагировавшего металла в опыте при термостимулированной коррозии на основе приведенных в таблице данных по электросопротивлению пленок меди. Для пленок № 1 и № 2 с  $\text{TKC} < 0$ , в соответствии с одной из важных работ в области тонкопленочных технологий [9], по-видимому, характерна островковая структура с туннельной проводимостью между островками при энергии активации туннелирования  $E \leq kT$  (именно такие пленки характеризуются значением  $\text{TKC} \leq 0$ ). Очевидно, что туннельная проводимость чувствительна прежде всего к коррозии вблизи краев островка. Диаметр островка при коррозии уменьшается, расстояние между краями ближайших островков увеличивается, туннельная проводимость снижается.

Туннельная проводимость описывается выражением:

$$\sigma \sim \exp(-L/\lambda - E/kT) \approx \exp(-L/\lambda), \quad (1)$$

где  $L$  – длина прыжка между краями ближайших островков,  $\lambda = 2 \text{ \AA}$  – длина убывания волновой функции в диэлектрике [9], который разделяет металлические островки,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Отношение конечного сопротивления пленки  $R_k$  к начальному сопротивлению  $R_n$ , в соответствии с (1), равно  $R_k/R_n = \sigma_n/\sigma_k = \exp[(L_k - L_n)/\lambda]$ . С другой стороны, согласно таблице, для пленки № 1 имеем  $R_k/R_n = 1.37$ . Приравняв правые части выражений, получим  $L_k - L_n = \lambda \ln(1.37)$ . Изменение длины прыжка вследствие коррозии составит  $L_k - L_n = 0.63 \text{ \AA}$ . Это соответствует толщине корродирующего слоя  $0.31 \text{ \AA}$ . Оценка для пленки № 2 ( $R_k/R_n = 1.63$ ) дает  $L_k - L_n = 0.98 \text{ \AA}$ , откуда следует толщина корродирующего слоя  $\sim 0.5 \text{ \AA}$ .

Оценим также количество корродирующего вещества для пленки № 3 с  $\text{TKC} > 0$ , близким к  $\text{TKC}$  меди ( $42 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ ). Проводимость пленки с  $\text{TKC} > 0$  уже, видимо, не является туннельной. Она может осуществляться по слившимся вместе металлическим островкам, образующим бесконечный проводящий кластер. Согласно [9], металлические островки пленок металлов могут сли-

ваться вместе уже при толщине  $d = 5\text{--}10 \text{ \AA}$  (при этом ширина островков составляет  $150\text{--}300 \text{ \AA}$ ). Изменение сопротивления такой пленки при коррозии связано с изменением ее средней толщины. Сопротивление пленки в нашем эксперименте увеличивается примерно на 12%. Это соответствует уменьшению толщины пленки на  $0.6\text{--}1 \text{ \AA}$ .

Все три оценки дали близкие значения толщины корродирующего слоя меди, равного в среднем  $0.5 \text{ \AA}$  (с погрешностью  $-50 \pm 100\%$ ) или  $\sim 20\%$  атомов поверхностного монослоя меди. Согласованность оценок может служить аргументом в пользу справедливости предположения о туннельной (островковой) проводимости для пленок с  $\text{TKC} < 0$ , а также объемной проводимости для пленок с  $\text{TKC} > 0$ .

Оценим количество прореагировавшей меди в экспериментах второго типа. При уточненных размерах пленки  $20 \times 4.5 \text{ мм}^2$ , диаметре капли воды в центре пленки – 3 мм, начальном сопротивлении пленки 15.75 Ом, конечном – 16.01 Ом, получим изменение толщины пленки  $5 \times 10^{-10} \text{ м}$ . Это соответствует уменьшению толщины на 1–1.5 монослоев.

Обсудим возможный механизм ускорения коррозии. Особенностью коррозии в наших опытах по сравнению с большинством известных реакций в замороженных растворах является то, что исходные реагенты (атомы металла, кислорода и молекулы воды) находятся в непосредственном контакте друг с другом. При этом они расходуются за время опыта не полностью (20 % атомов металла в поверхностном слое в экспериментах первого типа) или практически полностью (100% атомов металла в поверхностном слое в экспериментах второго типа). Таким образом, скорость реакции в экспериментах, по-видимому, не лимитировалась процессами диффузионного переноса реагентов к месту реакции и удаления продуктов реакции от него, а только величиной потенциального барьера реакции.

Мы предполагаем, что ускорение коррозии может происходить благодаря высвобождению энергии при рекомбинации неравновесных ориентационных дефектов  $L$ - и  $D$ -типа, а также протонов и гидроксид-ионов при структурных превращениях льда и при кристаллизации воды [10]. Эта энергия может выделяться на центре рекомбинации в виде его колебаний, а затем посредством столкновений атомов передаваться реагентам и способствовать преодолению барьера реакции. Для сравнения отметим, что энергия рекомбинации указанных дефектов (0.68 и 0.98 эВ соответственно) сравнима или превышает барьеры коррозии: для алюминия – 0.73 эВ, для меди – 0.52 эВ, для железа – 0.63 эВ [11].

Оценим концентрацию неравновесных дефектов в наших опытах. Пусть рекомбинация одной

пары дефектов способствует химическому превращению одного атома металла. Положим также, что вследствие интенсивной поверхностной рекомбинации дефекты сначала диффундируют из льда к поверхности металла, а затем рекомбинируют. Полное количество прореагировавшего металла за время эксперимента составит:  $I = NL$ , где  $N$  – полная неравновесная концентрация дефектов,  $L = (D\tau)^{0.5}$  – длина диффузии дефектов,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\tau$  – время жизни. Выше было показано, что в опытах первого типа  $I$  составляет 20% атомов монослоя меди, т.е.  $I = 3 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ . Для ориентационных дефектов при  $\tau = 2 \times 10^{-5} \text{ с}$ ,  $D = 1.6 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $L = 2 \times 10^{-9} \text{ м}$  [12] концентрация составит  $N = 1.5 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$ . В случае протонов и гидроксид-ионов при  $\tau = 10^{-3} \text{ с}$ ,  $D = 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $L = 3 \times 10^{-6} \text{ м}$  получим  $N = 10^{24} \text{ м}^{-3}$ .

Полученное значение концентрации ориентационных дефектов ( $10^{27} \text{ м}^{-3}$ ) на практике вполне допустимо. Теоретически оно может достигать  $10^{28} \text{ м}^{-3}$  [12]. Рассчитанное же значение концентрации протонов и гидроксид-ионов ( $10^{24} \text{ м}^{-3}$ ) во льду не достижимо практически. Оно не может быть выше концентрации таковых в жидкой воде, из которой образовывали вначале пар, а затем конденсировали пар в лед, т.е.  $10^{21} \text{ м}^{-3}$ . Таким образом, ориентационные дефекты являются наиболее вероятными стимуляторами коррозии при структурных превращениях льда. Этот вывод также распространяется на коррозию при кристаллизации воды (опыты второго типа).

Предложенный нами механизм ускорения коррозии близок по сути к развешиваемым представлениям о механизме реакций в неводных низкотемпературных твердых матрицах [13], но отличается от них тем, что не требует "...накопление колебательной энергии на активном осцилляторе...". В момент структурной релаксации льда локально выделяющейся при рекомбинации пары ориентационных дефектов энергии достаточно для преодоления потенциального барьера.

Следует отметить, что энергия, переданная реагентам от центра рекомбинации, в дальнейшем, после преодоления потенциального барьера, выделяется в виде колебаний продукта реакции. Кроме того, к ней добавляется энергия, выделяющаяся в элементарном химическом акте, поскольку процесс окисления металлов является экзотермическим. Возникает вопрос: не является ли реакция окисления металла самоподдерживающейся за счет экзотермического эффекта? По-видимому, нет, так как из опыта следует, что после очередного термостимулированного структурного превращения льда скорость окисления не остается высокой, а быстро уменьшается, хотя реагенты не израсходованы полностью. При дальнейшем нагревании и очередном структурном превраще-

нии скорость коррозии вновь увеличивается. Опыты с предварительным “отжигом” льда также подтверждают необходимость протекания процессов рекомбинации дефектов для поддержания заметной коррозии.

Интересным альтернативным механизмом генерации неравновесных дефектов во льду вблизи контакта с металлом может быть деформация, трение, разрушение структуры льда при нагревании, обусловленные различием коэффициентов термического расширения льда и металла. Дефекты могли бы далее рекомбинировать, инициируя ускорение реакции. Данный механизм генерации вполне может действовать на практике, но, по-видимому, он не является основным, поскольку в опыте с отжигом, например, последний сводит на нет эффект ускорения реакции, а предложенный механизм образования дефектов способен работать невзирая на отжиг. Кроме того, этот механизм генерации не подходит для описания ускорения гомогенных реакций [1–7], где контакт льда с другими материалами крупных размеров отсутствует.

В заключение выражаем благодарность за поддержку работы академику РАН В.П. Мельникову.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаков В.П., Лотник С.В. Низкотемпературная хемиллюминесценция. М.: Наука, 1987. 176 с.
2. Москович М., Озин Г. Криохимия. Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 594 с.
3. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можяев А.П. Основы криохимической технологии. М.: Высш. школа, 1987. 143 с.
4. Pincock R.E., Kivovsky T.E. // J. Chem. Edu. 1966. V. 43. p. 358.
5. Betterton E.A., Darcy J.A. // J. Atmos. Chem. 2001. V. 40. p. 171.
6. Grant N.K., Clark D.E., Alburn H.E. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 21. P. 4476.
7. Bruice T.C., Butler A.R. // Ibid. 1964. V. 86. № 13. P. 313.
8. Шавлов А.В., Писарев А.Д. // Криосфера Земли. 2004. Т. VIII. № 2. С. 52.
9. Болтаев А.П., Пенин Н.А., Погосов А.О., Пудонин Ф.А. // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. Вып. 4(10). С. 954.
10. Шавлов А.В. Лед при структурных превращениях. Новосибирск: Наука, 1996. 182 с.
11. Герасимов В.В. Прогнозирование коррозии металлов. М.: Металлургия, 1989. 152 с.
12. Шавлов А.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 9. С. 1.
13. Тимашев С.Ф., Трахтенберг Л.И. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 448.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 536.421+541.17

### МЕХАНИЗМ УСКОРЕНИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ВО ЛЬДУ ПРИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ

© 2007 г. А. В. Шавлов, А. А. Рябцева

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт криосферы Земли, Тюмень*

*E-mail: shavlov@ikz.ru*

Поступила в редакцию 16.09.2004 г.

Предложены математические модели ускорения коррозии металлов во льду, претерпевающим термостимулированные структурные превращения, а также во льду на фронте кристаллизации воды. Ускорение коррозии объяснено преодолением барьера реакции за счет энергии рекомбинации неравновесных ориентационных дефектов, высвобождающейся при структурных и фазовых превращениях.

Перспективному с точки зрения создания новых химических технологий явлению ускорения химических реакций в замороженных водных растворах посвящено большое количество работ [1–10]. Установлено, что ускорение претерпевают как органические, так и неорганические реакции. В отдельных случаях скорость реакции в замороженном растворе может в сотни тысяч раз превышать скорость реакции в жидком переохлажденном растворе при той же температуре. Ускорение реакций, как правило, наблюдается на фронте кристаллизации раствора, причем раствор в опыте может быть как жидким, так и твердым (аморфным, стеклоподобным) [1]. Нами наблюдалось ускорение коррозии металлов при микроструктурных превращениях аморфного льда в интервале температур 100–273 К [11, 12].

Среди известных объяснений явления ускорения реакций наиболее распространенными являются концентрирование реагирующих компонентов на фронте кристаллизации растворов [5, 13, 14] (количественное согласие между расчетом и опытом обычно отсутствует), катализ реакций свежесформированной кристаллической поверхностью льда [1] (механизм катализа детально не ясен), более высокая подвижность протонов во льду по сравнению с раствором (для реакций с переносом протона).

В работе [12] нами на основании исследования коррозии металлов во льду, протекающей по схеме с кислородной деполяризацией, был предложен качественный механизм ускорения реакции, основанный на предположении о преодолении барьера реакции за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации неравновесных ориентационных дефектов во время структурных превращений льда, а также при кристаллизации воды. Неравновесные ориентационные дефекты, как было показано, подходят на роль активаторов

коррозии как по концентрации, так и по спектру энергий освобождения из связанного состояния и энергии рекомбинации. В настоящей работе предложена простейшая математическая трактовка данного механизма, т.е. предложена модель ускорения коррозии при термостимулированных структурных превращениях аморфного льда и модель ускорения коррозии на фронте кристаллизации воды.

#### *Механизм термостимулированной коррозии в аморфном льду*

В структурно неравновесном, аморфном льду, получаемом осаждением паров воды на низкотемпературную подложку, скорость коррозии металлов (алюминия, меди и железа) проходила через несколько максимумов при нагревании льда [11, 12]. Максимумы наблюдались в моменты структурных превращений аморфного льда. Последние уверенно детектировались методом дифференциального температурного анализа. Предлагаемый нами механизм термостимулированного ускорения коррозии металлов в аморфном льду заключается в освобождении неравновесных ориентационных дефектов из связанного состояния в процессе очередной структурной релаксации льда, диффузии дефектов из объема льда к границе с металлом (в силу высокой скорости поверхностной рекомбинации), рекомбинации с дефектом противоположного типа, выделения энергии рекомбинации до 0.68 эВ в виде колебаний рекомбинационного центра на поверхности металла, далее, передаче энергии колебаний реагентам путем столкновений, ускорении коррозии посредством преодоления барьера реакции (для алюминия барьер – 0.73 эВ, для меди – 0.52 эВ, для железа – 0.63 эВ [15]). Полагаем, что именно объемные дефекты имеют отношение к корро-

зии. Это предположение основано на том, что максимумы скорости коррозии совпадают по температуре с максимумами термодифференциального анализа и максимумами скорости деформации “объемного” аморфного льда [12, 16]. В коррозии могут участвовать и поверхностные дефекты, но они имеют энергии связи, отличающиеся от объемных, и должны проявляться при иных температурах, чем объемные. Заметим, что в цитируемых в [12] опытах по коррозии реагирующие вещества – атомы металла, молекулы воды и кислорода – находились в непосредственном контакте друг с другом (относительно кислорода необходимо дополнительные численные обоснования), и за время опыта расходовались не полностью. Поэтому было сделано заключение, что реакцию контролирует скорость преодоления потенциального барьера, а не процессы диффузионного переноса реагентов и продуктов реакции.

Приведем численное обоснование того, что скорость коррозии в цитируемых опытах не лимитировалась диффузией атмосферного кислорода сквозь пористый аморфный лед к месту реакции – поверхности металла. Согласно [16], средний размер пор аморфного льда, получаемого медленным осаждением водяных паров на холодную (~80 К) подложку, составляет около одного микрона. С другой стороны, длина свободного пробега молекулы кислорода в воздухе при атмосферном давлении, при котором проводились опыты, также равна примерно этой величине. Учитывая также, что объем порового пространства составлял несколько десятков процентов от объема аморфного льда, приходим к выводу, что молекулы кислорода почти беспрепятственно могли диффундировать из атмосферы к поверхности металла сквозь толщу льда. Толщина диффузионного слоя воздуха при довольно сильной конвекции в условиях опыта была больше толщины льда и составляла несколько миллиметров. Поэтому скорость диффузионного притока кислорода к поверхности металла могла достигать  $D_B(N_B/L_B) = 10^{23} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , где  $D_B = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $N_B = 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ,  $L_B = 10^{-3} \text{ м}$  – коэффициент диффузии, концентрация молекул и толщина диффузионного слоя в воздухе. В цитируемых опытах скорость реакции составляла  $10^{17} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$  (см. рис. 1), т.е. была на несколько порядков меньше допустимой скорости диффузии кислорода к поверхности металла, следовательно, ею не лимитировалась, как и было отмечено выше.

Говоря об освобождении неравновесных ориентационных дефектов из связанного состояния, мы имеем в виду связь с ловушками разного типа, характеризующимися различными энергиями связи с дефектами. В качестве ловушек могут выступать вакансии (простые, двойные и т.д.), поверхности крупных пустот, междоузлия, ионные дефекты и т.п. На врезке рис. 1 изображена энер-

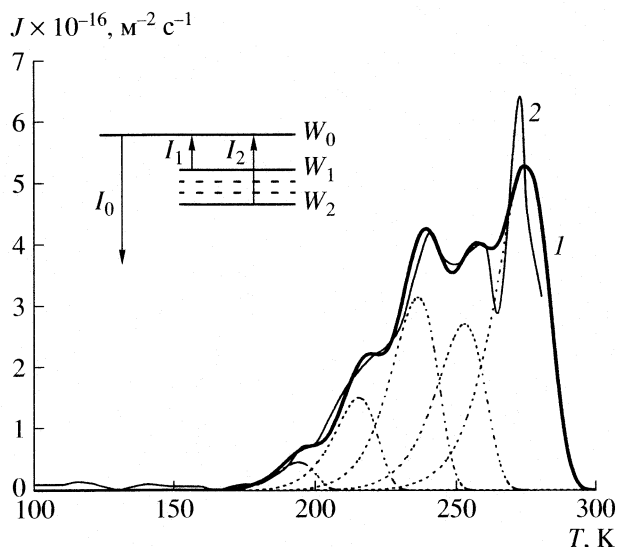


Рис. 1. Зависимости скорости термостимулированной коррозии ( $J$ ) от температуры: 1 – расчет, 2 – опыт. На врезке: диаграмма энергетических переходов неравновесных дефектов в аморфном льду.

гетическая диаграмма ориентационных дефектов (для определенности  $L$ -дефектов) во льду;  $W_0$  – энергия дефектов в свободном (подвижном) состоянии,  $W_1, \dots, W_i$  – энергии неравновесных дефектов, захваченных ловушками 1, ...,  $i$ ,  $I_1, \dots, I_i$  – процессы термоактивации захваченных дефектов в свободное состояние,  $I_0$  – процесс рекомбинации свободных дефектов с дефектами противоположного типа. Система уравнений, описывающая поведение неравновесных дефектов и скорости коррозии во льду,  $x \geq 0$ , имеет вид:

$$J = D \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=0} \quad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n}{\tau} + \sum_{i=1}^M \gamma_i n_{si} P \exp \left[ \frac{W_0 - W_i}{k(T_0 + \omega t)} \right], \quad (2)$$

$$\frac{\partial n_{si}}{\partial t} = -\gamma_i n_{si} P \exp \left[ \frac{W_0 - W_i}{k(T_0 + \omega t)} \right], \quad i = 1 \dots M, \quad (3)$$

с начальными и граничными условиями:

$$n|_{t=0, x \geq 0} = 0, \quad n_{si}|_{t=0, x \geq 0} = N_i, \quad n|_{t \geq 0, x=0} = 0, \quad (4)$$

где  $J$  – скорость коррозии, равная потоку дефектов из объема льда к границе с металлом (полагаем, что энергия единичного акта рекомбинации расходуется на преодоление барьера химического превращения одного атома металла);  $n$  – концентрация свободных дефектов на уровне  $W_0$ ;  $n_{si}$  – концентрация захваченных дефектов ловушками с энергией  $W_i$ ;  $\gamma_i$  – коэффициент захвата ловушками  $i$ ;  $P$  – плотность состояний на уровне  $W_0$ ;  $N_i$  – начальная концентрация захваченных дефектов

ловушками  $i$ ;  $D$  – коэффициент диффузии дефектов во льду;  $\tau$  – время рекомбинации;  $\omega$  – скорость нагревания;  $T_0$  – температура, с которой начинается нагревание;  $M$  – количество типов ловушек. Дефекты противоположного типа ( $D$ -дефекты) для простоты считаем связанными на своих ловушках и соответствующие кинетические уравнения для них не рассматриваем. В уравнении (2), в правой части, первое слагаемое описывает скорость изменения концентрации  $n$  за счет диффузии, второе слагаемое – за счет рекомбинации, третье – за счет тепловой генерации. Уравнение (3) описывает скорость убыли концентрации  $n_{si}$  вследствие тепловой генерации.

В соответствии с системой уравнений (1)–(4), скорость коррозии проходит через максимумы при нагревании аморфного льда. Приближенное аналитическое решение системы показывает, что энергия активации захваченных дефектов  $W_0 - W_i$  связана с температурой максимума скорости коррозии  $T_i$ , с полушириной максимума на температурной шкале  $\Delta T_i$  и со скоростью нагревания  $\omega$  следующими соотношениями [16]:

$$\begin{aligned} W_0 - W_i &= 1.69kT_i^2/\Delta T_i, \\ \tau_i \exp(W_i/kT_i) &= kT_i^2/(\omega W_i), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\tau_i = (s_i v N_0)^{-1}$ ,  $s_i = 10^{-20} \text{ м}^2$  – сечение захвата дефектов ловушками,  $v = 300 \text{ м/с}$  – тепловая скорость движения свободных дефектов,  $N_0 = 3 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$  – плотность состояний свободных дефектов, равная плотности молекул воды во льду. С хорошей точностью выполняется упрощенное соотношение между энергией активации, отсчитываемой в электронвольтах, и температурой максимума:

$$E_a = W_0 - W_i = 0.00254T_i - 0.0169. \quad (6)$$

Ниже приведены рассчитанные по формуле (6) энергии активации ( $E_a$ ) дефектов из ловушек (температуры максимумов скорости коррозии взяты из [12]):

|                   |      |      |      |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|
| $T, \text{ К}$    | 121  | 192  | 213  | 233  | 250  | 273  |
| $E_a, \text{ эВ}$ | 0.29 | 0.47 | 0.52 | 0.57 | 0.62 | 0.68 |

На кривой 1 рис. 1 изображена рассчитанная численными методами с помощью системы уравнений (1)–(4) зависимость скорости термостимулированной коррозии меди от температуры при концентрации ориентационных дефектов на разнотипных ловушках  $N_1 = 4 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ,  $N_2 = 1.5 \times 10^{26} \text{ м}^{-3}$ ,  $N_3 = 3.3 \times 10^{26} \text{ м}^{-3}$ ,  $N_4 = 3.1 \times 10^{26} \text{ м}^{-3}$ ,  $N_5 = 6.5 \times 10^{26} \text{ м}^{-3}$ . Суммарная концентрация дефектов  $N = \sum N_i = 1.5 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$ . Используются следующие значения параметров:  $D = 1.6 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $\tau = 2 \times 10^{-5} \text{ с}$ ,  $\gamma_i = 3 \times 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $P = 3 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $T_0 = 100 \text{ К}$ ,  $\omega = 0.4 \text{ м/с}$ . На кривой 2 рис. 1 представлена аппрок-

симируемая экспериментальная зависимость скорости коррозии, выраженная в единицах ( $\text{м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) вместо использованных в [12] единиц скорости относительного изменения электропроводности ( $\%/с$ ). Систематическая погрешность пересчета из одних единиц в другие составляет  $50 \pm 100\%$ . Она определяется погрешностью расчета изменения электропроводности металлических островковых пленок за счет изменения длины прыжка электрона (при туннельной проводимости). Из рис. 1 видно, что точность аппроксимации можно считать удовлетворительной.

#### Механизм коррозии на фронте кристаллизации

В [12] исследована коррозия металлической пленки при замораживании нанесенной на пленку капли воды. При замерзании капли, длящемся в опытах  $\sim 1 \text{ с}$ , сопротивление пленки необратимо увеличивалось. Согласно оценкам, при коррозии расходовалось количество металла, равное примерно одному моноатомному поверхностному слою, т.е. ровно столько металла, сколько находилось в непосредственном контакте с другими реагентами. Предлагаемый нами механизм ускорения коррозии при кристаллизации воды аналогичен механизму термостимулированной коррозии аморфного льда, т.е. включает диффузию неравновесных ориентационных дефектов из объема льда к поверхности металла, их рекомбинацию, передачу энергии колебаний от центра рекомбинации реагентам, ускорение реакции за счет облегчения преодоления потенциального барьера. Полагаем, как и в предыдущей модели, что именно объемные дефекты льда имеют отношение к коррозии, а не локализованные поверхностные. Последних количественно недостаточно для окисления одного моноатомного слоя металла. Отличие предлагаемого механизма от механизма термостимулированной коррозии состоит лишь в механике накопления неравновесных ориентационных дефектов на фронте кристаллизации.

Вопрос накопления неравновесных ориентационных дефектов на фронте кристаллизации детально рассматривался в работах [16–19]. На врезке рис. 2 изображена энергетическая диаграмма дефектов вблизи фронта кристаллизации. В соответствии с диаграммой, энергия образования пары дефектов во льду выше, чем в воде. Равновесная концентрация дефектов, наоборот, в воде выше, чем во льду. При кристаллизации воды содержащиеся в ней дефекты попадают в лед на уровень  $E_1$ . При этом их концентрация оказывается много больше равновесной концентрации во льду. Часть дефектов диффундирует вглубь льда, а другая часть диффундирует вдоль уровня  $E_1$  назад в воду, затем релаксирует в основное состояние с энергией  $E_2$ . Вернуться из воды снова в лед за счет диффузии дефекты уже не могут, так как

диффузии препятствует потенциальный барьер. Таким образом, при кристаллизации часть дефектов отторгается растущим льдом, а часть внедряется в него в неравновесном количестве. В целом, в системе соблюдается условие электронейтральности.

Адаптируем систему уравнений для неравновесных дефектов на фронте кристаллизации [17, 18] к нашей проблеме:

$$J = D_{n1} \left. \frac{dm}{dy} \right|_{y=0}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = D_{n1} \frac{\partial^2 m}{\partial y^2} - \frac{m}{\tau_1} \quad (8)$$

с граничными и начальными условиями

$$m|_{t=0, y>0} = n|_{x=-0}, \quad m|_{t \geq 0, y=0} = 0, \quad (9)$$

где  $J$  – скорость коррозии, равная потоку диффузии ориентационных дефектов из льда к поверхности металла (предположительно, рекомбинация одной пары дефектов способствует окислению одного атома металла),  $m$  – концентрация неравновесных ориентационных дефектов во льду. В уравнении (8), в правой части, первое слагаемое описывает изменение концентрации  $m$  за счет диффузии, а второе – за счет рекомбинации с характерным временем  $\tau_1$ . В условии (9)  $n|_{x=-0}$  – концентрация неравновесных ориентационных дефектов на фронте кристаллизации, найденная из системы уравнений, описывающей разделение зарядов между водой и льдом при стационарной кристаллизации [17, 18]. Система для отрицательно и положительно заряженных неравновесных ориентационных  $L$ - и  $D$ -дефектов,  $n$  и  $p$ , соответственно, в воде,  $x > 0$ , имеет вид:

$$D_{n2} \frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{d}{dx}[(v + b_{n2}E)(n + n_2)] - \frac{n + p + np/n_2}{\tau_2} = 0, \quad (10)$$

$$D_{p2} \frac{d^2 p}{dx^2} + \frac{d}{dx}[(v - b_{p2}E)(p + n_2)] - \frac{n + p + np/n_2}{\tau_2} = 0, \quad (11)$$

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (n - p), \quad (12)$$

система для льда,  $x < 0$ , такая же, с заменой подстрочного индекса 2 на 1. В уравнении (10) первое слагаемое описывает скорость изменения  $n$  за счет диффузии, второе слагаемое – за счет перемещения среды относительно фронта кристаллизации и электрического дрейфа, третье – за счет

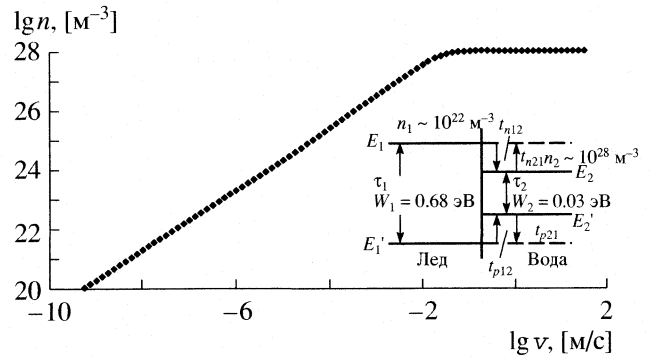


Рис. 2. Зависимость концентрации неравновесных ориентационных дефектов ( $n$ ) во льду от скорости кристаллизации ( $v$ ). На врезке: диаграмма энергетических переходов ориентационных дефектов вблизи фронта кристаллизации воды.  $E_1, E_2$  – энергия отрицательно заряженных ориентационных дефектов во льду и в воде;  $E_1^1, E_2^1$  – то же для положительно заряженных дефектов.

рекомбинации. Смысл уравнения (11) аналогичен уравнению (10); (12) – уравнение Пуассона.

Граничные условия для задачи разделения заряда в соответствии с энергетической диаграммой дефектов (врезка, рис. 2) имеют вид:

$$(j_n + j_p)|_{x=-0} = (j_n + j_p)|_{x=+0}, \quad (13)$$

$$-j_n|_{x=-0} = v(n|_{x=+0} + n_2) - j_{in}|_{x=+0}, \quad (14)$$

$$-j_p|_{x=-0} = v(p|_{x=+0} + n_2) - j_{ip}|_{x=+0}, \quad (15)$$

$$E|_{x=-0} = E|_{x=+0}, \quad (16)$$

$$n|_{x \rightarrow \pm\infty} = p|_{x \rightarrow \pm\infty} = E|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad (17)$$

где  $j_{in}, j_{ip}$  – потоки дефектов на возбужденных уровнях в воде [17]:

$$j_{in}|_{x=+0} = -\frac{n|_{x=-0}}{t_{n12}y_{n2}} + \frac{n|_{x=+0}}{t_{n21}y_{n2}} - vn_1,$$

$$y_{n2} = -\frac{v}{2D_{n2}} - \left( \frac{v^2}{4D_{n2}^2} + \frac{1}{D_{n2}t_{n12}} \right)^{1/2},$$

$$j_{ip}|_{x=+0} = -\frac{p|_{x=-0}}{t_{p12}y_{p2}} + \frac{p|_{x=+0}}{t_{p21}y_{p2}} - vn_1,$$

$$y_{p2} = -\frac{v}{2D_{p2}} - \left( \frac{v^2}{4D_{p2}^2} + \frac{1}{D_{p2}t_{p12}} \right)^{1/2},$$

где  $j_n, j_p$  – потоки дефектов на основном уровне;  $D_{n1}, D_{p1}, b_{n1}, b_{p1}, n_1$  – коэффициенты диффузии, подвижности и равновесная концентрация дефектов во льду;  $D_{n2}, D_{p2}, b_{n2}, b_{p2}, n_2$  – то же в воде;  $E$  – на-

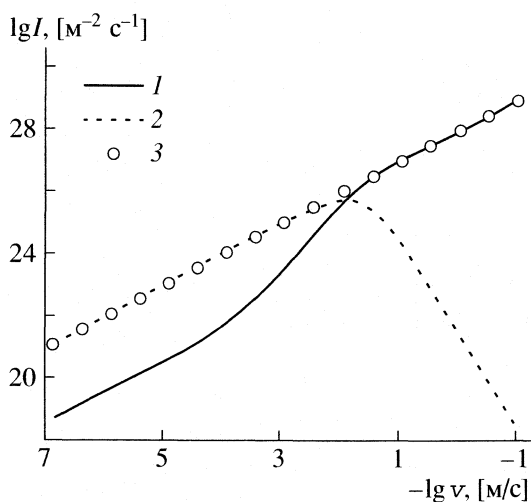


Рис. 3. Зависимости интенсивности рекомбинации и генерации ( $I$ ) ориентационных дефектов от скорости кристаллизации ( $v$ ): 1 и 2 – рекомбинация во льду и в воде соответственно, 3 – интенсивность генерации.

пряженность электрического поля;  $v$  – скорость кристаллизации;  $\tau_1, \tau_2$  – времена рекомбинации во льду и в воде;  $t_{n12}, t_{p12}, t_{n21}, t_{p21}$  – времена релаксации возбужденных дефектов и обратного теплового возбуждения в воде. Условие (13) следует из равенства полных потоков дефектов слева и справа от фронта кристаллизации. Условие (14) показывает, что потоки отрицательно заряженных дефектов с энергией  $E_1$  слева и справа от фронта отличаются на величину потока захватываемых льдом дефектов с уровня  $E_2$  при кристаллизации. Условие (15) для положительно заряженных дефектов аналогично условию (14); (16) – условие электронейтральности системы.

Систему уравнений решали численными методами в линейном приближении, т.е. в уравнениях пренебрегали слагаемыми, содержащими произведения  $np, nE, pE$ , что соответствовало предположению малости возмущения равновесных концентраций и слабости электрического поля. Решения линейной задачи, несомненно, грубы, но технически в десятки–сотни раз легче достигаются, чем решения нелинейной задачи. Численные значения параметров следующие:  $n_1 = 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ,  $b_{n1} = 8 \times 10^{-12} \text{ м}^2/(\text{В с})$ ,  $b_{p1} = b_{n1}/3 = 2.7 \times 10^{-12} \text{ м}^2/(\text{В с})$ ,  $D_{n1} = 1.6 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_{p1} = 0.5 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $\tau_1 = 2 \times 10^{-5} \text{ с}$ ;  $n_2 = 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $b_{n2} = 8 \times 10^{-14} \text{ м}^2/(\text{В с})$ ,  $D_{n2} = 1.6 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $b_{p2} = b_{n2}/3 = 2.7 \times 10^{-14} \text{ м}^2/(\text{В с})$ ,  $D_{p2} = 0.5 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $\tau_2 = 2 \times 10^{-11} \text{ с}$ ,  $t_{n12} = 1/(sv_T P) = 6 \times 10^{-13} \text{ с}$  (при  $s = 10^{-19} \text{ м}^2$ ,  $v_T = 500 \text{ м/с}$ ,  $P = 3 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ),  $t_{n21} = t_{n12}(n_2/n_1) = 6 \times 10^{-7} \text{ с}$ ,  $t_{p12} = 2 \times 10^{-12} \text{ с}$  (при  $s = 10^{-19} \text{ м}^2$ ,  $v_T = 170 \text{ м/с}$ ),  $t_{p21} = 2 \times 10^{-6} \text{ с}$ .

На рис. 2 изображена рассчитанная с помощью уравнений (10)–(17) зависимость концентрации

неравновесных ориентационных дефектов во льду от скорости кристаллизации. При низкой скорости неравновесная концентрация увеличивается пропорционально скорости. При скорости  $>10^{-7} \text{ м/с}$  она становится выше равновесной для льда, равной  $10^{22} \text{ м}^{-3}$ . При скорости  $>10^{-2} \text{ м/с}$  она достигает значения равновесной концентрации в воде,  $10^{28} \text{ м}^{-3}$ , и далее от скорости перестает зависеть. Таким образом, можно ожидать, что скорость коррозии будет неизотермической при скоростях кристаллизации  $>10^{-7} \text{ м/с}$ .

На рис. 3 изображены вычисленные зависимости интенсивности рекомбинации дефектов во льду и в воде от скорости кристаллизации. (Вычисления проводили по формулам

$$\int_{-\infty}^0 [(n+p)/\tau_1] dx \quad \text{и} \quad \int_0^{\infty} [(n+p)/\tau_2] dx$$

соответственно; сравните с рекомбинационными слагаемыми уравнений (10), (11) в линейном случае для воды и, аналогично, для льда.) Здесь же изображена зависимость интенсивности генерации неравновесных носителей на фронте кристаллизации, равная  $vn_2$ . Из рис. 3 следует, что при низкой скорости кристаллизации,  $<10^{-2} \text{ м/с}$ , почти все рождающиеся на фронте кристаллизации неравновесные дефекты (99.5%) отторгаются фронтом и рекомбинируют в воде, и только 0.5% – во льду. При высокой скорости кристаллизации,  $>10^{-2} \text{ м/с}$ , ситуация изменяется: неравновесные дефекты не успевают отторгаться и рекомбинируют, в основном, во льду. Во льду энергия рекомбинации намного выше, чем в воде (0.68 и  $\sim 0.03 \text{ эВ}$  соответственно), поэтому значительное ускорение коррозии, согласно модели, может наблюдаться при скорости кристаллизации  $>10^{-2} \text{ м/с}$ .

На рис. 4 представлена вычисленная по формуле

$$\int_0^t J dt$$

(при высокой скорости кристаллизации) зависимость количества прореагировавших атомов металла на единице площади поверхности пленки ( $\text{м}^{-2}$ ) от времени и аналогичная зависимость, взятая из опыта [12] и приведенная к размерности  $\text{м}^{-2}$ , из единиц электрического сопротивления металлической пленки. Систематическая погрешность пересчета достигает 50% и определяется погрешностью измерения геометрических размеров металлической пленки диаметром капли воды на пленке и т.п. Кристаллизация начинается в момент времени  $t = 0$ . В опыте корродирует количество металла, заключающееся в одном поверх-

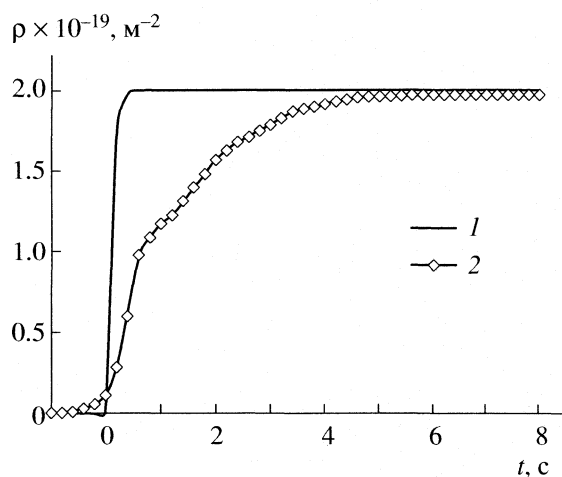


Рис. 4. Зависимости количества прореагировавших атомов металла на единице площади пленки ( $\rho$ ) от времени ( $t$ ).

ностном монослое металлической пленки. Согласно расчету и опыта удовлетворительное.

При обратном фазовом переходе – плавлении льда – ускорения коррозии не происходит. Это объясняется тем, что полная концентрация дефектов в области фронта плавления истощается [17], и интенсивность рекомбинации, а с ней и интенсивность реакции, оказываются ниже термодинамически равновесной интенсивности. В области фронта плавления интенсивность тепловой генерации дефектов преобладает над интенсивностью рекомбинации.

В заключение отметим, что предложенный в настоящей работе механизм ускорения коррозии является довольно простым и универсальным. При рекомбинации ориентационных дефектов энергия колебаний рекомбинационного центра может эффективно передаваться при столкновениях реагентам любого химического сорта (при близких массах соударяющихся атомов). Следовательно, предложенный механизм может оказаться пригодным для объяснения ускорения любых реакций (иницируемых структурными пре-

ращениями ледяной матрицы), в которых реагентам приходится преодолевать потенциальный барьер.

Выражаем благодарность В.П. Мельникову за поддержку работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаков В.П., Лотник С.В. Низкотемпературная хемиллюминесценция. М.: Наука, 1987. 176 с.
2. Московиц М., Озин Г. Криохимия. Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 594 с.
3. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. М.: Химия, 1978. 296 с.
4. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можавев А.П. Основы криохимической технологии. М.: Высш. школа, 1987. 143 с.
5. Betterton E.A., Darcy J.A. // J. Atmos. Chem. 2001. V. 40. P. 171.
6. Bianco R., Hynes J.T. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 2. P. 309.
7. Goff H.D. // Food Res. Int. 1992. V. 25. P. 317.
8. Goff H.D., Verespej E., Jermann D. // Thermochim. Acta. 2003. V. 399. P. 43.
9. Horn A.B., Sodeau J.R., Williams N.A., Roddis T.R. // J. Phys. Chem. (A). 1998. V. 102. P. 6107.
10. Ramondo F., Sodeau J.R., Roddis T.B., Williams N.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. № 2. P. 2309.
11. Шавлов А.В., Писарев А.Д. // Криосфера Земли. 2004. Т. VIII. № 2. С. 48.
12. Шавлов А.В., Писарев А.Д., Рябцева А.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7.
13. Pincock R.E., Kiovsky T.E. // J. Chem. Edu. 1966. V. 43. P. 358.
14. Pincock R.E. // Acc. Chem. Res. 1969. № 2. P. 97.
15. Герасимов В.В. Прогнозирование коррозии металлов. М.: Металлургия, 1989. 152 с.
16. Шавлов А.В. Лед при структурных превращениях. Н.: Наука, 1996. 188 с.
17. Шавлов А.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 9. С. 1626.
18. Шавлов А.В. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 947.
19. Шавлов А.В. // Криосфера Земли. 1998. Т. II. № 2. С. 58.

## ДОСТИЖИМЫЙ ПЕРЕГРЕВ БУТАДИЕНОVOГО КАУЧУКА

© 2007 г. О. Ф. Шлэнский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 15.05.2006 г.

Представлены результаты опытного определения скоростей терморазложения и достижимого перегрева бутадиенового каучука СКД-методом контактного термического анализа в условиях быстрого нагрева образцов. Дано их сопоставление с литературными данными исследований продуктов разложения бутадиеновых каучуков аналогичного химического состава в условиях флеш-пиролиза методами ИК-фурье-спектроскопии.

Бутадиеновые каучуки (БК) широко используются в производстве резинотехнических изделий, эбонитов, а также смесевых твердых топлив [1, 2]. Для оценки термостойкости БК в условиях интенсивного нагрева необходимо иметь сведения о характеристиках кинетики их деструкции. В частности, о температурах достижимого перегрева (ТДП), регистрируемых импульсными методами [3, 4].

В данной работе впервые рассмотрено опытное определение ТДП бутадиенового стереорегулярного каучука СКД (ГОСТ 14924-75), основные физико-механические свойства и технология изготовления которого приведены в [5].

Для исследований использован импульсный нагрев пленки расплава БК путем нанесения ее на поверхность металлической пластины-подложки, предварительно нагретой до постоянной температуры [4, 6, 7]. Для нанесения пленки на подложку использовали образец полимера с небольшой массой (3–5 г) с заостренным выступом, который вводится в контакт с подложкой (рис. 1). Если температура подложки превышает температуру плавления полимера, в результате движения выступа образца вдоль поверхности с небольшим усилием прижатия ( $\sim 0.01$  Н) на полированной поверхности подложки, как это видно на снимке, образуется вытянутый след – слой расплава полимера. После прогрева расплава до температуры подложки процесс термодеструкции полимера происходит при постоянной температуре, которая контролируется термопарой, зачеканенной у поверхности подложки.

Принципиальное значение при проведении испытаний имеет выбор толщины  $\delta$  пленки расплава полимера, которую определяли путем взвешивания образца до и после нанесения пленки на подложку:  $\delta = \Delta M / (\rho \Delta S)$ , где  $\rho$  – плотность,  $\Delta M$  – убыли массы образца в результате опыта,  $\Delta S$  – площадь поверхности пленки расплава. Испытания показали, что при толщинах  $\delta < 20$  мкм пленка легко проницаема для выделяющихся газов,

которые диффундируют к ее поверхности за время пребывания на подложке, не скапливаясь под пленкой и не отделяя ее от металла. При этом расплав плотно удерживается на поверхности силами адгезии, что обеспечивает хороший тепловой контакт между подложкой и расплавом.

Иначе обстоит дело при больших толщинах пленки ( $\delta > 20$  мкм): под пленкой возникают и растут во время испытания многочисленные пузырьки, заполненных газообразными продуктами разложения. Пузырьки газа отслаивают пленку от поверхности подложки (так называемый льяйденфростовский эффект). При этом температура отслоившихся участков пленки уменьшается в результате протекания эндотермических реакций деструкции и становится значительно ниже температуры подложки. Поскольку термопара для измерения температуры полимера установле-

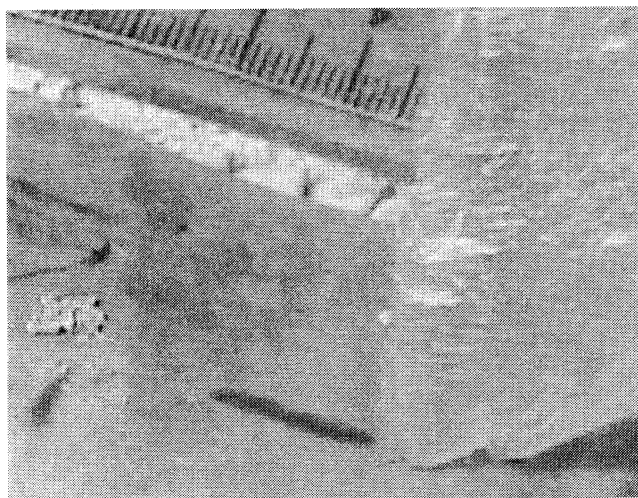


Рис. 1. Кадр видеосъемки процесса нанесения пленки расплава СКД на металлическую подложку при  $480^\circ\text{C}$ , длина расплава  $l = 15$  мм. Расположение термопары на поверхности подложки и реперного вещества, на втором плане – шкала масштабной линейки.

на на поверхности подложки, температура отслоенной пленки становится неконтролируемой. С учетом указанных особенностей во избежание отслоения толщина пленки в испытаниях была ограничена значениями  $\delta = 5\text{--}7$  мкм. Время прогрева пленки  $\tau$  существенно зависит от толщины пленки:  $\tau \approx \delta^2/a$ , где  $a$  – температуропроводность. При выбранных толщинах пленки, отсутствии ее отслоения от подложки при хорошем тепловом контакте с подложкой время прогрева  $\tau$  полимера до температуры подложки не превышало 0.01 с, и начальный темп нагрева достигал  $10^5$  К/с. После прогрева пленки до температуры подложки процесс деструкции СКД происходил при фиксированной температуре, регистрируемой милливольтметром.

Процесс термодеструкции пленки расплава регистрировали по убыли вещества с поверхности подложки с помощью видеосъемки. При температурах  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  время разложения пленки расплава ( $t_p$ ) составляло от нескольких секунд до нескольких десятков секунд, и его регистрировали по времени пребывания (видимого изображения) расплава на подложке с помощью секундомера и по числу кадров видеосъемки с учетом продолжительности нанесения расплава (от момента касания образца с подложкой до момента его отделения от подложки).

При температурах свыше  $450^\circ\text{C}$  время разложения  $t_p$  значительно сокращалось – до нескольких секунд и долей секунды, что исключало возможность регистрации его секундомером. В этом случае, т.е. при высоких скоростях газификации пленки расплава, по мере продвижения образца по поверхности подложки конец вытянутой пленки расплава перемещался вслед его началу, в точке касания образца с подложкой с той же постоянной линейной скоростью (как постепенно исчезает хвост кометы, движущийся со скоростью самой кометы).

Длина следа расплава значительно сокращалась, и изображение расплава размещалось в пределах видимости одного кадра, что позволяло определить время разложения расплава полимера по результатам видеосъемки. Для этого длину следа ( $l$ ) расплава на подложке измеряли с помощью масштабной линейки, которая отчетливо видна на снимке. Видеосъемка позволяет также определить скорость ( $v$ ) движения исходного образца, как отношение пути, регистрируемого по пройденному расстоянию между делениями шкалы масштабной линейки, ко времени его продвижения между начальной и конечной отметками (делениями) шкалы. Тогда время реакции разложения полимера ( $t_p$ ) составляет величину  $t_p = l/v$ .

В результате проведения серии испытаний СКД при различных температурах была установлена зависимость  $t_p$  от температуры. На рис. 2 эта

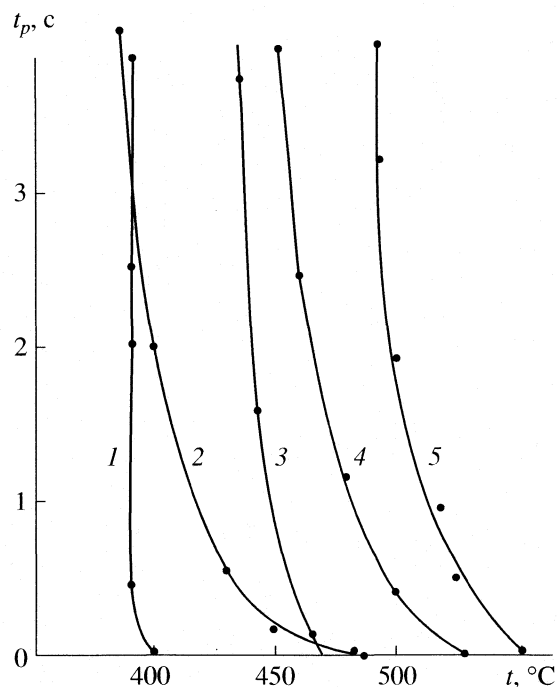


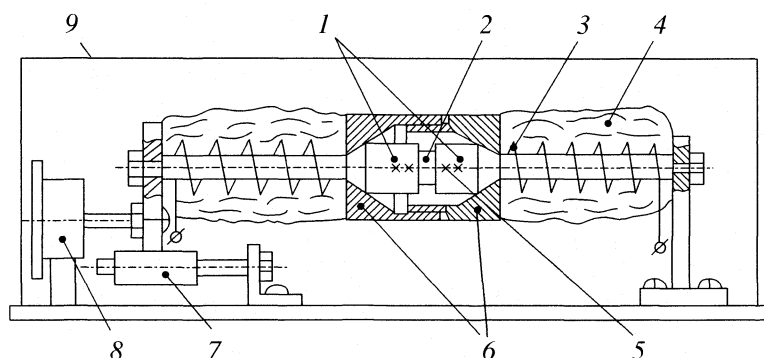
Рис. 2. Зависимости времени терморазложения различных веществ от температуры: 1 – минерал колеманит [5, 6], 2 – полиметилметакрилат [4, 5], 3 – поливинилхлорид [4, 5], 4 – полистирол [4, 5], 5 – пленки СКД.

зависимость приведена наряду с данными для других веществ [6, 7]. Результаты испытаний удовлетворительно соответствуют уравнению

$$t_p = A(T_l - T)^{3.3},$$

где  $A = 5 \times 10^{-5}$  с/К<sup>3.3</sup>. За величину ТДП при нормальном давлении принята температура  $T_l = 833 \pm 10$  К, выше которой длина следа ( $l$ ) расплава СКД и соответственно время  $t_p$  сокращаются до нулевого значения (с точностью эксперимента):  $T_l = \lim_{(l \rightarrow 0)} T$ . Нагреть пленку СКД до более высоких температур не удастся, так как возникающий на подложке расплав полностью разлагается сразу в момент помещения на подложку, и видеосъемка его не регистрирует. Более подробно методика испытаний, ее погрешности и результаты других исследований описаны в [4, 6, 7].

Для испытаний при повышенных давлениях с темпами нагрева до  $100\text{--}500$  К/с образцы помещали в герметичные пакеты из алюминиевой фольги, которые сжимали между торцами металлических стержней, предварительно нагретыми до постоянной температуры на установке контактного термического анализа [4, 7] (рис. 3). Убыль массы вещества определяли путем взвешивания пакетов до и после каждого испытания на аналитических весах. Усилие сжатия пакета  $F$ , создаваемое электромагнитом, определяет величину давления  $p$ ,



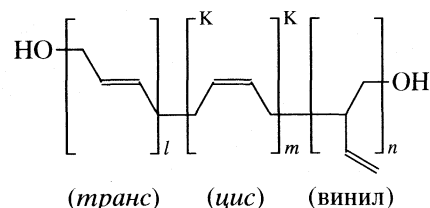
**Рис. 3.** Схема установки контактного термического анализа с нагревом образцов в пакетах: 1 – стальные стержни, 2 – образец, 3 – электроспираль обогрева, 4 – термоизоляция, 5 – термопары, 6 – теплозащитные кольца, 7 – направляющие, 8 – электромагнитный привод, 9 – корпус.

испытываемого образцом:  $p = F/A$ . При площади пакета  $A = 0.1 \text{ см}^2$ ,  $F = 10 \text{ Н}$  давление на образец и продукты деструкции составляет  $p = 0.1 \text{ МПа}$ . За величину ТДП принята температура, при которой убыль массы завершается за время прогрева образца (1–5 с) до температуры стержней  $T = \text{const}$ . Испытания показали, что увеличение силы сжатия образцов приводит к незначительному росту ТДП, и при  $p = 1 \text{ МПа}$  значение ТДП увеличивается до  $\sim 600^\circ\text{C}$ .

Полученные результаты сопоставлены с опытными данными исследований термодеструкции БК различного состава, полученными методом ИК-фурье-спектроскопии [2]. Нагрев образцов в цитируемой работе осуществляли с помощью пропускания тока через подложку, на которую предварительно был нанесен слой полимера (метод флеш-пиролиза). В результате проведенных испытаний установлено, что при температурах от  $400$  до  $500^\circ\text{C}$ , достигаемых при медленном нагреве БК в продуктах разложения, преобладают низкомолекулярные соединения с молекулярной массой до  $300$  (этилен, мономеры, зациклизованные димеры – 4-винил-1-циклогексены и др., всего в [2] идентифицировано до  $70$  низкомолекулярных соединений). Кроме того, в ходе испытаний не установлено выделения дыма и формирование коксового остатка (до  $10\%$  от начальной массы образца).

При температурах свыше  $500\text{--}530^\circ\text{C}$ , достигаемых в результате быстрого нагрева (средний темп нагрева  $600 \text{ К/с}$ ), состав продуктов разложения БК различных марок, включая марки, близкие по составу СКД (с содержанием  $87\text{--}90\%$  звеньев 1,4-цис), фундаментально отличался от состава продуктов при низкотемпературной деструкции. А именно, в составе продуктов высокотемпературного процесса разложения (пиролиза) преобладали цис-олигомеры и транс-олигомеры с молекулярной массой свыше  $300$ . При этом наблюдалось выкипание продуктов с поверхности образца и

образование белого дыма в результате их конденсации в окружающей среде. Формирования коксового остатка не происходило. Такие наблюдения позволяют объяснить ускорение процесса разложения вблизи ТДП на основании структурной формулы БК:



При низких температурах и сильном межмолекулярном взаимодействии (МВ) энергетически невыгодно и поэтому маловероятно отделение больших участков макромолекул друг от друга. Поэтому происходит дробление макромолекул на мелкие фрагменты (участков макромолекул, показанных в квадратных скобках повторяющихся структурных единиц), отделение боковых групп, процессы циклизации и образования сетки, что зарегистрировано в опытах.

При высоких температурах, в особенности вблизи  $T_l$ , межмолекулярное взаимодействие ослаблено, и возрастает вероятность возникновения несвязанных между собой МВ участков макромолекул большой протяженности – блоков. При возникновении таких блоков достаточно одного разрыва валентной главной связи с одной его стороны вблизи конца макромолекулы или разрывов двух валентных связей (например, между точками К – К) для удаления блока целиком с поверхности полимера. При этом может удалиться фрагмент длиной в несколько (5–10) повторяющихся структурных единиц, указанных на схеме в квадратных скобках. Выкипание и испарение с поверхности больших блоков, из которых формируются олигомерные фракции, резко увеличивает скорости убыли его массы вблизи ТДП. До-разложение таких блоков происходит затем за

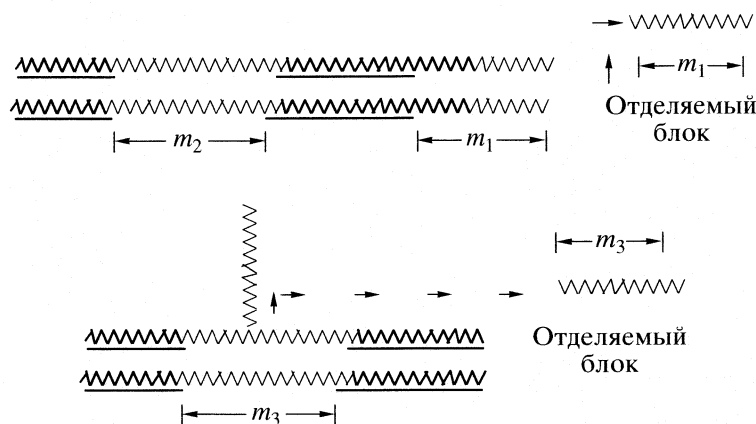


Рис. 4. Схематичное изображение условий отделения блоков на конце макромолекулы, в ее середине и вблизи узла сетчатой структуры.

пределами образца над его поверхностью, если температура среды достаточно высока. При невысоких температурах среды происходит конденсация продуктов в окружающем газе или на стенках холодного контейнера, в котором проводятся испытания. Отсутствие коксового остатка также способствует увеличению убыли массы полимера. О протекании процессов испарения с поверхности свидетельствуют низкие энергии активации продуктов разложения при высоких температурах, установленные в [2] спектральными методами, которые оказались близкими к энтальпиям их фазового перехода жидкость–пар. Некоторые количественные соотношения для описания подобных процессов рассмотрены в [4].

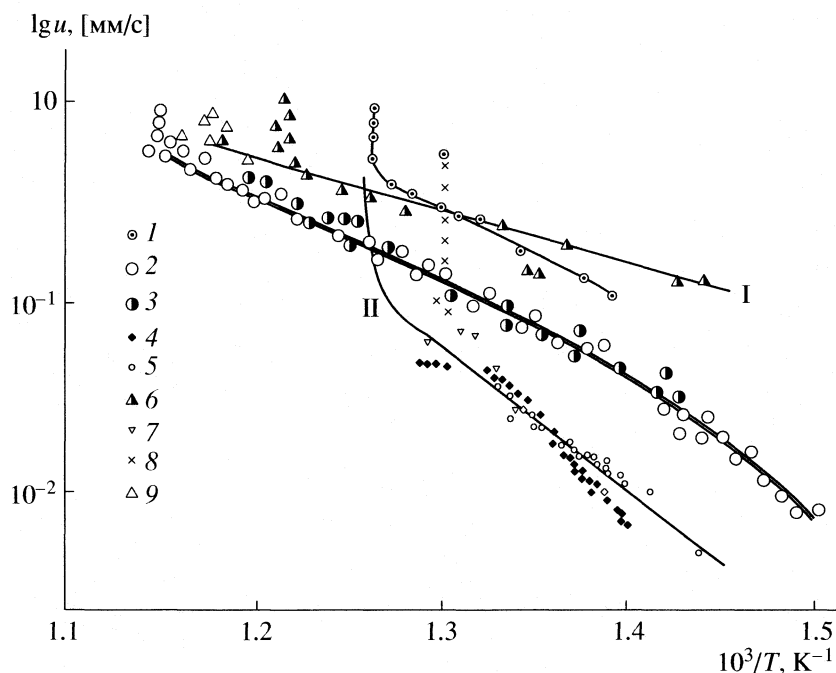
Длину блока можно определить исходя из энергетических затрат на его образование. Рассмотрим участок концевой части макромолекулы (рис. 4), состоящий из  $m_1$  мономерных групп. Если в участке диссоциировало  $k$  межмолекулярных связей с энергией  $D$ , затраты энергии вследствие термо-флуктуации для отделения участка составят:  $E = D_{\text{вал}} + D(m_1 - k)$ , так как для разрыва одной связи необходима энергия  $D$  и для диссоциации  $(m_1 - k)$  межмолекулярных связей необходима энергия  $D(m_1 - k)$ . Поэтому энергия, необходимая для отделения концевой участка соответствует диссоциации  $k = m_1$  межмолекулярных связей, тогда  $E = D_{\text{вал}}$ . Если все межмолекулярные связи сохранились ( $k = 0$ ), тогда для отделения концевой участка необходимо  $E = D_{\text{вал}} + D_{\text{вал}} = 2D_{\text{вал}}$  и  $E = D_{\text{вал}} + Dm_1 = 2D_{\text{вал}}$ . Отсюда находим  $m_1 = D_{\text{вал}}/D$ . Аналогичным образом для блока в середине макромолекулы получаем значение  $m_2 = 2D_{\text{вал}}/D$ , соответственно для блока с узлом разветвленной или сетчатой структуры необходимы разрывы трех валентных связей, тогда получим длину блока  $m_3 = 3D_{\text{вал}}/D$ . Полученные результаты можно обобщить общей формулой  $m_{\text{min}} =$

$= nD_{\text{вал}}/D$ , где  $n = 1, 2, 3$  в зависимости от расположения блока и структуры.

Если энергию разрыва связи С–С принять равной  $D_{\text{С-С}} = 83000$  кал/моль и энергию МВ  $D = 1620$  кал/моль [8], можно найти минимальное число групп в блоке  $m_{\text{min}}$ . Например, при  $n = 2m_{\text{min}} = 2 \times 83000/1620 = 102$ . При дальнейшем ослаблении МВ с ростом температуры длина блоков увеличивается, что подтверждается опытными данными [2]. Исходя из равенства энергии МВ ( $D$ ) и тепловой (кинетической) энергии ( $RT$ ), необходимой для его преодоления:  $D = RT_i$ , величина ТДП определяется как  $T_i = D/R = 1620/R = 810$  К, и близко соответствует установленному значению  $T_i$  для СКД. Как показано в [2] при давлении 11 атм. образцы БК не удавалось перегревать свыше  $609^\circ\text{C}$ . Такое значение близко к указанной выше ТДП, найденной методом контактного термического анализа ( $600^\circ\text{C}$ ).

Особо следует отметить, что данные в [2] получены по результатам испытаний пленок БК толщиной  $\delta = 100$  мкм. Ввиду малой газопроницаемости таких пленок, как указано выше и как отмечено в [2], происходит образование многочисленных пузырьков, заполненных газообразными продуктами разложения, и отслоение пленки от нагреваемой подложки в результате льянденфростовского эффекта, что требует введения соответствующих корректировок (см. [9, 10]) на измерения температур отнесения результатов испытаний.

Представляет интерес сопоставить полученные данные с результатами исследований процессов терморазложения методом линейного пиролиза и при горении различных полимеров [2, 9, 10]. Для этого были подсчитаны скорости движения фронта разложения СКД при интенсивном тепловом воздействии с учетом ТДП по формуле Франк-Каменецкого  $u = \sqrt{a/t_p}$ . Результаты расчета представлены на рис. 5. Обращает на себя внимание



**Рис. 5.** Характеристики фронтальных процессов терморазложения конденсированных систем. Линейный пиролиз (1, 2) и горение (3) полиметилметакрилата: 1 – полиметилметакрилат, 2, 3 – полиметилметакрилат + триэтиленгликоль [8], 4, 5, 7 – перхлорат аммония [11], 6 – СКД в виде пленки и в пакетах, 8 – перхлорат аммония [10, 12, 13], 9 – СКД при давлении сжатия 0.1 МПа, I – расчет по уравнению  $u = 2.5 \times 10^3 \exp(-62900/RT)$  [1], II – перхлорат аммония при давлении сжатия 1 МПа [11].

сходство конфигурации опытных графиков, полученных разными методами для различных веществ, и, в частности, близость ТДП СКД и полиметилметакрилата. Важное практическое значение имеет близость ТДП перхлората аммония, установленная в [11] и СКД, поскольку эти соединения используются в качестве компонентов смесевых твердых топлив примерно в равных соотношениях. Как следует из графиков, существенное сокращение времени реакции термодеструкции вблизи ТДП имеет следствием увеличение скорости движения фронта разложения при воздействии на материалы тепловых потоков большой интенсивности. Такую особенность следует учитывать в записи температурной зависимости скорости глобальной реакции терморазложения СКД при математическом моделировании тепловых процессов горения смесевых твердых топлив [1, 14].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суржиков С.Т. // Законы горения. М.: УНПЦ “Энергомаш”, 2006. С. 236.
2. Arisawa H., Brill T.B. Pyrolysis of Polybutadiene HTPB Combustion and Flame. 1996. V. 106. P. 131.
3. Никитин Е.Д., Павлов П.А., Попов А.П. // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26. № 6. С. 1090.
4. Шлёнский О.Ф., Афанасьев Н.В., Шашков А.Г. Терморазрушение материалов. М.: Энергоатомиздат, 1996. 196 с.
5. Моисеев В.В., Перина Ю.В. Синтетические каучуки и материалы для их производства. Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1995. 65 с.
6. Шлёнский О.Ф. // Инж.-физ. журн. 2001. Т. 25. № 4. С. 636.
7. Шлёнский О.Ф., Аристов В.М. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 2259.
8. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
9. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 277 с.
10. Ткаченко Е.В., Ульбин В.В., А.С. Штейнберг // Физика горения и взрыва. 1969. № 1. С. 16.
11. Powling J., Smith W.A. The Surface Temperature of Burning Ammonium Perchlorate Combustion and Flame. 1963. September. V. 7. P. 269.
12. Манелис Г.В., Процин А.В., Рубцов Ю.И. и др. // Физика горения и взрыва. 1968. № 4. С. 305.
13. Шлёнский О.Ф. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 5. С. 74.
14. Шлёнский О.Ф. // ТВТ. 2006. Т. 44. № 6. С. 926.

## KINETICS AND MECHANISM OF OXIDATION OF L-TRYPTOPHAN BY DIPERIODATONICKELATE(IV) IN AQUEOUS ALKALINE MEDIUM

© 2007 S. A. Chimatadar, T. Basavaraj, and S. T. Nandibewoor

*P.G. Department of Studies in Chemistry, Karnatak University, Dharwad-580 003, India*

*E-mail: stnandibewoor@yahoo.com*

Received July 17, 2006

**Abstract** – The kinetics of oxidation of L-tryptophan by diperiodatonickelate(IV) (DPN) in aqueous alkaline medium at a constant ionic strength of  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$  was studied spectrophotometrically. The reaction showed the first order in diperiodatonickelate(IV) and the order less than unity each in tryptophan and  $\text{OH}^-$  ion concentrations. The addition of periodate has no effect on the reaction while the product nickel(II) did not show any significant effect on the reaction rate. An increase in ionic strength and decrease in dielectric constant of the medium shows no significant effect on the reaction rate. A mechanism involving the formation of a complex between L-tryptophan and reactive species of DPN has been proposed. The constants involved in the mechanism were evaluated. The activation parameters with respect to slow step of the mechanism were computed and discussed.

The kinetic studies using nickel(IV) complex as an oxidant in the form of nickel(IV) oxime or nickel(IV) periodate are limited to a few cases [1] due to its limited stability and solubility in aqueous medium. In kinetic studies, involving nickel(IV) as an oxidant, the intervention of nickel(III) as an intermediate may occur. Indeed stable nickel(III) complexes are also known [2]. Moreover, when nickel(IV) periodate is the oxidant, since multiple equilibria between the different nickel(IV) species are involved [1], one needs to know which of the species is the active oxidant.

Amino acids act not only as the building block in protein synthesis but they also play a significant role in metabolism and have been oxidized by a variety of oxidizing agents [3]. The study of the oxidation of amino acids is of interest because of their biological significance and selectivity towards the oxidant to yield the different products [4].

L-tryptophan is an essential amino acid and it is needed to maintain optimum health. It is particularly plentiful in bananas, dried dates, milk, cottage cheese, meat, fish, turkey, and peanuts. This amino acid is required for the production of niacin (vitamin  $\text{B}_3$ ) a precursor of serotonin, a neurotransmitter, that is important for normal nerve and brain function. Serotonin is one of the useful chemicals in stabilizing emotional moods, pain control, inflammation, intestinal peristalsis, etc. It is also important in controlling hyperactivity in children, assists in alleviating stress, helps with weight loss and reducing appetite. A shortage of L-tryptophan, may be a contributing factor to heart artery spasms.

In earlier reports [5, 6] on diperiodatonickelate(IV) oxidation, periodate had retarding effect in almost all the reactions and monoperoiodatonickelate(IV) (MPN)

was considered to be the active species. However, in the present study we have observed entirely different kinetics observations and deprotonated diperiodatonickelate(IV) (DPN) was found to be the active form of the oxidant. Literature survey reveals that there are no reports on the oxidation of L-tryptophan(TRP) by diperiodatonickelate(IV). The present study deals with the title reaction to investigate the redox chemistry of nickel(IV) in alkaline media and to arrive at a possible mechanism.

### EXPERIMENTAL

The chemicals used were reagent grade. Double distilled water was used throughout the work. The complex nickel(IV) periodate was prepared, purified and characterized by the known procedure [7]. The concentration of nickel(IV) periodate solution was determined gravimetrically [8], after reducing nickel(IV) to nickel(II) as the dimethylglyoxime complex. Periodate (s.d. fine-chem.) solution was prepared by dissolving the required amount of a sample in hot water. The prepared solution was used after 24 h. Its concentration was ascertained idometrically [9] at neutral pH maintained by a phosphate buffer. The nickel(II) solution was made by dissolving appropriate amount of nickel sulphate(Thomas Baker) in water.

Since, periodate was present in excess in diperiodatonickelate(IV) complex the possibility of L-tryptophan oxidation by periodate in an aqueous alkaline medium has been checked. The results indicated that the reaction between periodate and L-tryptophan was negligibly slow in comparison with the reaction between diperiodatonickelate(IV) and L-tryptophan under the experimental conditions. Potassium hydrox-

ide(BDH) and potassium nitrate(BDH) were employed to maintain required alkalinity and ionic strength respectively in the reaction solution.

Since the reaction was too fast to be monitored by the usual method, kinetic measurements were performed on a Hitachi 150–20 spectrophotometer (Tokyo, Japan) connected to a rapid kinetic accessory (HITECH SFA–12 unit). The oxidation of L-tryptophan by diperiodatonickelate(IV) was followed under pseudo-first order conditions, where L-tryptophan concentration was in excess over diperiodatonickelate(IV) concentration at  $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$  unless otherwise stated. The reaction was initiated by mixing previously thermostated solutions of diperiodatonickelate(IV) and L-tryptophan of required concentrations, which also contained the required quantities of potassium hydroxide, potassium nitrate and potassium metaperiodate.

The total concentration of hydroxide was calculated by considering the potassium hydroxide in diperiodatonickelate(IV) as well as the potassium hydroxide additionally added. Similarly, the total metaperiodate concentration was calculated by considering the metaperiodate present in diperiodatonickelate(IV) solution and that additionally added. The reaction was followed by measuring the absorbance of the unreacted diperiodatonickelate(IV) in the reaction mixture in a 1 cm quartz cell in the thermostatted compartment of Hitachi 150–20 spectrophotometer at 410 nm, where other constituents of the reaction do not absorb significantly. The first order rate constants,  $k_{\text{obs}}$ , were determined from the plots of  $\log[\text{DPN}]$  versus time (Fig. 1).

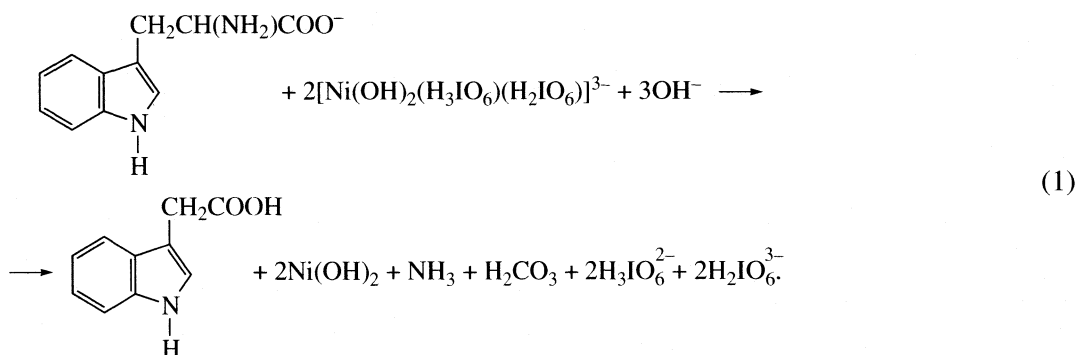
The plots were linear up to 85% completion of the reaction and the triplicate runs were reproducible within  $\pm 5\%$ .

The effect of dissolved oxygen on the reaction mixture was checked by preparing the reaction mixture and following the reaction in an atmosphere of nitrogen. No significant difference in the results was observed in presence and absence of nitrogen. Added carbonate showed no effect on the reaction rate. However, fresh solutions were always used while performing the experiment.

In view of the modest concentrations of alkali used in the reaction media, attention was also given to the effect of the surface of the reaction vessels on the kinetics. Use of polythene/acrylic equipment and quartz or polyacrylate cell gave the same results as with the glass vessels and cells.

## RESULTS AND DISCUSSION

Different reaction mixtures with different sets of concentrations of diperiodatonickelate(IV) and L-tryptophan at constant ionic strength and alkali were kept for 2h at  $30^\circ\text{C}$  in a nitrogen atmosphere. When diperiodatonickelate(IV) concentration was greater than L-tryptophan concentration, the unreacted diperiodatonickelate(IV) concentration was determined by spectrophotometrically measuring the absorbance at 410 nm. The product, nickel(II) was found gravimetrically as dimethylglyoxime complex [8]. The results indicated that one mole of L-tryptophan consumes two moles of diperiodatonickelate(IV) according to the equation:

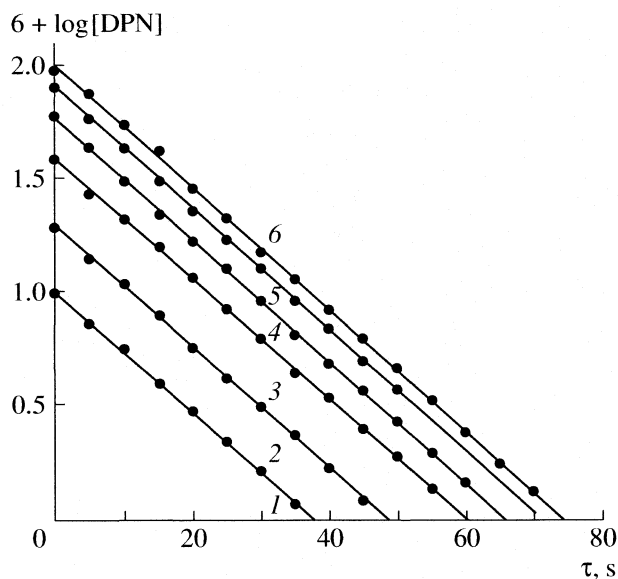


The product, indole-3-acetic acid<sup>1</sup> was separated [10] by TLC, using the mixtures of methyl acetate, isopropanol and 25% ammoniumhydroxide in the ratio of 45 : 35 : 20 (v/v). It is characterized by its melting point ( $163^\circ\text{C}$ ) and IR spectra (Fig. 2). The IR spectra of tryptophan showed broad bands in the region between  $3086$  to  $3310\text{ cm}^{-1}$ , which are assigned to stretching frequencies of carboxylic  $-\text{OH}$ , free  $-\text{NH}$  of  $-\text{NH}_2$  and indole  $-\text{NH}$  groups. Two intense sharp bands at  $1747$  and

$1716\text{ cm}^{-1}$  were probably due to free  $\text{C}=\text{O}$  and hydrogen bonded  $\text{C}=\text{O}$  of carboxylic group respectively.

The spectrum of the product showed (Fig. 2) a sharp band at  $3382\text{ cm}^{-1}$ , assigned to indole  $-\text{NH}$  and a series of bands in the region of  $2650$  to  $3200\text{ cm}^{-1}$  were due to the hydrogen bonded  $-\text{OH}$  stretching frequencies. An intense sharp band at  $1705\text{ cm}^{-1}$  was due to  $\text{C}=\text{O}$  stretching frequencies of carboxylic group. The absence of broad bands in the region of  $3086$  to  $3310\text{ cm}^{-1}$  and presence of only an intense sharp band at  $3382\text{ cm}^{-1}$  confirms the absence of free  $-\text{NH}_2$  and presence of indole  $-\text{NH}$  group. The frequency bands of the product

<sup>1</sup> SDBS No.: 2551, CAS Registry No.: 87-51-4 issued by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST).



**Fig. 1.** Oxidation of L-tryptophan by diperiodatonickelate(IV) in aqueous alkaline medium at 25°C and  $[DPN] \times 10^4 = 0.1$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1.0/mol  $\text{dm}^{-3}$  (6).

are accurately matched with the literature spectrum of the indole-3-acetic acid. The product indole-3-acetic acid was further confirmed by its PMR (Fig. 3) and  $^{13}\text{C}$  NMR (Fig. 4) spectra. PMR spectra showed peaks at 12.14, 0.89, 7.50, 7.36, 7.22, 7.09, 6.98 and 3.64 ppm which are assigned to the protons designated with a, b, c, d, e, f, g, and i respectively. Whereas  $^{13}\text{C}$  NMR peaks at 123.94, 107.75, 118.49, 121.07, 118.61, 111.41,

127.30, 36.19, 31.05, and 173.24, ppm are assigned to carbons designated with numbers 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 and 11 respectively.

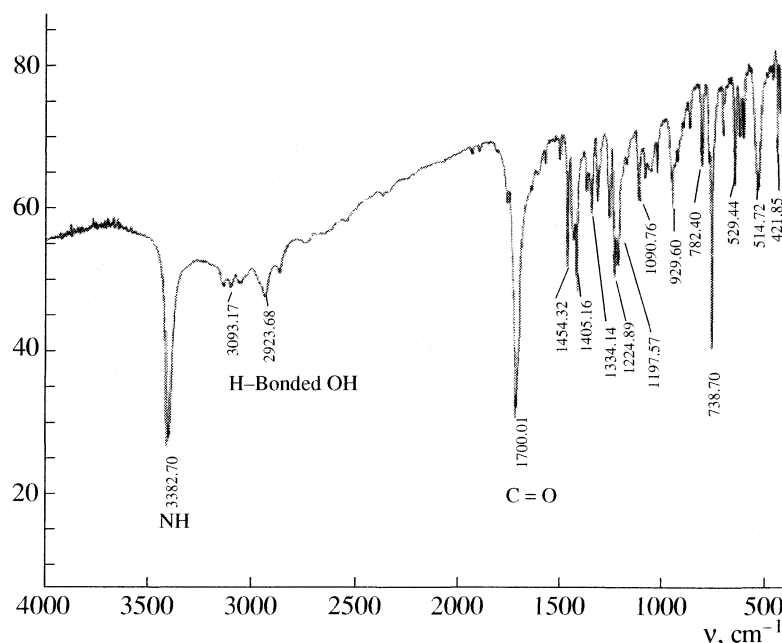
The reaction orders were determined from the slopes of  $\log k_{\text{obs}}$  versus  $\log c$  plots by varying the concentrations of the reductant, periodate and alkali in turn while keeping all other concentrations and conditions constant.

The concentration of diperiodatonickelate(IV) was varied in the range  $1.0 \times 10^{-5}$ – $1.0 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  at fixed concentrations of L-tryptophan, alkali and ionic strength. The non-variation of the pseudo-first order rate constants at different concentrations of diperiodatonickelate(IV) indicates the first order in diperiodatonickelate(IV) concentration (Table). This was also confirmed from the parallel and linear plots of  $\log[DPN]$  versus time (Fig. 1).

The substrate, L-tryptophan, was varied in the concentration range from  $1.0 \times 10^{-4}$  to  $1.0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , keeping all other reactant concentrations constant, at a fixed ionic strength (Table). The order with respect to L-tryptophan concentration was determined by the slope of the plot of  $\log k_{\text{obs}}$  versus  $\log(\text{L-tryptophan})$  and was found to be less than unity, *ca.* 0.54.

The effect of alkali concentration on the rate of reaction was studied in the range 0.05–0.50 mol  $\text{dm}^{-3}$  at constant concentrations of reactants and at constant ionic strength. The order with respect to alkali concentration was obtained from the  $\log k_{\text{obs}}$  versus  $\log[\text{OH}^-]$  plot and was found to be less than unity (0.49) (Table).

The effect of periodate concentration was studied by varying the concentration from  $1.0 \times 10^{-3}$  to  $1.0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , keeping all other reactant concentra-



**Fig. 2.** IR spectra of indol-3-acetic acid in KBr.

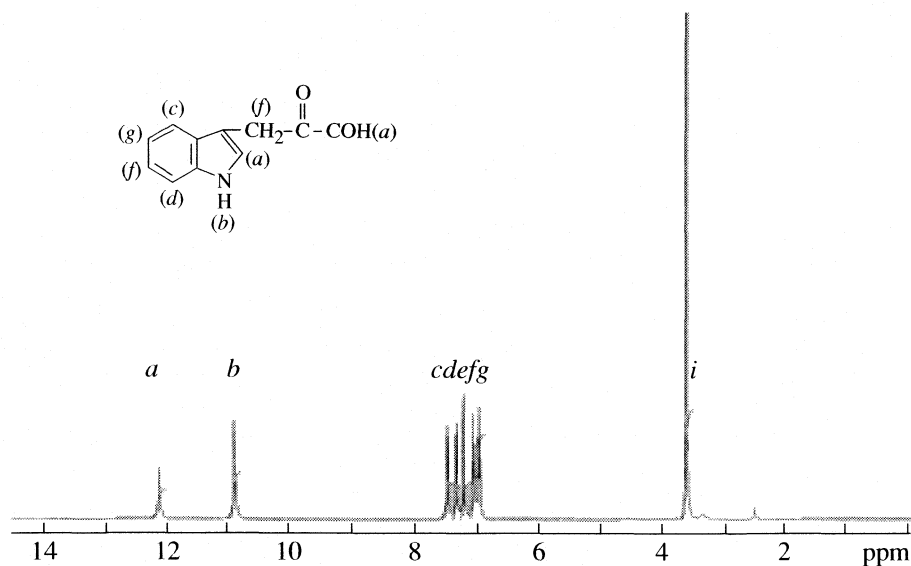


Fig. 3. PMR spectra of indol-3-acetic acid in DMSO  $d_6$ .

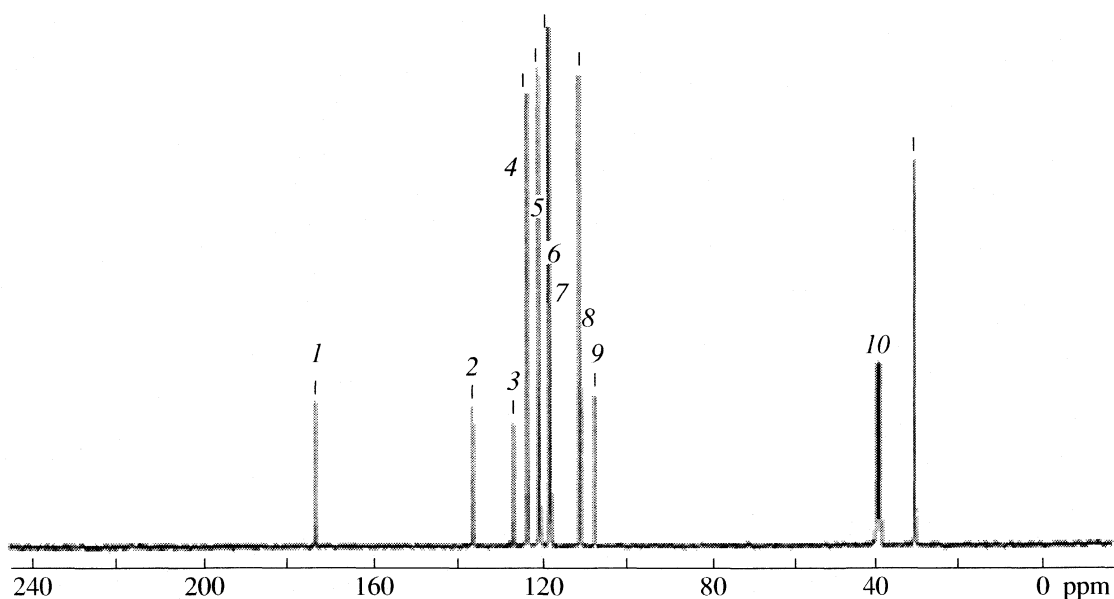


Fig. 4.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of indol-3-acetic acid in DMSO  $d_6$ .

tions constant. It was found that the added periodate has no significant effect on the rate of reaction (Table).

Effect of initially added products such as Ni(II) in the form of  $\text{NiSO}_4$  and indol-3-acetic acid were studied, in the concentration range from  $1.0 \times 10^{-5}$  to  $1.0 \times 10^{-4}$  and  $1.0 \times 10^{-4}$  to  $1.0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  respectively, by keeping all other reactant concentrations constant. It was found that the added products have negligible effect on the rate of reaction.

When the t-butanol content (v/v) in the reaction medium was increased (only up to 20%) keeping the reactant concentrations and other conditions constant, it

was found that the change in the dielectric constant did not have any significant effect on the rate of reaction. Similarly, variation of ionic strength between 0.1 to 1.0 mol  $\text{dm}^{-3}$ , using potassium nitrate, had negligible effect on the reaction rate.

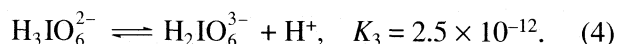
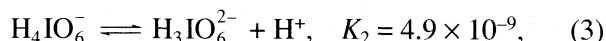
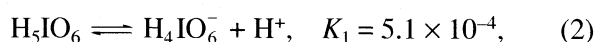
To test the intervention of the free radicals, the reaction mixture was mixed with acrylonitrile and kept for 24 h in nitrogen atmosphere. On dilution with methanol, white precipitate of polymer was formed, indicating the intervention of free radicals in the reaction. The blank experiment of either diperiodatonic-ketate(IV) or L-tryptophan with acrylonitrile alone did

not induce polymerization under the same conditions as those induced with the reaction mixture. Initially added acrylonitrile decreases the rate which also indicates the free radical intervention [11]. The rate of reaction was measured at different temperatures under varying L-tryptophan concentrations keeping other conditions constant. The rate constant,  $k$  of the slow step of Scheme 1 was obtained from the intercepts of the plots of  $1/k_{\text{obs}}$  versus  $1/[\text{TRP}]$  at four different temperatures. Effect of variation of temperature on the oxidation of L-tryptophan by diperiodatonickelate(IV) in an aqueous alkaline medium with respect to slow step of mechanism at  $[\text{DPN}] = 6.0 \times 10^{-5}$ ,  $[\text{L-tryptophan}] = 6.0 \times 10^{-4}$ ,  $[\text{OH}^-] = 0.20$ ,  $[\text{IO}_4^-] = 5.0 \times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$ ,  $I = 0.30$  mol dm $^{-3}$  was as follows:

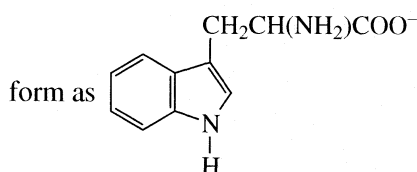
| $T, \text{K}$                     | 293  | 298  | 303   | 308   |
|-----------------------------------|------|------|-------|-------|
| $k \times 10^{-2}, \text{s}^{-1}$ | 6.25 | 8.33 | 11.10 | 16.70 |

Activation parameters were  $E_a = 46 \pm 1$  kJ mol $^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 43 \pm 1$  kJ mol $^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -120 \pm 10$  J K $^{-1}$  mol $^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 80 \pm 6$  kJ mol $^{-1}$ , and  $\log A = 6.9 \pm 0.4$ . The energy of activation was evaluated from the plot of  $\log k$  versus  $1/T$  from which the other activation parameters were also calculated.

The water soluble [5, 6] nickel(IV) periodate complex,  $[\text{Ni}(\text{HIO}_6)_2(\text{OH})_2]^{6-}$ , is reported [4, 12]. However, in an aqueous alkaline medium and at a high pH range as employed in the study, periodate is unlikely to exist as  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  (as present in the complex) which is evident from its involvement in multiple equilibria [13]:



Periodic acid ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) exists in acid medium and also as  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  at around pH of 7. Thus, under the conditions employed in the alkaline medium the main species are expected to be  $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$ . At higher concentrations, periodate also tends to dimerise. Hence, at the pH employed in the study, the Ni(IV) periodate complex exists as diperiodatonickelate(IV),  $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{IO}_6)_2(\text{OH})_2]^{2-}$ , this conclusion also supported by literature data [4]. It is known that L-tryptophan exists in the form of zwitterion [14] in aqueous medium. In higher acidic medium it exists in the protonated form, where in basic medium it is in the fully deprotonated



Effect of diperiodatonickelate(IV), L-tryptophan, alkali and periodate concentrations on the oxidation of L-tryptophan by diperiodatonickelate(IV) in an alkaline medium, at  $I = 0.30$  mol dm $^{-3}$  and at 30°C

| $[\text{DPN}] \times 10^5$ ,<br>mol dm $^{-3}$ | $[\text{TRP}] \times 10^4$ ,<br>mol dm $^{-3}$ | $[\text{OH}^-]$ ,<br>mol dm $^{-3}$ | $[\text{IO}_4^-] \times 10^3$ ,<br>mol dm $^{-3}$ | $k_{\text{obs}} \times 10^2$ ,<br>s $^{-1}$ |
|--|--|-------------------------------------|---|---|
| 1.0  | 6.0  | 0.2                                 | 5.0   | 6.02  |
| 2.0  | 6.0  | 0.2                                 | 5.0   | 6.37  |
| 4.0  | 6.0  | 0.2                                 | 5.0   | 6.41  |
| 6.0  | 6.0  | 0.2                                 | 5.0   | 6.14  |
| 8.0  | 6.0  | 0.2                                 | 5.0   | 6.10  |
| 10.0   | 6.0  | 0.2                                 | 5.0   | 6.31  |
| 6.0  | 1.0  | 0.2                                 | 5.0   | 2.34  |
| 6.0  | 2.0  | 0.2                                 | 5.0   | 3.43  |
| 6.0  | 4.0  | 0.2                                 | 5.0   | 5.14  |
| 6.0  | 8.0  | 0.2                                 | 5.0   | 7.61  |
| 6.0  | 10.0   | 0.2                                 | 5.0   | 8.32  |
| 6.0  | 6.0  | 0.05*                               | 2.0   | 3.16  |
| 6.0  | 6.0  | 0.10                                | 2.0   | 4.37  |
| 6.0  | 6.0  | 0.30                                | 2.0   | 7.50  |
| 6.0  | 6.0  | 0.40                                | 2.0   | 8.71  |
| 6.0  | 6.0  | 0.50                                | 2.0   | 9.67  |
| 6.0  | 6.0  | 0.2                                 | 1.0   | 6.20  |
| 6.0  | 6.0  | 0.2                                 | 3.0   | 6.11  |
| 6.0  | 6.0  | 0.2                                 | 5.0   | 6.14  |
| 6.0  | 6.0  | 0.2                                 | 8.0   | 6.05  |
| 6.0  | 6.0  | 0.2                                 | 10.0  | 6.22  |

\* In the variation of  $[\text{OH}^-]$ , the ionic strength was kept constant at  $I = 0.6$  mol dm $^{-3}$ .

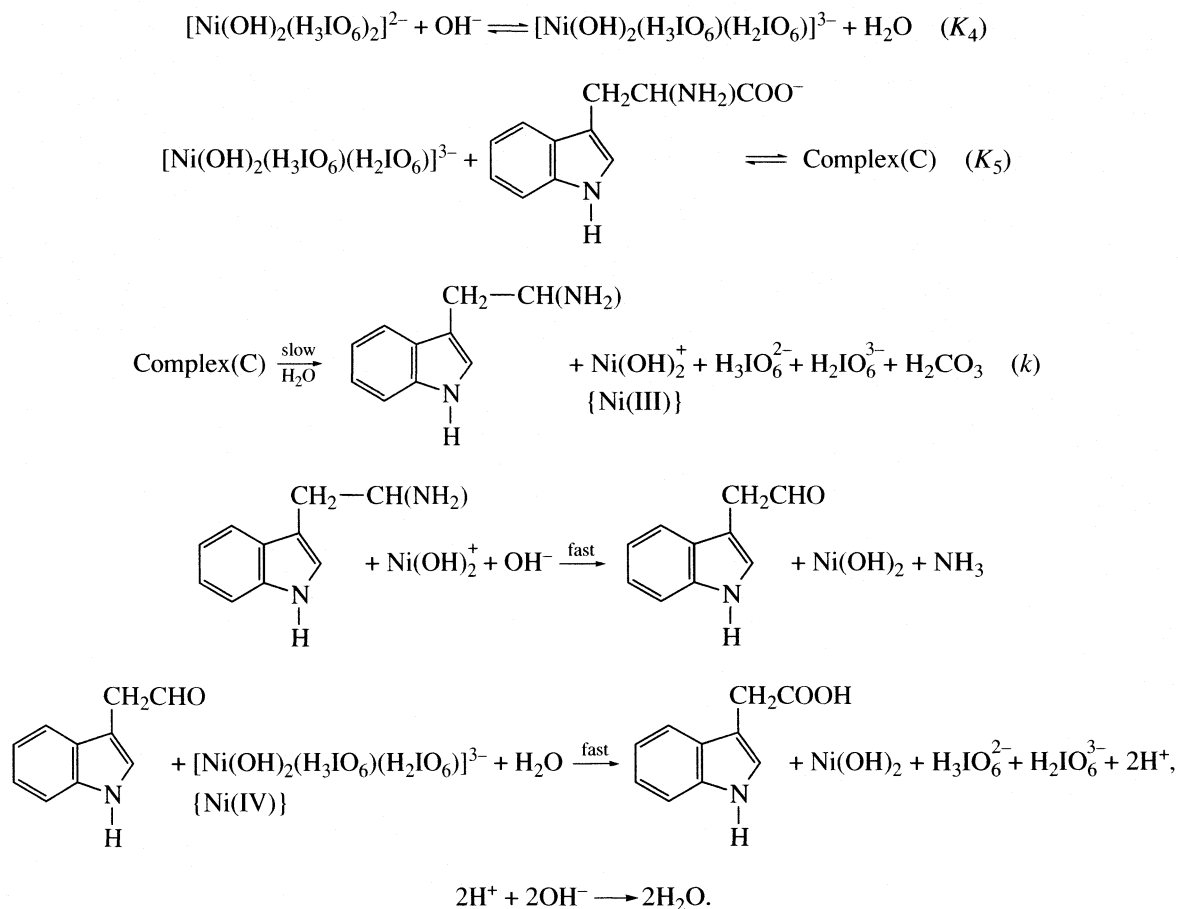
The reaction between diperiodatonickelate(IV) and L-tryptophan has 2 : 1 stoichiometry of oxidant to reductant with the first order dependence in diperiodatonickelate(IV) and less than the first order each in L-tryptophan and alkali concentrations. In most of the reports [4, 5] on the diperiodatonickelate(IV) oxidation, periodate had a retarding effect and monoperiodatonickelate(III) (MPN) is considered to be the active species. However, in the present kinetic study, different kinetic observations have been observed. Periodate has totally no effect on the rate of the reaction. Accordingly, the deprotonated diperiodatonickelate(IV) is considered to be the active species of the oxidant. The fractional order in the substrate, L-tryptophan, presumably results a complex formation between the oxidant and substrate, which then decomposes in a slow step to give the free radical derived from the L-tryptophan and intermediate nickel(III) species. The free radical reacts further with nickel(III) species in a fast step to give intermediate aldehyde of L-tryptophan with nickel(II) product. Further, this intermediate aldehyde reacts with another

mole of diperiodatonickelate(IV) species in a fast step to give the product.

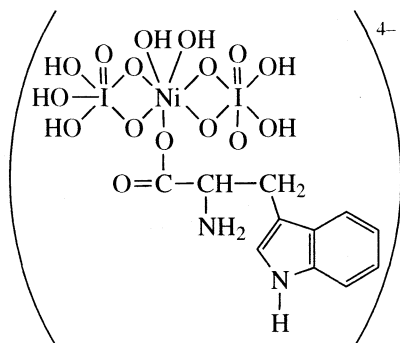
The evidence for the formation of nickel(III) intermediate species is in accordance with the earlier work [15]. Indeed it is to be noted that Michaelis-Menten

plot,  $1/k_{\text{obs}}$  versus  $1/[\text{TRP}]$  shows a non zero intercept which indicates the complex formation. Such complex formation between substrate and oxidant have been reported in literature [16]. The experimental results can be accommodated in terms of the Scheme:

Scheme



The probable structure of the complex is



Scheme, including the observed orders in L-tryptophan, diperiodatonickelate(IV), alkali and periodate, leads to the rate law

$$\text{Rate} = -\frac{d[\text{DPN}]}{dt} = \frac{kK_4K_5[\text{DPN}][\text{OH}^-][\text{TRP}]}{1 + K_4[\text{OH}^-] + K_4K_5[\text{OH}^-][\text{TRP}]} \quad (5)$$

The rate law (5) can be rearranged to equation:

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{kK_4K_5[\text{TRP}][\text{OH}^-]} + \frac{1}{kK_5[\text{TRP}]} + \frac{1}{k} \quad (6)$$

which is suitable for verification. According to equation (6) other conditions being constant, the plots of  $1/k_{\text{obs}}$  versus  $1/[\text{TRP}]$  and  $1/k_{\text{obs}}$  versus  $1/[\text{OH}^-]$  should be linear and are found to be so (Fig. 5). From the slopes and intercepts of such plots, the values of  $K_4$ ,  $K_5$ , and  $k$  are obtained as  $(0.31 \pm 0.02) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ;  $(4.47 \pm$

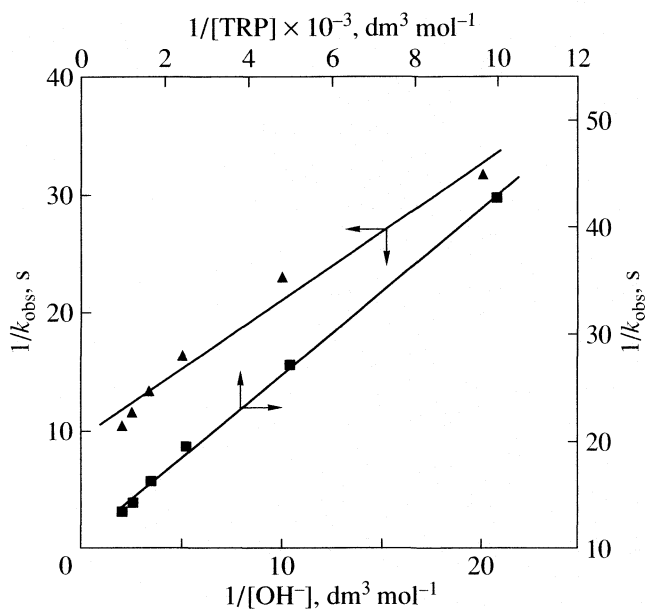


Fig. 5. Verification of rate law (5) in the form of equation (6).

$\pm 0.22) \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  and  $(11.1 \pm 0.3) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  respectively. The effect of ionic strength and dielectric constant could not be explained due to involvement of various ionic species in the reaction. The mechanism is supported by moderate values of thermodynamic activation parameters. High negative value of  $\Delta S^\ddagger$  suggests that the complex is more ordered than the reactants. The observed modest enthalpy of activation and higher rate constant for the slow step indicates that the oxidation presumably occurs via an inner sphere mechanism, this conclusion is supported by earlier observations [17].

## CONCLUSION

Among the various species of Ni(IV) in alkaline medium, the active species of Ni(IV) is found to be as  $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_3\text{IO}_6)(\text{H}_2\text{IO}_6)]^{3-}$ , for the title reaction. The pH of the medium plays crucial role. Rate constants of slow step involved in the mechanism are evaluated and activation parameters with respect to slow step of reaction were computed. The overall mechanistic sequence described here is consistent with the reaction product, mechanistic and kinetic studies.

## REFERENCES

1. D.H. Macartney and A. McAuley, *Inorg. Chem.*, 22, 2062 (1983); M.A. Siddiqui, C.S. Kumar, U. Chandraiah and S. Kandlikar, *Indian J. Chem.*, 30A, 849(1991); S. Acharya, G. Neogi, R.K. Panda and D. Ramaswamy,

- Int. J. Chem. Kinet.*, 14, 1253(1982); A.G. Lappin, M.C. Laranjeira and O.L. Youdi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 721(1981); Dutta, S. Bhattacharya and P. Banerjee, *Polyhedron*, 17, 2313 (1998); G.H. Hugar and S.T. Nandibewoor, *Indian J. Chem.*, 32A, 1056 (1993).
2. R.I. Haines and A. McAuley, *Coord. Chem. Rev.*, 39, 77(1981); K. Nag and A. Chakravarty, *Coord. Chem. Rev.*, 33, 87(1980); B.C. Verma S.B. Kalia and B.S. Manhas, *Indian J. Chem.*, 36A, 160 (1997); S. Bhattacharya, B. Saha, A. Datta and P. Banerjee, *Coord. Chem. Rev.*, 170, 47 (1998);
3. D.S. Mahadevappa, K.S. Rangappa, N.M. Gouda and B. Thimmegowda, *Int. J. Chem. Kinet.*, 14, 1183 (1982).
4. M.K. Mahanti and D. Laloo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 311(1990); R.M. Kulkarni, D.C. Bilehal and S.T. Nandibewoor, *Transition Met. Chem.*, 28, 199(2003). K. Nag and A. Chakravarty, *Coord. Chem. Rev.*, 33, 77 (1980).
5. P.D. Pol, C.P. Kathari and S.T. Nandibewoor, *Transition Met. Chem.*, 28, 209 (2003); D.C. Bilehal, R.M. Kulkarni and S.T. Nandibewoor, *Inorg. React. Mech.*, 4, 103 (2002).
6. S. Bhattacharya, B. Saha, A. Datta and P. Banerjee, *Coord. Chem. Rev.*, 47, 170 (1998); R.I. Haines and A. McAuley, *Coord. Chem. Rev.*, 39, 77 (1981).
7. P. Ray, "Inorganic Synthesis", (T. Moellar (Ed.), McGraw-Hill, New York) 5<sup>th</sup> edn. p. 201 (1957).
8. G.H. Jaffery, J. Bassett, J. Mendham and R.C. Denney, "Vogel's Text book of Quantitative Chemical Analysis" (ELBS, Longman, Essex, UK) 5<sup>th</sup> edn. p. 462 (1996).
9. G.P. Panigrahi and P.K. Misro, *Indian J. Chem.*, 16A, 201(1978).
10. K. Randrerath, "Thin Layer Chromatography" (Academic Press, New York), p. 101 (1968).
11. I.M. Kolthoff, E.J. Meehan and E.M. Carr, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1439(1953); A.A. Frost and R.G. Pearson, "Kinetics and Mechanism" (Wiley Eastern (p) Ltd. New Delhi), p. 367 (1970).
12. U. Chandraiah, C.P. Murthy and S. Kandlikar, *Indian J. Chem.*, 28A, 248 (1989); R.M. Kulkarni, D.C. Bilehal and S.T. Nandibewoor, *J. Chem. Res.*, 147, 401 (2002).
13. J.C. Bailar Jr., H.J. Emeleus, S.R. Nyholm and A.F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", (Oxford Pergamon Press) Vol. 2, p. 1456 (1975).
14. R. Chang, "Physical Chemistry with Application to Biological Systems", MacMillo, New York, p. 326 (1981).
15. S. Bhattacharya, M. Ali, S. Gangopadhaya and P.J. Banerjee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2645 (1996); J.J. Zuckermann (Ed.), "Inorganic Reactions and Methods" (VCH Deerfield Beach, FL), Vol. 15, p. 13 (1986).
16. J. Devi, S. Kothari and K.K. Banerji, *Indian J. Chem.*, 29A, 241(1995); S.A. Chimatadar, T. Basavaraj and S.T. Nandibewoor, *Oxidn. Commun.*, 26, 88 (2003).
17. M. Martinez, M.A. Pitarque and R.V. Eldik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2665 (1996); S.A. Farokhi and S.T. Nandibewoor, *Tetrahedron.*, 59, 7595 (2003).

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ  
АЦЕТОАЦЕТИЛ- И 1,1'-*бис*-(АЦЕТОАЦЕТИЛ)ФЕРРОЦЕНА  
В СМЕШАННЫХ ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

© 2007 г. Е. Е. Сергеев, П. В. Фабинский, В. А. Федоров

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

E-mail: chem@sibstu.kts.ru

Поступила в редакцию 09.03.2006 г.

Изучена политермическая растворимость  $\beta$ -дикетонильных производных ферроцена (ацетоацетилферроцена и 1,1'-*бис*-(ацетоацетил)ферроцена) в бинарных водно-метанольных растворах в широком диапазоне составов последних. Установлено, что с повышением температуры и увеличением содержания метанола растворимость изученных соединений возрастает, причем в незначительно большей степени для ацетоацетилферроцена. Сделан вывод, что процессы растворения обоих  $\beta$ -дикетонов ферроцена сопровождаются положительными изменениями энтальпии и энтропии.

К  $\beta$ -дикетонильным производным ферроцена в последнее время проявляется большой интерес с точки зрения использования их в аналитической химии, для получения лекарственных веществ, в качестве исходных реагентов при синтезе сложных комплексных соединений с различными металлами [1]. Необходимым условием такого применения является тщательное изучение их физико-химических свойств в различных средах.

В продолжение исследований [2–4], направленных на определение политермической растворимости ацетоацетил- и 1,1'-*бис*-(ацетоацетил)ферроцена (асасFec и *bis*-асасFec) в смешанных растворителях (СР), а также на изучение термодинамических параметров этих процессов с учетом особенностей смешанного растворителя при изменении его состава, в данной работе изучена растворимость кислородсодержащих производных ферроцена в смешанных водно-метанольных растворах в широком диапазоне температур. Кроме того, такие данные представляют значительный интерес для теории растворов неэлектролитов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

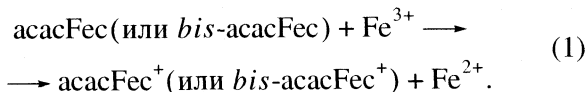
$\beta$ -Дикетоны ферроцена синтезировали путем сложноэфирной конденсации Кляйзена по известным методикам [5, 6]. Полученные соединения очищали с помощью перекристаллизации асасFec из гексана, *bis*-асасFec из смеси хлороформ–гексан (1 : 1), сушили на воздухе до постоянной массы и идентифицировали по температурам плавления: асасFec – 95–96.5°C, *bis*-асасFec – 142.5–144°C, а также по ИК-спектрам [7, 8].

Растворимость асасFec и *bis*-асасFec в водно-метанольных растворах определяли путем интен-

сивного перемешивания избытка кристаллических  $\beta$ -дикетонов ферроцена с жидкой фазой в диапазоне температур от 15 до 55°C с интервалом в 10°C. Достижение равновесия контролировали при помощи анализа насыщенных растворов через определенные промежутки времени (обычно 60 мин) до получения постоянных результатов, причем к равновесию подходили как со стороны высоких, так и со стороны низких температур. При этом получены величины растворимости, сходящиеся в пределах погрешности определения.

Равновесную концентрацию  $\beta$ -дикетонов ферроцена в исследуемых растворах при значениях растворимости  $S \geq 10^{-3}$  моль/л определяли прямым спектрофотометрированием при длине волны 469 нм для асасFec (коэффициент молярной экстинкции 352 л/(моль см)) и длине волны 492 нм для *bis*-асасFec (коэффициент молярной экстинкции 116 л/(моль см)).

При растворимости  $<10^{-4}$  моль/л использовали метод, основанный на взаимодействии растворенных производных ферроцена с небольшим избытком раствора соли железа (III) согласно реакции:



Концентрацию ионов железа (II), количество которых эквивалентно содержанию асасFec или *bis*-асасFec в насыщенном растворе, определяли спектрофотометрированием при длине волны 522 нм и рН 6 (раствор ацетата аммония) по образованию  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилных комплексов Fe(II) с высоким коэффициентом экстинкции ( $\epsilon = 8134$  л/(моль см)) [9].

Из-за некоторой светочувствительности исследуемых производных ферроцена [10] эксперименты по определению растворимости проводи-

**Таблица 1.** Логарифм растворимости асacFec и bis-acacFec ( $-\lg S$ ) при различных температурах и концентрациях метанола ( $x_{\text{MeOH}}$ , мол. доли)

| $x_{\text{MeOH}}$ | 15°C    | 25°C  | 35°C  | 45°C  | 55°C  | 15°C        | 25°C  | 35°C  | 45°C  | 55°C  |
|-------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|
|                   | асacFec |       |       |       |       | bis-acacFec |       |       |       |       |
| 0.000             | 4.10    | 3.69  | 3.33  | 3.01  | 2.71  | 4.20        | 3.80  | 3.38  | 3.01  | 2.65  |
| 0.001             | 4.09    | 3.68  | 3.33  | 3.01  | 2.70  | 4.19        | 3.79  | 3.37  | 3.01  | 2.64  |
| 0.003             | 4.07    | 3.67  | 3.31  | 2.99  | 2.69  | 4.17        | 3.77  | 3.36  | 2.99  | 2.63  |
| 0.004             | 4.07    | 3.66  | 3.31  | 2.99  | 2.68  | 4.16        | 3.77  | 3.35  | 2.99  | 2.62  |
| 0.006             | 4.06    | 3.67  | 3.31  | 2.98  | 2.68  | 4.15        | 3.76  | 3.35  | 2.98  | 2.61  |
| 0.007             | 4.08    | 3.67  | 3.30  | 2.98  | 2.67  | 4.15        | 3.77  | 3.35  | 2.98  | 2.61  |
| 0.008             | 4.09    | 3.67  | 3.30  | 2.97  | 2.67  | 4.15        | 3.78  | 3.34  | 2.98  | 2.61  |
| 0.010             | 4.08    | 3.66  | 3.29  | 2.96  | 2.65  | 4.19        | 3.77  | 3.33  | 2.96  | 2.60  |
| 0.011             | 4.06    | 3.64  | 3.27  | 2.95  | 2.64  | 4.19        | 3.76  | 3.32  | 2.95  | 2.59  |
| 0.014             | 4.03    | 3.62  | 3.25  | 2.92  | 2.62  | 4.16        | 3.74  | 3.29  | 2.93  | 2.56  |
| 0.017             | 4.01    | 3.59  | 3.22  | 2.89  | 2.58  | 4.13        | 3.72  | 3.27  | 2.89  | 2.52  |
| 0.023             | 3.97    | 3.55  | 3.18  | 2.85  | 2.54  | 4.08        | 3.67  | 3.23  | 2.85  | 2.48  |
| 0.029             | 3.91    | 3.48  | 3.09  | 2.75  | 2.43  | 4.02        | 3.60  | 3.16  | 2.77  | 2.40  |
| 0.044             | 3.70    | 3.27  | 2.89  | 2.55  | 2.22  | 3.84        | 3.41  | 2.97  | 2.58  | 2.20  |
| 0.059             | 3.42    | 2.93  | 2.48  | 2.10  | 1.76  | 3.59        | 3.17  | 2.72  | 2.33  | 1.95  |
| 0.123             | 2.87    | 2.33  | 1.87  | 1.48  | 1.10  | 3.00        | 2.49  | 1.98  | 1.55  | 1.13  |
| 0.194             | 2.04    | 1.55  | 1.09  | 0.67  | 0.30  | 2.22        | 1.71  | 1.22  | 0.77  | 0.34  |
| 0.272             | 1.48    | 1.02  | 0.55  | 0.14  | -0.22 | 1.64        | 1.17  | 0.67  | 0.22  | -0.22 |
| 0.360             | 0.99    | 0.53  | 0.11  | -0.23 | -0.57 | 1.19        | 0.70  | 0.20  | -0.23 | -0.65 |
| 0.457             | 0.60    | 0.15  | -0.23 | -0.59 | -0.90 | 0.81        | 0.35  | -0.13 | -0.55 | -0.95 |
| 0.567             | 0.32    | -0.11 | -0.49 | -0.84 | -1.15 | 0.52        | 0.07  | -0.41 | -0.81 | -1.21 |
| 0.692             | 0.11    | -0.33 | -0.74 | -1.08 | -1.43 | 0.28        | -0.17 | -0.64 | -1.04 | -1.42 |
| 0.835             | -0.01   | -0.45 | -0.86 | -1.21 | -1.55 | 0.16        | -0.29 | -0.75 | -1.16 | -1.54 |

Примечание. Погрешность определения растворимости для асacFec и bis-acacFec составляла  $\pm 0.01$  лог. ед.

ли при максимально возможном устранении воздействия света, во избежание фотораспада.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опытные данные по растворимости ( $S$ , моль/л) в СР приведены в табл. 1. Они представляют собой среднее значение, по крайней мере, трех параллельных определений, расхождение между которыми не превышало 0.01 лог. ед. С целью проверки надежности полученных данных определены параметры корреляционных уравнений:

$$\lg S_{t+10} = b(t) + a(t) \lg S_t, \quad (2)$$

$t$  в °С.

Найденные значения коэффициентов линейной корреляции оказались близки к единице ( $r \geq 0.99$ ). Величины дисперсий для уравнения (2) не вышли за пределы погрешностей опытных данных.

Отметим (табл. 1), что при температурах  $< 45^\circ\text{C}$  растворимость асacFec выше, чем bis-acac-

Fec, а при температуре  $> 45^\circ\text{C}$  имеет место инверсия, и растворимость bis-acacFec становится выше по сравнению с асacFec. Такая ситуация наблюдается вплоть до концентрации метанола 0.457–0.567 мол. долей, при содержании метанола выше 0.567 мол. доли растворимости обоих соединений становятся практически одинаковыми.

Характер изменения растворимости в зависимости от состава смешанного растворителя хорошо иллюстрируется данными, представленными на рис. 1, где  $\Delta \lg S$  – разность в значениях логарифмов растворимостей в смешанном растворителе и воде при  $25^\circ\text{C}$ . При остальных температурах такие зависимости имеют аналогичный характер. Оказалось, что эти зависимости практически совпадают друг с другом для обоих соединений. По-видимому, это связано с тем, что растворимость в обоих случаях определяется, прежде всего, размещением в полостях растворителя ферроценильных ядер. Наличие одной и второй ацетилацетонильной группы в разных кольцах ферроцена ма-

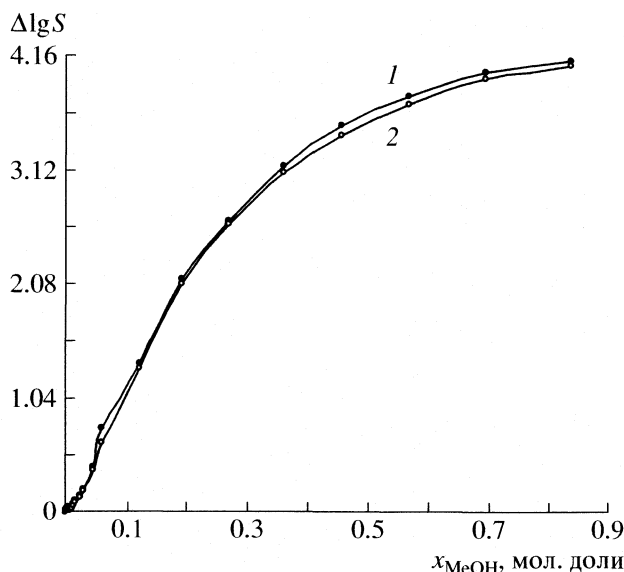


Рис. 1. Зависимости  $\Delta \lg S$  от мольной доли метанола для процесса растворения *acacFec* (1) и *bis-acacFec* (2) в смешанных водно-метанольных растворах при 25°C.

ло влияет на это размещение, что косвенно говорит о схожем механизме растворения исследуемых производных ферроцена и подтверждается параметрами корреляционных уравнений типа:

$$\lg S_{bis-acacFec}^t = a(t) + b(t) \lg S_{acacFec}^t \quad (3)$$

где  $t$  в °C.

Эти корреляции при всех температурах линейны с коэффициентом линейной корреляции, близким к единице, параметры уравнения (3) приведены в табл. 2.

Известно, что в области малых содержаний органического компонента появляются экстремумы в изменениях растворимости в зависимости от состава смешанного растворителя. В связи с этим область небольших концентраций метанола до 0.02 мол. долей была изучена более подробно. Соответствующие данные в виде зависимостей  $\Delta \lg S$  от мол. доли метанола представлены на рис. 2. Обращает на себя внимание сходный характер этих зависимостей для *acacFec* и *bis-acacFec*.

Таблица 2. Параметры уравнения (3)

| $t, ^\circ\text{C}$ | $a \pm \Delta a$   | $b \pm \Delta b$  | $r$   |
|---------------------|--------------------|-------------------|-------|
| 15                  | $0.197 \pm 0.011$  | $0.978 \pm 0.003$ | 0.999 |
| 25                  | $0.179 \pm 0.012$  | $0.984 \pm 0.004$ | 0.999 |
| 35                  | $0.109 \pm 0.015$  | $0.985 \pm 0.006$ | 0.999 |
| 45                  | $0.046 \pm 0.016$  | $0.990 \pm 0.007$ | 0.999 |
| 55                  | $-0.017 \pm 0.017$ | $0.991 \pm 0.008$ | 0.998 |

При температурах 15, 25, 35°C наблюдаются максимумы при 0.003–0.006 мол. долях метанола и минимумы при 0.004–0.011 мол. долях метанола.

Появление максимумов в растворимости можно объяснить конкурирующим влиянием эффектов гидрофобной и гидрофильной гидратации молекул метилового спирта. До максимальных значений в растворимости в данной области составов бинарного растворителя преобладает первый эффект, после – второй. Появление минимумов, по-видимому, обусловлено максимальной стабилизацией структуры воды добавками неэлектролита. С повышением температуры вследствие увеличения трансляционного движения молекул гидрофобная гидратация ослабевает, что приводит к уменьшению высоты максимума и глубины минимумов, а также смещению экстремумов в область меньших концентраций метанола. Максимуму в растворимости будет соответствовать минимум энтальпийных затрат, связанных с образованием полостей в структуре растворителя. При более высоких температурах (45 и 55°C) минимумы в растворимости отсутствуют, а имеются только небольшие перегибы, свидетельствующие о преобладании разрушающего действия температуры на структуру воды над стабилизирующим действием добавок метилового спирта. Это связано с тем, что чем ниже температура (больше упорядоченность растворителя), тем сильнее влияние неэлектролита на структуру растворителя [11]. При всех температурах растворимость производных ферроцена с добавками метилового спирта выше 0.02 мол. долей растет вследствие большей растворяющей способности метанола.

Отметим, что высота максимумов и минимумов на рис. 2 лишь немного превышает ошибку определения  $-\lg S$ . Однако наличие аналогичных зависимостей для систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{Pr}^t\text{OH}$  [2] предполагает их существование и для водно-метанольных растворов.

При всех температурах зависимости  $-\lg S$  от  $1/T$  линейны с коэффициентами линейной корреляции 0.991–0.999, что свидетельствует о независимости  $\Delta H_{\text{раств}}^\circ$  для исследованных производных ферроцена от температуры, т.е.  $\Delta C_p = 0$ . Рассчитанные по уравнению Вант-Гоффа  $d \ln S / dT^{-1} = \Delta H_{\text{раств}}^\circ / R$  (или  $d \lg S / dT = -\Delta H_{\text{раств}}^\circ / 2.3RT^2$ ) значения  $\Delta H_{\text{раств}}^\circ$  и далее по обычным термодинамическим соотношениям изменения энергии Гиббса ( $\Delta G_{\text{раств}}^\circ = -2.3RT \lg S$ ) и энтропийный вклад  $T\Delta S_{\text{раств}}^\circ$  при растворении изученных соединений в смешанных растворителях различного состава представлены на рис. 3 в виде зависимостей  $\Delta H_{\text{раств}}^\circ$  и  $T\Delta S_{\text{раств}}^\circ$  от концентрации метанола. Погрешность в определе-

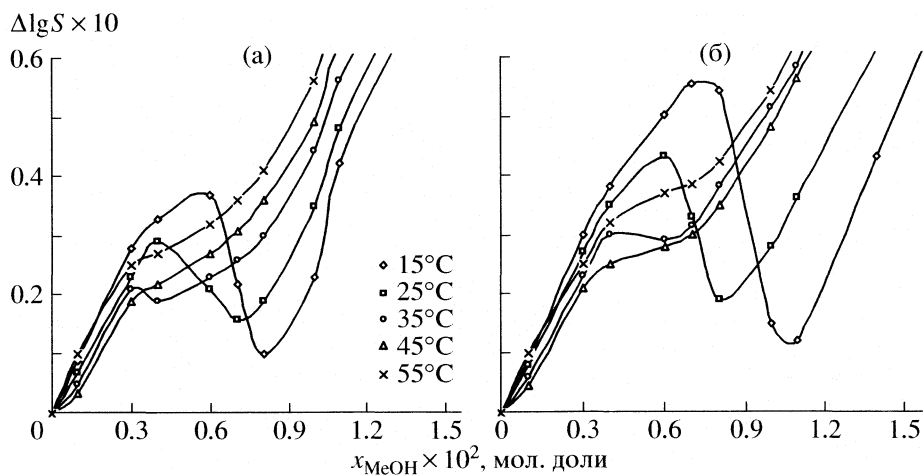


Рис. 2. Зависимости  $\Delta \lg S$  от мольной доли метанола для процесса растворения асасFec (а) и bis-асасFec (б) в смешанных водно-метанольных растворах при различных температурах.

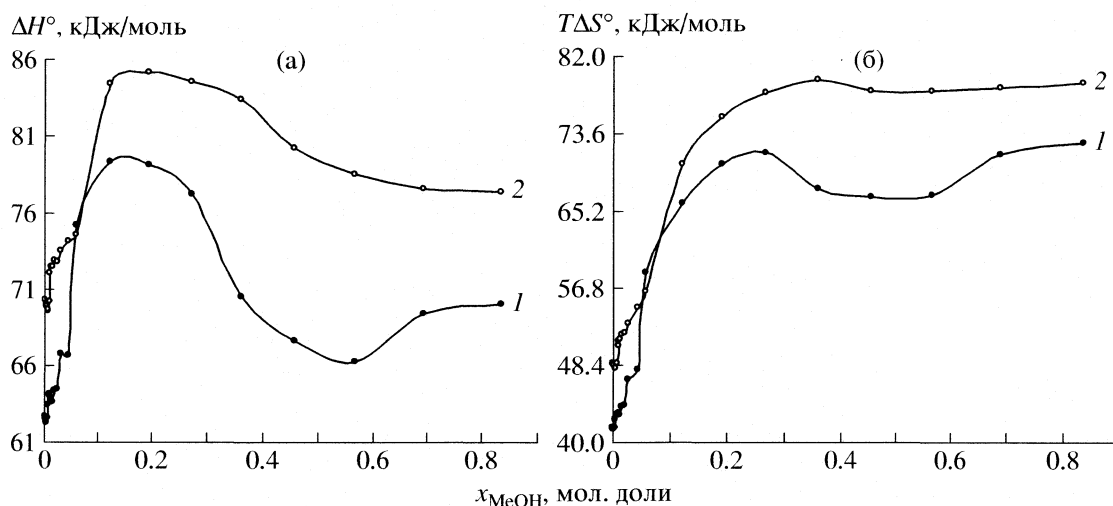


Рис. 3. Зависимости энтальпийного (а) и энтропийного (б) факторов от мольной доли метанола для процесса растворения асасFec (1) и bis-асасFec (2) в смешанных водно-метанольных растворах.

нии  $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$  и  $T\Delta S_{\text{раств}}^{\circ}$  составила 1.5–2.0 кДж/моль. В случае идеальных растворов  $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$  должно было быть равно изменению энтальпии при плавлении асасFec или bis-асасFec (уравнение Шредера). Однако  $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$  зависит от содержания метанола в СР.

Процессы растворения обоих производных ферроцена сопровождаются положительными изменениями энтальпии и энтропии. При этом эндотермичность растворения выше для bis-асасFec, для него же выше и соответствующие изменения энтропии. Отметим, что в области 0.05–0.06 мол. долей метанола  $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$  и  $T\Delta S_{\text{раств}}^{\circ}$  (рис. 3) практически одинаковы для обоих производных.

На зависимостях  $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$  и  $T\Delta S_{\text{раств}}^{\circ}$  от содержания спирта отчетливо наблюдается максимум при 0.1–0.2 мол. долях, что обычно связывают с изменением структуры СР при переходе от структуры воды к структуре метанольного раствора. Характер изменения энтальпии и энтропии при растворении асасFec и bis-асасFec объясняется увеличением размеров молекул при переходе от асасFec к bis-асасFec. Как следствие, это влечет за собой повышение энергетических затрат при растворении ( $\Delta H_{\text{bis-асасFec}}^{\circ} > \Delta H_{\text{асасFec}}^{\circ}$ ) и соответствующее увеличение энтропии ( $T\Delta S_{\text{bis-асасFec}}^{\circ} > T\Delta S_{\text{асасFec}}^{\circ}$ ) [12].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Несмеянов А.Н. Ферроцен и родственные соединения. М.: Наука, 1982. 439 с.

2. *Сергеев Е.Е., Фабинский П.В., Федоров В.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2005. Т. 48. Вып. 8. С. 8.
3. *Сергеев Е.Е., Фабинский П.В., Поляков Б.В., Федоров В.А.* // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 747.
4. *Сергеев Е.Е., Фабинский П.В., Федоров В.А.* // Вестн. КрасГУ. Естественные науки. 2006. № 2. С. 94.
5. Структура, свойства и применение  $\beta$ -дикетонатов металлов / Под ред. В.И. Спицына. М.: Наука, 1978. С. 136.
6. *Поляков Б.В., Твердохлебов В.П., Целинский И.В. и др.* // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 9. С. 2046.
7. *Несмеянов А.Н., Казыцына Б.В., Локишин Б.В., Крицкая И.И.* // Докл. АН СССР. 1957. Т. 117. № 3. С. 433.
8. *Нейланд О.Я., Страдынь Я.П., Силиныи Э.А. и др.* // Структура и таутомерные превращения  $\beta$ -дикарбонильных соединений. Рига: Зинатне, 1977. С. 88–160.
9. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Л.: Химия, 1965. С. 625.
10. *Несмеянов А.Н.* Химия ферроцена. М.: Наука, 1969. С. 57.
11. *Крестов Г.А., Виноградов В.М., Кесслер Ю.М.* Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 264 с.
12. *Белоусов В.П., Панов Ю.М.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АГРЕГАЦИЮ ХЛОРИДА  
ДЕЦИЛПИРИДИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2007 г. О. П. Коротких, Н. Н. Кочурова

Санкт-Петербургский государственный университет, Научно-исследовательский институт химии  
E-mail: saslabor@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2006 г.

Методом измерения поверхностного натяжения и электропроводности исследовано мицеллообразование водного раствора хлорида децилпиридиния при температурах 20, 25, 30, 35 и 40°C. Показано, что около 30–35°C наблюдается минимум величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ). При увеличении концентрации после ККМ<sub>1</sub> появляется агрегация с ККМ<sub>2</sub>, ККМ<sub>3</sub>.

Исследование физико-химических свойств поверхностно-активных веществ (ПАВ) имеет большое теоретическое и практическое значение. Они широко применяются в прикладных целях: мицеллярном катализе, органическом синтезе, в качестве моющих веществ, флокулянтов сточных вод, коагулянтов, структурообразователей почв, как пролонгаторы действия лекарственных препаратов, в косметической промышленности, сельском хозяйстве и др. [1–5]. Для наиболее эффективного использования ПАВ необходимо знать их физико-химические свойства.

Цель данной работы – исследование мицеллообразования водного раствора катионактивного ПАВ – хлорида децилпиридиния C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cl (ДеПХ) методом измерения равновесного поверхностного натяжения и электропроводности.

Чистота используемого вещества подтверждена отсутствием минимума на изотерме поверхностного натяжения в области ККМ. Растворы ДеПХ готовились методом последовательного разбавления. Навески исследуемых веществ взвешивались на аналитических весах ВЛР-200 с точностью до ±0.00005 г. В приготовлении растворов использовалась бидистиллированная вода, получаемая путем перегонки дистиллята с добавлением перманганата калия. После приготовления все растворы отстаивались в течение суток до полного растворения вещества в воде.

Измерения поверхностного натяжения проводились методом отрыва кольца, предложенным Дю Нуи [6], на установке фирмы “Маркада” (Санкт-Петербург) с цифровым табло, показания которого фиксируются в момент отрыва кольца [7].

Перед началом измерений проводили градуировку прибора по поверхностному натяжению гексана, изопропилового спирта, бензола, этиленгликоля и бидистиллированной воды (рис. 1). Градуировочный график имеет линейный характер и позволяет легко пересчитывать показания

прибора (X) на величину поверхностного натяжения. Постоянная температура поддерживалась с точностью ±0.05 К с помощью водяного термостата и контролировалась двумя термометрами. Погрешность измерений по разбросу опытных данных составляла ±0.5 мН/м.

Измерения проведены при 25°C и концентрациях от  $4.5 \times 10^{-2}$  до  $9.0 \times 10^{-2}$  моль/л. Из графика видно, что при повышении концентрации равновесное поверхностное натяжение понижается. Такое влияние концентрации ПАВ является обычным для растворов поверхностно-активных веществ [1, 8]. На полученной изотерме минимум в области ККМ не обнаружен, что свидетельствует о чистоте исследуемого ПАВ. Пересечением двух прямых, проведенных по методу наименьших квадратов, определено значение ККМ, которое составляет  $6.55 \times 10^{-2}$  моль/л (рис. 2).

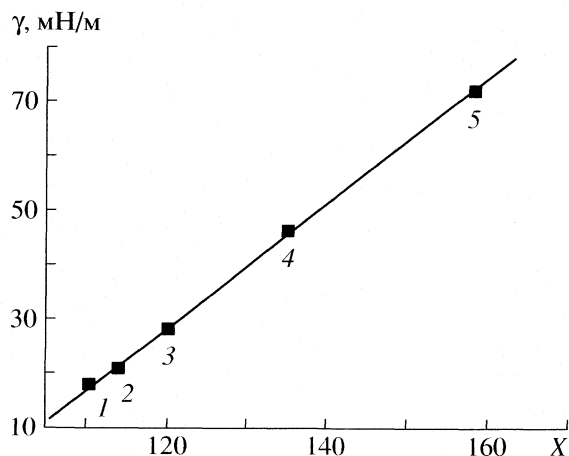


Рис. 1. Градуировочный график,  $t = 25^\circ\text{C}$ ; 1 – гексан, 2 – изопропиловый спирт, 3 – этиленгликоль, 4 – бидистиллированная вода;  $\gamma$  – равновесное поверхностное натяжение.

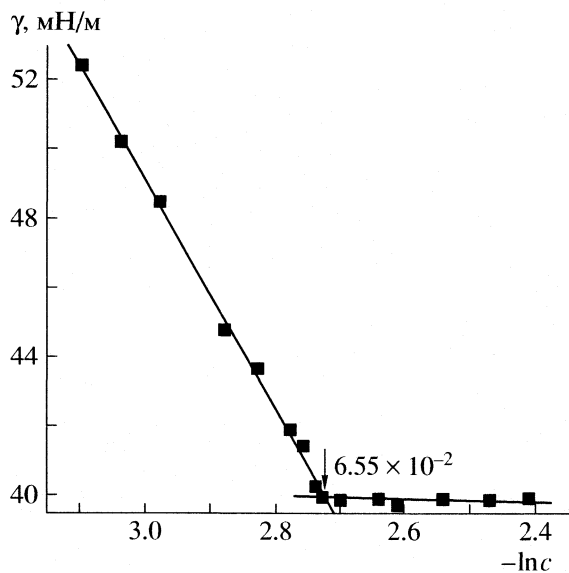


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов ДеПХ от  $\ln c$  при  $25^\circ\text{C}$ .

Кондуктометрические измерения проводились с помощью моста переменного тока ВЗ-60 на частоте 2500 Гц, что позволяло пренебрегать поляризационным эффектом. При калибровке ячейки использовался стандартный 0.01 н. раствор КСl. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Погрешность измерений электропроводности составляла  $< 2\%$ .

Измерение электропроводности проводили при 20, 25, 30, 35 и  $40^\circ\text{C}$  и концентрациях  $(4.5\text{--}9.5) \times 10^{-2}$  моль/л после установления температурного и концентрационного равновесия. В работе пред-

ставлены графики для  $25^\circ\text{C}$ . Измерения осуществлялись в стеклянной термостатируемой ячейке. При проведении опытов были учтены все рекомендации по измерению электропроводности, приведенные в [9–11].

На рис. 3 представлена зависимость эквивалентной электропроводности  $\lambda = f(\sqrt{c})$  для водных растворов ДеПХ. Ход прямой следует общей закономерности: эквивалентная электропроводность уменьшается с увеличением концентрации [10, 12]. На этой зависимости видны минимумы и максимумы, как в работе [10]. Первый максимум соответствует ККМ<sub>1</sub>, которая была определена с помощью крупномасштабного графика зависимости удельной электропроводности от концентрации ДеПХ (рис. 4). Значение ККМ<sub>1</sub> соответствует точке пересечения двух прямых, проведенных по методу наименьших квадратов. В таблице приведены значения ККМ<sub>1</sub> при различных температурах. Наблюдается хорошая сходимость значений ККМ<sub>1</sub>, измеренных разными методами. Следует отметить, что в области  $30^\circ\text{C}$  наблюдается минимум критической концентрации мицеллообразования. Аналогичный экстремальный характер зависимости ККМ от температуры наблюдался и в других работах [13–16]. Авторы отмечают U-образную форму кривой с минимумом в области  $30^\circ\text{C}$ . Это может быть объяснено изменением структуры воды и характера гидратации поверхностно-активных ионов  $\sim 30^\circ\text{C}$  [17]. В области температуры  $30^\circ\text{C}$  происходит изменение характера взаимодействия катиона с водой. При температуре  $< 30^\circ\text{C}$  присутствие этих ионов понижает энергию активации трансляционного движения ближайших к иону молекул воды, про-

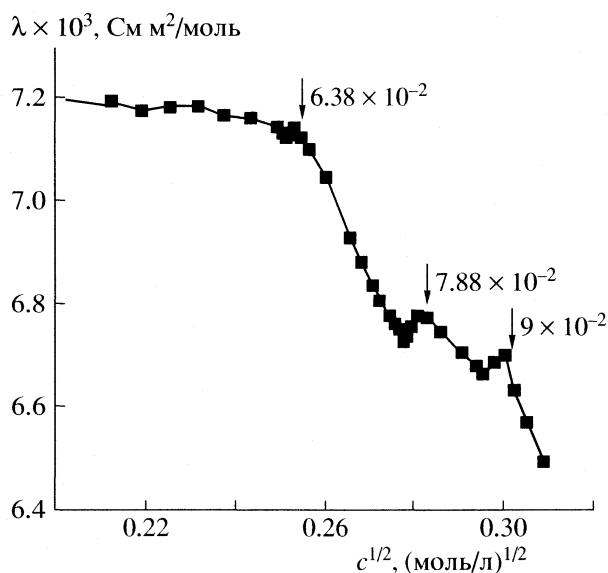


Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности водных растворов ДеПХ от  $c^{1/2}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

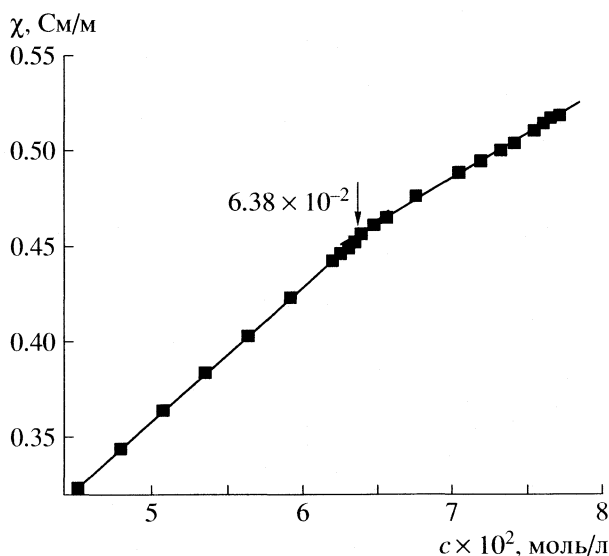


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности ( $\chi$ ) водных растворов ДеПХ от  $c$  при  $25^\circ\text{C}$ .

Значения  $ККМ_1$  водных растворов ДеПХ

| $t, ^\circ\text{C}$ | $ККМ_1 \times 10^2, \text{ моль/л}$ |
|---------------------|-------------------------------------|
| 6                   | (8.32)                              |
| 20                  | 6.75                                |
| 25                  | 6.38 (6.33)                         |
|                     | 6.55                                |
| 30                  | 6.01                                |
| 35                  | 7.18                                |
| 40                  | 7.47                                |
| 45                  | (8.0)                               |

Примечание. Значения в скобках –  $ККМ_1 \times 10^2$  (моль/л) по калориметрическим данным [13]; величина 6.55 определена методом поверхностного натяжения, остальные – методом электропроводности.

являя в терминах О.Я. Самойлова [18] отрицательную гидратацию и разрыхляя структуру воды, а при температуре  $>30^\circ\text{C}$  – увеличивает ее, обнаруживая положительную гидратацию и структурируя воду. Таким образом, существует температура ( $\sim 30^\circ\text{C}$ ), которая соответствует минимальному значению  $ККМ$ . При больших и меньших температурах требуется большая концентрация молекул ПАВ, чтобы образовались мицеллы.

На зависимости  $\lambda = f(\sqrt{c})$  (рис. 3) выше  $ККМ_1$  наблюдаются две аномальные области, в которых, как и для  $ККМ_1$ , максимуму предшествует минимум [19]. Причем максимумам на зависимости  $\lambda = f(\sqrt{c})$  в наших экспериментах соответствуют изломы на зависимости удельной электропроводности  $k = f(c)$  при концентрациях  $7.88 \times 10^{-2}$  и  $9.00 \times 10^{-2}$  моль/л. Для этих областей, т.е. для  $ККМ_2$  и  $ККМ_3$ , не наблюдается отчетливой температурной зависимости, как для  $ККМ_1$ . Здесь  $ККМ$  практически не меняется с температурой. Теория сложного характера эквивалентной электропроводности мицеллярных растворов была рассмотрена А.И. Русановым в [19], где показано, что в этих растворах при изменении в процессе мицеллообразования чисел агрегации, степени агрегации и степени связывания противоионов возможны появления экстремумов на зависимости  $\lambda = f(\sqrt{c})$ .

Таким образом, в результате проведенных измерений поверхностного натяжения и электропроводности показано, что для исследованного ПАВ имеется ряд значений  $ККМ$ :  $ККМ_1$ ,  $ККМ_2$  и  $ККМ_3$ . Причем найденное значение  $ККМ_1$  совпадает с величиной, полученной при измерении поверхностного натяжения и калориметрическим методом [13].  $ККМ_1$  изменяется с температурой и

имеет минимальное значение при температуре  $\sim 30^\circ\text{C}$ , что, по-видимому, связано с изменением структуры воды и характером гидратации поверхностно-активных ионов при  $\sim 30^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для поддержки научных школ № НШ-4241.2006.3, а также Программы развития научного потенциала высшей школы 2006–2008 гг. (проект № 2.1.1.1712).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
2. Кириш Ю.Э., Якимов С.А., Долотова Т.А. и др. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 4.
3. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А. и др. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3.
4. Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.И., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов. Алма-Ата: Наука КазССР, 1987.
5. Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990.
6. Русанов А.И., Прохоров В.Н. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994.
7. Абдулин Н.Г., Кочурова Н.Н., Русанов А.И. // Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. № 6.
8. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1962.
9. Daggett H.M., Edward J., Bair and Charls A. Kraus // Contribution from the Metcalf Research Laboratory of Brown University. Feb. 1951.
10. Маркина З.Н., Паничева Л.П., Задымова Н.М. // Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. № 3.
11. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
12. Donald W., Kuhn and Charls A. Kraus // Contribution from the Metcalf Research Laboratory of Brown University. 1950. V. 72.
13. Mehrian T., Keizer A. de, Kortewegand A.J., Lykleta J. // J. Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1993. V. 71.
14. Кочурова Н.Н., Коротких О.П., Дмитровская М.В. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 5.
15. Gonzalez-Perez A., Czapkiewicz J., Del Castillo J.L., Rodriguez J.R. // Colloid Polym. Sci. 2003. V. 281.
16. Gonzalez-Perez A., Czapkiewicz J., Del Castillo J.L., Rodriguez J.R. // J. of Colloid and Interface Sci. 2003. V. 262.
17. Смирнов Т.Л., Кочурова Н.Н. // Коллоидн. журн. 2001. Т. 63. № 1.
18. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
19. Русанов А.И. // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 6.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 544.33+54–145.2+544.354.5

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ДИКЛОФЕНАКА НАТРИЯ ПРИ 293.15–318.15 К

© 2007 г. Н. Г. Манин\*, \*\*, Г. Л. Перлович\*, А. Н. Манин\*\*, А. Фини\*\*\*

\*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

\*\*Ивановский химико-технологический университет

\*\*\*Университет Болоньи, Институт химических наук, Италия

E-mail: mng@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 12.05.2006 г.

На изопериболическом калориметре измерены энтальпии растворения и энтальпии разведения водных растворов диклофенака натрия при 293.15–318.15 К. Установлено, что содержание электролита, определяемое его растворимостью, не превышало 0.035–0.057 моль/кг растворителя в зависимости от температуры. В рамках модели Питцера получены вириальные коэффициенты, которые позволили рассчитать широкий набор избыточных термодинамических свойств как раствора, так и его компонентов.

Одной из основных проблем фармацевтической и медицинской химии является изучение вопроса о транспорте лекарственных соединений к местам их функционирования. Понимание фундаментальных основ процесса растворения и распределения лекарственных соединений в тканях организма позволяет поднять их использование на более высокий качественный уровень, резко сокращая необходимые дозы. Особый интерес представляют водные и октаноловые растворы, а также их смеси, как системы, моделирующие межклеточные и мембранные пути доставки лекарственных соединений [1–4]. Липофильные и гидрофильные свойства молекул составляет одну из самых важных характеристик лекарственных соединений, которые существенно влияют на их транспортные свойства. Одним из путей разрешения отмеченной проблемы является изучение термодинамических свойств растворов этих соединений, которые чувствительны к межчастичным взаимодействиям между компонентами раствора и структурным перестройкам в растворе. Следует отметить, что энтальпия растворения (разведения) лекарственных соединений, являясь важным термодинамическим свойством, эффективно применяется для их исследования [5–9].

В настоящей работе на основе калориметрического эксперимента исследованы термодинамические свойства водных растворов диклофенака натрия (2-[(2,6-дихлороанилино)фенил]ацетат натрия). Поскольку процессы распределения лекарственных соединений сильно зависят от их состояния в водной фазе, то несомненный интерес вызывает понимание и описание этого состояния в широком интервале изменения свойств (концентрации и температуры).

Для изучаемого класса соединений (нестероидные противовоспалительные препараты) этим вопросам в литературе не уделялось должного внимания. Следует отметить лишь единственную публикацию, в которой получены энтальпии растворения диклофенака натрия ( $\Delta H_{DC}$ ) в буферном водном растворе при разных pH и 310.15 К [10]. Однако необходимо подчеркнуть, что для проведения такого рода исследований в растворах разной природы изначально необходим раствор сравнения, который не осложнен различными межчастичными взаимодействиями, кроме взаимодействий растворяемого вещества с растворителем или растворяемое вещество–растворяемое вещество в том же растворителе. Такой средой должен выступать индивидуальный растворитель, например, вода без каких-либо электролитных добавок (по крайней мере, на начальном этапе исследований). Кроме того, вызывает интерес и описание состояния лекарственного вещества в индивидуальном растворителе.

В литературе имеется полуэмпирический подход Питцера [11–13] для описания дальних и ближних межионных взаимодействий в растворах. Он позволяет рассмотреть термохимические данные в рамках единой модели в широком концентрационном и температурном интервале, а также рассчитать весь набор избыточных термодинамических характеристик растворов на основе только термохимического эксперимента.

Цель работы – получить экспериментальные данные по энтальпиям растворения диклофенака натрия в воде во всем интервале составов в интервале температур 293.15–318.15 К, рассчитать вириальные коэффициенты в рамках модели Питцера и определить с их помощью термодинамиче-

ские характеристики водного раствора Na<sub>2</sub>DC и его компонентов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась свежеприготовленная бидистиллированная вода (удельная электрическая проводимость воды  $\chi = 1.4 \times 10^{-6}$  См/см). Диклофенак натрия ("х.ч.", выше 99%) получен из FARCHEMIA (Bergamo, Italy). Исходное соединение перекристаллизовывали из водного раствора, высушивали при температуре 373 К в течение 8 ч и затем хранили в эксикаторе при температуре ~20°C до проведения экспериментов. На ДСК кривых высушенного препарата не наблюдалось никаких тепловых эффектов, связанных с наличием кристаллогидратов, вплоть до температуры разложения соли.

Поскольку в воде при pH 7 только 0.16% соли находится в неионизированной форме [10], то можно считать, что диклофенак натрия в воде полностью ионизирован. Гидролизом также пренебрегали (степень гидролиза соли составила 0.05%).

Измерения энтальпий растворения электролита и разведения его водных растворов в воде проводились на изопериболическом микрокалориметре ампульного типа в реакционных сосудах 30 и 50 см<sup>3</sup>. Автоматическая схема регулирования обеспечивает точность поддержания температуры не ниже  $2 \times 10^{-3}$  К. Температурная и тепловая чувствительность калориметра составила соответственно  $5 \times 10^{-6}$  К/мм и  $5 \times 10^{-3}$  Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. Погрешность измерений составила 0.6%. Описание калориметра, калориметрической установки и методики эксперимента приводится в [14, 15]. Оценка надежности работы калориметра и точности получаемых данных оценивалась по энтальпии растворения KCl в воде, величина которой соответствовала рекомендованному значению [16].

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментальные данные по энтальпиям растворения (разведения) диклофенака натрия в воде при различных температурах, полученные в настоящей работе, приведены в табл. 1, 2.

Энтальпия растворения Na<sub>2</sub>DC в воде ( $\Delta_p H^m$ ) в ряде случаев (табл. 1) рассчитывалась по формуле

$$\Delta_p H^{m_i} = \Delta_p H^{m_f} - \Delta_{dil} H^{m_i \rightarrow m_f} \quad (1)$$

с учетом энтальпий разведения водных растворов соли от  $m_i$  до  $m_f$  ( $\Delta_{dil} H^{m_i \rightarrow m_f}$ ).

Молярную энтальпию разведения раствора электролита ( $\Delta_{dil} H^{m_i \rightarrow m_f}$ ) можно представить следующим образом:

$$\Delta_{dil} H^{m_i \rightarrow m_f} = L_\phi(m_f) - L_\phi(m_i) = L_\phi, \quad (2)$$

где  $m_i$  и  $m_f$  – начальная и конечная моляльные концентрации электролита в растворе соответственно,  $L_\phi$  – относительная парциальная молярная энтальпия раствора электролита при моляльности  $m$ .

### ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Выражение для относительной парциальной молярной энтальпии ( $L_\phi$ ) в модели Питцера [13] выглядит следующим образом:

$$L_\phi = |z_M z_X| (2A_H/3b) \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X RT^2 (mB'_{MX} + m^2 C'_{MX}), \quad (3)$$

где

$$B'_{MX} = (\partial \beta_{MX}^{(0)}/\partial T)_{I,p} + (2/\alpha_1^2 I) \times (\partial \beta_{MX}^{(1)}/\partial T)_{I,p} \{1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2})\} + (2/\alpha_2^2 I) (\partial \beta_{MX}^{(2)}/\partial T)_{I,p} \times \{1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2})\}, \quad (4)$$

$$C'_{MX} = 0.5(\nu_M \nu_X)^{1/2} (\partial C_{MX}^\phi/\partial T)_{I,p}, \quad (5)$$

где  $I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2$  – ионная сила раствора,  $z_M$  и  $z_X$  – величина заряда катиона и аниона соответственно,  $\nu_M$  и  $\nu_X$  – число катионов и анионов в молекуле растворимого электролита,  $A_H$  – теоретический ограничительный наклон (предельный наклон Дебая–Хюккеля) для энтальпийной характеристики

$$A_H = -(3/2)\nu RT^2 A_\gamma \times (1/T + \partial \ln \epsilon/\partial T - (1/3)\partial \ln d/\partial T), \quad (6)$$

$$A_\gamma = \left( \frac{2\pi N_A e^6 d}{(\epsilon kT)^3 \times 10^3} \right)^{1/2} = 3A_\phi. \quad (7)$$

Здесь  $\nu = 2$  – число составляющих электролит ионов,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя,  $d$  – плотность растворителя,  $N_A$  – постоянное число Авогадро,  $k$  – постоянная Больцмана,  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.3143 Дж/(моль К)),  $A_\gamma$  и  $A_\phi$  – коэффициенты Дебая–Хюккеля для функций коэффициента активности и осмотического коэффициента соответственно. Значения предельного наклона Дебая–Хюккеля для энтальпийной характеристики при различных температурах для электролита типа 1–1 заимствованы из [17] и приведены в табл. 1.

Первое слагаемое в уравнении (3) учитывает дальнедействующие электростатические взаимодействия. Второе слагаемое, с помощью вириаль-

Таблица 1. Энтальпии растворения (кДж/моль) Na<sub>2</sub>DC в воде при различных температурах

| <i>m</i>   | $\Delta_p H^m$ | <i>m</i> | $\Delta_p H^m$ | <i>m</i> | $\Delta_p H^m$ | <i>m</i> | $\Delta_p H^m$ |
|--|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|
| $T = 293.15 \text{ K}, A_H = 1315 \text{ Дж кг}^{1/2} \text{ моль}^{-3/2}$ |                |          |                |          |                |          |                |
| 0.00045  | -3.135*        | 0.00098  | -3.270*        | 0.00479  | -2.031         | 0.01316  | -0.155         |
| 0.00077  | -4.327         | 0.00118  | -3.633         | 0.00616  | -1.475         | 0.01615  | 0.225          |
| 0.00078  | -4.266*        | 0.00201  | -2.804*        | 0.00876  | -1.692         | 0.01938  | 0.353          |
| 0.00083  | -3.578*        | 0.00218  | -3.084*        | 0.00914  | -0.635         | 0.02895  | 0.345          |
| 0.00090  | -2.740*        | 0.00349  | -2.524         | 0.01314  | -0.176         | 0.03505  | 0.900          |
| 0.00094  | -4.133         | 0.00387  | -2.079         |          |                |          |                |
| $T = 298.15 \text{ K}, A_H = 1448 \text{ Дж кг}^{1/2} \text{ моль}^{-3/2}$ |                |          |                |          |                |          |                |
| 0.00066  | 1.320*         | 0.00592  | 2.260          | 0.01608  | 3.751          | 0.02871  | 4.486          |
| 0.00439  | 2.068          | 0.00891  | 3.017          | 0.02081  | 4.450          | 0.03314  | 4.774          |
| 0.00499  | 2.159          | 0.01305  | 3.648          | 0.02174  | 4.427          | 0.04412  | 5.091          |
| $T = 303.15 \text{ K}, A_H = 1590 \text{ Дж кг}^{1/2} \text{ моль}^{-3/2}$ |                |          |                |          |                |          |                |
| 0.00051  | 1.582*         | 0.00170  | 2.571          | 0.01425  | 3.907          | 0.03505  | 4.568*         |
| 0.00057  | 1.626*         | 0.00212  | 2.680*         | 0.02008  | 4.202          | 0.04301  | 4.033*         |
| 0.00104  | 1.779          | 0.00224  | 1.991          | 0.02389  | 3.857          | 0.04744  | 2.318          |
| 0.00128  | 2.069*         | 0.00789  | 2.802          | 0.02895  | 4.106*         |          |                |
| $T = 308.15 \text{ K}, A_H = 1740 \text{ Дж кг}^{1/2} \text{ моль}^{-3/2}$ |                |          |                |          |                |          |                |
| 0.00062  | 3.453          | 0.00104  | 3.621*         | 0.00437  | 4.674          | 0.01128  | 6.079          |
| 0.00066  | 3.822*         | 0.00149  | 4.046          | 0.00552  | 5.332          | 0.02519  | 6.439          |
| 0.00071  | 3.964*         | 0.00209  | 3.436*         | 0.00979  | 5.746          | 0.03444  | 6.488          |
|  |                |          |                |          |                | 0.04580  | 5.909          |
| $T = 318.15 \text{ K}, A_H = 2069 \text{ Дж кг}^{1/2} \text{ моль}^{-3/2}$ |                |          |                |          |                |          |                |
| 0.00105  | 5.689*         | 0.00232  | 6.429*         | 0.00435  | 6.607          | 0.01963  | 9.269          |
| 0.00119  | 6.627*         | 0.00268  | 6.329          | 0.00543  | 7.412          | 0.02576  | 9.103          |
| 0.00131  | 5.180          | 0.00293  | 6.695*         | 0.00631  | 6.783*         | 0.02984  | 8.839          |
| 0.00142  | 6.577*         | 0.00301  | 6.995*         | 0.00961  | 8.221          | 0.04410  | 9.224          |
| 0.00191  | 6.515*         | 0.00373  | 6.710*         | 0.01036  | 8.627          | 0.05698  | 8.985          |

\* Изменение энтальпии при растворении Na<sub>2</sub>DC в воде, рассчитанные из теплот разведения (табл. 2).

ных коэффициентов  $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$ ,  $\beta_{MX}^{(2)}$  и  $C_{MX}^{\Phi}$  индивидуальных для каждого электролита и зависимых от температуры и давления, учитывает парные ( $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$ ,  $\beta_{MX}^{(2)}$ ) и тройные ( $C_{MX}^{\Phi}$ ) близкоедействующие взаимодействия. За близкоедействующее взаимодействие между парами одноименно и разноименно заряженных ионов отвечает коэффициент  $\beta_{MX}^{(0)}$ , а за взаимодействие только разноименно заряженных ионов коэффициент  $\beta_{MX}^{(1)}$ , за ассоциативные процессы коэффициент  $\beta_{MX}^{(2)}$ . Обычно рекомендуют вводить коэффициент  $\beta_{MX}^{(2)}$  при изучении растворов солей с многозарядными ионами (типа 2-1, 3-1, 2-2 и т.п.) [11, 13], поэтому в работе проведем расчеты с учетом и без учета этого коэффициента. Для водных растворов электро-

литов типа 1-1 принимают параметры  $b$  и  $\alpha_1$  в уравнении Питцера равными 1.2 и 2.0 кг<sup>0.5</sup>/моль<sup>0.5</sup> соответственно [11, 18], а параметр  $\alpha_2$ , являясь температурно-зависимой величиной, определялся из соотношения [18]  $\alpha_2, (\text{кг/моль})^{1/2} = 0.043(T - 273.15)$ .

Температурная зависимость параметров может быть описана выражениями [18]:

$$\beta_{MX}^{(0)} = q_1 + q_2 \{ (T_R - T) / TT_R \} + q_3 \ln(T/T_R) + q_4(T - T_R) + q_5(T^2 - T_R^2), \quad (8)$$

$$\beta_{MX}^{(1)} = q_6 + q_7(T - T_R) + q_8(T^2 - T_R^2), \quad (9)$$

$$\beta_{MX}^{(2)} = q_9 + q_{10}(T - T_R) + q_{11}(T^2 - T_R^2), \quad (10)$$

$$C_{MX}^{\Phi} = q_{12} + q_{13} \{ (T_R - T) / TT_R \} + q_{14} \ln(T/T_R) + q_{15}(T - T_R), \quad (11)$$

**Таблица 2.** Энтальпия разведения (кДж/моль) водного раствора Na\_DC в воде при различных температурах

| $m_i$   | $m_f$    | $-\Delta_{\text{dil}}H^{m_i \rightarrow m_f}$ | $m_i$   | $m_f$    | $-\Delta_{\text{dil}}H^{m_i \rightarrow m_f}$ |
|---------|----------|---|---------|----------|---|
|         | 293.15 K |   |         | 298.15 K |   |
| 0.01316 | 0.00045  | 2.980   | 0.01328 | 0.00066  | 2.328   |
| 0.02895 | 0.00218  | 3.429   |         | 303.15 K |   |
| 0.02895 | 0.00098  | 3.615   | 0.02895 | 0.00097  | 2.327   |
| 0.02895 | 0.00201  | 3.149   | 0.03505 | 0.00051  | 2.986   |
| 0.02895 | 0.00083  | 3.923   | 0.03505 | 0.00057  | 2.942   |
| 0.03505 | 0.00078  | 5.166   | 0.03505 | 0.00162  | 1.997   |
| 0.03505 | 0.00090  | 3.640   | 0.04301 | 0.00099  | 2.254   |
|         | 318.15 K |   | 0.04301 | 0.00212  | 1.353   |
| 0.03505 | 0.00091  | 4.935   | 0.04301 | 0.00128  | 1.964   |
| 0.04301 | 0.00142  | 2.647   |         | 308.15 K |   |
| 0.04301 | 0.00301  | 2.229   | 0.02519 | 0.00066  | 2.617   |
| 0.05698 | 0.00105  | 3.296   | 0.02519 | 0.00071  | 2.475   |
| 0.05698 | 0.00232  | 2.556   | 0.04580 | 0.00104  | 2.288   |
| 0.05698 | 0.00119  | 2.358   | 0.04580 | 0.00209  | 2.473   |
| 0.05698 | 0.00293  | 2.290   |         |          |   |
| 0.05698 | 0.00191  | 2.470   |         |          |   |
| 0.05698 | 0.00373  | 2.275   |         |          |   |
| 0.05698 | 0.00631  | 2.202   |         |          |   |

где  $T_R = 298.15$  K. В уравнениях (8)–(11)  $q_i$  являются температурно-независимыми параметрами. Они определяются из решения уравнения (3) относительно  $q_i$  с использованием экспериментальных данных термодимического эксперимента по стандартной программе “statistica”. В уравнение (3) входят производные по температуре параметров  $\beta_{\text{MX}}^{(0)}$ ,  $\beta_{\text{MX}}^{(1)}$ ,  $\beta_{\text{MX}}^{(2)}$  и  $C_{\text{MX}}^{\Phi}$ :

$$(\partial\beta_{\text{MX}}^{(0)}/\partial T)_{l,p} = -q_2/T^2 + q_3/T + q_4 + 2q_5T, \quad (12)$$

$$(\partial\beta_{\text{MX}}^{(1)}/\partial T)_{l,p} = q_7 + 2q_8T, \quad (13)$$

$$(\partial\beta_{\text{MX}}^{(2)}/\partial T)_{l,p} = q_{10} + 2q_{11}T, \quad (14)$$

$$(\partial C_{\text{MX}}^{\Phi}/\partial T)_{l,p} = -q_{13}/T^2 + q_{14}/T + q_{15}. \quad (15)$$

Пакет программ “statistica” позволяет найти необходимые параметры с учетом их значимости. Результаты проведенных расчетов сведены в табл. 3. Результаты последующих расчетов для определения параметров по уравнениям (12)–(15) приведены в табл. 4, 5. Следует отметить незначительную роль тройных взаимодействий в системе вода–Na\_DC в изученном интервале составов и температур ( $\partial C_{\text{MX}}^{\Phi}/\partial T)_{l,p} = 0$ ), причем в рамках двух моделей: с учетом и без учета ассоциации. Значимость коэффициента  $\beta_{\text{MX}}^{(2)}$  указывает на наличие

ассоциации в растворе диклофенака натрия в воде. Отсутствие зависимости этого коэффициента от температуры, возможно, обусловлено достаточно узким температурным интервалом. Практически одинаковая погрешность аппроксимации в рам-

**Таблица 3.** Температурно-независимые параметры  $q_i$  (кДж/моль) для расчета  $L_{\Phi}$  водного раствора диклофенака натрия в интервале температур 293.15–318.15 K

| Параметры     | I                              | II                               |
|---------------|--------------------------------|----------------------------------|
| $q_2$         | $(2.26 \pm 0.24) \times 10^6$  | –                                |
| $q_3$         | $(1.59 \pm 0.16) \times 10^4$  | $-(6.60 \pm 0.82) \times 10^3$   |
| $q_4$         | $-27.2 \pm 2.9$                | $41.9 \pm 5.5$                   |
| $q_5$         | –                              | $-(32.6 \pm 4.5) \times 10^{-3}$ |
| $q_7$         | $-5.9 \pm 1.6$                 | $-1.47 \pm 0.22$                 |
| $q_8$         | $(8.4 \pm 2.5) \times 10^{-3}$ | –                                |
| $q_{10}$      | –                              | $0.90 \pm 0.27$                  |
| $s(L_{\Phi})$ | 444                            | 444                              |

Примечание. Погрешность в описании  $L_{\Phi}$  определялась из выражения:  $s(L_{\Phi}) = \{\sum(L_{\Phi,i} - L_{\Phi,calc,i})^2/(N - N_p)\}^{0.5}$ , где  $L_{\Phi,i}$  и  $L_{\Phi,calc,i}$  – относительная парциальная мольная энтальпия, экспериментальная и расчетная соответственно;  $N$  и  $N_p$  – число точек (значений) и число параметров соответственно;  $s(L_{\Phi})$ , Дж/моль; I и II – модель без учета ассоциации и с учетом ассоциации соответственно.

**Таблица 4.** Величины параметров  $(\partial\beta_{\text{MX}}^{(0)}/\partial T)_{I,p}$  и  $(\partial\beta_{\text{MX}}^{(1)}/\partial T)_{I,p}$  (кг/(моль К)) для водного раствора диклофенака натрия при различных температурах (модель без учета ассоциации)

| $T, \text{K}$ | $(\partial\beta_{\text{MX}}^{(0)}/\partial T)_{I,p}$ | $-(\partial\beta_{\text{MX}}^{(1)}/\partial T)_{I,p}$ | $s(L_\Phi)$ , Дж/моль |
|---------------|--|---|-----------------------|
| 293.15        | $0.692 \pm 0.124$                                    | $1.005 \pm 0.078$                                     | 476                   |
| 298.15        | $0.657 \pm 0.125$                                    | $0.921 \pm 0.052$                                     | 409                   |
| 303.15        | $0.610 \pm 0.127$                                    | $0.837 \pm 0.027$                                     | 480                   |
| 308.15        | $0.550 \pm 0.130$                                    | $0.7530 \pm 0.0017$                                   | 446                   |
| 310.15        | $0.524 \pm 0.132$                                    | $0.7194 \pm 0.0085$                                   | –                     |
| 313.15        | $0.481 \pm 0.134$                                    | $0.669 \pm 0.024$                                     | –                     |
| 315.15        | $0.450 \pm 0.137$                                    | $0.635 \pm 0.034$                                     | –                     |
| 318.15        | $0.402 \pm 0.140$                                    | $0.585 \pm 0.049$                                     | 437                   |

Примечание. При всех температурах  $(\partial C_{\text{MX}}^\Phi/\partial T)_{I,p} = 0$ .

как этих моделей не позволяет отдать предпочтение расчетам по той или иной модели (табл. 3). Однако мы последующие расчеты проводим в рамках модели, учитывающей ассоциацию в водном растворе Na\_DC.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Уравнения, связывающие различные избыточные термодинамические свойства как раствора, так и компонентов раствора с относительной парциальной мольной энтальпией раствора [17–19], экспериментально определяемой в работе, приведены ниже

$$H^E \equiv L_\Phi = -\Delta_{\text{разв}} H^{m \rightarrow 0}, \quad (16)$$

**Таблица 5.** Величины параметров  $(\partial\beta_{\text{MX}}^{(0)}/\partial T)_{I,p}$ ,  $(\partial\beta_{\text{MX}}^{(1)}/\partial T)_{I,p}$  и  $(\partial\beta_{\text{MX}}^{(2)}/\partial T)_{I,p}$  (кг/(моль К)) для водного раствора диклофенака натрия при различных температурах (модель с учетом ассоциации)

| $T, \text{K}$ | $(\partial\beta_{\text{MX}}^{(0)}/\partial T)_{I,p}$ | $-(\partial\beta_{\text{MX}}^{(1)}/\partial T)_{I,p}$ | $-(\partial\beta_{\text{MX}}^{(2)}/\partial T)_{I,p}$ | $\alpha_2$ , (кг/моль) <sup>1/2</sup> | $s(L_\Phi)$ , Дж/моль |
|---------------|--|---|---|---------------------------------------|-----------------------|
| 293.15        | $0.241 \pm 0.027$                                    | $1.467 \pm 0.216$                                     | $0.904 \pm 0.266$                                     | 0.860                                 | 468                   |
| 298.15        | $0.293 \pm 0.029$                                    | $1.467 \pm 0.216$                                     | $0.904 \pm 0.266$                                     | 1.075                                 | 413                   |
| 303.15        | $0.331 \pm 0.029$                                    | $1.467 \pm 0.216$                                     | $0.904 \pm 0.266$                                     | 1.290                                 | 493                   |
| 308.15        | $0.358 \pm 0.028$                                    | $1.467 \pm 0.216$                                     | $0.904 \pm 0.266$                                     | 1.505                                 | 460                   |
| 310.15        | $0.366 \pm 0.028$                                    | $1.467 \pm 0.216$                                     | $0.904 \pm 0.266$                                     | 1.591                                 | –                     |
| 313.15        | $0.374 \pm 0.026$                                    | $1.467 \pm 0.216$                                     | $0.904 \pm 0.266$                                     | 1.720                                 | –                     |
| 315.15        | $0.377 \pm 0.024$                                    | $1.467 \pm 0.216$                                     | $0.904 \pm 0.266$                                     | 1.806                                 | –                     |
| 318.15        | $0.379 \pm 0.022$                                    | $1.467 \pm 0.216$                                     | $0.904 \pm 0.266$                                     | 1.935                                 | 437                   |

Примечание. При всех температурах  $(\partial C_{\text{MX}}^\Phi/\partial T)_{I,p} = 0$ .

$$\bar{L}_1 = -0.5m^{3/2}M_1(\partial L_\Phi/\partial m^{1/2}), \quad (17)$$

$$\bar{L}_2 = L_\Phi + 0.5m^{1/2}(\partial L_\Phi/\partial m^{1/2}), \quad (18)$$

$$\phi(T_2) - \phi(T_1) = (m^{1/2}/2\nu R) \int_{T_1}^{T_2} (\partial L_\Phi/\partial m^{1/2}) d(1/T), \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \ln[\gamma(T_2)/\gamma(T_1)] = \\ = (1/\nu R) \int_{T_1}^{T_2} [L_\Phi + (m^{1/2}/2)(\partial L_\Phi/\partial m^{1/2})] d(1/T), \end{aligned} \quad (20)$$

$$C_p^E = \bar{C}_p - C_p^0 = (\partial L_\Phi/\partial T)_p, \quad (21)$$

где  $\phi$  и  $\gamma$  – осмотический коэффициент и коэффициент активности соответственно,  $\bar{L}_1$  и  $\bar{L}_2$  – парциальные молярные энтальпии растворителя и растворенного вещества в растворе,  $M_1$  – молярная масса воды (г/моль),  $C_p^E$  – избыточная теплоемкость раствора при постоянном давлении,  $(\bar{C}_p - C_p^0)$  – разность молярных теплоемкостей раствора при данной концентрации  $m$  и бесконечном разведении.

Интегралы в формулах (19), (20) рассчитывали численно, используя пакет стандартных программ “origin”. Расчетные данные по некоторым избыточным термодинамическим характеристикам растворов вода–Na\_DC представлены в табл. 6.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С увеличением концентрации электролита (до 0.01 моль/кг растворителя) и температуры наблюдается рост эндотермичности растворения Na\_DC (табл. 1). При  $m > 0.01$  моль/кг воды изменение энтальпии при растворении слабо зависит

**Таблица 6.** Избыточные молярные термодинамические свойства водных растворов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 293.15–318.15 К (модель с учетом ассоциации)

| $m$ ,<br>моль/кг | $L_{\text{ф}}$ ,<br>Дж/моль | $\bar{L}_2$ ,<br>Дж/моль | $C_p^E$ ,<br>Дж/(моль К) | $\gamma/\gamma_{293.15}$ | $\Phi_T -$<br>$\Phi_{293.15}$ | $m$ ,<br>моль/кг | $L_{\text{ф}}$ ,<br>Дж/моль | $\bar{L}_2$ ,<br>Дж/моль | $C_p^E$ ,<br>Дж/(моль К) | $\gamma/\gamma_{293.15}$ | $\Phi_T -$<br>$\Phi_{293.15}$ |
|------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 293.15 К         |                             |                          |                          |                          |                               | 310.15 К         |                             |                          |                          |                          |                               |
| 0.0005           | 246                         | 461                      | -5.85                    |                          |                               | 0.0005           | 193                         | 350                      | -0.38                    | 0.996                    | -0.002                        |
| 0.001            | 451                         | 843                      | -12.04                   |                          |                               | 0.001            | 340                         | 619                      | -0.99                    | 0.992                    | -0.004                        |
| 0.005            | 1734                        | 3087                     | -58.60                   |                          |                               | 0.005            | 1207                        | 2082                     | -3.35                    | 0.973                    | -0.012                        |
| 0.010            | 2880                        | 4817                     | -112.4                   |                          |                               | 0.010            | 1915                        | 3045                     | -1.15                    | 0.959                    | -0.016                        |
| 0.015            | 3707                        | 5796                     | -162.7                   |                          |                               | 0.015            | 2367                        | 3413                     | 4.92                     | 0.953                    | -0.016                        |
| 0.020            | 4292                        | 6215                     | -209.9                   |                          |                               | 0.020            | 2627                        | 3336                     | 12.87                    | 0.953                    | -0.012                        |
| 0.025            | 4680                        | 6178                     | -254.7                   |                          |                               | 0.025            | 2731                        | 2900                     | 25.19                    | 0.957                    | -0.006                        |
| 0.030            | 4899                        | 5757                     | -297.3                   |                          |                               | 0.030            | 2701                        | 2160                     | 38.49                    | 0.965                    | 0.003                         |
| 0.035            | 4972                        | 5001                     | -338.1                   |                          |                               | 0.035            | 2555                        | 1156                     | 53.45                    | 0.976                    | 0.013                         |
| 298.15 К         |                             |                          |                          |                          |                               | 0.040            | 2305                        | -83                      | 70.22                    |                          |                               |
| 0.0005           | 221                         | 410                      | -4.24                    | 0.998                    | -0.001                        | 0.045            | 1961                        | -1532                    | 87.99                    |                          |                               |
| 0.001            | 400                         | 741                      | -8.79                    | 0.997                    | -0.001                        | 313.15 К         |                             |                          |                          |                          |                               |
| 0.005            | 1487                        | 2607                     | -42.35                   | 0.990                    | -0.004                        | 0.0005           | 193                         | 350                      | 0.59                     | 0.995                    | -0.002                        |
| 0.010            | 2411                        | 3923                     | -79.68                   | 0.985                    | -0.006                        | 0.001            | 340                         | 618                      | 0.96                     | 0.991                    | -0.004                        |
| 0.015            | 3034                        | 4534                     | -113.4                   | 0.982                    | -0.006                        | 0.005            | 1213                        | 2102                     | 6.40                     | 0.969                    | -0.014                        |
| 0.020            | 3429                        | 4619                     | -144.1                   | 0.981                    | -0.005                        | 0.010            | 1942                        | 3128                     | 18.48                    | 0.954                    | -0.018                        |
| 0.025            | 3639                        | 4279                     | -172.4                   | 0.982                    | -0.004                        | 0.015            | 2427                        | 3586                     | 34.50                    | 0.947                    | -0.018                        |
| 0.030            | 3692                        | 3578                     | -198.5                   | 0.984                    | -0.001                        | 0.020            | 2729                        | 3620                     | 53.36                    | 0.947                    | -0.014                        |
| 0.035            | 3607                        | 2566                     | -222.9                   | 0.987                    | 0.002                         | 0.025            | 2881                        | 3310                     | 74.58                    | 0.952                    | -0.006                        |
| 0.040            | 3399                        | 1277                     | -253.0                   |                          |                               | 0.030            | 2906                        | 2709                     | 97.75                    | 0.961                    | 0.004                         |
| 0.045            | 3080                        | -259                     | -275.0                   |                          |                               | 0.035            | 2820                        | 1853                     | 122.5                    | 0.974                    | 0.016                         |
| 303.15 К         |                             |                          |                          |                          |                               | 0.040            | 2634                        | 773                      | 151.0                    |                          |                               |
| 0.0005           | 204                         | 374                      | -2.63                    | 0.997                    | -0.001                        | 0.045            | 2357                        | -510                     | 178.7                    |                          |                               |
| 0.001            | 364                         | 668                      | -5.54                    | 0.995                    | -0.002                        | 315.15 К         |                             |                          |                          |                          |                               |
| 0.005            | 1315                        | 2277                     | -26.10                   | 0.982                    | -0.008                        | 0.0005           | 195                         | 354                      | 1.23                     | 0.995                    | -0.003                        |
| 0.010            | 2093                        | 3332                     | -46.96                   | 0.973                    | -0.011                        | 0.001            | 344                         | 624                      | 2.26                     | 0.990                    | -0.005                        |
| 0.015            | 2587                        | 3728                     | -64.10                   | 0.969                    | -0.011                        | 0.005            | 1232                        | 2148                     | 12.90                    | 0.966                    | -0.015                        |
| 0.020            | 2870                        | 3633                     | -78.27                   | 0.968                    | -0.009                        | 0.010            | 1993                        | 3251                     | 31.57                    | 0.950                    | -0.020                        |
| 0.025            | 2979                        | 3140                     | -90.05                   | 0.970                    | -0.005                        | 0.015            | 2517                        | 3804                     | 54.23                    | 0.943                    | -0.019                        |
| 0.030            | 2941                        | 2311                     | -99.77                   | 0.974                    | 0.000                         | 0.020            | 2864                        | 3946                     | 79.68                    | 0.943                    | -0.015                        |
| 0.035            | 2775                        | 1192                     | -107.8                   | 0.981                    | 0.006                         | 0.025            | 3067                        | 3755                     | 107.5                    | 0.948                    | -0.007                        |
| 0.040            | 2493                        | -186                     | -118.3                   |                          |                               | 0.030            | 3146                        | 3281                     | 137.3                    | 0.957                    | 0.004                         |
| 0.045            | 2108                        | -1794                    | -123.8                   |                          |                               | 0.035            | 3116                        | 2559                     | 168.6                    | 0.971                    | 0.017                         |
| 308.15 К         |                             |                          |                          |                          |                               | 0.040            | 2990                        | 1618                     | 204.9                    |                          |                               |
| 0.0005           | 195                         | 354                      | -1.02                    | 0.996                    | -0.002                        | 0.045            | 2776                        | 479                      | 239.2                    |                          |                               |
| 0.001            | 344                         | 627                      | -2.29                    | 0.993                    | -0.003                        | 318.15 К         |                             |                          |                          |                          |                               |
| 0.005            | 1223                        | 2106                     | -9.85                    | 0.975                    | -0.011                        | 0.0005           | 201                         | 364                      | 2.20                     | 0.994                    | -0.003                        |
| 0.010            | 1934                        | 3062                     | -14.24                   | 0.963                    | -0.015                        | 0.001            | 354                         | 645                      | 4.21                     | 0.989                    | -0.005                        |
| 0.015            | 2381                        | 3405                     | -14.80                   | 0.958                    | -0.014                        | 0.005            | 1290                        | 2273                     | 22.65                    | 0.962                    | -0.017                        |
| 0.020            | 2631                        | 3290                     | -12.46                   | 0.957                    | -0.011                        | 0.010            | 2126                        | 3546                     | 51.20                    | 0.944                    | -0.022                        |
| 0.025            | 2720                        | 2805                     | -7.74                    | 0.961                    | -0.006                        | 0.015            | 2737                        | 4297                     | 83.81                    | 0.936                    | -0.022                        |
| 0.030            | 2672                        | 2007                     | -1.01                    | 0.968                    | 0.002                         | 0.020            | 3179                        | 4657                     | 119.2                    | 0.935                    | -0.017                        |
| 0.035            | 2503                        | 937                      | 7.38                     | 0.978                    | 0.011                         | 0.025            | 3483                        | 4698                     | 156.9                    | 0.940                    | -0.009                        |
| 0.040            | 2228                        | -374                     | 16.36                    |                          |                               | 0.030            | 3670                        | 4467                     | 196.5                    | 0.951                    | 0.003                         |
| 0.045            | 1856                        | -1900                    | 27.50                    |                          |                               | 0.035            | 3753                        | 4000                     | 237.7                    | 0.966                    | 0.017                         |
|                  |                             |                          |                          |                          |                               | 0.040            | 3744                        | 3320                     | 285.7                    |                          |                               |
|                  |                             |                          |                          |                          |                               | 0.045            | 3650                        | 2450                     | 330.0                    |                          |                               |

от концентрации раствора. Эндотермичность растворения в общем случае растет во всем интервале составов: более быстро на начальном участке до  $m < 0.01$  моль/кг растворителя и медленно (а порой и уменьшается) при  $m > 0.01$  моль/кг растворителя. В отличие от неорганических электролитов гидратация Na\_DC с ростом температуры ослабляется. Сказанное дает основание предположить, что процесс растворения Na\_DC подчиняется полостному механизму, а в гидратации стехиометрической смеси ионов Na\_DC преобладает энтропийный вклад.

Поскольку с ростом температуры разрушается первичная структура воды, появляются отдельные молекулы воды, ее структура становится более плотноупакованной и, как следствие, происходит рост эндозатрат на размещение частиц растворенного вещества в растворе (эндотермичность растворения увеличивается с температурой). Гидратационный вклад, обусловленный взаимодействием растворенного вещества с молекулами растворителя, для Na\_DC оказывается менее значимым, чем вклад, обусловленный взаимодействием растворитель–растворитель при растворении вещества (энтальпия растворения экзотермична при 293.15 К и становится эндотермичной при 318.15 К, т.е. с увеличением температуры). Изменение энтальпии растворения Na\_DC как с концентрацией, так и с температурой аналогично растворению гидрофобного вещества, например  $\text{Bu}_4\text{NBg}$ , для которого установлен полостной механизм растворения [20, 21], связанный с энтропийным вкладом. Можно считать, что термодинамика растворения Na\_DC определяется анионом, имеющим большие размеры и проявляющим гидрофобные свойства. С ростом же концентрации достижение некоторого предела в изменении энтальпии (эндотермичности) растворения Na\_DC, возможно, вызвано как ассоциативными процессами между частицами растворенного вещества, так и структурными перестройками в растворе. Наличие ассоциации подтверждается значимостью вириального коэффициента  $\beta_{\text{MX}}^{(2)}$ .

Зависимости относительных характеристик коэффициента активности и осмотического коэффициента от концентрации (табл. 6) раствора вода–Na\_DC демонстрируют, как изменяется состояние электролита (коэффициент активности) и растворителя (осмотический коэффициент) в растворе. Следует отметить, что эти зависимости нелинейны. На зависимости  $\phi_T - \phi_{293.15} = f(m)$  имеется точка инверсии при концентрации 0.027*m*. Минимальное значение коэффициента активности приходится на состав 0.02*m*, а осмотического коэффициента на 0.012*m*.

Избыточная теплоемкость раствора ( $C_p^E$ ) линейно зависит от температуры (табл. 6). Наблюдается температурный интервал инверсии 305.15–310.15 К. До интервала инверсии  $C_p^E$  становится более отрицательной с ростом концентрации раствора, а после него порядок меняется на обратный. Размытость области пересечения прямых вызвана тем, что зависимость  $C_p^E$  от концентрации имеет нелинейный характер, т.е. концентрация экстремума смещается по оси концентраций (увеличивается) с ростом температуры. С ростом концентрации раствора возрастает чувствительность  $C_p^E$  к температуре. Об изменении свойств компонентов раствора свидетельствуют соответственно относительные парциальные мольные энтальпии воды ( $\bar{L}_1$ ) и электролита ( $\bar{L}_2$ ).

Рассмотрим изменение свойств растворителя в растворе вода–Na\_DC. На рисунке приведены зависимости  $\bar{L}_1 = f(m)$  в интервале температур 293.15–318.15 К. Несмотря на столь малую концентрацию растворенного вещества, растворитель в растворе претерпевает заметные изменения в исследуемом интервале температур:  $\bar{L}_1$  изменяется от  $\sim -1000$  до 4000 Дж/моль. Зависимости  $L_1 = f(m)$  экстремальны с минимумом эндотермичности в области составов 0.015–0.025 моль/кг растворителя. Минимум эндотермичности смещается в область малого содержания электролита в интервале температур 293.15–313.15 К и в область высокого содержания электролита при увеличении температуры от 313.15 до 318.15 К. В области температур 303.15–313.15 К значение  $\bar{L}_1$  в растворе вода–Na\_DC изменяется практически одинаково от концентрации раствора. Следует отметить, что в интервале температур 293.15–303.15 К изменение концентрации электролита более существенно влияет на энергетику взаимодействий растворитель–растворитель, чем при 313.15–318.15 К. При  $m < 0.03$  моль/кг растворителя Na\_DC в растворе способствует усилению взаимодействий между молекулами растворителя (структурирующий эффект), отрицательная величина  $\bar{L}_1$ . Дальнейший же рост концентрации его ведет к ослаблению взаимодействий между молекулами растворителя (разупорядывающий эффект), положительная величина  $\bar{L}_1$ .

Теперь отметим, какие изменения испытывает растворенное вещество в растворе. Зависимости  $\bar{L}_2 = f(T)$  являются зеркальным отражением  $\bar{L}_1 = f(T)$ , поэтому рисунок для этой характеристики не приводится. Величины  $\bar{L}_2$  представлены в табл. 6. Наблюдается увеличение эндотермично-

сти относительной парциальной мольной энтальпии растворенного вещества с ростом концентрации раствора до  $m < 0.02$ , а при  $m > 0.02$  моль/кг растворителя эндотермичность  $\bar{L}_2$  падает. Максимум эндотермичности приходится на  $m \sim 0.02$  моль/кг растворителя. Указанные изменения дают основание считать, что на начальном участке ( $m < 0.02$ ) растворимое вещество слабо гидратируется, а при  $m > 0.02$  моль/кг растворителя гидратация усиливается, возможно, как из-за разрушения первичной структуры воды, так и из-за наличия ассоциативных процессов растворенное вещество–растворенное вещество. При  $m > 0.04$  и температуре выше 313.15 К величина  $\bar{L}_2$  имеет отрицательную величину, что указывает на усиление взаимодействий между частицами растворенного вещества в растворе.

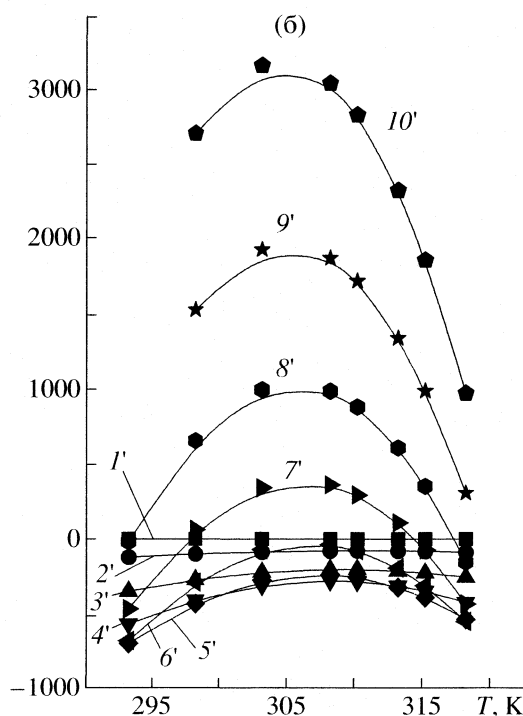
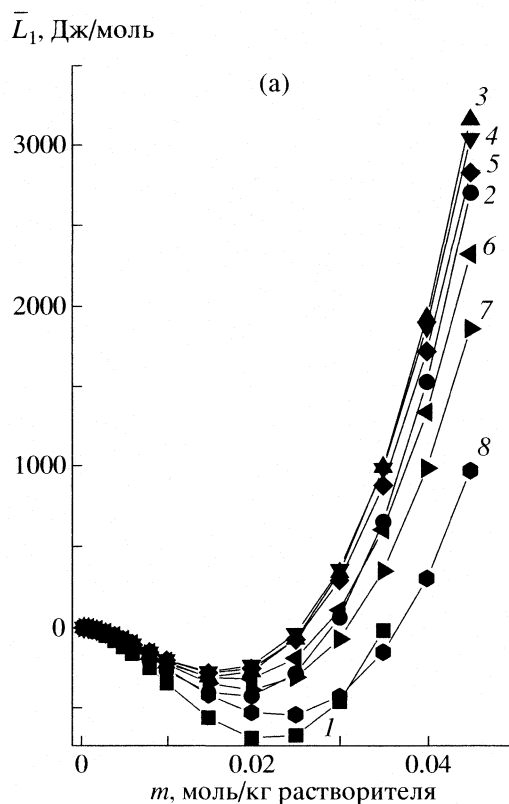
Дифференциальные характеристики компонентов раствора ( $\bar{L}_1$  и  $\bar{L}_2$ ) связаны с парциальными мольными теплоемкостями компонентов раствора и являются температурными коэффициентами энтальпий растворения Na\_DC в воде

$$\partial \bar{L}_1 / \partial T = \bar{C}_{p1} - \bar{C}_{p1}^0,$$

$$\partial \bar{L}_2 / \partial T = \bar{C}_{p2} - \bar{C}_{p2}^0 = \bar{C}_{p2} - \Phi_{C_p}^0.$$

Здесь  $\bar{C}_{p1}$  и  $\bar{C}_{p2}$  – парциальные мольные теплоемкости соответственно воды и Na\_DC;  $\bar{C}_{p1}^0$  и  $\bar{C}_{p2}^0$  – парциальные мольные теплоемкости в бесконечно разбавленном растворе соответственно воды, и Na\_DC;  $\Phi_{C_p}^0$  – “кажущаяся” мольная теплоемкость электролита при  $m = 0$ .

Температурные коэффициенты  $\partial \bar{L}_1 / \partial T$  и  $\partial \bar{L}_2 / \partial T$  (рис. 5) имеют различные знаки в зависимости от температуры: при  $T < 303.15$  К величина  $\partial \bar{L}_1 / \partial T > 0$ , а  $\partial \bar{L}_2 / \partial T < 0$ , и наоборот, при  $T > 308.15$  К значение  $\partial \bar{L}_1 / \partial T < 0$ , а  $\partial \bar{L}_2 / \partial T > 0$ . Если  $\partial \bar{L}_1 / \partial T > 0$ , то  $\bar{C}_{p1} > \bar{C}_{p1}^0$ , а если  $\partial \bar{L}_1 / \partial T < 0$ , то  $\bar{C}_{p1} < \bar{C}_{p1}^0$ . Если  $\partial \bar{L}_2 / \partial T < 0$ , то  $\bar{C}_{p2} - \bar{C}_{p2}^0 < 0$  или  $\bar{C}_{p2} < \bar{C}_{p2}^0$ , а если  $\partial \bar{L}_2 / \partial T > 0$ , то  $\bar{C}_{p2} - \bar{C}_{p2}^0 > 0$  или  $\bar{C}_{p2} > \bar{C}_{p2}^0$ . Это указывает на увеличение структурированности воды в растворе по сравнению с чистой водой и уменьшение связанности электролита в растворе по сравнению с раствором бесконечного разведения при  $T < 303.15$  К. При  $T > 308.15$  К уже возрастает связанность электролита в растворе по сравнению с бесконечно разбавленным раствором и возрастает разупорядоченность воды в растворе по сравнению с чистой водой. В интервале температур 303.15–308.15 К наблюдается смена знака температурных коэффициентов:  $\partial \bar{L}_1 / \partial T$  и  $\partial \bar{L}_2 / \partial T$ . В этом



Зависимости  $\bar{L}_1$  водного раствора диклофенака натрия от концентрации (а) и температуры (б); а – 293.15 (1), 298.15 (2), 303.15 (3), 308.15 (4), 310.15 (5), 313.15 (6), 315.15 (7), 318.165 К (8); б – 0.0005m (1'), 0.005m (2'), 0.01m (3'), 0.015m (4'), 0.02m (5'), 0.025m (6'), 0.03m (7'), 0.035m (8'), 0.04m (9'), 0.045m (10').

случае с увеличением температуры связанность воды уменьшается, а связанность электролита возрастает в растворе. В области экстремума  $\bar{C}_{p1} \cong \bar{C}_{p1}^0$ , т.е. парциальная молярная теплоемкость воды в растворе равна теплоемкости воды, и  $\bar{C}_{p2} \cong \bar{C}_{p2}^0$ , т.е. парциальная молярная теплоемкость Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в растворе равна парциальной молярной теплоемкости электролита при бесконечном разведении.

Таким образом, получен набор термодинамических характеристик образования водного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в интервале растворимости электролита и физиологически значимом интервале температур. Для раствора вода–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> обнаружены характеристические концентрации, при которых осмотический коэффициент раствора не зависит от его температуры. Показано, что Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в растворе ведет себя как гидрофобное вещество с доминирующим влиянием аниона и состояние Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в воде определяется структурной организацией растворителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martinez M.N., Amidon G.L.* // J. Clin. Pharmacol. 2002. V. 42. P. 620.
2. *Smith R.N., Hansch C., Ames M.M.* // J. Pharm. Sci. 1975. V. 64. P. 599.
3. *Leo A., Hansch C., Elkins D.* // Chem. Rev. 1971. V. 71. P. 525.
4. *Hansch C., Bjorkroth J.P., Leo A.* // J. Pharm. Sci. 1987. V. 76. P. 663.
5. *Perlovich G.L., Kurkov S.V., Bauer-Brandl A.* // Europ. J. Pharm. Sciences. 2003. V. 19. P. 423.
6. *Craig D.Q.M., Newton J.M.* // Int. J. Pharm. 1991. V. 74. P. 43.
7. *Grant D.J.W., York P.* // Ibid. 1986. V. 28. P. 103.
8. *Fini A., Fazio G., Feroci G.* // Ibid. 1995. V. 126. P. 95.
9. *Lloyd G.R., Craig D.Q.M., Smith A.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. 1999. V. 48. P. 59.
10. *Chadha R., Kashid N., Jain D.V.S.* // J. Pharm. and Biomed. Anal. 2003. V. 30. P. 1515.
11. *Pitzer K.S.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 77. № 2. P. 268.
12. *Пумцев К.С.* // Термодинамическое моделирование в геологии: Минералы, флюиды и расплавы / Пер. с англ. М.: 1992. С. 110.
13. *Silvester L.F., Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1822.
14. *Манин Н.Г., Королев В.П.* // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. № 6. С. 1042.
15. *Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 253.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1. 623 с.
17. *Васильев В.П.* // Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
18. *Busey R.H., Holmes H.F., Mesmer R.E.* // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. P. 343.
19. *Mayrath J.E., Wood R.H.* // Ibid. 1983. V. 15. P. 625.
20. *Манин Н.Г., Кустов А.В., Королев В.П.* // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50. № 1. С. 141.
21. *Манин Н.Г., Кустов А.В., Королев В.П.* // Там же. 2004. Т. 49. № 1. С. 120.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОФЕИНА  
С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ В ВОДЕ

© 2007 г. И. В. Терехова, Р. С. Кумеев, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

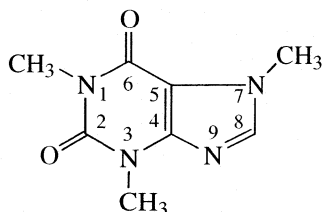
E-mail: ivt@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 12.05.2006 г.

Методами калориметрии, спектроскопии и растворимости изучены взаимодействия кофеина с гидроксипропил- и метилзамещенными циклодекстринами в воде при 298.15 К. Обнаружено, что взаимодействия кофеина с рассматриваемыми циклодекстринами не приводят к образованию стабильных комплексов включения и сопровождаются в большинстве случаев преобладанием эндотермических эффектов от процессов дегидратации частиц. Установлено, что введение заместителей и варьирование размеров молекулярной полости циклодекстринов не оказывают влияния на их способность к комплексообразованию с кофеином. На основе полученных результатов сделан вывод о невозможности использования замещенных циклодекстринов для повышения растворимости кофеина в воде.

Несмотря на огромное количество имеющихся лекарств, поиск более эффективных лекарственных препаратов остается актуальной задачей. В решении проблемы улучшения свойств и повышения активности лекарств важное место принадлежит различным инкапсулирующим материалам, к числу которых относятся циклодекстрины (ЦД). ЦД представляют собой циклические олигосахариды, состоящие из остатков глюкозы и способные благодаря своей торроидальной структуре образовывать комплексы включения с различными биологически активными молекулами [1, 2]. Располагаясь внутри гидрофобной полости ЦД и находясь, таким образом, в составе комплекса включения, лекарственное средство может значительно изменить свои свойства, такие, например, как растворимость, вкус, запах, продолжительность перехода в раствор, способность к взаимодействию с другими соединениями и др. [3].

В связи с изложенным, цель данной работы состояла в выявлении способности ЦД к образованию комплексов включения с кофеином (Caf)



Как хорошо известно, кофеин, являющийся мало растворимым в воде пуриновым алкалоидом, широко используется как стимулятор центральной нервной системы, как средство, усиливающее сердечную деятельность и повышающее физическую и психическую работоспособность.

Поэтому получение соединений включения на основе циклодекстринов и кофеина представляется практически значимым, так как открывается возможность повышения растворимости Caf в воде, пролонгирования его действия, уменьшения дозировки и устранения нежелательных побочных эффектов.

Ранее методами калориметрии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  [4, 5] нами были изучены процессы комплексообразования природных  $\alpha$ - и  $\beta$ -ЦД с Caf в воде. При этом было обнаружено, что в водном растворе  $\alpha$ - и  $\beta$ -ЦД, отличающиеся друг от друга размером макроциклической полости, образуют с Caf одинаковые по устойчивости комплексы, причем молекула Caf глубже проникает в большую по диаметру полость  $\beta$ -ЦД. Как показал обзор литературных источников, в работах [6, 7] представлены данные флуоресценции по комплексообразованию Caf с гидроксипропилзамещенным  $\beta$ -циклодекстрином. Авторами [8] выявлено повышение растворимости Caf в водных буферных растворах в присутствии гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрина. Во всех случаях [6–8] указывается на образование молекулярного комплекса Caf с гидроксипропил- $\beta$ -ЦД, однако значения константы его устойчивости, полученные разными экспериментальными методами, значительно различаются. Таким образом, анализ имеющихся литературных данных показал, что исследовано комплексообразование Caf только с природными  $\alpha$ - и  $\beta$ -ЦД, а также с гидроксипропил- $\beta$ -ЦД, взаимодействия Caf с другими замещенными ЦД не изучались.

В настоящей работе исследованы взаимодействия Caf с гидроксипропил- $\alpha$ -циклодекстрином (ГП- $\alpha$ -ЦД), гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрином (ГП- $\beta$ -ЦД), метил- $\beta$ -циклодекстрином (М- $\beta$ -ЦД)

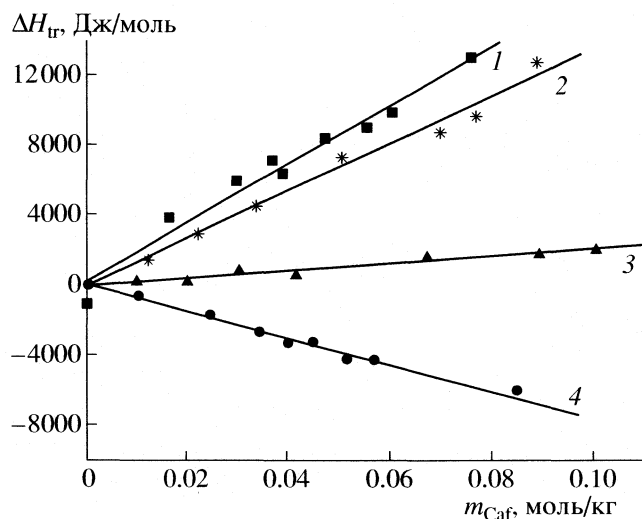


Рис. 1. Зависимости энтальпии переноса циклодекстринов из воды в водные растворы кофеина от концентрации кофеина при 298.15 К: 1 – М-β-ЦД, 2 – ГП-γ-ЦД, 3 – ГП-β-ЦД, 4 – ГП-α-ЦД.

и гидроксипропил-γ-циклодекстрином (ГП-γ-ЦД) в водном растворе методами калориметрии, ЯМР  $^1\text{H}$ , УФ-спектроскопии и растворимости. На основе полученных результатов планировалось сопоставить способность природных и замещенных ЦД образовывать комплексы включения с Caf в водном растворе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались коммерческие образцы Caf (моногидрат, MP Biomedicals), ГП-α-ЦД (Aldrich), β-ЦД (Fluka), ГП-β-ЦД (Aldrich), М-β-ЦД (Aldrich), ГП-γ-ЦД (Aldrich). Средняя степень замещения всех ГП-ЦД и М-β-ЦД составляла 0.6 и 1.8 на одно глюкопиранозное звено соответственно. Все ЦД представляли собой устойчивые кристаллогидраты, содержание воды в которых, определенное термогравиметрически, учитывалось при расчете концентрации растворов.

Растворы приготовлены весовым методом на основе свежеперегнанной дегазированной бидистиллированной воды.

**Калориметрия.** Тепловые эффекты растворения ЦД были определены на калориметре растворения с изотермической оболочкой при  $298.15 \pm \pm 0.01$  К. Более детальное описание конструкции калориметрической установки и надежности ее работы было представлено нами ранее [9].

Навески кристаллических образцов ЦД постоянной массы растворяли сначала в чистой воде, а затем в водных растворах Caf переменной концентрации (0.01–0.10 моль/кг). Конечная концентрация ЦД в растворе составляла  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  и  $9 \times 10^{-4}$  моль/кг для ГП-α-ЦД, ГП-β-ЦД,

М-β-ЦД и ГП-γ-ЦД соответственно. Погрешность измерения тепловых эффектов растворения не превышала 0.6%.

Экспериментально определенные энтальпии растворения ЦД использовались для расчета энтальпии переноса ЦД из воды в водные растворы Caf:

$$\Delta H_{tr}(w \rightarrow w + y) = \Delta H_s(w + y) - \Delta H_s(w). \quad (1)$$

В выражении (1)  $\Delta H_{tr}(w \rightarrow w + y)$  – энтальпия переноса ЦД из воды (w) в водные растворы Caf (w + y);  $\Delta H_s(w)$  и  $\Delta H_s(w + y)$  – энтальпия растворения ЦД в воде и в водном растворе Caf соответственно.

Концентрационные зависимости  $\Delta H_{tr}(w \rightarrow w + y)$  представлены на рис. 1. Для всех рассматриваемых систем зависимости  $\Delta H_{tr}(w \rightarrow w + y) = f(m_{Caf})$  прямолинейны, что свидетельствует об отсутствии комплексообразования между Caf и замещенными ЦД. Слабые межчастичные взаимодействия количественно были охарактеризованы энтальпийными вириальными коэффициентами, рассчитанными по соотношению теории МакМиллана–Майера [10, 11]:

$$\Delta H_{tr}(w \rightarrow w + y) = 2h_{xy}m_y + 3h_{xyy}m_y^2 + 3h_{xxy}m_xm_y + \dots, \quad (2)$$

где  $m_x$  и  $m_y$  – концентрации ЦД и Caf соответственно;  $h_{xy}$ ,  $h_{xxy}$ ,  $h_{xyy}$  – энтальпийные коэффициенты парных и тройных взаимодействий. Поскольку  $m_x \rightarrow 0$ , то последним слагаемым в выражении (2) можно пренебречь. В результате выражение (2) имеет вид:

$$\Delta H_{tr}(w \rightarrow w + y)/m_y = 2h_{xy} + 3h_{xyy}m_y. \quad (3)$$

Значения энтальпийных коэффициентов парного взаимодействия (Дж кг/моль<sup>2</sup>) кофеина с циклодекстринами в воде при 298.15 К представлены ниже:

$h_{xy} = -30440$  (2274) для ГП-α-ЦД + Caf, 8448 (2200) для ГП-β-ЦД + Caf, 125 195 (7548) для М-β-ЦД + Caf, 64365 (3681) для ГП-γ-ЦД + Caf. В скобках указаны величины 95%-ного доверительного интервала.

**УФ-спектроскопия.** Электронные спектры поглощения кофеина в воде и в присутствии избыточных количеств ЦД регистрировали при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  на спектрофотометре (Specord CF-46) в интервале длин волн 220–310 нм. Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см. Для систем, содержащих ЦД, раствором сравнения служил водный раствор ЦД соответствующей концентрации.

**Спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ .** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали при  $298.15 \pm 0.10$  К на спектрометре “Bruker AC-200” (200 МГц) в дейтерированной воде. Химические сдвиги, приведенные в м. д., измеряли относительно внешнего стандарта циклогексана.

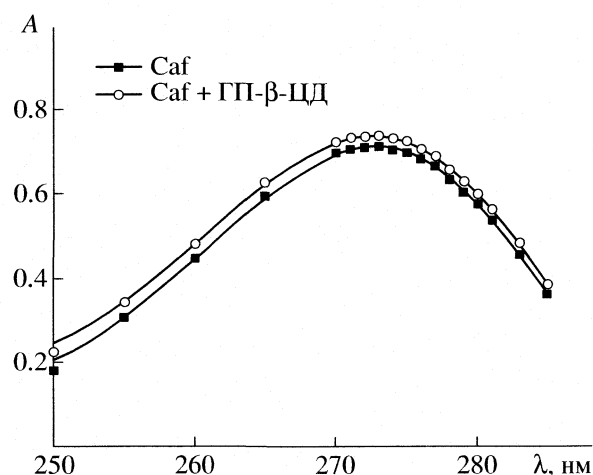
**Метод растворимости.** Растворимость кофеина в чистой воде и в водных растворах ЦД переменной концентрации (0–0.014 моль/кг и 0–0.02 моль/кг для  $\beta$ -ЦД и ГП- $\beta$ -ЦД соответственно) определена при 298.15 К. Насыщенные растворы Caf помещали в стеклянные ампулы и непрерывно перемешивали в течение 48 ч в термостатируемом боксе. Точность поддержания температуры была не хуже 0.05 К. После установления равновесия, момент наступления которого контролировали периодическим определением концентрации анализируемого раствора, растворы центрифугировали при 298.15 К. Далее водный раствор пропускали через фильтр (Acrodisc CR syringe filter, PTFE, 0.2 мкм), разбавляли водой или водным раствором ЦД и анализировали спектрофотометрически при 272 нм ( $\epsilon = 9812$  кг/(см моль)). Каждый опыт повторяли 3 раза, после чего рассчитывали среднее значение растворимости.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже упоминалось выше, в предыдущих наших работах [4, 5] методом калориметрии растворения были получены термодинамические характеристики образования 1 : 1 молекулярных комплексов Caf с незамещенными  $\alpha$ - и  $\beta$ -ЦД. Согласно этим данным, комплексы являются слабыми, значения констант устойчивости составляют 31 и 30 кг/моль для  $\alpha$ - и  $\beta$ -ЦД соответственно.

Как известно из литературы [12–14], в некоторых случаях замещение ОН-групп, окружающих полость ЦД, приводит к значительному повышению устойчивости образующихся комплексов за счет того, что введенные заместители могут увеличить размер макроциклической полости, изменить ее гидрофобность и, кроме того, способны влиять на гибкость молекулы ЦД, включаться в дополнительные взаимодействия с молекулой-гостем и тем самым удерживать ее в составе комплекса. Например, подобные результаты были обнаружены при изучении комплексов ГП- $\beta$ -ЦД с диклофенаком [12], набуметоном [13], *n*-нитрофенолом [14]. Поэтому, представляется интересным исследовать взаимодействия замещенных ЦД с Caf и выявить влияние заместителей на возможность образования более устойчивых комплексов включения.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости, полученные на основе данных калориметрического метода. Для всех систем концентрационные зависимости энтальпии переноса ЦД из воды в водные растворы Caf прямолинейны, т.е. Caf не образует комплексов с замещенными ЦД. Для описания слабых межчастичных взаимодействий, происходящих в этих системах, были рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий Caf с ЦД, значения которых приведены выше. По своему физическому смыс-



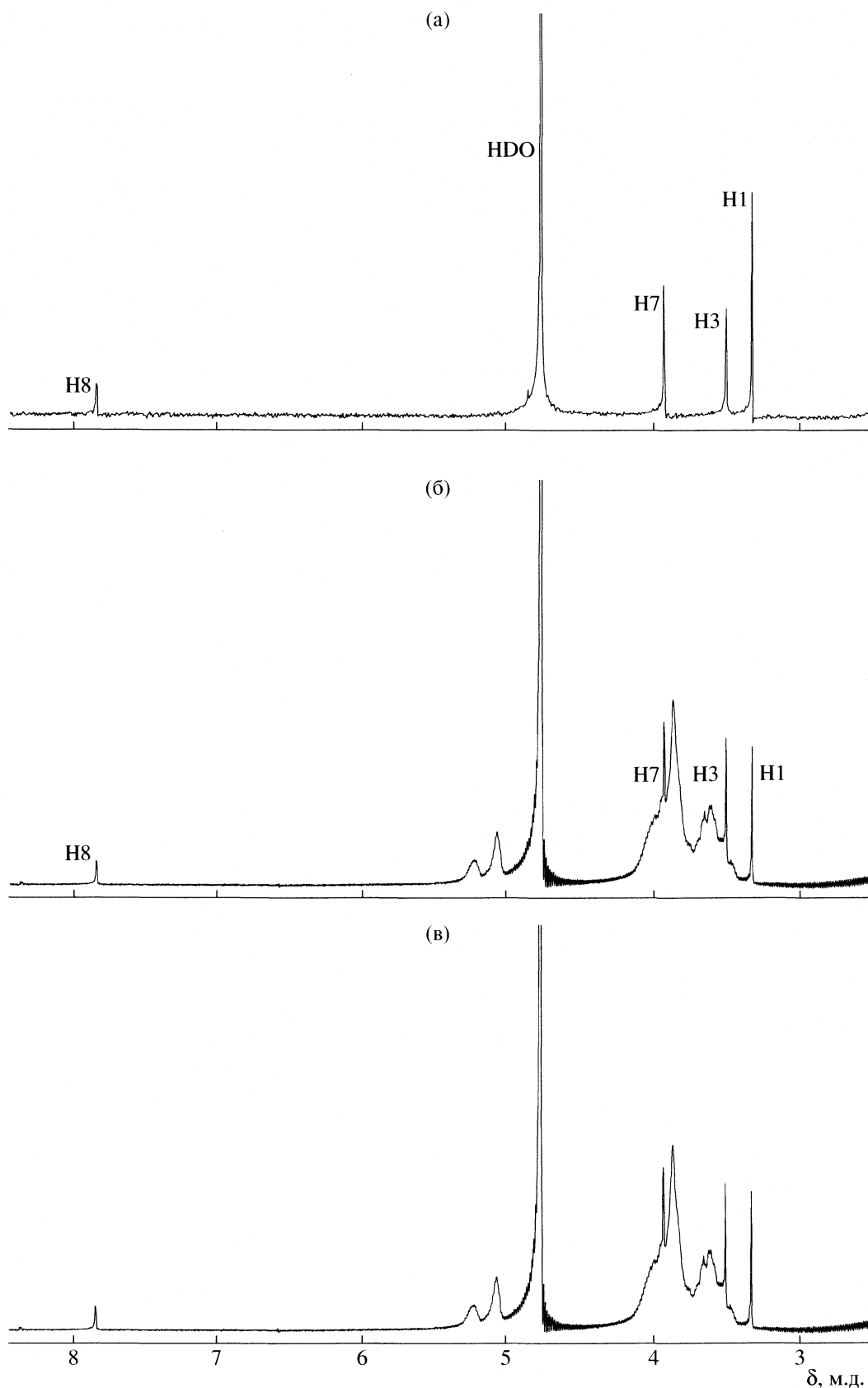
**Рис. 2.** УФ-спектры растворов чистого кофеина ( $7.5 \times 10^{-3}$  моль/кг) и в присутствии гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрина ( $5.6 \times 10^{-3}$  моль/кг).

лу энтальпийные коэффициенты представляют собой вклады в соответствующие коэффициенты свободной энергии и являются суммой энергетических изменений, вызванных двумя типами взаимодействий растворенное вещество–растворенное вещество и растворитель–растворенное вещество [15].

Для большинства систем энтальпийные коэффициенты положительны, что обусловлено преобладанием эндотермических эффектов от процессов дегидратации частиц. Отрицательное значение  $h_{xy}$ , полученное только для взаимодействия Caf с ГП- $\alpha$ -ЦД, объясняется преобладанием экзо-эффектов от ван-дер-ваальсовых взаимодействий и образования слабых водородных связей. По сравнению со всеми рассматриваемыми в данной работе замещенными ЦД, молекула ГП- $\alpha$ -ЦД обладает меньшими молекулярными размерами, и, вероятно, это является благоприятным для взаимодействия с Caf.

В литературе имеются работы [6–8], в которых выявлено образование комплексов между Caf и ГП- $\beta$ -ЦД, и приводятся довольно противоречивые данные по их устойчивости в растворе. Авторами [6] с использованием метода флуоресценции получено значение константы устойчивости  $K = 287 \pm 60$  М<sup>-1</sup> и на основе расчетов, выполненных по программе HyperChem v. 5.1, показано, что в составе комплекса пуриновый остаток молекулы Caf располагается вблизи более широкого обода молекулы ГП- $\beta$ -ЦД. В работе [7] также с помощью метода флуоресценции обнаружено, что при 293 К комплексы Caf с ГП- $\beta$ -ЦД ( $K = 400$  М<sup>-1</sup>) образуются во времени. Равновесие в данной системе устанавливается через 3 ч.

Кришнамурти и Митра [8] исследовали повышение растворимости Caf в фосфатном буфер-



**Рис. 3.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  растворов кофеина при 298.15 К: а – свежеприготовленный раствор кофеина  $6.5 \times 10^{-3}$  моль/кг; б – свежеприготовленный раствор кофеина  $6.5 \times 10^{-3}$  моль/кг в присутствии 0.01 моль/кг ГП- $\beta$ -ЦД, в – раствор кофеина  $6.5 \times 10^{-3}$  моль/кг в присутствии 0.01 моль/кг ГП- $\beta$ -ЦД, хранившийся в течение 3 дней.

ном растворе при 303 К и различных значениях рН в присутствии ГП-β-ЦД. Как следует из представленных авторами диаграмм растворимости, при рН 5.5 и добавлении ГП-β-ЦД до концентрации 20 мМ растворимость Caf повышается от 5 мМ до 15 мМ.

На основе данных по растворимости рассчитаны константы устойчивости комплексов ГП-β-ЦД с неионизированной и ионизированной формами Caf, значения которых составляют 700 и 50 М<sup>-1</sup> соответственно. Как видно, наши результаты, полученные калориметрическим методом, противоположны литературным данным [6–8]. Столь значительное различие мы связываем с разными условиями проведения эксперимента. Если в нашей работе растворителем была чистая вода, то в работах [7, 8] использовались буферные растворы. Вероятно, присутствие компонентов буфера может влиять на состояние Caf в растворе, в частности на процессы его самоассоциации, таутомерное равновесие, сольватацию. Например, влияние электролитов и неэлектролитов на растворимость и самоассоциацию Caf обнаружено в [16], где показано, что соли, способствующие повышению растворимости Caf, ослабляют его способность к самоассоциации в растворе.

Для подтверждения результатов калориметрии нами было проведено спектроскопическое исследование взаимодействий Caf с замещенными ЦД в воде. На рис. 2 представлен спектр поглощения Caf в чистой воде и в присутствии ГП-β-ЦД. Незначительные изменения в спектре поглощения Caf при добавлении избыточного количества ГП-β-ЦД свидетельствуют о слабых межчастичных взаимодействиях, не сопровождающихся комплексообразованием. Аналогичные зависимости были получены для систем с ГП-α-ЦД, М-β-ЦД и ГП-γ-ЦД.

На рис. 3 в качестве примера приведены спектры ЯМР <sup>1</sup>H растворов чистого Caf и в присутствии избытка ГП-β-ЦД. Как видно из рис. 3а, в спектре ЯМР <sup>1</sup>H проявляются сигналы протонов Caf, находящихся в положении 1, 3, 7 и 8, отнесение которых выполнено на основе литературных данных [17]. Добавление ГП-β-ЦД не приводит к смещению сигналов обозначенных протонов Caf (рис. 3б). Кроме того, сигналы протонов не меняют своего положения по мере хранения образцов и периодической регистрации спектров ЯМР <sup>1</sup>H во времени (рис. 3в). Подобные данные были получены для систем с остальными рассматриваемыми ЦД, что еще раз доказывает отсутствие комплексообразования между Caf и замещенными ЦД.

На способности ЦД образовывать комплексы включения с гидрофобными соединениями основано их использование в качестве солюбилизующих агентов [3]. Согласно данным калориметрии

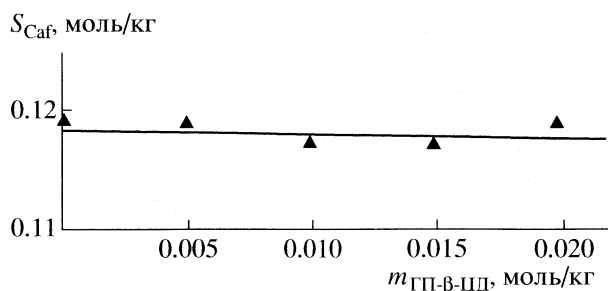


Рис. 4. Растворимость кофеина в присутствии гидроксипропил-β-циклодекстрина при 298.15 К.

и спектроскопии, комплексообразование между Caf и рассматриваемыми ЦД не выявлено. Исходя из этого, можно предположить, что не должно происходить повышение растворимости Caf в растворах этих ЦД. Для подтверждения данного факта была измерена растворимость Caf в воде и в водных растворах ГП-β-ЦД. Диаграмма растворимости приведена на рис. 4. Следует отметить, что растворимость Caf в чистой воде, полученная нами, согласуется со значением, приведенным в [18]. Как видно из рис. 4, зависимость растворимости Caf от концентрации ГП-β-ЦД практически горизонтальна и имеет нулевой наклон. Данный факт говорит о том, что растворимость Caf не меняется при добавлении ГП-β-ЦД, что дополнительно подтверждает факт отсутствия комплексообразования.

В заключение отметим, что введение гидроксипропильных и метильных заместителей в молекулы α- и β-ЦД не только не приводит к повышению устойчивости комплексов, но и вообще препятствует их комплексообразованию с Caf из-за вероятных возникших стерических эффектов и усиления гидратации. Рассматриваемые замещенные ЦД не могут быть использованы в целях повышения растворимости Caf в воде и пролонгирования его фармакологического действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96313).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szejtli J., Osa T. (eds.) Cyclodextrins // Comprehensive Supramolecular Chemistry. Ed. by J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D. MacNicol and F. Vögtle. Oxford; New York; Tokyo: Elsevier Sci. Ltd., 1996. V. 3.
2. Connors K.A // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 1325.
3. Hedges A.R. // Ibid. 1998. V. 98. P. 2035.
4. Куликов О.В., Терехова И.В., Кумеев Р.С., Альпер Г.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1694.
5. Terekhova I.V., Kulikov O.V. // Mendeleev Com. 2002. P. 245.

6. Aicart E., Junquera E. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2003. V. 47. P. 161.
7. Wei Y.-L., Ding L.-H., Dong Ch. et al. // Spectrochim. Acta A. 2003. V. 59. P. 2697.
8. Krishnamoorthy R., Mitra A.K. // Int. J. Pharm. Adv. 1996. V. 1. № 3. P. 329.
9. Терехова И.В., Кулаков О.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2285.
10. McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
11. Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.P. // J. Solut. Chem. 1976. V. 5. P. 631.
12. Mucci A., Schenetti L., Vandelli M.A. et al. // J. Chem. Research (S). 1999. P. 414.
13. Valero M., Costa S.M.B., Ascenso J.R. et al. // J. Inclus. Phen. Macrocycl. Chem. 1999. V. 35. P. 663.
14. Buvári-Barcza Á., Barcza L. // Talanta. 1999. V. 49. P. 577.
15. Fernandez J., Lilley T.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 2503.
16. Al Maaiech A.A.M., Mhdi A. // Dissert. Abstr. Intern. 2003. V. 63. № 4. P. 1855.
17. Sitkowski J., Stefaniak L., Nicol L. et al. // Spectrochim. Acta. 1995. V. 51A. № 5. P. 839.
18. Lilley T.H., Linsdell H., Maestre A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. № 19. P. 2865.

СОЛЬВАТОХРОМИЯ И ПРЕИМУЩЕСТВЕННАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ  
*para*-ПРОИЗВОДНЫХ ГВАЯКОЛА В СМЕСЯХ ВОДЫ  
С N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

© 2007 г. Д. С. Косяков, Н. С. Горбова, К. Г. Боголицын, Л. В. Гусаков

Архангельский государственный технический университет

E-mail: kosyakov@mail.ru

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.

Изучено влияние состава смешанного растворителя вода–ДМФА на положение В-полосы поглощения в УФ-спектре 2-метоксифенола и его *para*-производных, а также соответствующих фенолят-анионов, моделирующих структурные звенья природного лигнина. Полученные данные интерпретированы на основе модели преимущественной сольватации. Рассчитаны параметры преимущественной сольватации и составы сольватных оболочек.

Смеси воды с диполярными апротонными растворителями и, в частности, с диметилформамидом широко используются в химии лигнина как среды для проведения процессов выделения его малоизмененных препаратов, исследования их свойств, направленной модификации с целью получения продуктов с заданными свойствами. Прогнозирование изменения реакционной способности лигнина и родственных ему природных биологически активных веществ фенольного характера в растворах и, как следствие, научно обоснованный выбор состава растворителя для проведения указанных процессов возможны только на основе систематических исследований особенностей сольватации таких соединений в неводных и смешанных растворителях. Ранее [1, 2] на примере гваяцильных фенолов, моделирующих структурные звенья природного лигнина, нами установлено, что добавление к воде апротонного растворителя оказывает значительное влияние на кислотность фенольной гидроксильной группы. Интерпретация зависимости величины  $pK_a$  от состава бинарного растворителя предполагает учет эффектов преимущественной (избирательной) сольватации как недиссоциированной молекулы фенола, так и соответствующего фенолят-аниона одним из компонентов бинарного растворителя.

Одним из эффективных методов изучения сольватационных равновесий в смешанных растворителях является оптическая спектроскопия [3]. При наличии сольватохромного эффекта положение полосы поглощения  $\tilde{\nu}_{cm}$  определяется составом первой сольватной оболочки растворенного вещества [3, 4]:

$$\tilde{\nu}_{cm} = \sum_{i=1}^k x_i \tilde{\nu}_i, \quad (1)$$

где  $x_i$  – мольная доля частиц растворителя  $i$ -го вида в сольватной оболочке,  $\tilde{\nu}_i$  – положение полосы поглощения в растворителе  $i$ .

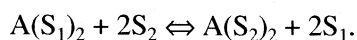
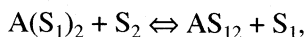
Это означает, что в простейшем случае, при равенстве составов растворителя и сольватной оболочки, положение полосы поглощения должно быть линейной функцией мольной доли одного из компонентов бинарного растворителя. Отклонение от линейности свидетельствует о проявлении эффектов преимущественной сольватации. Число сольватирующих частиц  $k$  в бинарной системе может быть очень большим за счет образования комплексов различного состава. Однако, несмотря на предпринимавшиеся попытки учета их многообразия в расчетах сольватационных равновесий на основе спектральных данных [5], распространение получили лишь модели, либо не учитывающие комплексобразование вообще, либо рассматривающие бинарный растворитель как тройную систему, состоящую из чистых компонентов 1 и 2 и их эквимолекулярного комплекса 12. Первые успешно применяются для систем с малыми отклонениями от идеальности, вторые – для смесей с экстремальной зависимостью свойств от состава, к которым относятся системы вода–диполярный апротонный растворитель и, в частности, вода–ДМФА. В последнем случае уравнение (1) записывается в виде

$$\tilde{\nu}_{cm} = x_1 \tilde{\nu}_1 + x_2 \tilde{\nu}_2 + x_{12} \tilde{\nu}_{12}, \quad (2)$$

где  $\tilde{\nu}_{12}$  – положение полосы поглощения в гипотетическом “смешанном растворителе”, состоящем только из частиц эквимолекулярного комплекса 12.

Так как положение полосы поглощения лишь косвенным образом зависит от состава растворителя в объеме раствора, вполне справедливо

можно использовать схему равновесий, предполагающую формирование комплекса 12 не в растворителе, а непосредственно в сольватной оболочке растворенного вещества А [6, 7]:



Рациональные константы равновесия указанных стадий процесса смены состава сольватной оболочки характеризуют преобладание в ней соответственно “смешанного растворителя” и растворителя 2 по сравнению с объемом раствора и называются параметрами преимущественной сольватации  $f$ :

$$f_{12/1} = x_1^0 x_{12}^0 / x_2^0 x_1, \quad (3)$$

$$f_{2/1} = (x_1^0)^2 x_2 / (x_2^0)^2 x_1, \quad (4)$$

где  $x_1^0$  и  $x_2^0$  – мольные доли компонентов в бинарном растворителе.

Обозначив символом  $X$  соотношение мольных долей растворителей 2 и 1 в объеме раствора

$$X = x_2^0 / x_1^0 \quad (5)$$

и принимая во внимание, что сумма мольных долей трех компонентов сольватной оболочки равна 1, выразим из уравнений (3) и (4) величины  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_{12}$ :

$$x_1 = f_{2/1} X^2 / (1 + f_{12/1} X + f_{2/1} X^2), \quad (6)$$

$$x_{12} = f_{12/1} X / (1 + f_{12/1} X + f_{2/1} X^2), \quad (7)$$

$$x_2 = 1 / (1 + f_{12/1} X + f_{2/1} X^2). \quad (8)$$

Подставляя уравнения (6)–(8) в выражение (2), найдем положение полосы поглощения:

$$\tilde{\nu}_{\text{см}} = \frac{\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_{12} f_{12/1} X + \tilde{\nu}_2 f_{2/1} X^2}{1 + f_{12/1} X + f_{2/1} X^2}. \quad (9)$$

Несмотря на недостатки данной модели, связанные с неучетом разнообразия комплексов вода–органический растворитель, она оказывается несомненно полезной для интерпретации и сопоставления сольватохромных свойств различных соединений в бинарных системах. При этом “смешанный растворитель” 12 может рассматриваться не только как реальная частица, но и в качестве принципиальной сольватирующей структуры [8].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов использованы 2-метокси-фенол (гваякол) и девять его *пара*-производных – 3-метокси-4-окситолуол (креозол), 1-(3-метокси-4-оксифенил)-пропен-2 (эвгенол), 1-(3-метокси-4-оксифенил)-пропен-1 (изоэвгенол), 3-метокси-4-оксибензальдегид (ванилин), 3-метокси-4-оксибен-

зиловый спирт (ванилиновый спирт), 3-метокси-4-оксиацетофенон (ацетованилон), 3-метокси-4-оксибензойная кислота (ванилиновая кислота), 3-метокси-4-оксикоричная кислота (феруловая кислота) и 1-(3-метокси-4-оксифенил)-пропанол-1 ( $\alpha$ -гваяцилпропанол).  $\alpha$ -Гваяцилпропанол синтезирован из ванилина [9] по реакции Гриньяра, чистота полученного препарата контролировалась методами ИК-спектроскопии и ВЭЖХ. Остальные фенолы использовались без дополнительной очистки в виде коммерчески доступных препаратов компаний Fluka и Sigma-Aldrich (США) квалификации “*purum*”. Для приготовления смешанного растворителя использовали N,N-диметилформамид квалификации “ос.ч.” и деионизованную воду. Щелочную среду при записи спектров поглощения анионов создавали добавкой 40%-ного водного раствора гидроксида тетраэтиламмония (“*puriss*”, Fluka) до концентрации 0.01 моль/л. При исследовании кислотных форм соединений, содержащих группы с низким значением  $pK_a$  (ванилин, ацетованилон, ванилиновая и феруловая кислоты), для подавления диссоциации создавали фоновую концентрацию HCl 0.01 моль/л.

Запись спектров поглощения проводили в термостатированной при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  односантиметровой кварцевой кювете в диапазоне длин волн 240–450 нм с интервалом 0.1 нм на высокоточном двухлучевом спектрофотометре Specord-200PC (Analytik Jena AG, Германия). Непосредственно перед измерениями прибор калибровался по встроенному гольмиевому светофильтру до достижения абсолютной точности измерения длин волн не хуже чем 0.05 нм. Каждый спектр записывался не менее трех раз с последующим сглаживанием по Голею–Савицкому и определением максимумов полос поглощения (ПО спектрофотометра WinAspect 1.7).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение состава растворителя оказывает значительное влияние как на энергию перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$ , так и его вероятность, при этом форма полос поглощения и их колебательная структура практически не претерпевают изменения (рис. 1). Для расчетов использовали данные по положению вторичной бензоидной полосы (В-полосы) поглощения фенолов, лежащей выше коротковолновой границы пропускания ДМФА. Представленные в табл. 1 экспериментальные результаты позволяют разделить исследуемые соединения на две группы. В первую входят гваякол, эвгенол, изоэвгенол, ванилиновый спирт,  $\alpha$ -гваяцилпропанол и креозол, демонстрирующие bathochromный сдвиг при увеличении содержания органического растворителя. Для второй группы, объединяющей производные гваякола с карбонильной группой в *n*-заместителе (ванилин, аце-

тованилон, ванилиновая и феруловая кислоты), характерна экстремальная зависимость положения полосы поглощения от состава растворителя – в области низкого содержания апротонного растворителя наблюдается bathochromный сдвиг, сменяющийся гипсохромным при концентрации ДМФА выше 30–40 мас. %. В случае фенолят-ионов, независимо от наличия карбонильной группы, наблюдается только bathochromный сдвиг, единственным исключением является анион ванилиновой кислоты. Весьма интересным представляется тот факт, что для анионов модельных соединений структурного звена лигнина наблюдаемый отрицательный сольватохромный эффект практически на порядок превышает аналогичную величину для неионизированных молекул и достигает величин ~25 нм или 32 кДж/моль при переходе от воды к ДМФА, что сопоставимо с характеристиками некоторых известных сольватохромных индикаторов [10] и даже превосходит в ряде случаев сдвиг полосы поглощения, вызванный ионизацией фенольной гидроксильной группы. Данный факт является тем более удивительным, так как до сих пор не привлекал внимания исследователей, работающих в области химии древесины, несмотря на то что сольватохромия модельных соединений лигнина отмечена еще в работах Аулин-Эрдтман [11].

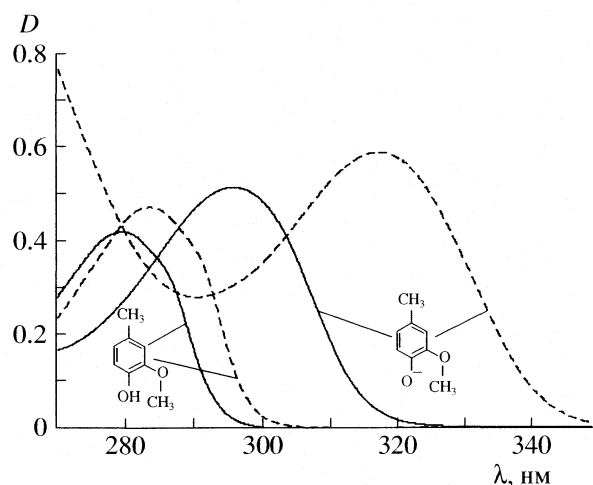
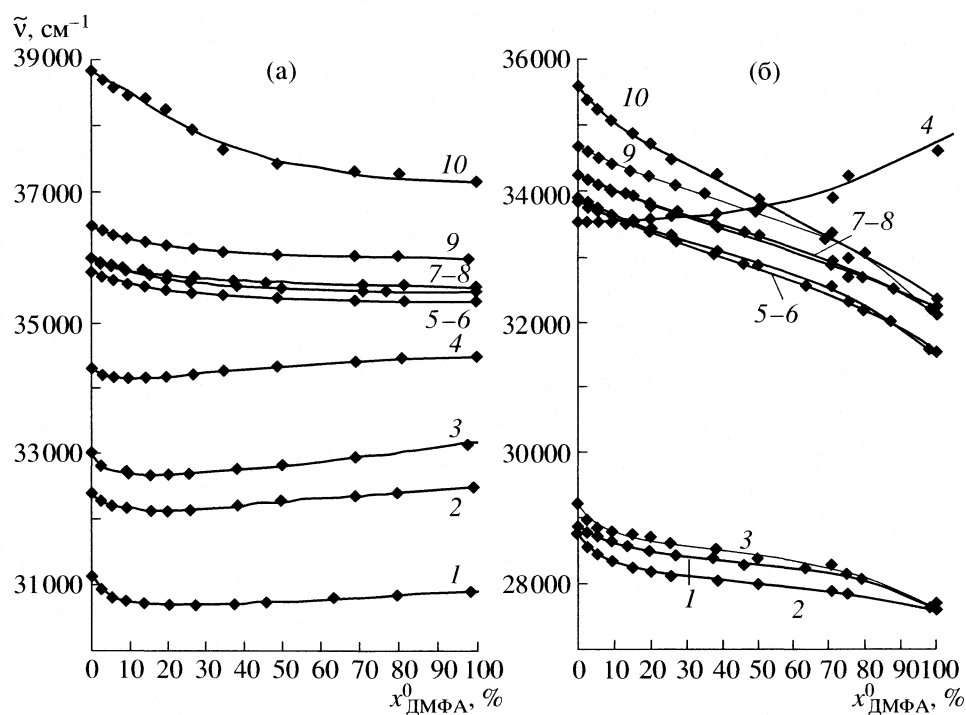


Рис. 1. Электронные спектры поглощения молекулярной и ионной форм креозола ( $1.4 \times 10^{-4}$  моль/л) в воде (сплошная линия) и ДМФА (пунктир).

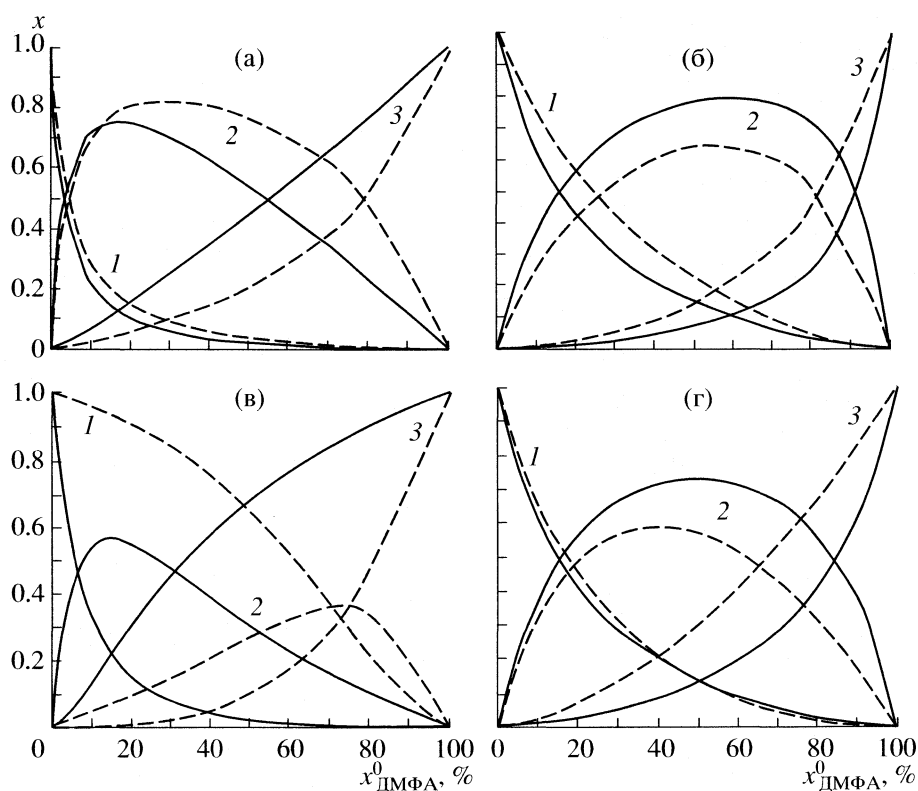
Анализ формы кривых в координатах  $\tilde{\nu}_{\max} - x_{\text{ДМФА}}^0$ , приведенных на рис. 2, позволяет говорить о значительных отклонениях от идеального поведения системы и выраженных проявлениях эф-

Таблица 1. Положение длинноволновой полосы поглощения (нм) гваяцильных фенолов и соответствующих фенолят-анионов в системе вода–ДМФА при 25°C и концентрации ДМФА от 0 до 100 мас. %

| Соединение          | Форма            | 0     | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    | 70    | 80    | 90    | 94    | 100   |
|---------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Гваякол             | AgOH             | 274.1 | 274.8 | 275.2 | 275.6 | 276.0 | 276.4 | 276.8 | 277.2 | 277.6 | 277.7 | 277.8 | 278.1 |
|                     | AgO <sup>-</sup> | 288.4 | 289.0 | 289.8 | 290.7 | 291.6 | 292.2 | 293.4 | 294.6 | 297.0 | 302.7 | 306.8 | 312.5 |
| Ацетованилон        | AgOH             | 302.8 | 304.8 | 305.4 | 305.9 | 306.1 | 305.9 | 305.8 | 305.2 | 304.6 | 303.6 | 302.6 | 301.4 |
|                     | AgO <sup>-</sup> | 342.2 | 345.3 | 346.6 | 347.1 | 347.9 | 348.5 | 349.6 | 350.4 | 352.2 | 353.7 | 355.3 | 362.3 |
| Изоэвгенол          | AgOH             | 257.5 | 258.6 | 259.4 | 260.1 | 260.4 | 261.5 | 263.7 | 265.7 | 267.3 | 268.2 | 268.4 | 269.2 |
|                     | AgO <sup>-</sup> | 281.0 | 282.6 | 283.8 | 285.2 | 286.6 | 288.0 | 290.0 | 292.0 | 295.4 | 299.8 | 303.4 | 309.2 |
| Эвгенол             | AgOH             | 279.6 | 280.2 | 280.6 | 280.9 | 281.3 | 281.7 | 282.1 | 282.4 | 282.8 | 283.1 | 283.2 | 283.2 |
|                     | AgO <sup>-</sup> | 295.1 | 295.8 | 296.6 | 297.3 | 298.4 | 299.2 | 300.3 | 302.4 | 304.2 | 307.2 | 309.7 | 318.0 |
| Ванилиновая кислота | AgOH             | 291.6 | 292.4 | 292.7 | 292.8 | 292.7 | 292.6 | 292.3 | 292.0 | 291.3 | 290.6 | 290.2 | 289.9 |
|                     | AgO <sup>-</sup> | 298.4 | 298.5 | 298.5 | 298.5 | 298.3 | 298.0 | 297.7 | 297.3 | 296.4 | 295.2 | 292.2 | 287.8 |
| Ванилин             | AgOH             | 308.6 | 309.9 | 310.5 | 310.8 | 311.2 | 311.2 | 311.2 | 310.4 | 309.8 | 309.0 | 308.5 | 307.9 |
|                     | AgO <sup>-</sup> | 347.6 | 350.3 | 351.7 | 353.0 | 354.1 | 354.9 | 355.6 | 356.6 | 357.3 | 358.6 | 359.2 | 362.4 |
| Ванилиновый спирт   | AgOH             | 278.1 | 278.7 | 279.1 | 279.5 | 280.0 | 280.3 | 280.7 | 281.2 | 281.5 | 281.8 | 281.8 | 281.9 |
|                     | AgO <sup>-</sup> | 292.2 | 292.8 | 293.5 | 294.2 | 295.0 | 296.2 | 297.3 | 299.1 | 300.3 | 304.3 | 306.1 | 310.6 |
| α-Гваяцилпропанол   | AgOH             | 277.9 | 278.4 | 278.8 | 279.2 | 279.5 | 280.0 | 280.2 | 280.6 | 280.9 | 281.2 | 281.2 | 281.3 |
|                     | AgO <sup>-</sup> | 292.0 | 292.6 | 293.2 | 293.8 | 294.6 | 295.8 | 296.9 | 298.5 | 299.7 | 303.8 | 306.0 | 311.5 |
| Креозол             | AgOH             | 279.5 | 280.2 | 280.7 | 281.0 | 281.4 | 281.9 | 282.3 | 282.8 | 283.0 | 283.4 | 283.4 | 283.4 |
|                     | AgO <sup>-</sup> | 295.6 | 296.3 | 296.9 | 297.6 | 298.6 | 299.8 | 301.1 | 302.8 | 304.2 | 307.3 | 310.7 | 317.5 |
| Феруловая кислота   | AgOH             | 321.2 | 323.2 | 324.5 | 325.0 | 325.3 | 325.9 | 325.9 | 325.9 | 325.6 | 324.5 | 324.2 | 323.6 |
|                     | AgO <sup>-</sup> | 346.3 | 347.6 | 348.2 | 349.0 | 349.9 | 351.0 | 351.7 | 352.5 | 353.5 | 354.2 | 356.3 | 363.0 |



**Рис. 2.** Зависимости положения В-полосы поглощения производных гваякола (а) и соответствующих анионов (б) от состава бинарного растворителя вода–ДМФА. Точки соответствуют экспериментальным данным, линии получены расчетным путем по уравнению (9); 1 – феруловая кислота, 2 – ванилин, 3 – ацетованилон, 4 – ванилиновая кислота, 5 – эвгенол, 6 – креозол, 7 – ванилиновый спирт, 8 –  $\alpha$ -гваяцилпропанол, 9 – гваякол, 10 – изоэвгенол.



**Рис. 3.** Составы сольватных оболочек  $x_1$  (1),  $x_{12}$  (2),  $x_2$  (3) ацетованилона (а), эвгенола (б), ванилиновой кислоты (в) и ванилинового спирта (г) в молекулярной (сплошная линия) и анионной формах (пунктир) в системе вода–ДМФА.

фектов преимущественной сольватации. При этом очевидной является неприменимость для их описания простейших моделей, учитывающих наличие в сольватной оболочке только двух компонентов смешанного растворителя. Так, расчеты состава сольватных оболочек, выполненные на основе уравнения (1), при  $k = 2$  дают неудовлетворительный результат для S-образных кривых, характерных для анионов, а в случае экстремальных зависимостей положения полосы от состава растворителя приводят к получению отрицательных значений  $x_1$  или  $x_2$  [12]. В связи с этим представляется обоснованной необходимость учета наличия в сольватной оболочке третьего компонента или “смешанного растворителя”, в качестве которого можно рассматривать эквимолекулярный комплекс вода–ДМФА.

Регрессионный анализ экспериментальных данных по уравнению (9) позволил получить значения параметров преимущественной сольватации, а также величину  $\tilde{\nu}_{12}$ , представленные в табл. 2.

Для всех исследуемых соединений использованная модель преимущественной сольватации находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис. 2), стандартное отклонение в большинстве случаев составляет 8–15  $\text{см}^{-1}$ , что

соответствует погрешности определения положения максимума поглощения.

Волновое число  $\tilde{\nu}_{12}$ , как правило, занимает промежуточное положение между положениями максимума поглощения в воде и органическом растворителе. Исключением являются  $\alpha$ -карбонильные фенолы и карбоновые кислоты, в процессах сольватации которых компоненты смешанного растворителя действуют синергично. Это объясняется наличием в указанных соединениях как фенольной гидроксильной группы, взаимодействующей преимущественно с сильноосновным апротонным растворителем, так и карбонильного атома кислорода, образующего водородные связи с молекулами воды. Данный эффект находит выражение и в больших значениях параметра  $f_{12/1}$ . Сравнение двух параметров преимущественной сольватации позволяет сделать вывод о том, что анионы лучше сольватируются “смешанным растворителем” по сравнению с ДМФА, который, в свою очередь, способен вытеснить воду из сольватной оболочки за счет взаимодействий с гидрофобной частью молекулы – для многих соединений  $f_{2/1} \geq 1$ . Для недиссоциированных фенолов такая закономерность не прослеживается. Обращает на себя внимание определенная близость параметров преимущественной сольватации для соединений со

**Таблица 2.** Параметры преимущественной сольватации гваяцильных фенолов в системе вода–ДМФА (1 – вода, 2 – ДМФА)

| Соединение                | форма            | $\tilde{\nu}_1, \text{см}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_2, \text{см}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_{12}, \text{см}^{-1}$ | $f_{12/1}$ | $f_{2/1}$ | $r$   |
|---------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------|-----------|-------|
| Гваякол                   | ArOH             | 36483                           | 35960                           | 36044                              | 7.08       | 7.62      | 0.997 |
|                           | ArO <sup>-</sup> | 34674                           | 32000                           | 33387                              | 2.13       | 0.30      | 0.999 |
| Ацетованилон              | ArOH             | 33025                           | 33175                           | 32545                              | 28.7       | 23.1      | 0.995 |
|                           | ArO <sup>-</sup> | 29223                           | 27600                           | 28623                              | 21.4       | 5.63      | 0.998 |
| Изоэвгенол                | ArOH             | 38835                           | 37141                           | 37411                              | 2.33       | 4.74      | 0.994 |
|                           | ArO <sup>-</sup> | 35587                           | 32342                           | 34578                              | 7.28       | 4.78      | 0.999 |
| Эвгенол                   | ArOH             | 35765                           | 35311                           | 35293                              | 5.30       | 1.08      | 0.999 |
|                           | ArO <sup>-</sup> | 33887                           | 31450                           | 32860                              | 2.94       | 0.65      | 0.999 |
| Ванилиновая кислота       | ArOH             | 34294                           | 34495                           | 33974                              | 14.5       | 32.0      | 0.998 |
|                           | ArO <sup>-</sup> | 33512                           | 34750                           | 33925                              | 0.403      | 0.136     | 0.995 |
| Ванилин                   | ArOH             | 32404                           | 32475                           | 31866                              | 10.9       | 21.5      | 0.996 |
|                           | ArO <sup>-</sup> | 28769                           | 27595                           | 28068                              | 15.5       | 4.97      | 0.999 |
| Ванилиновый спирт         | ArOH             | 35958                           | 35472                           | 35460                              | 5.46       | 0.996     | 0.999 |
|                           | ArO <sup>-</sup> | 34223                           | 32200                           | 33541                              | 4.31       | 2.29      | 0.999 |
| $\alpha$ -Гваяцилпропанол | ArOH             | 35984                           | 35549                           | 35544                              | 5.86       | 1.08      | 0.999 |
|                           | ArO <sup>-</sup> | 34247                           | 32100                           | 33458                              | 3.41       | 1.28      | 0.999 |
| Креозол                   | ArOH             | 35778                           | 35286                           | 35263                              | 6.06       | 1.06      | 0.998 |
|                           | ArO <sup>-</sup> | 33829                           | 31500                           | 32716                              | 2.53       | 0.638     | 0.999 |
| Феруловая кислота         | ArOH             | 31133                           | 30900                           | 30513                              | 16.6       | 21.3      | 0.992 |
|                           | ArO <sup>-</sup> | 28877                           | 27550                           | 28304                              | 6.62       | 0.905     | 0.999 |

сходным функциональным составом, т.е. содержащих в *para*-заместителе углеводородный радикал, спиртовую гидроксильную,  $\alpha$ -карбонильную или карбоксильную группы.

На рис. 3 приведены сольватационные диаграммы для представителей указанных типов модельных соединений структурного звена лигнина, полученные путем расчета составов сольватных оболочек по уравнениям (6)–(8). Согласно полученным результатам, уже при содержании диметилформамида 10–20 мол. %, в первой сольватной сфере как фенолов, так и фенолят-анионов (кроме ванилиновой кислоты) начинает преобладать комплекс воды с ДМФА, причем его доля достигает 80%. В широкой области составов бинарной системы, в некоторых случаях вплоть до 90% аprotонного компонента, именно “смешанный растворитель” выступает в роли основной сольватирующей структуры, определяя физико-химические свойства и реакционную способность родственных лигнину фенолов. Этот вывод дает ключ к пониманию многих особенностей процессов органосольвентной делигнификации древесины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32075-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Горбова Н.С., Косяков Д.С. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 667.
2. Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Горбова Н.С. // Там же. 2003. Т. 77. № 11. С. 1943.
3. Ohtaki H. // Monatshefte für Chemie. 2001. В. 132. S. 1237.
4. Ràfols C., Rosés M., Bosh E. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1997. P. 243.
5. Rowlen K.L., Harris J.M. // Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 964.
6. Laus G., Schottenberger H., Wurst K. et al. // Org. Biomol. Chem. 2003. № 1. P. 1409.
7. Wu Y.G., Tabata M., Takamuku T. // J. Sol. Chem. 2002. V. 31. № 5. P. 381.
8. Rosés M., Ràfols C., Ortega J., Bosh E. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1996. P. 1497.
9. Закус Г.Ф. Синтез модельных соединений лигнина. Рига: Зинатне, 1980. 288 с.
10. Reichardt C. // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 2319.
11. Aulin-Erdtman G., Sanden R. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 1187.
12. Taha A., Ramadan A.A.T., El-Behairy M.A. et al. // New J. Chem. 2001. V. 25. P. 1306.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ**

УДК: 541.11.536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Ni<sup>2+</sup> С D,L-ТРЕОНИНОМ  
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

© 2007 г. Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина

*Ивановский государственный химико-технологический университет**E-mail: kochergina@isuct.ru*

Поступила в редакцию 19.05.2006 г.

Измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов D,L-треонина с растворами Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> прямым калориметрическим методом при температуре 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.5 до 1.5 (KNO<sub>3</sub>). Рассчитаны тепловые эффекты образования комплексов NiL<sup>+</sup>, NiL<sub>2</sub> и NiL<sub>3</sub><sup>-</sup>. Рассмотрено влияние концентрации фонового электролита на теплоты комплексообразования в системе Ni<sup>2+</sup>–D,L-треонин. Экстраполяцией на нулевую ионную силу получены значения стандартных тепловых эффектов образования комплексов Ni<sup>2+</sup> с D,L-треонином. Рассчитаны стандартные энтальпии образования NiL<sup>+</sup>, NiL<sub>2</sub> и NiL<sub>3</sub><sup>-</sup> в водном растворе.

Как показал обзор литературных данных [1–6], ион никеля (Ni<sup>2+</sup>) образует с анионом треонина (L<sup>-</sup>) комплексные частицы состава NiL<sup>+</sup>, NiL<sub>2</sub> и NiL<sub>3</sub><sup>-</sup>. Константы устойчивости комплексов в системе Ni<sup>2+</sup>–D,L-треонин определены при различных значениях ионной силы, создаваемой различными фоновыми электролитами. Все работы выполнены на достаточно высоком экспериментальном уровне. Для сравнения результатов по константам устойчивости, полученным в различных концентрационных условиях, значения констант пересчитаны нами на нулевую ионную силу по уравнению Дэвис [7]. Наиболее вероятные значения термодинамических констант устойчивости комплексов NiL<sup>+</sup> и NiL<sub>2</sub> рассчитывались как средне-взвешенные величины по результатам работ [1–6]: lg β<sub>1</sub><sup>o</sup> = 5.82 ± 0.06, lg β<sub>2</sub><sup>o</sup> = 10.52 ± 0.08. Константа устойчивости комплекса NiL<sub>3</sub><sup>-</sup> при I = 0 оценена с использованием данных [2]: lg β<sub>3</sub><sup>o</sup> = 13.74 ± 0.08.

Для интерпретации результатов калориметрических измерений использованы значения концентрационных констант устойчивости комплексов, найденные по уравнению, предложенному в [8] на основании выбранных величин термодинамических констант.

Энтальпии образования комплексов треонина с Ni<sup>2+</sup> в [3] определены как по температурным коэффициентам констант устойчивости, так и калориметрически. Значение ионной силы, равное 0.05, поддерживалось с помощью раствора KCl. Из данных калориметрического титрования рассчитаны следующие величины: ΔH(NiL<sup>+</sup>) = –3.2 ккал/моль

(–13.4 кДж/моль), ΔH(NiL<sub>2</sub>) = –8.5 ккал/моль (–35.6 кДж/моль), ΔS(NiL<sup>+</sup>) = 14 кал/(моль К) (58 Дж/(моль К)), ΔS(NiL<sub>2</sub>) = 17 кал/(моль К) (71 Дж/(моль К)). Погрешность величины ΔH составляла ~0.5 ккал/моль. В статье [3] отмечается, что значения ΔH, определенные калориметрически и методом температурного коэффициента удовлетворительно согласуются друг с другом. В [1] по результатам потенциометрического определения констант устойчивости комплексов треонина с ионом Ni<sup>2+</sup> при трех температурах рассчитаны энтальпия и энтропия процесса образования комплекса NiL<sub>2</sub>: ΔH = –33.9 кДж/моль, ΔS = 79.4 Дж/(моль К). Последние величины существенно отличаются от значений, приведенных в [3].

Таким образом, литературные данные по теплотам комплексообразования в системе Ni<sup>2+</sup>–D,L-треонин немногочисленны и противоречивы. Влияние концентрации фонового электролита на термодинамические характеристики процессов комплексообразования не изучено. Величины теплот образования комплекса NiL<sub>3</sub><sup>-</sup> в литературе отсутствуют.

В связи с этим целью настоящей работы является определение теплот образования комплексов NiL<sup>+</sup>, NiL<sub>2</sub> и NiL<sub>3</sub><sup>-</sup> прямым калориметрическим методом при температуре 298.15 К и различных значениях ионной силы; расчет стандартных термодинамических характеристик процессов комплексообразования в системе Ni<sup>2+</sup>–D,L-треонин.

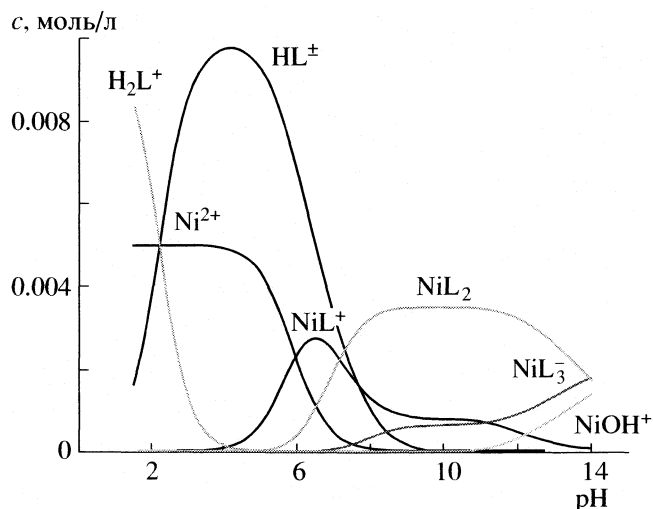


Рис. 1. Зависимости равновесных концентраций частиц в системе  $\text{Ni}^{2+}$ -D,L-треонин от pH раствора при 298.15 К,  $I = 0.5$  (соотношение М : L = 1 : 2).

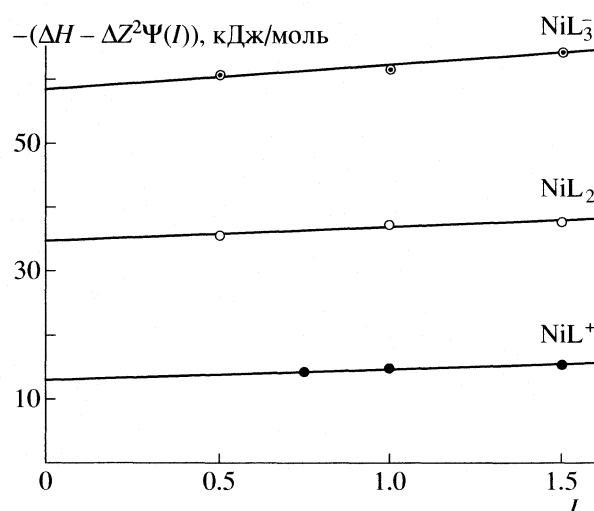
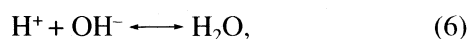
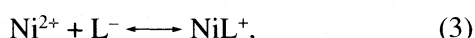
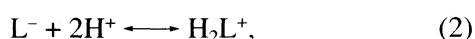
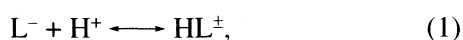


Рис. 2. Экстраполяция тепловых эффектов реакций образования комплексов иона  $\text{Ni}^{2+}$  с D,L-треонином на нулевую ионную силу.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тепловые эффекты смешения и разведения измеряли в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта [9]. Калибровку калориметра проводили электрическим током. В работе использовали D,L-треонин марки "хроматографически гомогенный" фирмы "Reanal" (Венгрия). Препарат дальнейшей очистке не подвергался. Перед взятием навески аминокислоту высушивали до постоянной массы при 343 К. Растворы аминокислоты готовили растворением навесок препарата в свежеприготовленном бидистилляте непосредственно перед проведением калориметрического опыта. Для приготовления растворов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  использовали предварительно перекристаллизованную соль  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки "х.ч.". Исходный раствор анализировали комплексометрически. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли перекристаллизованный из бидистиллята  $\text{KNO}_3$  марки "ч.". Для опытов использовали реактив KOH квалификации "х.ч.". Бескарбонатную щелочь готовили по методике [10]. Опыты проводили при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 0.75, 1.0, 1.5. Величина pH контролировалась с помощью pH-метра (pH-340). Равновесный состав растворов в условиях каждого опыта рассчитывали по программе RRSU [11].

В водном растворе, содержащем ион  $\text{Ni}^{2+}$  и D,L-треонин ( $\text{L}^-$ ) возможно протекание следующих процессов:



Как видно из диаграммы равновесия в системе  $\text{Ni}^{2+}$ -D,L-треонин (рис. 1), возможно провести независимое определение теплового эффекта комплексообразования только частицы  $\text{NiL}^+$ .

Для определения энтальпий образования частицы  $\text{NiL}^+$  измеряли тепловые эффекты взаимодействия раствора D,L-треонина (0.7545 моль/кг раствора, pH 10.4), находящегося в ампуле, с раствором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (1.1525 моль/л). Навески аминокислоты (~0.4 г) взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью  $1 \times 10^{-5}$  г. Измерены также теплоты разведения раствора D,L-треонина в растворах фонового электролита. При определении теплот разведения значение pH раствора  $\text{KNO}_3$  устанавливали равным исходному pH раствора D,L-треонина. Таким образом, разведение происходило без изменения равновесного состава системы. После разведения аминокислоты в объеме калориметрической жидкости ее концентрация составляла  $7.5 \times 10^{-3}$ – $7.7 \times 10^{-3}$  моль/л. Соотношение металл : лиганд в калориметрическом опыте составляло 20 : 1. Экспериментальные данные приведены в табл. 1. Для расчета доверительного интервала среднего значения  $\Delta H$  из трех параллельных опытов критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95.

Для определения теплового эффекта образования комплекса  $\text{NiL}_2$  ампулу с точной навеской раствора нитрата никеля (~0.5 г концентрации 0.7445 моль/кг раствора, pH 5.9) разбивали в

**Таблица 1.** Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора D,L-треонина (0.7545 моль/кг раствора, рН 10.4) с раствором Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.1525 моль/л)

| <i>m</i> , г              | $-\Delta_{\text{mix}}H_1$ | <i>m</i> , г | $\Delta_{\text{dil}}H_1$ | $\alpha(\text{NiL}^+)$ | $-\Delta_rH(\text{NiL}^+)$ |
|---------------------------|---------------------------|--------------|--------------------------|------------------------|----------------------------|
| $I_{\text{KNO}_3} = 0.75$ |                           |              |                          |                        |                            |
| 0.39775                   | 14420                     | 0.40055      | -650                     | 0.9858                 | 13950                      |
| 0.40015                   | 14490                     | 0.40135      | -680                     | 0.9857                 | 14020                      |
| 0.40075                   | 14380                     |              |                          | 0.9857                 | 13910                      |
|                           | (14430 ± 140)             |              | (660 ± 190)              |                        | (13960 ± 240)              |
| $I_{\text{KNO}_3} = 1.0$  |                           |              |                          |                        |                            |
| 0.39705                   | 14390                     | 0.40170      | 160                      | 0.9827                 | 14810                      |
| 0.39740                   | 14350                     | 0.40175      | 160                      | 0.9825                 | 14770                      |
| 0.40330                   | 14290                     |              |                          | 0.9824                 | 14710                      |
|                           | (14340 ± 130)             |              | (160)                    |                        | (14760 ± 160)              |
| $I_{\text{KNO}_3} = 1.5$  |                           |              |                          |                        |                            |
| 0.39850                   | 12850                     | 0.39825      | 2160                     | 0.9833                 | 15220                      |
| 0.40055                   | 12850                     | 0.39860      | 2110                     | 0.9832                 | 15230                      |
| 0.40055                   | 12970                     | 0.39985      | 2090                     | 0.9832                 | 15350                      |
|                           | (12890 ± 170)             |              | (2120 ± 100)             |                        | (15270 ± 250)              |

Обозначения:  $I_{\text{KNO}_3}$  – ионная сила раствора KNO<sub>3</sub>, *m* – навеска раствора треонина. В скобках приведены средние значения.

0.01 М раствор D,L-треонина (рН 10.5) объемом 39.56 мл при соотношении компонентов 1 : 1.4. В калориметрической ячейке концентрация металла составляла  $\sim 7.5 \times 10^{-3}$  моль/л. Измерены также теплоты разведения раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в растворах фонового электролита. При определении теплот разведения значение рН раствора электролита устанавливали равным исходному рН раствора нитрата никеля. Значения тепловых эффектов смешения и разведения приведены в табл. 2.

Тепловые эффекты образования частицы NiL<sub>3</sub><sup>-</sup> определяли из данных по теплотам взаимодействия раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> концентрации 0.07980 моль/кг раствора (рН 5.9) с 0.01 М раствором D,L-треонина (рН 10.5) при соотношении металл : лиганд 1 : 10. Общая концентрация никеля в растворе после смешения составила  $9.9 \times 10^{-4}$ – $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л. Измерены также теплоты разведения раствора нитрата никеля в растворах KNO<sub>3</sub>. Экспериментальные данные приведены в табл. 3.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловой эффект образования комплекса NiL<sup>+</sup> с учетом протекания процессов (1)–(7) можно рассчитать по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_rH(\text{NiL}^+) = & ((\Delta_{\text{mix}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H_1) - \\ & - \Delta_rH(\text{NiL}_2)\alpha(\text{NiL}_2) - \Delta_rH(\text{NiL}_3^-)\alpha(\text{NiL}_3^-) - \\ & - \Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^\pm)\alpha(\text{HL}^\pm) - \Delta_rH(\text{NiOH}^+)\alpha(\text{NiOH}^+) - \\ & - \Delta_rH_w\alpha(\text{OH}^-))/\alpha(\text{NiL}^+), \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_1$  – тепловой эффект смешения растворов D,L-треонина с Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $\Delta_{\text{dil}}H_1$  – тепловой эффект разведения раствора D,L-треонина в растворе фонового электролита,  $\Delta_rH(\text{NiL}_2)$ ,  $\Delta_rH(\text{NiL}_3^-)$  – тепловые эффекты реакций образования комплексов NiL<sub>2</sub> и NiL<sub>3</sub><sup>-</sup> соответственно,  $\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^\pm)$  – теплота диссоциации цвиттер-иона D,L-треонина [12],  $\Delta_rH(\text{NiOH}^+)$  – тепловой эффект образования гидроксокомплекса Ni<sup>2+</sup> состава 1 : 1,  $\Delta_rH_w$  – теплота образования воды в растворе KNO<sub>3</sub> [13];  $\alpha(\text{NiL}_2)$ ,  $\alpha(\text{NiL}_3^-)$ ,  $\alpha(\text{HL}^\pm)$ ,  $\alpha(\text{NiOH}^+)$ ,  $\alpha(\text{OH}^-)$ ,  $\alpha(\text{NiL}^+)$  – полнота протекания соответствующих реакций.

Концентрационные условия проведения опытов подобраны таким образом, чтобы достичь максимального выхода изучаемого комплекса (NiL<sup>+</sup>), а поправки на тепловые эффекты побочных процессов свести к минимуму. Расчет равновесного состава системы показал, что при выбранных концентрационных условиях лиганд связывается в комплекс (NiL<sup>+</sup>) практически на 99%,

**Таблица 2.** Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.7445 моль/кг раствора, pH 5.9) с 0.01 М раствором D,L-треонина (pH 10.5)

| $m_{\text{Ni(NO}_3)_2}, \text{ г}$ | $-\Delta_{\text{mix}}H_2$ | $m_{\text{Ni(NO}_3)_2}, \text{ г}$ | $-\Delta_{\text{dil}}H_2$ | $\alpha(\text{NiL}_2)$ | $-\Delta_rH(\text{NiL}_2)$ |
|------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------|
| $I_{\text{KNO}_3} = 0.5$           |                           |                                    |                           |                        |                            |
| 0.49500                            | 19370                     | 0.49480                            | 2470                      | 0.2667                 | 35600                      |
| 0.49530                            | 19350                     | 0.49655                            | 2420                      | 0.2664                 | 35540                      |
| 0.49565                            | 19320                     | 0.49660                            | 2450                      | 0.2660                 | 35480                      |
|                                    | (19340 ± 100)             |                                    | (2450 ± 100)              |                        | (35540 ± 160)              |
| $I_{\text{KNO}_3} = 1.0$           |                           |                                    |                           |                        |                            |
| 0.49495                            | -20720                    | 0.49540                            | 3150                      | 0.2673                 | 37140                      |
| 0.49605                            | -20750                    | 0.49640                            | 3020                      | 0.2661                 | 37400                      |
| 0.49755                            | -20660                    | 0.49700                            | 3050                      | 0.2644                 | 37280                      |
|                                    | (20710 ± 170)             |                                    | (3070 ± 100)              |                        | (37270 ± 340)              |
| $I_{\text{KNO}_3} = 1.5$           |                           |                                    |                           |                        |                            |
| 0.49585                            | 20570                     | 0.49550                            | 2410                      | 0.2661                 | 37690                      |
| 0.49595                            | 20530                     | 0.49565                            | 2360                      | 0.2659                 | 37530                      |
| 0.49740                            | 20560                     | 0.49580                            | 2380                      | 0.2643                 | 37850                      |
|                                    | (20550 ± 100)             |                                    | (2400 ± 100)              |                        | (37690 ± 400)              |

Обозначения: см. табл. 1.

а вкладом остальных процессов в измеряемый тепловой эффект можно пренебречь. Таким образом, тепловой эффект образования NiL<sup>+</sup> можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta_r H_{\text{NiL}^+} = (\Delta_{\text{mix}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H_1) / \alpha_{\text{NiL}^+} \quad (9)$$

Тепловые эффекты образования комплекса NiL<sup>+</sup> приведены в табл. 1.

Изучение комплекса NiL<sub>2</sub> проводили в концентрационных условиях, при которых сведен к минимуму процесс образования комплекса NiL<sub>3</sub><sup>-</sup>. Поэтому расчетная формула для определения теплового эффекта реакции образования частицы NiL<sub>2</sub> имеет вид:

$$\Delta_r H_{\text{NiL}_2} = \frac{\Delta_{\text{mix}}H_2 - \Delta_{\text{dil}}H_2 - \alpha_{\text{NiL}^+} \Delta_r H_{\text{NiL}^+}}{\alpha_{\text{NiL}_2}} \quad (10)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_2$  – тепловой эффект смешения растворов Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и D,L-треонина,  $\Delta_{\text{dil}}H_2$  – тепловой эффект разведения раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в растворе фонового электролита. Тепловые эффекты образования комплекса NiL<sub>2</sub> приведены в табл. 2.

При взаимодействии раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с раствором D,L-треонина при соотношении реагентов 1 : 10 в основном протекает процесс образования комплекса NiL<sub>3</sub><sup>-</sup>. Как показал расчет равновесного

состава растворов до и после проведения калориметрического опыта, полнота протекания данного процесса составляет не менее 92%. Вклад тепловых эффектов  $\Delta_{\text{dis}}H(\text{NiL}^+)$ ,  $\Delta_rH(\text{NiOH}^+)$  и  $\Delta_rH_w$  пренебрежимо мал. С учетом энтальпий образования комплекса NiL<sub>2</sub> тепловой эффект образования частицы NiL<sub>3</sub><sup>-</sup> можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta_r H_{\text{NiL}_3^-} = (\Delta_{\text{mix}}H_3 - \Delta_{\text{dil}}H_3 - \alpha_{\text{NiL}_2} \Delta_r H_{\text{NiL}_2}) / \alpha_{\text{NiL}_3^-} \quad (11)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_3$  – тепловой эффект смешения растворов Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и D,L-треонина,  $\Delta_{\text{dil}}H_3$  – тепловой эффект разведения раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в растворе фонового электролита. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Наличие данных по теплотам образования частиц NiL<sup>+</sup>, NiL<sub>2</sub> и NiL<sub>3</sub><sup>-</sup> при различных значениях ионной силы позволяет получить значения тепловых эффектов образования комплексов Ni<sup>2+</sup> с D,L-треонином при нулевой ионной силе по уравнению с одним индивидуальным параметром [14].

$$\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (12)$$

где  $\Delta H$ ,  $\Delta H^\circ$  – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и  $I = 0$  соответственно;  $\Psi(I)$  – функция ионной силы, вычисленная теоретически;  $\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов

**Таблица 3.** Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.07980 моль/кг раствора, pH 5.9) с 0.01 М раствором D,L-треонина (pH 10.5)

| $m_{\text{Ni(NO}_3)_2}, \text{ г}$ | $-\Delta_{\text{mix}}H_3$ | $m_{\text{Ni(NO}_3)_2}, \text{ г}$ | $-\Delta_{\text{dil}}H_3$ | $\alpha(\text{NiL}^+)$ | $-\Delta_rH(\text{NiL}_3^-)$ |
|------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------|
| $I_{\text{KNO}_3} = 0.5$           |                           |                                    |                           |                        |                              |
| 0.49890                            | 51220                     | 0.49510                            | 6280                      | 0.8774                 | 60630                        |
| 0.49915                            | 51340                     | 0.49515                            | 6280                      | 0.8774                 | 60760                        |
| 0.49955                            | 51370                     | 0.49520                            | 6350                      | 0.8774                 | 60790                        |
|                                    | (51310 ± 190)             |                                    | (6300 ± 100)              |                        | (60730 ± 240)                |
| $I_{\text{KNO}_3} = 1.0$           |                           |                                    |                           |                        |                              |
| 0.49780                            | 30720                     | 0.49465                            | 27840                     | 0.8720                 | 61620                        |
| 0.49905                            | 30740                     | 0.49640                            | 27810                     | 0.8718                 | 61660                        |
| 0.50025                            | 30570                     | 0.49785                            | 27640                     | 0.8708                 | 61490                        |
| 0.50025                            | 30580                     |                                    |                           | 0.8708                 | 61510                        |
|                                    | (30650 ± 140)             |                                    | (27760 ± 270)             |                        | (61570 ± 300)                |
| $I_{\text{KNO}_3} = 1.5$           |                           |                                    |                           |                        |                              |
| 0.49600                            | 460                       | 0.49495                            | 60620                     | 0.8711                 | 64510                        |
| 0.49640                            | 500                       | 0.49595                            | 60550                     | 0.8709                 | 64570                        |
| 0.49695                            | 500                       | 0.49860                            | 60500                     | 0.8710                 | 64560                        |
|                                    | (490 ± 100)               |                                    | (60560 ± 150)             |                        | (64550 ± 170)                |

**Таблица 4.** Стандартные термодинамические характеристики процессов образования комплексов Ni<sup>2+</sup> с D,L-треонином

| Процесс  | $\lg \beta^\circ$ | $-\Delta_rH^\circ, \text{ Дж/моль}$ | $-\Delta_rG^\circ, \text{ Дж/моль}$ | $\Delta_rS^\circ, \text{ Дж/(моль К)}$ |
|--|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| $\text{Ni}^{2+} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{NiL}^+$    | $5.82 \pm 0.06$   | $12890 \pm 300$                     | $33220 \pm 310$                     | $68.2 \pm 0.1$                         |
| $\text{Ni}^{2+} + 2\text{L}^- \rightleftharpoons \text{NiL}_2$   | $10.52 \pm 0.08$  | $34680 \pm 400$                     | $60050 \pm 460$                     | $85.1 \pm 0.2$                         |
| $\text{Ni}^{2+} + 3\text{L}^- \rightleftharpoons \text{NiL}_3^-$ | $13.51 \pm 0.08$  | $58460 \pm 300$                     | $77110 \pm 460$                     | $62.6 \pm 0.5$                         |

реакции и исходных компонентов;  $b$  – эмпирический коэффициент.

На рис. 2 представлены результаты графической обработки данных по теплотам реакций образования частиц NiL<sup>+</sup>, NiL<sub>2</sub> и NiL<sub>3</sub><sup>-</sup> с помощью уравнения (12) для температуры 298.15 К. Точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на оси ординат отрезки, равные тепловым эффектам реакций образования комплексов Ni<sup>2+</sup> с D,L-треонином при нулевой ионной силе. Оптимальное положение прямых на графике найдено по методу наименьших квадратов.

Из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации фонового электролита экзотермичность процессов образования комплексов NiL<sup>+</sup>, NiL<sub>2</sub> и NiL<sub>3</sub><sup>-</sup> увеличивается.

Расчитанные значения термодинамических характеристик комплексообразования в системе Ni<sup>2+</sup>-D,L-треонин сведены в табл. 4. Как видно из

табл. 4, процессы комплексообразования в системе Ni<sup>2+</sup>-D,L-треонин сопровождаются положительным изменением энтропии. Энтальпии процессов образования комплекса состава NiL<sub>2</sub>, приведенные в табл. 4, хорошо согласуются с результатами, полученными в [3], где использовался метод калориметрического титрования. Из табл. 4 видно, что значение  $\Delta H$  процесса комплексообразования частицы NiL<sup>+</sup> в пределах погрешности опыта согласуется с величиной, определенной также в работе [3]. Термодинамические данные по энтальпии и энтропии процессов образования комплексов NiL<sup>+</sup> и NiL<sub>2</sub>, оцененные в [1] из температурной зависимости констант устойчивости, значительно отличаются от полученных нами. Стандартные термодинамические характеристики процесса образования трехкоординированного комплекса никеля (II) с D,L-треонином определены в настоящей работе впервые.

Используя полученные величины тепловых эффектов реакций комплексообразования иона

никеля (II) с анионом D,L-треонина и величину стандартной энтальпии образования иона никеля  $\Delta_f H^\circ(\text{Ni}^{2+}, \text{p-p H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -52.17 \pm 0.38 \text{ кДж/моль}$  [15, 16], рассчитали стандартную энтальпию образования комплексов  $\text{NiL}_n$  по уравнению

$$\Delta_f H^\circ(\text{NiL}_n, \text{p-p, H}_2\text{O, гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{Ni}^{2+}, \text{p-p H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \quad (13)$$

$$+ n\Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_f H_{\beta n}^\circ(298.15 \text{ K}),$$

где  $\Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$  – стандартная энтальпия образования аниона D,L-треонина в водном растворе [17],  $\Delta_f H_{\beta n}^\circ(298.15 \text{ K})$  – тепловые эффекты процессов комплексообразования ионов никеля (II) с D,L-треонином, полученные в настоящей работе.

После подстановки численных значений в уравнение (13) получили:

$$\Delta_f H^\circ(\text{NiL}^+, \text{p-p, H}_2\text{O, гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -52.17 - 707.28 - 12.89 = \\ = -772.34 \pm 0.65 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{NiL}_2, \text{p-p, H}_2\text{O, гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -52.17 - 2 \times 707.28 - 34.68 = \\ = -1501.41 \pm 0.70 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{NiL}_3, \text{p-p, H}_2\text{O, гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -52.17 - 3 \times 707.28 - 58.46 = \\ = -2232.47 \pm 0.70 \text{ кДж/моль}.$$

Значения стандартных энтальпий образования комплексов никеля (II) с D,L-треонином в водном растворе являются ключевыми величинами в термодинамике аминокислоты, открывают возможности проведения различных термодинамических расчетов в ее растворах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raju E.V., Mathur H.B.* // Inorg. and Nucl. Chem. 1968. P. 2181.
2. *Letter J.E., Bauman J.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 3. P. 437.
3. *Gergely A., Mojzes J., Kassai-Bazsa Z.S.* // Inorg. and Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 1277.
4. *Pettit L.P., Swash J.L.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. P. 2416.
5. *Bertohon G.* // Pure and Applied Chem. 1995. P. 1117.
6. *Есина Н.Я., Молодкин А.К.* // Координац. химия. 1996. Т. 41. С. 1874.
7. *Davies C.W.* // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
8. *Васильев В.П.* // Теорет. и эксперим. химия. 1966. № 2. С. 353.
9. *Черников В.В.* Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминэтилен-1,1-дифосфоновой, этанол-амин-N,N-диметиленфосфоновой кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
10. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 235.
11. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. 219 с.
12. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Грошева С.Г., Корнева О.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 3. С. 48.
13. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
14. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
15. *Васильев В.П., Васильева В.Н., Дмитриева Н.Г., Кокурин Н.И.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 5. С. 1123.
16. *Васильев В.П., Дмитриева Н.Г., Васильева В.Н., Яшкова В.И.* // Там же. 1986. Т. 31. № 12. С. 3044.
17. *Кочергина Л.А., Раткова Е.Л., Горболетова Г.Г.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 643.

## МЕТОД РАСЧЕТА ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АССОЦИИ

© 2007 г. Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: [myn@isc-ras.ru](mailto:myn@isc-ras.ru)

Поступила в редакцию 25.05.2006 г.

Предложен метод расчета предельных коэффициентов активности жидких неэлектролитов в бинарных растворителях, основанный на использовании положений теории молекулярной ассоциации и простой решеточной модели (ASL = Associated Solution + Lattice). Показано, что метод позволяет проводить расчеты предельных коэффициентов активности в смешанных растворителях, используя лишь параметры молекулярной ассоциации и величины энергии взаимообмена  $\omega_{ij}$ , определяемые из данных по фазовому равновесию в смешанном растворителе.

Предельные коэффициенты активности представляют большой интерес как для теоретических, так и для прикладных целей химии растворов. Они применяются при выборе растворителей для проведения жидкостной экстракции, термодинамических расчетов для азеотропных смесей, важны для решения экологических задач [1, 2].

Несмотря на огромное количество данных о предельных коэффициентах активности растворенных веществ в чистых растворителях, аналогичные данные для смешанных растворителей крайне редки. Модельные теории неэлектролитных смесей, разработанные для описания фазовых равновесий в области средних концентраций компонентов (UNIFAC, NRTL) не обеспечивают удовлетворительной точности расчета коэффициентов активности при переходе к бесконечному разбавлению. Исключением является квазихимическая модель, которая, однако, требует знания большого количества параметров взаимодействия между молекулярными группами [1].

Цель данной работы – создание метода расчета предельных коэффициентов активности ( $\gamma_S^\infty$ ) неэлектролитов в смешанных растворителях на основе теории молекулярной ассоциации. В рамках этой теории для описания относительно сильных, направленных взаимодействий типа Н-связи в растворах применяются модели ассоциативных равновесий, а учет универсальных межмолекулярных взаимодействий производится с применением решеточных моделей. При выборе простой однопараметрической решеточной модели появляется возможность избежать использования подгоночных параметров, восстанавливая единственный параметр взаимодействия растворен-

ное вещество–соразтворитель из данных по  $\gamma_S^\infty$  в чистых соразтворителях.

В рамках теории ассоциативных равновесий логарифм коэффициента активности можно представить в виде суммы химического ( $(\ln \gamma_S)_{\text{chem}}$ ) и физического ( $(\ln \gamma_S)_{\text{phys}}$ ) вкладов [3]:

$$\ln \gamma_S = (\ln \gamma_S)_{\text{chem}} + (\ln \gamma_S)_{\text{phys}} \quad (1)$$

Для инертного растворенного вещества S (не образующего ассоциатов с молекулами смешанного растворителя A + B) на основе соотношений, приведенных в работе [4], можно получить формулу:

$$(\ln \gamma_S)_{\text{chem}} = \frac{\varphi_S}{x_S} + 1 - \frac{r_S}{r\chi}, \quad (2)$$

где  $x_S$  и  $\varphi_S$  – мольная и объемная доля компонента S в смеси соответственно,  $r_S$  – объемный параметр компонента S;  $r = r_A x_A + r_B x_B$ ;  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $r_A$ ,  $r_B$  – мольные доли и объемные параметры компонентов A и B соответственно,  $\chi$  – средняя степень ассоциации молекул в растворе:  $\chi = \sum_{i,j} (i+j)x_{A,B}$  [4]. Мольные доли ассоциатов  $x_{A,B}$  находятся путем решения алгебраической системы уравнений материального баланса и закона действующих масс.

Физический вклад делится на два слагаемых:

$$(\ln \gamma_S)_{\text{phys}} = (\ln \gamma_S)_{\text{comb}} + (\ln \gamma_S)_{\text{res}} \quad (3)$$

Комбинаторная составляющая (вклад от изменения энтропии при образовании смеси) подчиняется соотношению [3]:

$$(\ln \gamma_S)_{\text{comb}} = -\frac{z}{2} q_S \left[ \ln \left( \frac{\varphi_S}{\theta_S} \right) + 1 - \frac{\varphi_S}{\theta_S} \right]. \quad (4)$$

В простой решеточной модели остаточный вклад (вклад от универсальных межмолекулярных вза-

имодействий) для трехкомпонентной системы выражается формулой [5]:

$$(\ln \gamma_S)_{\text{res}} = \frac{\partial}{\partial x_S} \left[ z \frac{q_A x_A q_B x_B \omega_{AB} + q_B x_B q_S x_S \omega_{BS} + q_A x_A q_S x_S \omega_{AS}}{q_A x_A + q_B x_B + q_S x_S} \right] \frac{1}{RT}. \quad (5)$$

В уравнениях (4), (5)  $z = 10$  – координационное число решетки;  $q_S$  – поверхностный параметр компонента S;  $\theta_S$  – поверхностная доля компонента S ( $\theta_S = q_S x_S / \sum q_i x_i$ );  $\omega_{ij}$  – так называемая энергия взаимообмена:

$$\omega_{ij} = u_{ij} - \frac{1}{2} u_{ii} - \frac{1}{2} u_{jj}, \quad (6)$$

где  $u_{ij}$  – энергия взаимодействия компонентов  $i, j$ .

Соотношение (5) преобразуется к виду

$$(\ln \gamma_S)_{\text{res}} = z [(\theta_A + \theta_B)(\theta_B q_S \omega_{BS} + \theta_A q_S \omega_{AS}) - \theta_A \theta_B q_S \omega_{AB}] / RT. \quad (7)$$

Объединяя (2), (4), (7), получаем

$$\ln \gamma_S = \ln \frac{\Phi_S}{x_S} + 1 - \frac{r_S}{r\chi} - \frac{z}{2} q_S \left( \ln \frac{\Phi_S}{\theta_S} + 1 - \frac{\Phi_S}{\theta_S} \right) + \frac{z}{RT} [(\theta_A + \theta_B)(\theta_B q_S \omega_{BS} + \theta_A q_S \omega_{AS}) - \theta_A \theta_B q_S \omega_{AB}]. \quad (8)$$

Переходя к пределу, получим

$$\lim_{x_S \rightarrow 0} (\ln \gamma_S) = \ln \gamma_S^\infty = \ln \frac{r_S}{r} + 1 - \frac{r_S}{r\chi} - \frac{z}{2} q_S \left( \ln \frac{r_S q}{q_S r} + 1 - \frac{r_S q}{q_S r} \right) + \frac{z}{RT} [\theta_B q_S \omega_{BS} + \theta_A q_S \omega_{AS} - \theta_A \theta_B q_S \omega_{AB}]. \quad (9)$$

Параметры  $\omega_{ij}$  могут быть найдены, исходя из данных по равновесию жидкость–пар в бинарных системах (при полной или частичной смешиваемости), по взаимной растворимости или предельным коэффициентам активности соответствующим

**Таблица 1.** Параметры компонентов систем алкан-1-ол–*n*-алкан–перфторалкан при  $T = 298.15$  К

| Компонент        | $K$ [9] | $r$ [10, 11] | $q$ [10, 11] |
|------------------|---------|--------------|--------------|
| Пропан-1-ол      | 87.0    | 2.23         | 1.98         |
| Бутан-1-ол       | 69.5    | 2.77         | 2.44         |
| <i>n</i> -Гексан | –       | 3.61         | 3.09         |
| <i>n</i> -Гептан | –       | 4.15         | 3.52         |
| Перфторгексан    | –       | 5.49         | 4.59         |
| Перфторгептан    | –       | 6.30         | 5.88         |

этих компонентов – в случае предельно низкой растворимости.

Для тестирования предложенной модели ASL были выбраны системы алкан-1-ол (A)–*n*-алкан (B)–перфторалкан (S). Оптимизация параметров межмолекулярных взаимодействий проводилась при помощи формул для логарифмов коэффициентов активности в бинарных смесях алкан-1-ол + *n*-алкан, которые в рамках предлагаемой модели ASL имеют вид:

$$\ln \gamma_A = \ln \frac{\Phi_{A_1}}{\Phi_{A_1} x_A} + r_A \left( \frac{1}{r_A \chi_A} - \frac{1}{r\chi} \right) - \frac{z}{2} q_A \left( \ln \frac{\Phi_A}{\theta_A} + 1 - \frac{\Phi_A}{\theta_A} \right) + \frac{z}{RT} \theta_B^2 q_A \omega_{AB}, \quad (10)$$

$$\ln \gamma_B = \ln \frac{\Phi_B}{x_B} + 1 - \frac{r_B}{r\chi} - \frac{z}{2} q_B \left( \ln \frac{\Phi_B}{\theta_B} + 1 - \frac{\Phi_B}{\theta_B} \right) + \frac{z}{RT} \theta_A^2 q_B \omega_{AB}. \quad (11)$$

Объемная доля мономеров компонента A ( $\Phi_{A_1}$ ) находится из соотношения:

$$\Phi_A = \Phi_{A_1} / (1 - K \Phi_{A_1})^2. \quad (12)$$

Для чистого ассоциированного компонента имеем

$$\Phi_{A_1}^0 = [2K + 1 - (1 + 4K)^{1/2}] / 2K^2. \quad (13)$$

В уравнениях (12), (13)  $K$  – константа ассоциации алкан-1-ола в модели Кретчмера–Вибе [6]. Согласно этой модели [6], молекулы алкан-1-олов образуют цепочки ассоциатов любой длины ( $n \rightarrow \infty$ ):  $A_n + A_1 \rightleftharpoons A_{n+1}$ , причем константа ассоциации удовлетворяет соотношению:  $K_n = [(n + 1/n)K]$ .

В данной работе были проведены расчеты предельных коэффициентов активности в рамках предлагаемой модели для трех тройных систем: пропан-1-ол–*n*-гептан–перфторгептан, пропан-1-ол–*n*-гептан–перфторгексан и бутан-1-ол–*n*-гептан–перфторгексан. Необходимые для расчетов данные по равновесию жидкость–пар взяты из работ [7, 8], по константам ассоциации  $K$  – из работы [9], геометрическим параметрам  $r$  и  $q$  – из работ [10, 11] и приведены в табл. 1. Для системы пропан-1-ол–*n*-гептан–перфторгептан выполнены также расчеты на основе трех вариантов мо-

дели UNIQUAC – associated solution [3] и одного из вариантов модели NRTL.

Привлечены также взятые из литературы результаты расчетов с использованием двух других вариантов NRTL, модели UNIFAC и квазихимической модели [1] (табл. 2). Разные варианты одной и той же модели различаются способами нахождения параметров моделей. Вариант 1 предполагает восстановление параметров взаимодействия соразтворитель-соразтворитель, исходя из данных по равновесию жидкость–пар, а параметров взаимодействия соразтворитель–растворенное вещество – из данных по предельным коэффициентам активности в соответствующих бинарных системах. В варианте 2 параметры взаимодействия для каждой пары веществ рассчитывались из данных по равновесиям жидкость–пар или по взаимной растворимости компонентов. В третьем варианте расчет параметров ведется исходя из данных по предельным коэффициентам активности в бинарных системах.

Параметры модели ASL, определенные в настоящей работе (варианты 1, 2), приведены в табл. 3 (параметры других моделей даны в [1]). Примечательно, что энергии взаимообмена  $\omega_{ij}$ , найденные в вариантах 1 и 2 модели ASL, совпадают между собой с высокой точностью (табл. 3).

Результаты табл. 2 свидетельствуют, что расчет с помощью моделей NRTL и UNIFAC дает плохое согласие с экспериментом. Наиболее близки к экспериментальным величины, полученные по первому варианту методов UNIQUAC – associated solution, обоих вариантов модели ASL и квазихимической модели, хотя расчетные величины предельных коэффициентов активности при  $x_A = 0.88$  во всех расчетах оказались завышенными. Указанные методы в целом правильно описывают ход экспериментальной кривой. Результаты, полученные в рамках этих моделей, близки между собой, но наименьшую сложность и наибольшую прозрачность расчетов обеспечивает предлагаемая модель ASL.

В табл. 4 представлены результаты расчетов с использованием моделей ASL (варианты 1, 2) для систем пропан-1-ол–*n*-гексан–перфторгексан и бутан-1-ол–*n*-гептан–перфторгептан. Оба варианта модели ASL дают довольно хорошо согласующиеся с экспериментом результаты, хотя в случае системы пропан-1-ол–*n*-гексан–перфторгексан, как и для ранее рассмотренной системы пропан-1-ол–*n*-гептан–перфторгептан, результаты расчета несколько завышены, а для системы бутан-1-ол–*n*-гексан–перфторгексан, наоборот, занижены. Но для обеих систем предлагаемая модель обеспечивает верное отображение хода зависимости.

**Таблица 2.** Коэффициенты активности при бесконечном разбавлении ( $\gamma_S^\infty$ ) перфторгептана (S) в бинарной системе пропан-1-ол (A) + *n*-гептан (B) при 298.15 К и различных значениях  $x_A$  (от 0 до 1.00)

| Метод                      | 0    | 0.31 | 0.59 | 0.88 | 1.00 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|
| Эксперимент [1]            | 31.0 | 44.0 | 67.0 | 150  | 400  |
| NRTL-1                     | 31.0 | 68.0 | 136  | 285  | 400  |
| NRTL-2 [1]                 | 26.0 | 60.0 | 75.0 | 106  | 133  |
| NRTL-3 [1]                 | 31.0 | 93.0 | 136  | 268  | 400  |
| UNIQUAC-assoc.-1           | 31.0 | 45.0 | 78.0 | 208  | 400  |
| UNIQUAC-assoc.-2           | 27.0 | 39.0 | 68.0 | 174  | 319  |
| UNIQUAC-assoc.-3           | 31.0 | 39.0 | 52.0 | 75.0 | 400  |
| Квазихимическая модель [1] | 27.0 | 40.0 | 74.0 | 210  | 402  |
| ASL-1                      | 31.0 | 44.0 | 77.0 | 210  | 400  |
| ASL-2                      | 29.0 | 42.0 | 75.0 | 213  | 413  |
| UNIFAC [1]                 | 17.0 | 33.0 | 84.0 | 280  | 509  |

**Таблица 3.** Энергии взаимообмена ( $\omega_{ij}$ , Дж/моль) для систем алкан-1-ол (A)–*n*-алкан (B)–перфторалкан (S) в рамках модели ASL при 298.15 К (варианты 1, 2 – см. текст)

| Система                                     | $\omega_{AB}$ |       | $\omega_{AS}$ |       | $\omega_{BS}$ |       |
|---|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|
|   | 1             | 2     | 1             | 2     | 1             | 2     |
| Пропан-1-ол– <i>n</i> -гексан–перфторгексан | 36.82         | 36.82 | 176.2         | 177.2 | 140.8         | 139.0 |
| Пропан-1-ол– <i>n</i> -гептан–перфторгексан | 37.04         | 37.04 | 175.9         | 173.7 | 141.4         | 143.6 |
| Бутан-1-ол– <i>n</i> -гептан–перфторгептан  | 17.99         | 17.99 | 169.3         | 169.4 | 143.6         | 143.3 |

**Таблица 4.** Рассчитанные по моделям ASL-1 и ASL-2 и экспериментальные [1] значения  $\gamma_S^\infty$  для систем алкан-1-ол + *n*-алкан–перфторалкан при 298.15 К

| $x_A$   | [1]  | ASL-1 | ASL-2 |
|---|------|-------|-------|
| Пропан-1-ол (A)– <i>n</i> -гексан (B)–перфторгексан (S) |      |       |       |
| 0.00  | 18.0 | 18.0  | 19.0  |
| 0.21  | 23.0 | 23.0  | 24.0  |
| 0.59  | 45.0 | 49.0  | 50.0  |
| 0.86  | 100  | 120   | 119   |
| 0.91  | 130  | 148   | 147   |
| 1.00  | 230  | 230   | 225   |
| Бутан-1-ол (A)– <i>n</i> -гептан (B)–перфторгептан (S)  |      |       |       |
| 0.00  | 31.0 | 31.0  | 31.0  |
| 0.34  | 58.0 | 50.0  | 49.8  |
| 0.59  | 100  | 83.0  | 83.3  |
| 0.85  | 200  | 173   | 174   |
| 1.00  | 300  | 300   | 300   |

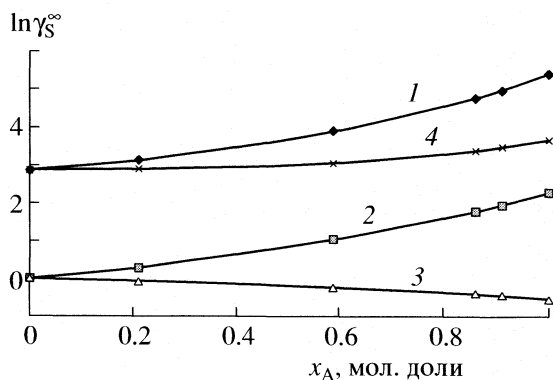


Рис. 1. Зависимости величины  $\ln \gamma_S^\infty$  (1) и вкладов (2 – химического, 3 – комбинаторного, 4 – остаточного) в нее для системы пропанол (А)–*n*-гексан (В)–перфторгексан (S) от состава смешанного растворителя.

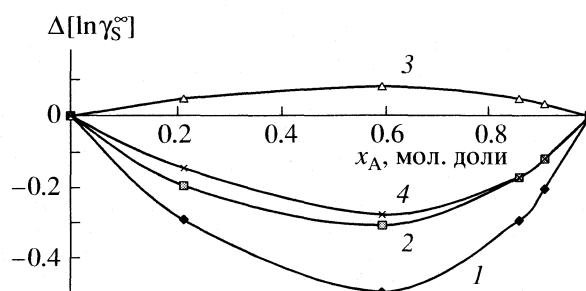


Рис. 2. Зависимости величины  $\Delta[\ln \gamma_S^\infty]$  и вкладов в нее для системы пропанол (А)–*n*-гексан (В)–перфторгексан (S) от состава смешанного растворителя; 1–4 – см. рис. 1.

Важное достоинство модели ASL – возможность разделения величины  $\ln \gamma_S^\infty$  на вклады. На рис. 1, 2 было проведено деление суммарных величин  $\ln \gamma_S^\infty$  на вклады для системы пропан-1-ол–*n*-гексан–перфторгексан (вариант 1 модели ASL). Величина  $\Delta(\ln \gamma_S^\infty)$  рассчитывалась по формуле:

$$\Delta(\ln \gamma_S^\infty) = (\ln \gamma_S^{A+B})^\infty - x_A (\ln \gamma_S^A)^\infty - x_B (\ln \gamma_S^B)^\infty. \quad (14)$$

Таблица 5. Параметры системы ацетонитрил (А)–бензол (В)–*n*-гептан (S) и ее компонентов при 318.15 К

| Компонент        | $K_2$ | $r$       | $q$       |
|------------------|-------|-----------|-----------|
| Ацетонитрил      | 18.51 | 1.50 [13] | 1.40 [13] |
| Бензол           | –     | 2.56 [13] | 2.05 [13] |
| <i>n</i> -Гептан | –     | 4.15 [11] | 3.52 [11] |

Примечание. Энергии взаимодействия равны (Дж/моль):  $\omega_{AB} = -7.47$ ,  $\omega_{AS} = 150.9$ ,  $\omega_{BS} = 56.45$ .

Таблица 6. Рассчитанные по модели ASL-3 и экспериментальные [14] значения  $\gamma_S^\infty$  для системы ацетонитрил (А)–бензол (В)–*n*-гептан (S) при 318.15 К

| $x_B$ | [14] | ASL-3 |
|-------|------|-------|
| 0.00  | 23.5 | 23.5  |
| 0.09  | 15.8 | 15.6  |
| 0.18  | 10.5 | 11.4  |
| 0.28  | 7.51 | 8.30  |
| 0.38  | 5.58 | 6.10  |
| 0.48  | 3.93 | 4.70  |
| 0.60  | 2.98 | 3.59  |
| 0.82  | 2.13 | 2.40  |
| 1.00  | 1.90 | 1.90  |

Как показывает рис. 1, остаточный и химический вклады возрастают при увеличении мольной доли спирта, что свидетельствует о возрастающей роли универсальных взаимодействий между молекулами перфторалкана и соразтворителей и роли ассоциации. Небольшое уменьшение комбинаторного вклада свидетельствует о некотором разупорядочении структуры системы. Несмотря на то что во всей области составов остаточный вклад в  $\ln \gamma_S^\infty$  наибольший по модулю (рис. 1), для отклонения этой величины от аддитивного значения  $\Delta(\ln \gamma_S^\infty)$  решающим является химический вклад (рис. 2), что подчеркивает важность учета процесса ассоциации при расчете предельных коэффициентов активности в смешанных растворителях.

Были также проведены расчеты  $\gamma_S^\infty$  на основе модели ASL для системы ацетонитрил (А)–бензол (В)–*n*-гептан (S) при 318.15 К. Бензол и *n*-гептан считали неассоциированными; в ацетонитриле предполагали наличие centrosymmetric антипараллельных димеров [12]. Для определения константы димеризации ацетонитрила  $K_2 = \phi_{A_2}/\phi_{A_1}^2$  и энергии взаимодействия ацетонитрил–бензол ( $\omega_{AB}$ ) использовался вариант 3.

Два параметра ( $K_2$  и  $\omega_{AB}$ ) были определены путем решения системы двух уравнений  $(\ln \gamma_A^B)_{\text{теор}}^\infty = (\ln \gamma_A^B)_{\text{экс}}^\infty$  и  $(\ln \gamma_B^A)_{\text{теор}}^\infty = (\ln \gamma_B^A)_{\text{экс}}^\infty$  и вместе с энергиями взаимодействия ацетонитрил–*n*-гептан ( $\omega_{AS}$ ) и бензол–*n*-гептан ( $\omega_{BS}$ ) приведены в табл. 5. Данные по геометрическим параметрам ацетонитрила и бензола взяты из работы [13] и вместе с параметрами *n*-гептана также даны в табл. 5. Согласие между экспериментом [14] и расчетом (табл. 6) для варианта 3 несколько хуже, что объясняется использованием в этом варианте менее

подробной информации о смешанном растворе (только крайние точки).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балаишова И.М. Химия и термодинамика растворов / Под ред. А.Г. Морачевского, А.С. Лилича. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. Вып. 6. С. 37.
2. Debase E.M., Acree W.E. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 1464.
3. Brandani V. // Fluid Phase Equilibria. 1983. V. 12. P. 87.
4. Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Дуров В.А. и др. Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. 263 с.
5. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 264 с.
6. Heintz A. // Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 1985. B. 89. № 2. S. 172.
7. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М. Равновесие жидкость-пар. Л.: Химия, 1987. 336 с.
8. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М.; Л.: Наука, 1966. Т. 1-2. 1426 с.
9. Brandani V., Evangelista F. // Fluid Phase Equilibria. 1984. V. 17. P. 281.
10. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
11. Nagata I. // Thermochemica Acta. 1987. V. 119. P. 397.
12. Tiffon B., Ancian B., Dubois J.-E. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 12. P. 6981.
13. Nagata I., Tamura K. // J. Chem. Thermodynamics. 1998. V. 30. P. 153.
14. Bao J.B., Han S.J. // Ind. Eng. Chem. 1996. V. 35. P. 2773.

---

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**


---

УДК 539.192

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ЯДЕРНЫХ СПИНОВЫХ ИЗОМЕРОВ ВОДЫ ГОМОГЕННЫМ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ГИДРИРОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ С СЕМИПОЛЯРНЫМИ СВЯЗЯМИ $X \rightarrow O$ ( $X = N, P, S$ )

© 2007 г. Ю. А. Устынюк, А. В. Гавриков, Н. М. Сергеев

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

E-mail: [ustynyuk@nmr.chem.msu.su](mailto:ustynyuk@nmr.chem.msu.su)

Поступила в редакцию 19.05.2006 г.

Квантово-химическим моделированием (метод функционала плотности, градиентно-корректированный неэмпирически построенный функционал PBE, TZ2p-базис) механизма каталитического гидрирования соединений с семиполярными связями  $R_nX \rightarrow O$  ( $R_nX = N_2, Me_2S, C_5H_5N, Ph_3P$ ) на катализаторе Уилкинсона  $(Ph_3P)_3RhCl$  *para*-водородом показано, что для этой реакции существует реакционный канал, при котором последовательный перенос двух атомов водорода к кислороду протекает внутримолекулярно в координационной сфере родия с сохранением спиновой корреляции протонов. Сделан вывод о принципиальной возможности получить с помощью этой реакции *para*- $H_2O$  – один из ядерных спиновых изомеров воды, в котором спины протонов антипараллельны.

Как следует из основных принципов квантовой механики, любые молекулы, содержащие одинаковые ядра с ненулевым спином, могут существовать в виде изомеров, различающихся значениями полного ядерного магнитного момента. Наиболее подробно изучены ядерные спиновые изомеры водорода – *орто*-водород, полный ядерный спин которого равен 1, и *пара*-водород, полный ядерный спин которого равен 0 [1]. Спин-вращательное взаимодействие обуславливает различие полных энергий ядерных спиновых изомеров. *para*-Водород термодинамически более стабилен, и при 0 К только он присутствует в равновесной смеси. При комнатной температуре соотношение молекул *орто*- и *пара*-водорода составляет 3 : 1. Изомеры водорода имеют разные температуры кипения, теплоемкости, теплоты испарения и спектральные характеристики. В частности, *para*-водород не дает сигнала в спектре ЯМР  $^1H$ . Спонтанный переход ядерных спиновых изомеров друг в друга запрещен, поэтому возможно их разделение, которое для водорода было осуществлено в 1954 г. [2]. Получение и исследование свойств ядерных спиновых изомеров других молекул в последние годы привлекает все большее внимание [3].

Как и молекулярный водород, вода тоже существует в виде двух ядерных спиновых изомеров (*орто*- и *пара*-). Они различаются колебательно-вращательными спектрами, которые были зафиксированы в условиях космического вакуума, а также в паре при низких концентрациях. Такие спектры детально изучены [4, 5]. Подобно *para*-водороду *para*-вода не должна давать сигнала в

спектре ЯМР  $^1H$ . В конденсированном состоянии и в паре при достаточно высоких концентрациях быстрый, не селективный по спину, протонный обмен между молекулами воды должен приводить к быстрому взаимопревращению ее спиновых изомеров (время жизни  $\sim 1$  мс при комнатной температуре по данным ядерной магнитной релаксации [6]), что делает проблему их разделения очень трудной задачей.

Вода играет исключительно важную роль в природе, поэтому выделение ее ядерных спиновых изомеров в чистом виде или даже получение их смесей, сильно обогащенных одним из них по сравнению с равновесным значением, открывает заманчивые перспективы в решении многих научных и прикладных задач. В связи с этим сообщение [7] о получении макрообразцов паров воды и жидкой воды, в которых существенно отличное от равновесного соотношение *орто*- и *пара*-изомеров сохраняется относительно долго, вызвало огромный интерес. Однако до сих пор не последовало подтверждения результатов [7], не появилось и других работ тех же авторов по этой тематике, а в [8, 9] основные результаты [7] были подвергнуты сомнению. В связи с этим актуальным становится поиск альтернативных путей получения ядерных спиновых изомеров воды. Весьма перспективным подходом в решении этой задачи кажется химический синтез одного или обоих спиновых изомеров воды из доступных *орто*- и *para*-водорода.

Использование *para*-водорода в синтезах, селективных по ядерному спину, хорошо известно. Например, показано, что гидрирование алкенов и

алкинов *para*-водородом в гомогенных условиях на металлокомплексных катализаторах (катализатор Уилкинсона, комплексы палладия, иридия и других поздних переходных металлов) сопровождается эффектами ядерной поляризации в спектрах ЯМР [10]. Это явление, получившее название “поляризация, индуцированная *para*-водородом”, было сначала теоретически предсказано [11], а затем детально изучено [10–14]. Если оба атома водорода переносятся на субстрат внутри координационной сферы металла без потери корреляции ядерных спинов, свойственной *para*-водороду, то такая корреляция сохраняется и в молекуле образовавшегося продукта. В результате этого заселенности ядерных уровней в спиновой системе продукта реакции оказываются резко отличными от равновесных, что приводит к многократному увеличению интенсивности сигналов поглощения в спектрах ЯМР и/или появлению сигналов эмиссии. Указанный подход можно использовать и в синтезе *para*-воды из *para*-водорода при выполнении следующих условий.

1. В качестве донора кислорода необходимо взять легко восстанавливаемое диамагнитное соединение-предшественник. Это требование сразу исключает из рассмотрения в качестве предшественника парамагнитный молекулярный кислород и другие парамагнитные соединения.

2. Первой стадией, как и в случае гомогенного гидрирования алкенов, должно быть окислительное присоединение *para*-водорода к координационно ненасыщенному комплексу переходного металла с образованием *цис*-дигидрида, протекающее с сохранением корреляции ядерных спинов.

3. При взаимодействии промежуточно образовавшегося *цис*-дигидрида с донором кислорода атомы водорода должны переноситься к кислороду в координационной сфере металла внутримолекулярно.

4. В ходе реакции не должны возникать парамагнитные частицы и состояния.

5. Образующиеся молекулы *para*-воды должны быть изолированы друг от друга в матрице, препятствующей межмолекулярному протонному обмену.

Наиболее естественно использовать в качестве предшественников для синтеза *para*-воды соединения с семиполярными связями  $X \rightarrow O$  ( $X = N, S, P$ ), такие как оксиды аминов и фосфинов, а также сульфоксиды. Простейшее соединение этого типа –  $N_2O$ . Известно, что такие соединения количественно восстанавливаются при гетерогенном гидрировании на благородных металлах (палладий, платина) до азота, аминов, фосфинов и сульфидов соответственно [15]:



Вторым продуктом этой реакции является вода, которая ранее никогда не привлекала внимания исследователей как объект синтеза.

При восстановлении *para*-водородом изотопомеров  $R_nX \rightarrow O$ , содержащих кислород-17, будет образовываться *para*-вода  $H_2^{17}O$ . Ее идентификацию можно однозначно провести по спектру ЯМР $^{17}O$ , который должен иметь вид синглета, в то время как в спектре *орто*-воды должен наблюдаться триплет с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 1. Если проводить гомогенное гидрирование в неполярном или слабополярном органическом растворителе при низкой концентрации субстрата, то молекулы образовавшейся воды будут изолированы в матрице растворителя, что резко снизит вероятность протекания межмолекулярного протонного обмена. Ранее в нашей лаборатории наблюдалось резкое замедление протонного обмена в таких условиях при изучении смесей изотопомеров  $H_2O/D_2O$  [16, 17].

До настоящего времени в литературе нет сведений о механизме восстановления оксидов аминов и фосфинов, а также сульфоксидов в гомогенных условиях на комплексах поздних переходных металлов. В настоящей работе мы осуществили квантово-химическое моделирование таких реакций с помощью метода функционала плотности с целью выяснить, существуют ли каналы реакций, при которых выполняется наиболее важное, третье из сформулированных выше условий. Метод функционала плотности успешно используется для решения задач такого типа [18]. Ранее, например, он был применен для изучения механизма гидрирования олефинов на катализаторе Уилкинсона [19].

## МЕТОД РАСЧЕТА

Геометрии изученных молекул и переходных состояний были оптимизированы для условий газовой фазы с помощью метода функционала плотности (МФП). Для расчетов были выбраны неэмпирически построенный градиент-корректированный функционал PBE [20], трехэкспоненциальный набор базисных функций гауссовского типа TZ2p [21, 22] для описания валентных электронов и псевдопотенциалы SBK-JC [23–25] для остовных электронов. Идентификация стационарных точек проведена анализом гессианов. Энергии стационарных точек приведены с учетом поправки на нулевые колебания (ZPVE). Для расчета термодинамических функций использовались статистические формулы жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Для проверки сопряжения обнаруженных переходных состояний, исходных соединений и продуктов использовался метод построения внутренней координаты реакции (IRC). Все расчеты выполнены с использованием программы “ПРИРОДА-04”, созданной Д.Н. Лайко-



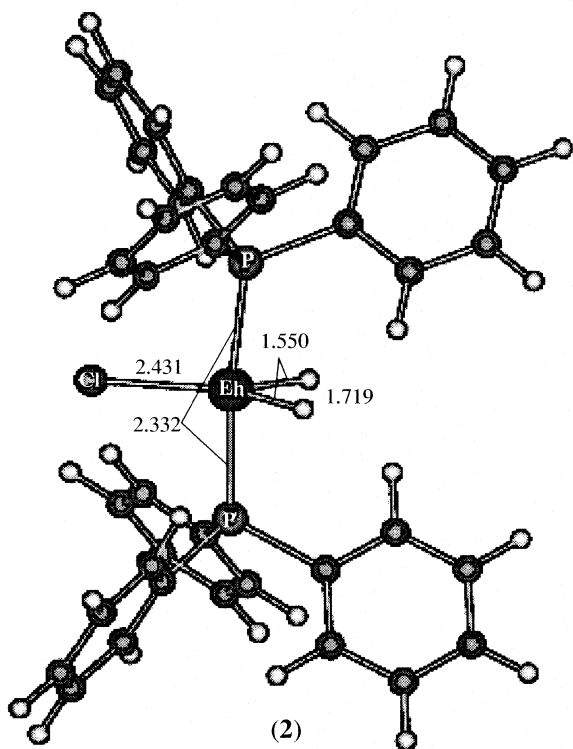


Рис. 2. Структура *cis*-дигидридного комплекса 2.

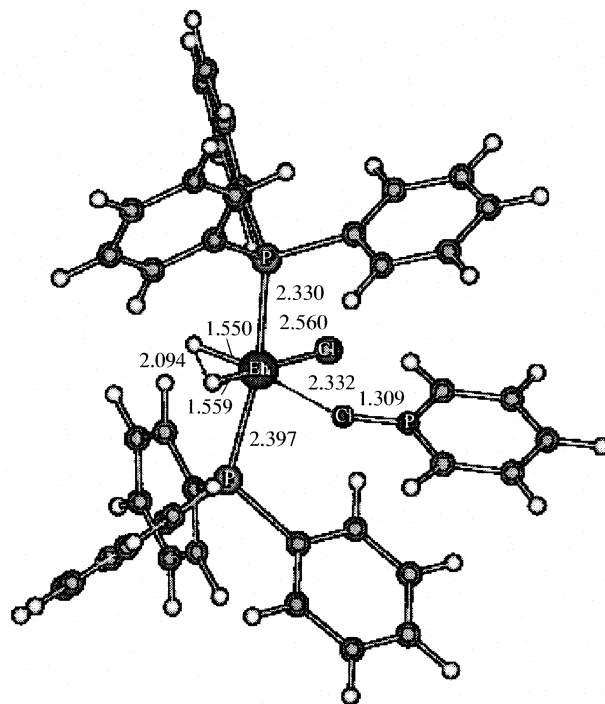


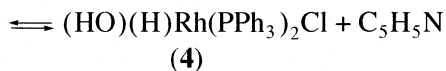
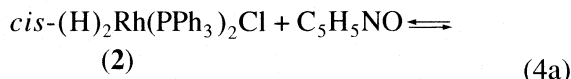
Рис. 3. Строение комплекса 2 с N-оксидом пиридина по данным расчета (межатомные расстояния в Å).

нем частично заполнено за счет  $\eta^2$ -координации одной из двойных связей фенильного ядра трифенилфосфинового лиганда. Вследствие этого способность **1a** координировать донорные молекулы понижена. Например, комплексу **1a** с молекулой диметилового эфира  $\text{Me}_2\text{O}$  на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) соответствует неглубокий локальный минимум ( $\Delta H^\circ = -2.7$  ккал/моль), но образование этого комплекса невыгодно по энтропии ( $\Delta G_{298} = 8.8$  ккал/моль). N-Оксид пиридина образует более прочный комплекс с **1** ( $\Delta H^\circ = -15.3$  ккал/моль,  $\Delta G_{298} = -3.7$  ккал/моль). Полученная в расчете геометрия комплекса *cis*-дигидридного комплекса **2** представлена на рис. 2.

*Реакции комплекса 2 с соединениями  $R_nX \rightarrow O$ .  
Образование гидроксигидридного комплекса*

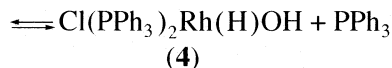
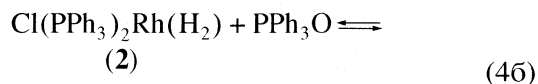
*Реакция с N-оксидом пиридина.* Исследование различных траекторий сближения комплекса **2** с молекулой N-оксида пиридина показало, что на ППЭ системы существует неглубокий локальный минимум, соответствующий комплексу **2** с  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$  (рис. 3), образование которого при комнатной температуре энтропийно невыгодно ( $\Delta E_0 = -8.5$  ккал/моль,  $\Delta G_{298} = 5.7$  ккал/моль). Однако дальнейшее протекание процесса по этой траектории требует слишком большой энергии активации (~45 ккал/моль). Реакционный путь наименьшей энергии не лежит

через комплекс **2** с  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ . Процесс протекает как простая бимолекулярная реакция



через переходное состояние **TS3a** и приводит к образованию гидроксигидридного комплекса **4** (рис. 4). Она сильно экзотермична ( $\Delta E_0 = -27.5$  ккал/моль,  $\Delta G_{298} = -26.2$  ккал/моль) и протекает с умеренной энергией активации ( $E_a = 23.2$  ккал/моль).

*Реакция с трифенилфосфиноксидом.* С препаративной точки зрения, каталитическое восстановление трифенилфосфиноксида представляется очень удобной реакцией синтеза *para*-воды. В этой реакции не возникает нового продукта реакции, так как образующийся  $\text{PPh}_3$  изначально присутствует в реакционной смеси, хотя его накопление может подавлять диссоциацию  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$  на первой стадии. Лимитирующая стадия образования гидроксидного комплекса **4** и в этом случае протекает как бимолекулярный процесс



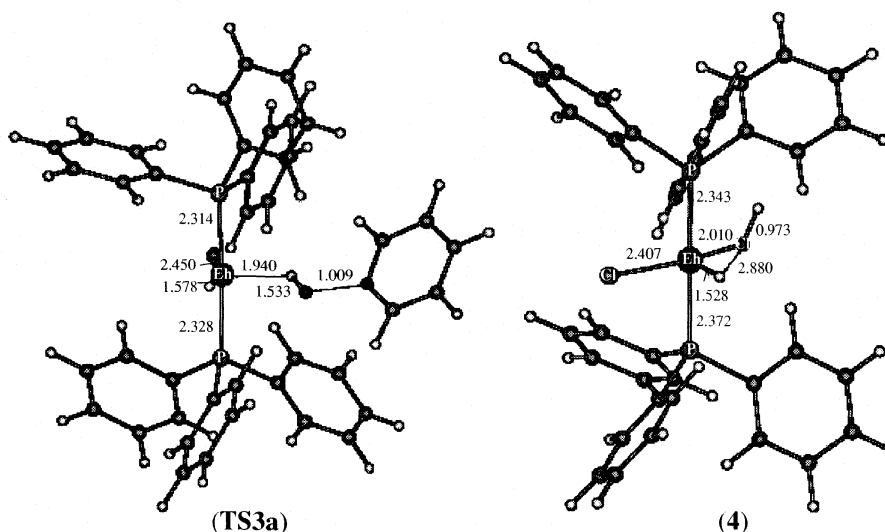
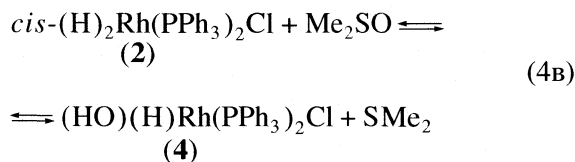


Рис. 4. Геометрии переходного состояния **TS3a** и гидроксидкомплекса **4** по данным расчета (межатомные расстояния в Å).

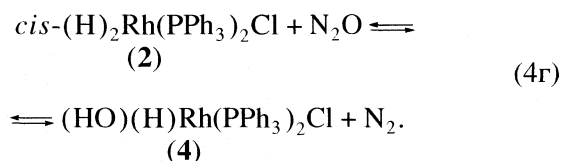
через переходное состояние **TS3b** (рис. 5) с энергией активации 38.6 ккал/моль, что значительно выше, чем при восстановлении N-оксида пиридина. Реакция (4б) эндотермична ( $\Delta H^\circ = 5.9$  ккал/моль,  $\Delta G_{298} = 3.3$  ккал/моль).

*Восстановление диметилсульфоксида.* Ключевая стадия восстановления диметилсульфоксида на катализаторе Уилкинсона протекает по бимолекулярному механизму



без образования предреакционного комплекса через переходное состояние **TS3c** (рис. 5) с энергией активации 18.8 ккал/моль. Хотя реакция (4в) менее экзотермична ( $\Delta H^\circ = -16.5$  ккал/моль,  $\Delta G_{298} = -15.1$  ккал/моль), чем (4а), она более благоприятна с кинетической точки зрения, чем обе реакции, рассмотренные ранее.

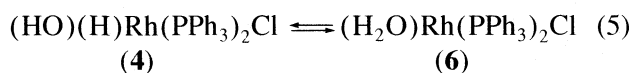
*Восстановление N<sub>2</sub>O.* Несомненным преимуществом N<sub>2</sub>O как субстрата в этой реакции является то, что образующийся в качестве второго продукта молекулярный азот удаляется из сферы реакции. Она также протекает по бимолекулярному механизму:



Образование гидроксидкомплекса **4** через переходное состояние **TS3d** (рис. 5) протекает с энергией активации 30.5 ккал/моль. Реакция сильно экзотермична, но, с кинетической точки зрения, менее выгодна, чем восстановление диметилсульфоксида.

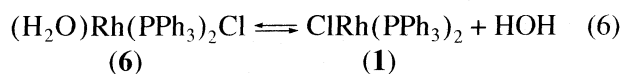
*Перегруппировка комплекса 4 с образованием молекулы воды в координационной сфере родия и ее отщепление*

Образование молекулы воды во внутренней координационной сфере родия осуществляется за счет внутримолекулярного переноса атома водорода от металла к кислороду



через переходное состояние **TS5** и приводит к комплексу одновалентного родия **6** (рис. 6). Эта стадия, представляющая собой внутримолекулярное восстановительное элиминирование, практически термонеutralна ( $\Delta E_0 = -1.6$  ккал/моль,  $\Delta G_{298} = -0.5$  ккал/моль) и протекает с невысоким активационным барьером ( $E_a = 12.0$  ккал/моль).

Заключительная стадия отщепления молекулы воды



и ее выход в объем – энтропийно контролируемый процесс ( $\Delta E_0 = 10.1$  ккал/моль,  $\Delta G_{298} = -0.3$  ккал/моль). Образующийся комплекс **1** далее начинает новый каталитический цикл.

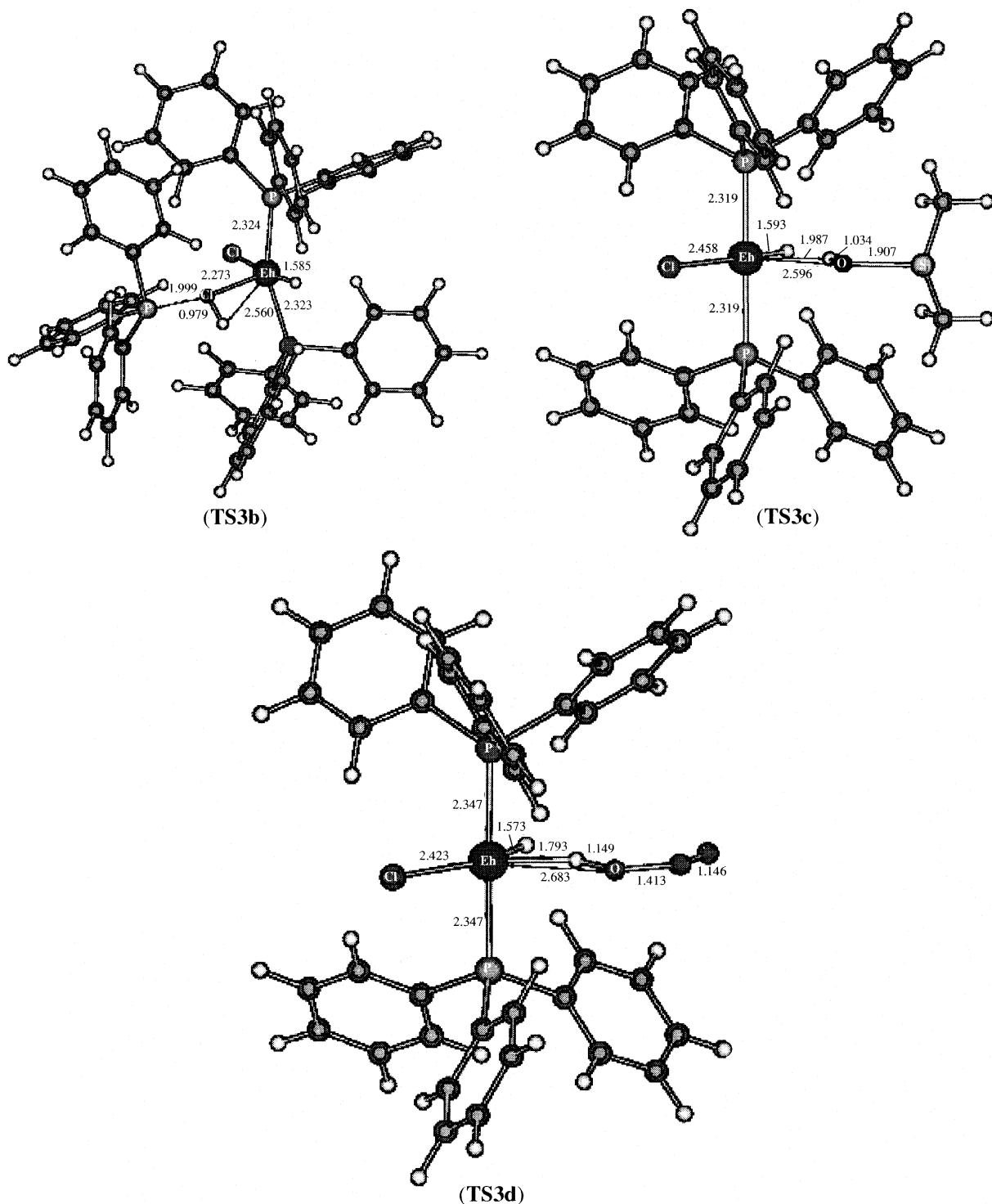


Рис. 5. Геометрии переходных состояний TS3b, TS3c и TS3d.

*Сравнительный анализ реакций гидрирования различных субстратов*

Как показывают приведенные выше данные теоретического исследования, гидрирование всех четырех изученных соединений с семиполярными связями  $X \rightarrow O$  *para*-водородом на катализаторе

Уилкинсона осуществляется по общему механизму. На ключевой стадии процесса образуется гидроксигидридный комплекс **4**, в котором далее миграция атома водорода от металла к кислороду протекает во внутренней координационной сфере металла достаточно быстро и без нарушения

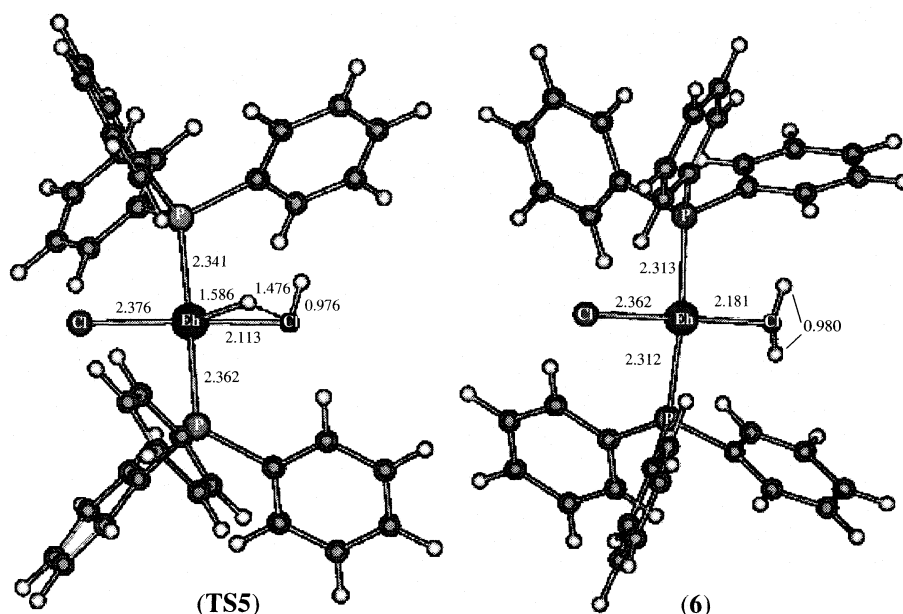


Рис. 6. Геометрии переходного состояния TS5 и комплекса 6 по данным расчета (межатомные расстояния в Å).

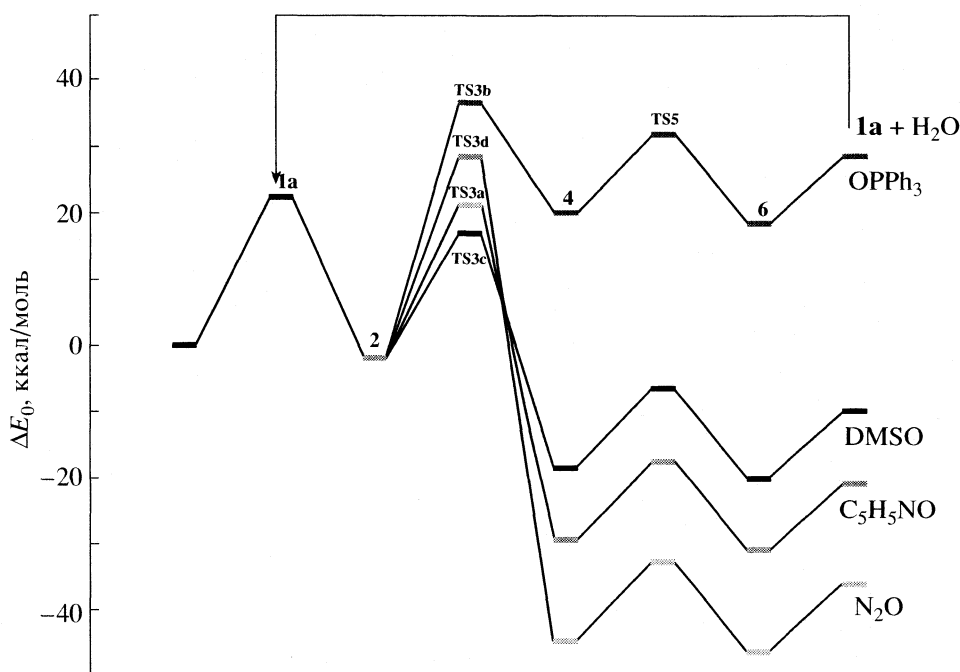


Рис. 7. Диаграмма изменений  $E_0$  (энергия при 0 К в ккал/моль с учетом нулевых колебаний) при гидрировании трифенилфосфиноксида, N-оксида пиридина, диметилсульфоксида и  $N_2O$  на катализаторе Уилкинсона.

первоначально свойственной *para*-водороду спиновой корреляции двух протонов.

Диаграмма изменений  $E_0$  (энергия при 0 К с учетом энергии нулевых колебаний) на всех стадиях при гидрировании изученных соединений представлена на рис. 7.

Сравнение термодинамических параметров реакций, полученных в расчетах МФП и МР-2, с величинами, найденными из экспериментальных данных, показывает, что МФП лучше, чем МР-2, воспроизводит теплоту восстановления диметилсульфоксида, но существенно занижает теплоту

Термодинамические данные для реакций (1) (в газовой фазе) и энергии активации лимитирующей стадии реакции (энергия TS3), ккал/моль

| $R_nX \rightarrow O$               | $\Delta E$ | $\Delta E_0$ | $\Delta H_{298}^\circ$ | $\Delta G_{298}^\circ$ | $E_a$<br>(TS3) |
|------------------------------------|------------|--------------|------------------------|------------------------|----------------|
| N <sub>2</sub> O                   | -62.1      | -58.6        | -58.5                  | -61.0                  | 30.5           |
|                                    | -76.9*     | -77.5**      | -77.3**                | -79.5**                |                |
| Ph <sub>3</sub> PO                 | 2.1        | 6.2          | 5.9                    | 3.3                    | 38.6           |
| C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO   | -47.7      | -43.2        | -43.5                  | -46.2                  | 23.2           |
|                                    | -62.1*     |              |                        |                        |                |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO | -37.4      | -32.3        | -32.6                  | -35.2                  | 18.8           |
|                                    | -43.6*     | -30.5**      | -30.5***               | -33.2***               |                |

\* Расчет методом MP-2.

\*\* Расчет из стандартных термодинамических величин по данным [32–37].

\*\*\* Расчет из стандартных термодинамических величин по данным [35–39].

восстановления N<sub>2</sub>O, которую хорошо воспроизводит MP-2. Значения  $\Delta E_0$ , полученные в методе MP-2, систематически выше для изученных реакций, чем найденные МФП, но относительный порядок величин для всех субстратов сохраняется. Именно относительный порядок теплот реакций и барьеров следует учитывать при планировании реальных экспериментов. Необходимо относиться к полученным в расчетах абсолютным величинам с определенной осторожностью, поскольку энергетические оценки сделаны для условий газовой фазы, а эффекты сольватации в таких реакциях могут составлять десятки ккал/моль.

Восстановление N<sub>2</sub>O – наиболее выгодная с термодинамической точки зрения реакция, имеющая также и то преимущество, что второй продукт реакции (молекулярный азот) удаляется из реакционной смеси. Привлекательно также и то, что без особых трудностей можно получить N<sub>2</sub><sup>17</sup>O термическим разложением нитрата аммония NH<sub>4</sub>N<sup>17</sup>O<sub>3</sub>. Восстановление диметилсульфоксида и N-оксида пиридина также благоприятны как термодинамически, так и кинетически. Гидрирование трифенилфосфиноксида наименее благоприятно с обеих точек зрения.

Полученные результаты проведенного теоретического моделирования следует рассматривать как имеющие чисто качественный характер. Тем не менее они позволяют сделать важный вывод о том, что гомогенное каталитическое гидрирование соединений с семиполярными связями X → O (X = N, S, P) на катализаторе Уилкинсона открывает принципиальную возможность осуществления синтеза пара-воды из пара-водорода. Проведение процесса в малополярных или неполярных органических растворителях при низкой концентрации субстрата, по всей вероятности,

позволит подавить межмолекулярный протонный обмен и тем самым увеличить время жизни ядерных спиновых изомеров воды настолько, что удастся изучить их некоторые свойства. В настоящее время мы приступили к экспериментальному изучению этих реакций.

Авторы выражают благодарность 6-й Рамочной Программе Европейского Союза (контракт 5032, 2005) и Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32995) за финансовую поддержку этой работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Farcas A.* Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1935.
2. *Conradi M.* // Encyclopedia of NMR. 1996. V. 1. P. 2430.
3. *Chapovsky P.L.* // RIKEN Rev. 2002. № 44. P. 30.
4. *Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A., Massie S.T., Edwards D.P., Flaud J.-M., Perrin A., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.-Y., Schroeder J., Mccann A., Gamache R.R., Wattson R.B., Yoshino K., Chance K.V., Jucks K.W., Brown L.R., Nemtchinov V., Varanasi P.* // The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS: 1996 edition // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1998. V. 60. P. 665.
5. *Crovisier J., Leech K., Bockelée-Morvan D., Brooke T.Y., Hanner M.S., Altieri B., Keller H.U., Lellouch E.* // Sci. 1997. V. 275. P. 1904.
6. *Meiboom S.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 375.
7. *Tikhonov V., Volkov A.* // Sci. 2002. V. 296. P. 2363.
8. *Вебер С.Л., Багрянская Е.Г., Чаповский П.Л.* // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. С. 86.
9. *Limbach H.H., Buntkovsky G. et al.* // Chem. Phys. Chem. 2006. V. 7. P. 551.
10. *Natterer J., Bargon J.* // Progr. NMR Spectr. 1997. V. 31. P. 293.
11. *Bowers C.R., Weitekamp D.P.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2645.
12. *Bowers C.R., Weitekamp D.P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5541.
13. *Eisenschmid T.C., Kirss R.U., Deutsch P.A. et al.* // Ibid. 1987. V. 109. P. 8089.
14. *Huebler G.P., Bargon J.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998. B. 37. № 18. P. 2473.
15. *Hudlicky M.* // Reductions in Organic Chemistry. ACS Monograph 188. Washington: Amer. Chem. Soc., 1996.
16. *Sergeyev N.M., Sergeyeva N.D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. P. 2994.
17. *Sergeyev N.M., Sergeyeva N.D., Raynes W.T.* // J. Magn. Res. 1999. V. 137. P. 311.
18. *Niu S., Hall M.B.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 353.
19. *Daniel C., Koga N., Han J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3773.
20. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
21. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.

22. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 805.
23. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6026.
24. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // Can. J. Chem. 1992. P. 612.
25. Cundari T.R., Stevens W.J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5555.
26. Moeller C., Plesset M.S. // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 618.
27. Frisch M.J., Head-Gordon M., Pople J.A. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 166. P. 275.
28. Fletcher G.D., Schmidt M.W., Gordon M.S. // Adv. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 267.
29. Aikens C.M., Webb S.P., Bell R.L. et al. // Theoret. Chem. Acc. 2003. V. 110. P. 233.
30. Aikens C.M., Gordon M.S. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 3103.
31. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
32. Collin J.E., Lossing F.D. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 5. P. 900.
33. Curran R.K., Fox R.E. // Ibid. 1961. V. 34. № 4. P. 1590.
34. Chase M.W. (Jr) // NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4<sup>th</sup> ed. N.Y.: Amer. Chem. Soc., 1998.
35. Brever L., Scarcy A.W. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1958. V. 7. P. 259.
36. Herzberg G., Monfils A. // J. Mol. Spectroscopy. 1960. V. 5. № 6. P. 482.
37. Гурвич Л.В., Хачкурузов Г.А., Медведев В.А. и др. // Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
38. Mackle H., O'Hare P.A.G. // Trans. Farad. Soc. 1962. V. 58. P. 1912.
39. McCullough J.P., Hubbard W.N., Frow F.R., Hosselopp I.A., Waddington G. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 561.

## ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В ДИМЕРАХ FH...FM (M = Li, Na, K): НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

© 2007 г. Р. М. Миняев, И. В. Гетманский, А. Г. Стариков

Научно-исследовательский институт физической и органической химии  
Ростовского государственного университета

E-mail: minyaev@ipoc.rsu.ru

Поступила в редакцию 26.05.2006 г.

С помощью метода CCSD/6-311++G(d,p) выполнены расчеты молекул LiHF<sub>2</sub>, NaHF<sub>2</sub> и KHF<sub>2</sub>. В нейтральных молекулах NaHF<sub>2</sub> и KHF<sub>2</sub> впервые обнаружена симметричная водородная связь. Методом AIM показано, что водородная связь в молекулах LiHF<sub>2</sub>, NaHF<sub>2</sub> и KHF<sub>2</sub> отличается от обычной водородной связи и сходна с ковалентным взаимодействием.

Водородная связь – один из главнейших видов межмолекулярного взаимодействия и играет важнейшую роль в органической, неорганической и биологической химии, а также молекулярной медицине и в физике конденсированного состояния [1–6]. Наиболее прочная водородная связь в ионных соединениях [6, 7]. Из ионных соединений наибольшей энергией характеризуется водородная связь в анионах галогенидов X–H–X<sup>–</sup> (X = F, Cl, Br, I) [7–9]. Согласно экспериментальным измерениям, энергия водородной связи в галогенидах XHX<sup>–</sup> монотонно уменьшается от 38.6 ккал/моль при X = F до 23.5 при X = Cl, и далее до 20.9 и 17.0 ккал/моль при переходе от X = Br к I [9]. Таким образом, энергия водородной связи в анионах бифторида FHF<sup>–</sup> и бихлорида ClHCl<sup>–</sup> достигает величин, сравнимых с энергиями слабых ковалентных химических связей.

Анионы галогенидов X–H–X<sup>–</sup> (X = F, Cl, Br, I) [7–9] являются единственными соединениями, в которых однозначно установлена симметричная водородная связь, и поэтому изучению их электронной и пространственной структур и энергий водородной связи в них посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ [6–9]. Симметричное расположение водорода между двумя тяжелыми атомами, а также высокая энергия H-связи в этих анионах позволяют утверждать, что в этих соединениях она имеет ковалентную природу и отличается от обычной водородной связи в нейтральных соединениях типа димера фтороводорода (HF)<sub>2</sub>.

Экспериментальные исследования нейтральных комплексов анион–катион показывают, что геометрические характеристики водородной связи в анионе существенно зависят от природы противоиона. Однако теоретическое исследование структуры анионов FHF<sup>–</sup> и ClHCl<sup>–</sup> в зависимости от природы противоиона M в комплексах FHF<sup>–</sup> · M<sup>+</sup> и ClHCl<sup>–</sup> · M<sup>+</sup>

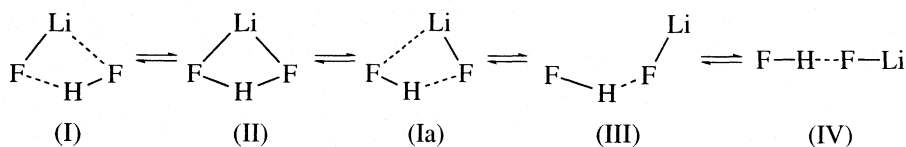
почти не проводилось. Настоящая работа посвящена исследованию структуры и энергии водородной связи в комплексах FHF<sup>–</sup> · M<sup>+</sup>, где M = Li, Na, K, в газовой фазе с помощью расчетов *ab initio*.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Все расчеты для нахождения стационарных точек выполнены стандартным методом связанных кластеров CCSD(full)/6-311++G(d,p) [10] с помощью программного комплекса Gaussian-03 [11]. Оптимизация молекулярной геометрии в стационарных точках на всех уровнях приближения выполнена с критерием сходимости “VeryTight”. Суперпозиционная ошибка (BSSE) [12] при расчете энергии комплексообразования FHF<sup>–</sup> · M<sup>+</sup> из молекул FH и FM не учитывалась, так как BSSE является нефизическим эффектом, и вопрос о ее учете остается дискуссионным [12–16]. Все расчеты относятся к газовой фазе, влияние растворителя или внешней среды не учитывалось. Графические изображения молекулярных структур, представленные на рис. 1–3, были получены с помощью программы PD, входящей в пакет программ PC-MODEL [17].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплекс FHF<sup>–</sup> · Li<sup>+</sup>. Выполненные расчеты *ab initio* показали, что на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы FHF<sup>–</sup> · Li<sup>+</sup> существуют четыре неэквивалентных стационарных точки, которым соответствуют структуры I–IV. Нами не рассматривались структуры, соответствующие радикалам или образующиеся при диссоциации данного комплекса на одноатомные фрагменты. Согласно расчетам, структуры I и IV соответствуют минимумам ( $\lambda = 0$ ), а структуры II и III относятся к седловым точкам ( $\lambda = 1$ ) на ППЭ.



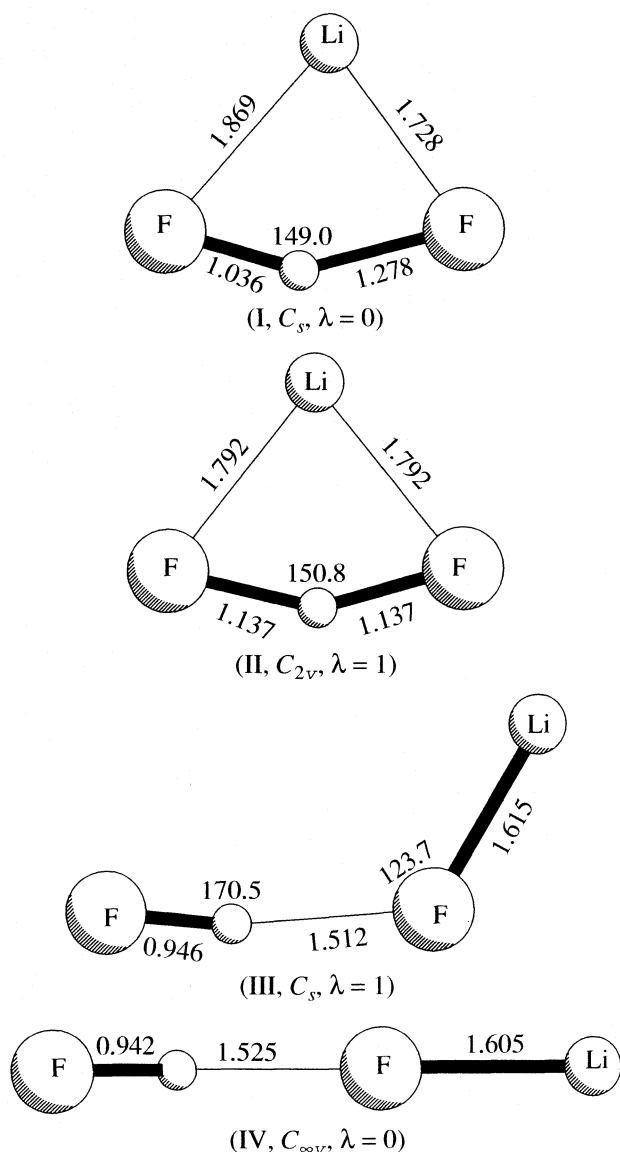
Полные и относительные величины энергий, значения энергии нулевых колебаний в гармоническом приближении ( $E_{\text{ZPE}}$ ) для структур I–IV, а также изолированных молекул FH и FLi приведены в табл. 1. Оптимизированные геометрии комплексов I–IV изображены на рис. 1.

Структуры I и IV отвечают минимумам на ППЭ. Наиболее стабильна форма I с несиммет-

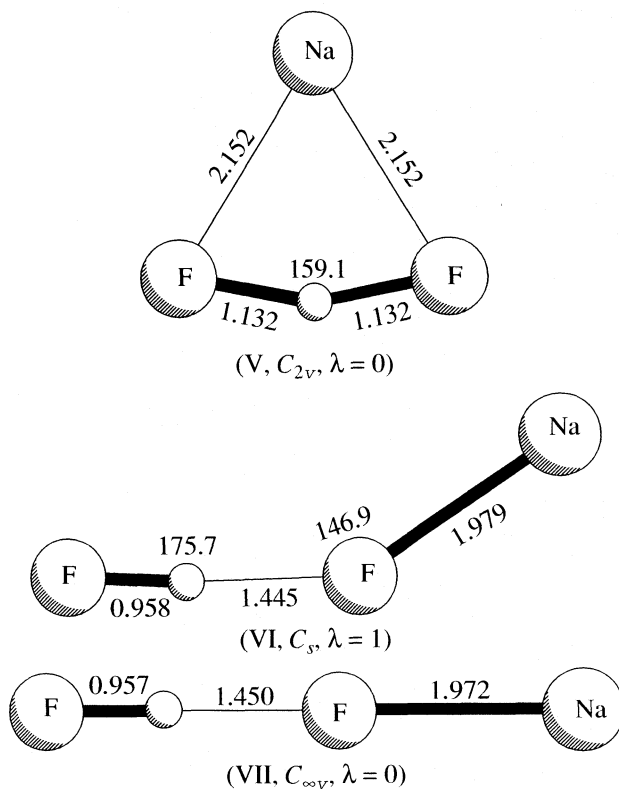
ричными водородными мостиками, в то время как форма II с симметричными водородными мостиками отвечает переходному состоянию реакции миграции атома водорода из одного минимума (I) в другой (Ia) с весьма малым барьером 0.1 ккал/моль. Таким образом, в комплексе  $\text{FHF}^- \cdot \text{Li}^+$  в анионе  $\text{FHF}^-$  реализуется несимметричная водородная связь, а небольшие колебания атома лития приводят к существенным изменениям геометрических характеристик двух водородных связей. При учете энергии нулевых гармонических колебаний (ZPE) энергия переходного состояния становится ниже, чем энергия минимума на 1.0 ккал/моль.

Структура III также является переходным состоянием, но уже в реакции вращения атома лития вокруг фрагмента FHF с переходом через линейный интермедиат IV соответственно с барьером 5.7 ккал/моль, учет энергии нулевых гармонических колебаний (ZPE) повышает это значение до 7.4 ккал/моль.

Энергия комплексообразования системы I из двух молекул FH и FLi составляет 22.9 ккал/моль,



**Рис. 1.** Геометрические параметры для структур I–IV, полученные с помощью методов *ab initio*. Длины связей и валентные углы даны в ангстремах и градусах соответственно.



**Рис. 2.** Геометрические параметры для структур V–VII, полученные с помощью методов *ab initio*.

учет ZPE незначительно понижает это значение до 21.6 ккал/моль. Указанные величины значительно ниже экспериментального значения в анионе FHF<sup>-</sup>, равного 38.6 ккал/моль [9]. Однако при расчете энергии H-связи в анионе FHF<sup>-</sup> по формуле

$$E_{\text{H}} = E_{\text{полн}}(\text{FHF}^-) - [E_{\text{полн}}(\text{FH}) + E_{\text{полн}}(\text{F}^-)]$$

получается величина (46 или с учетом PZE 45.4) ккал/моль, не сильно отличающаяся от экспериментальной.

Следует отметить, что длины связей (приведены ниже) и частоты гармонических колебаний (см. табл. 1), рассчитанные для FH и FLi, находятся в хорошем согласии с газофазными экспериментальными данными [18]. Это свидетельствует об адекватности выбранного расчетного метода.

0.916834 – Эксперим. 1.563857 – Эксперим. (MB)

0.9141 – CCD 1.5881 – CCD

F–H

F–Li

**Комплекс FHF<sup>-</sup> · Na<sup>+</sup>.** Согласно расчетам, на ППЭ системы FHF<sup>-</sup> · Na<sup>+</sup> существует всего три неэквивалентных стационарных точки, соответствующих структурам V–VII: V и VII отвечают минимумам, а VI – переходному состоянию в реакции перекоординации катиона натрия с двух атомов

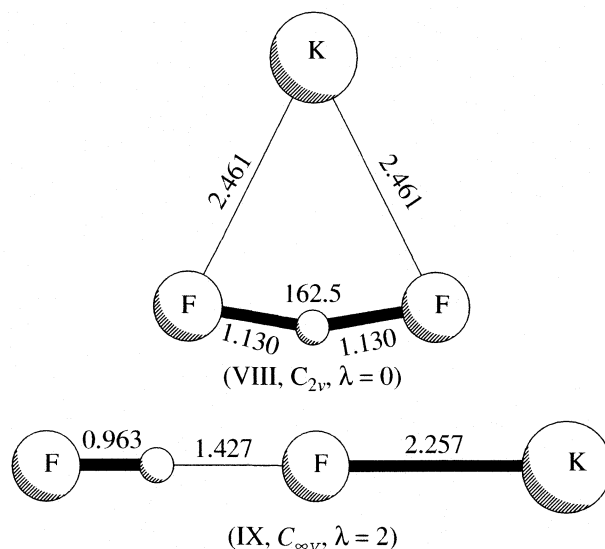


Рис. 3. Геометрические параметры для структур VIII–IX, полученные с помощью методов *ab initio*.

фтора на один атом с небольшим активационным барьером 7.8 ккал/моль (см. рис. 2):



Структура V, в которой реализуется симметричная водородная связь, энергетически наиболее ста-

**Таблица 1.** Энергетические параметры молекул HF, MF и MHF<sub>2</sub>, рассчитанные методами RCCSD(Full)/6-311++G(d,p) для HF, M = Li, Na и RCCSD(FC)/6-311++G(d,p) для M = K

| Структура         | $-E_{\text{полн}}$ | $\lambda$ | $-\Delta E$ | $E_{\text{ZPE}}$ | $-\Delta E_{\text{ZPE}}$ | $\omega_1/(i\omega)$ |
|-------------------|--------------------|-----------|-------------|------------------|--------------------------|----------------------|
| HF                | 100.299877         | 0         | –           | 0.009626         | –                        | 4225                 |
| LiF               | 107.237182         | 0         | –           | 0.002050         | –                        | 900                  |
| NaF               | 261.730428         | 0         | –           | 0.001184         | –                        | 520                  |
| KF                | 699.067655         | 0         | –           | 0.000950         | –                        | 417                  |
| LiHF <sub>2</sub> |                    |           |             |                  |                          |                      |
| I                 | 207.573510         | 0         | 22.87       | 0.013716         | 21.59                    | 236                  |
| II                | 207.573367         | 1         | 22.78       | 0.012068         | 22.54                    | i259                 |
| III               | 207.564404         | 1         | 17.16       | 0.014836         | 15.18                    | i44                  |
| IV                | 207.565001         | 0         | 17.53       | 0.015385         | 15.21                    | 41                   |
| NaHF <sub>2</sub> |                    |           |             |                  |                          |                      |
| V                 | 362.077925         | 0         | 29.88       | 0.011978         | 29.15                    | 184                  |
| VI                | 362.065488         | 1         | 22.08       | 0.014098         | 20.01                    | i31                  |
| VII               | 362.065608         | 0         | 22.15       | 0.014581         | 19.79                    | 24                   |
| KHF <sub>2</sub>  |                    |           |             |                  |                          |                      |
| VIII              | 799.396769         | 0         | 30.33       | 0.011748         | 29.59                    | 143                  |
| IX                | 799.385972         | 2         | 23.55       | 0.013508         | 21.71                    | i42                  |

Обозначения:  $E_{\text{полн}}$  – полная энергия, а. е. (1 а. е. = 627.5095 ккал/моль);  $\lambda$  – число отрицательных собственных значений гессиана;  $\Delta E$  – относительная энергия, ккал/моль;  $E_{\text{ZPE}}$  – энергия нулевых гармонических колебаний, а. е.;  $\Delta E_{\text{ZPE}}$  – относительная энергия с учетом нулевых гармонических колебаний, ккал/моль;  $\omega_1/(i\omega)$  – наименьшая (или мнимая) гармоническая частота, см<sup>-1</sup>. Величины  $\Delta E$  и  $\Delta E_{\text{ZPE}}$  рассчитаны относительно суммарной энергии двух изолированных молекул MF + HF. Стабилизации комплексов соответствуют отрицательные значения.

**Таблица 2.** Основные топологические характеристики функции распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , вычисленные в критической точке  $\mathbf{r}_b$  типа  $(3, -1)$ , находящейся между атомами H и F в молекулах  $\text{HF}_2^-$ ,  $\text{LiHF}_2$  (структура I),  $\text{NaHF}_2$  (структура V) и  $\text{KHF}_2$  (структура VIII)

| Молекула        | H...F, Å | $\rho(\mathbf{r}_b)$ , а. е. | $n$  | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$ , а. е. |
|-----------------|----------|------------------------------|------|--------------------------------------|
| $\text{HF}_2^-$ | 1.131    | 0.178                        | 0.62 | -0.386                               |
| $\text{LiHF}_2$ | 1.036    | 0.241                        | 0.93 | -1.310                               |
| $\text{LiHF}_2$ | 1.278    | 0.120                        | 0.43 | 0.170                                |
| $\text{NaHF}_2$ | 1.132    | 0.180                        | 0.63 | -0.379                               |
| $\text{KHF}_2$  | 1.130    | 0.181                        | 0.63 | -0.388                               |

Примечание. Порядок связи H-F вычислен по формуле:  $n = \exp[6.458(\rho(\mathbf{r}_b) - 0.252)]$  [19].

бильна по сравнению с линейной формой VII. Энергия комплексообразования системы V из двух молекул FH и FNa составляет 29.9 ккал/моль, учет ZPE незначительно понижает ее до 29.2 ккал/моль. Это значение достаточно близко к экспериментальному.

**Комплекс  $\text{FHF}^- \cdot \text{K}^+$ .** Согласно расчетам, на ППЭ системы  $\text{FHF}^- \cdot \text{K}^+$  найдено только две стационарные точки, одна из которых (VIII) отвечает минимуму, а другая (IX) – вершине двумерного холма ( $\lambda = 2$ ), их геометрические параметры представлены на рис. 3. В устойчивой структуре VIII реализуется симметричная водородная связь, и энергия комплексообразования этой системы из двух молекул FH и FK составляет 30.3 ккал/моль, учет ZPE, так же как и в предыдущих случаях, незначительно понижает ее до 29.6 ккал/моль.

**Природа H-связи.** В табл. 2 приведены основные топологические характеристики функции распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в критической точке  $\mathbf{r}_b$  типа  $(3, -1)$ , находящейся между атомами H и F в молекулах  $\text{LiHF}_2$ ,  $\text{NaHF}_2$  и  $\text{KHF}_2$ . Как видно из табл. 2, в молекулах  $\text{NaHF}_2$  и  $\text{KHF}_2$  значение лапласиана  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$  отрицательно, что свидетельствует о ковалентной природе связи H-F. В молекуле  $\text{LiHF}_2$  связь H-F длиной 1.036 Å является ковалентной, а водородная связь H-F (длиной 1.278 Å) относится к связям промежуточного типа ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) > 0$ , но  $\rho(\mathbf{r}_b)$  намного больше значений, характерных для обычной водородной связи, и близко к полученным для ковалентных взаимодействий).

Таким образом, выполненные *ab initio* расчеты предсказывают наличие симметричной водородной связи в молекулах  $\text{NaHF}_2$  и  $\text{KHF}_2$  и несимметричной водородной связи в молекуле  $\text{LiHF}_2$ . Во всех трех молекулах водородная связь имеет ковалентную природу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32538).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeffrey G.A. An Introduction to Hydrogen Bonding. N.Y.: Oxford University Press, 1997.
2. Scheiner S. Hydrogen Bonding. N.Y.: Oxford University Press, 1997.
3. Desiraju G.R., Steiner T. The Weak Hydrogen Bond. Oxford. U.K.: Oxford University Press, 1999.
4. Steiner T. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2002. B. 41. S. 48.
5. Hobza P., Havlas Z. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 4253.
6. Sobczyk L., Grabowski S.J., Krygowski T.M. // Ibid. 2005. V. 105. P. 3513.
7. Meot-Ner (Mautner) M. // Ibid. 2005. V. 105. P. 213.
8. Larson J.W., McMahon T.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 517.
9. Caldwell G., Kebarle P. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 1399.
10. Foresman J.B., Frisch E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Pittsburg: Gaussian Inc., 1996. 302 p.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.03, Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003.
12. Cammi R., Bonaccorsi R., Tomasi J. // Theor. Chim. Acta. 1985. V. 68. P. 271.
13. Duijneveld F.B. v., Duijneveld-van de Rijdt J.G.C.M. v., Lenthe J.H. v. // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 1873.
14. Muguet F.F., Robinson G.W. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 3643.
15. Lendvay G., Maer I. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 297. P. 365.
16. Simon S., Duran M., Dannenberg J. J. // J. Chem. Phys. 1997. V. 105. P. 11024.
17. PC-MODEL, Selena Software, Bloomington (IN), USA. 1987.
18. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979.
19. Wiberg K.B., Bader R.F.W., Lau C.D.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 985.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.67

### АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПО МЕХАНИЗМУ ПАР–ЖИДКОСТЬ–КАПЛЯ И ВОЗМОЖНОСТЬ ОПТИМИЗАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ РОСТА НАНОТРУБОК НА ЕЕ ОСНОВЕ

© 2007 г. Н. И. Алексеев\*, Д. В. Афанасьев\*, Н. А. Чарыков\*\*

\*Российская академия наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

\*\*ЗАО “Инновации ленинградских институтов и предприятий”, Санкт-Петербург

E-mail: [aleks@mail.ioffe.ru](mailto:aleks@mail.ioffe.ru), [charykov@ilip.ru](mailto:charykov@ilip.ru)

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.

Разработана модель роста углеродных нанотрубок разных типов из нанокпель металлического катализатора, пересыщенных углеродом, на основе этой модели проведен расчет сокатализаторов, обеспечивающих минимальную работу образования критического зародыша. Установлено, что при использовании чистых катализаторов оптимальные атомы известных элементов группы железа, обладающие минимальной энергией ван-дер-ваальсова взаимодействия с графеновым островком и определенным значением энергии их химической связи с атомом углерода. Показано, что возможно получать и более эффективные катализаторы за счет подбора компонентов в определенном соотношении. Эмпирически подобраны наиболее эффективные комбинации никель–итрий и кобальт–молибден.

Несмотря на успехи в получении углеродных нанотрубок (УНТ), практическое их применение все еще сдерживается дороговизной этого материала. Поэтому разработка расчетных моделей, способных указать направления повышения выхода УНТ, актуальна.

До настоящего момента большинство экспериментальных результатов при выращивании УНТ объясняются на основе механизма пар–жидкость–капля (ПЖК) [1], согласно которому УНТ растут в результате выделения углерода из нанокпель металлического расплава, пересыщенного углеродом. Металл относится, как правило, к числу известных катализаторов, например, Fe, Fe/Ni, Y/Ni. Без участия катализаторов оказывается возможным организовать рост лишь сравнительно менее ценного вида УНТ – многослойных нанотрубок (МНТ). Рост однослойных нанотрубок (ОНТ) также возможен в ряде случаев без участия катализатора [2, 3], но организовать его как массовый целенаправленный процесс пока не удалось.

Хотя механизм ПЖК (по крайней мере, в условиях CVD-методов – каталитического пиролиза углеродных носителей [4–6]) общепринят, предвидеть результат конкретного эксперимента, т.е. тип УНТ, удастся пока лишь на основе эмпирического опыта. Между тем, свойства УНТ, производимых при CVD, существенно зависят от того, яв-

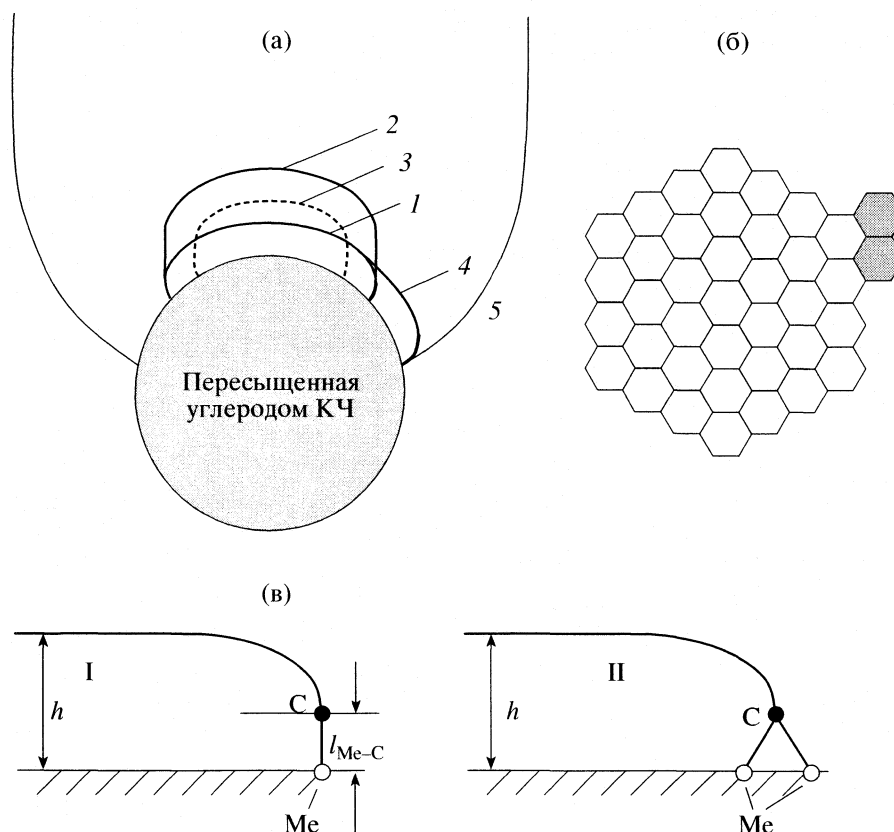
ляются ли они однослойными или многослойными или хиральными УНТ.

Наиболее серьезной теоретической работой, посвященной образованию УНТ на основе базовых характеристик каталитического металла, является [7], опубликованная почти одновременно с нашей работой [8]. Авторы использовали тот же набор характеристик каталитического металла (разность энтальпий образования связи углерод–углерод и углерод–металл и теплоту адгезии атома каталитического металла к графеновому листу), но ограничились лишь стадией формирования зародыша УНТ при заданном пересыщении (графенового островка в нашей терминологии). Между тем, сам по себе островок может быть зародышем как ОНТ, так и МНТ, а может и вообще не стать нанотрубкой. Что касается пересыщения, то без его расчета сравнение с экспериментом затруднено. Такому расчету, хотя и в весьма упрощенной постановке, посвящена работа [9] – продолжение [8].

Данная работа посвящена изложению той части модели, которая не требует детального знания пересыщения, и технике расчета бинарного катализатора, который позволил бы существенно повысить эффективность образования УНТ.

#### ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Суть модели состоит в следующем. Зародыш разных типов УНТ – фрагмент графеновой плоскости или фуллереноподобной поверхности –



**Рис. 1.** Исходный островок (1), зародыш ОНТ (2), внутреннего (3) и внешнего слоя (2) двухслойной УНТ (2), островок большего размера (4) и ОНТ, возникающая из него (5), – а; начальный этап формирования следующего кольца гексагонов в островке (б); островок с радикалом, соединенным с одним атомом расплава (белый кружок) – I, с двумя атомами расплава – II (в).

островок 1 на границе нанокляпки металлического расплава, пересыщенной углеродом (рис. 1а, б). Центральная часть островка связана с атомами расплава силами Ван-дер-Ваальса (ВдВ). Атомы на краю островка, связанные лишь с двумя соседними атомами островка (радикалы), соединены химически с атомами металла Me из расплава (рис. 1в). При зарождении и росте островка, рассматриваемом как последовательность химических реакций, связи радикалов с расплавом разрушаются и заменяются связями с атомами углерода, выделяющимися из расплава.

Из общих соображений нельзя сказать, с одним ( $k = 1$ ) или двумя ( $k = 2$ ) атомами расплава связан радикал большую часть времени. В случае  $k = 2$  все валентности “радикала” насыщены. Кроме того, именно при  $k = 2$  стандартное предположение об ортогональности подгиба островка по отношению к расплаву [10] выглядит наиболее естественным просто из соображений симметрии (рис. 1в, I). Однако две связи не могут образовывать с поверхностью расплава прямой угол, и по отношению к связи углерод–атом расплава требование ортогональности может ставиться лишь при  $k = 1$  (рис. 1в, II). В данном рассмотрении тре-

бование ортогональности задавалось применительно именно к кромке островка, а не к связи радикал–расплав и считалось справедливым и при  $k = 1$ , и при  $k = 2$ .

Как только число пентагонов в островке  $N_5$  достигает 6, возможен отрыв его центральной части от поверхности, и формирование зародыша ОНТ (или SW – single wall nanotube) – поверхности 2, 3 на рис. 1а. Однако, если в расчете на дополнительно выделяемое при этом число атомов углерода более выгодно выделение внутреннего слоя (пунктир), связанного ВдВ-силами с первым островком, возникает зародыш ДНТ (DW – double-wall nanotubes) и, возможно, МНТ. Третья альтернатива – дальнейшее расширение островка (SP – spreading – кривая 4).

Если ограничиться малыми нанокляпками, например, диаметром не более 50–80 Å, другие варианты (нановолокна, капиллярное втягивание), помимо SW, DW, SP, можно не рассматривать. Тогда выбор между вариантами SP, SW, DW определяется оптимальным изменением энергии Гиббса ( $G$ ) при выделении в островок размером  $g_0$  дополнительных  $\Delta g = g - g_0$  атомов, т.е. величиной  $G_{g_0 + \Delta g} - G_{g_0}$ . При этом приращение числа ато-

мов  $\Delta g$  должно задаваться так, чтобы был зафиксирован тип возникшего объекта. Далее, так как в выражении  $G_{g_0+\Delta g} - G_{g_0}$  сдвиг на  $G_{g_0}$  ничего не меняет, изменения  $\Delta G_g$  для трех объектов с конечным числом атомов  $g$  сравнивались от “нуля” – пересыщенного расплава, как функции от  $g_0$ . Характеристики атомов углерода в расплаве выражались через свойства расплава, уравновешенного с графитом:

$$\Delta G_g \approx \Delta E_g - T\Delta S_g - gTw, \quad (1)$$

где  $\Delta E_g$  – проигрыш в энтальпии образования связи атомов островка по сравнению с тем же числом атомов в бесконечном графите (определенный как положительная величина);  $\Delta S_g$  – то же для энтропии,  $w = \ln \zeta$ ,  $\zeta = n/n_s(T)$  – пересыщение, т.е. отношение концентрации углерода в расплаве  $n$  к предельной растворимости  $n_s$  при данной температуре  $T$ . Слагаемое  $gTw$  в (1) в случаях SP, SW, DW одинаково, и потому не учитывалось. Все остальные слагаемые зависят от  $\zeta$  очень слабо.

Так как естественная форма сечения УНТ тяготеет к окружности, сами УНТ и их предшественники – островки – естественно характеризовать числом колец гексагонов  $m$  вокруг центрального гексагона; в  $(m + 1)$ -ом кольце островок подогнут к поверхности расплава частично пентагонами в количестве  $N_5 < 6$ , частично – гексагонами с деформированными валентными углами.

Пересыщение  $\zeta$  рассматривалось по отношению к расплаву, не содержащему карбиды, так как ОНТ и ДНТ формируются при температурах выше  $800^\circ\text{C}$ . Другим предположением является жидкий характер катализатора (нанокляп). Это позволяет не задумываться о кристаллографической привязке нанотрубки и образовании закрученных УНТ.

В предложенной нами модели  $\Delta E_g$  приближенно разделялся на несколько независимых слагаемых. В случае ОНТ

$$\Delta E_g = \Delta E_g^{(1)} + \Delta E_g^{(2)} + \Delta E_g^{(3)} + \Delta E_g^{(4)}, \quad (2)$$

где  $\Delta E_g^{(1)} = \alpha$  учитывает фуллероидную часть поверхности УНТ и искажение валентных углов при подгибе поверхности ОНТ к нанокляпелю. Значение  $\Delta E_g^{(1)}$  отождествлялось с  $1/4$  энергии искажения валентных углов в тороиде – нанотрубке с большим радиусом, равным радиусу островка  $R_i$ , и собственным радиусом, равным разности длин  $h' = h - l_{\text{Me-C}}$  ВдВ-связи графит–расплав  $h = 3.35 \text{ \AA}$  и химической связи Me–C (рис. 2):

$$\alpha = \frac{1}{4} \alpha_{\text{NT}}(h') \frac{4\pi R_i}{3a},$$

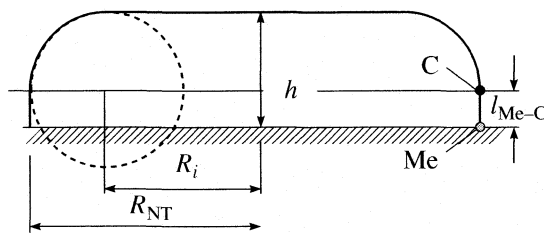


Рис. 2. Моделирование области подгиба островка к плоской поверхности КЧ сегментом нанотрубки, скрученной в тороид.

где  $a \approx 1.5 \text{ \AA}$  – длина связи C–C в графите,  $\alpha_{\text{NT}}(h')$  – энергия искажения в расчете на один поперечный ярус гексагонов в нанотрубке радиуса  $h'$ ,  $4\pi R_i/3a$  – число ярусов в предположении, что тороид имеет тип “zigzag” [11]. Термин “ярус” имеет для трубчатой части УНТ тот же смысл, что и кольцо гексагонов для плоского островка.

При расчете по методу молекулярной механики  $\alpha_{\text{NT}} \approx 1 \text{ эВ}$  и почти не зависит от  $R_i$ ,  $\alpha \approx \alpha_{\text{NT}} \pi R_i/3a \sim m$  по крайней мере при  $m > 2$ . Слагаемое  $\Delta E_g^{(2)} \approx \rho_m \Delta E_{\text{Me-C}}$  учитывает радикалы, зависимость  $\rho_m$  от  $m$  в случае плоской границы расплава имеет вид  $\rho_m = 6m$ ;  $\Delta E_{\text{Me-C}}$  определена как разность энергий связи (отрицательных) между радикалом островка и атомом углерода в графите. Через абсолютные величины энергии связи углерода в графеновой плоскости графита  $E_{\text{CC}}$  и связи радикал-атом расплава  $E_{\text{melt-C}}$  она выражается как  $\Delta E_{\text{Me-C}} \approx E_{\text{CC}} - E_{\text{melt-C}}$ . В пределе малых мольных долей углерода  $X \rightarrow 0$ :  $\Delta E_{\text{Me-C}} \rightarrow \Delta E_{\text{Me-C}}^{(0)} \approx E_{\text{CC}} - 2E_{\text{Me-C}}$ . Более точные выражения при  $k = 2$  и 1:

$$\Delta E_{\text{Me-C}} = \Delta E_{\text{Me-C}}^{(0)} + X(3E_{\text{Me-C}}^{(0)} - E_{\text{CC}}), \quad (3)$$

$$\Delta E_{\text{Me-C}} = (E_{\text{Me-C}}^{(0)} - E_{\text{CC}})(1 - X). \quad (3')$$

При этом  $\Delta E_{\text{Me-C}}$  существенно меньше каждого из значений  $E_{\text{CC}} \equiv \epsilon_0 \approx (6.0-6.5) \text{ эВ}$  и  $2E_{\text{Me-C}} \approx (5-7) \text{ эВ}$  [8]. Слагаемое  $\Delta E_g^{(3)}$  учитывает искажения связей в трубчатой части УНТ по сравнению с графитом и выражается через  $m_L$  – число ярусов гексагонов в трубчатой части УНТ:  $\Delta E_g^{(3)} \approx \alpha_{\text{NT}} m_L$ . Слагаемое  $\Delta E_g^{(4)}$  связано с разрывом ВдВ-связей углерод–расплав в момент образования УНТ и выражается через энергию ВдВ-взаимодействия  $A > 0$  одного атома металла с бесконечной графеновой плоскостью:  $\Delta E_g^{(4)} \approx Ag$ . В случае SP члены  $\Delta E_g^{(3)}$ ,  $\Delta E_g^{(4)}$  отсутствуют. В случае DW их надо учитывать для каждого из слоев. Формулы для  $\Delta G_g$  для случаев SP, SW, DW развития исходного островка выписа-

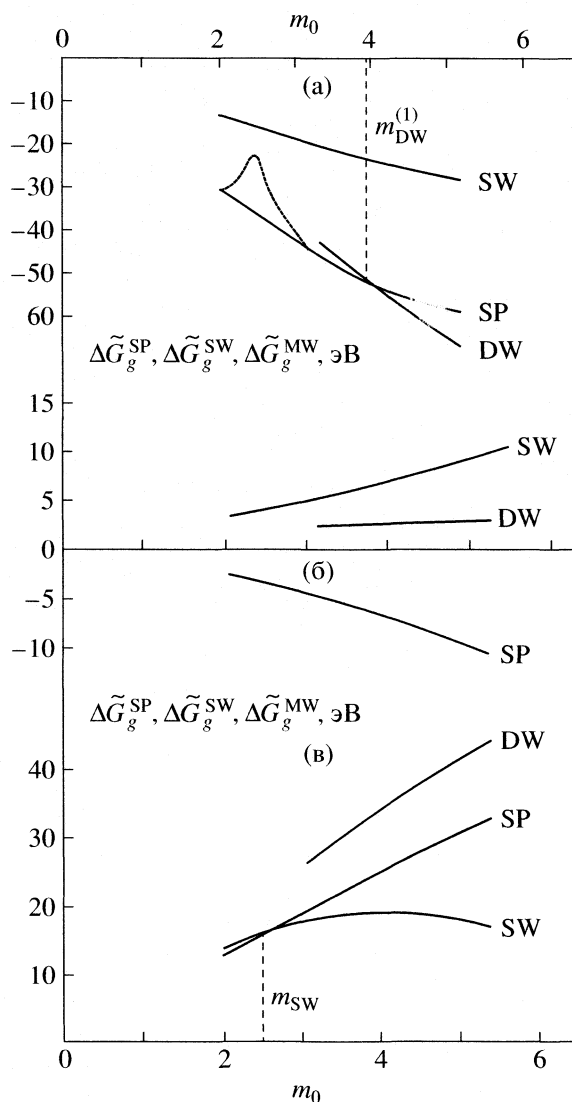


Рис. 3. Зависимости  $\Delta\tilde{G}_g^{SP}$ ,  $\Delta\tilde{G}_g^{SW}$ ,  $\Delta\tilde{G}_g^{MW}$  от  $m_0$ ;  $A = 0.04$  эВ,  $R_{KP} = 15$  Å,  $\Delta E_{Me-C}$  (эВ): 1.5 (а), 0.5 (б), 0.35 (в).

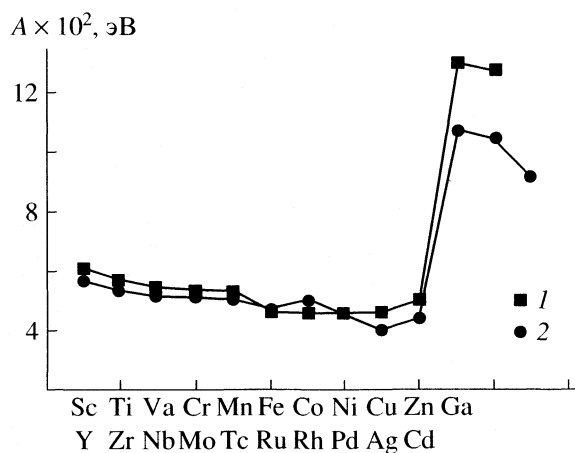


Рис. 4. Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия атомов первого и второго полного периодов с графеновой плоскостью; 1 – первый период, 2 – второй.

ны ниже для случая плоской границы островок–расплав (более громоздкие формулы для искривленной поверхности даны в приложении к [9])

$$\Delta G_g^{SP} = \tilde{\alpha} + 6\tilde{m}\Delta E_{Me-C} - 6A(\tilde{m}^2 - m_0^2) - gwT, \quad (4)$$

$$\Delta G_g^{(SW)} = \alpha_0 + 6m_0\Delta E_{Me-C} + \alpha_{NT}m_L + 6Am_0^2 - gwT, \quad (5)$$

$$\Delta G_{DW} = \alpha_0 + \alpha' + 6(m_0 + m')\Delta E_{Me-C} + \alpha_{NT}(2h/3a) - 6A(m_0^2 - m'^2) - gwT. \quad (6)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ЕЕ СООТВЕТСТВИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАМ ПО ВЫРАЩИВАНИЮ НАНОТРУБОК В ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ

Кривые изменения энергии Гиббса даны на рис. 3. Прежде чем их комментировать, необходимо сделать следующие замечания.

1. Функции  $\Delta\tilde{G}_g(g_0) = \Delta G_g + gTw$  на вертикальных осях при температурах  $T \leq 1500$  К (и малых  $X$ ) почти не зависят от  $X$ .

2.  $A$  минимально именно для тех элементов, которые являются катализаторами роста УНТ: металлов группы железа и платиноидов (рис. 4). Для кривых на рис. 3  $A \approx 0.04$  эВ, что соответствует группе железа.

3. Хотя кривые  $\Delta G_g$  на рис. 3 – гладкие, в начале формирования нового кольца гексагонов преодолевается некоторый максимум энергии (жирный пиксир на рис. 3а), так как возникающий выступ (рис. 1б) формирует напряженную структуру с двойкой кривизной. Истинное изменение энергии связи имеет осциллирующий вид.

4. Для возникновения УНТ необходимо, чтобы граница ее основания не приближалась слишком близко к экватору наноклапты (как на рис. 1а, кривая 5). Это связано с тем, что поверхность подгиба нанотрубки к островку должна быть сформирована только из гексагонов, валентные углы в которых сильно деформированы, если размеры основания УНТ и наноклапты соизмеримы. Метод оценки максимального размера внешнего слоя МНТ (или в ОНТ) на поверхности наноклапты данного радиуса  $R_{KP}$  (catalytic particle) состоял в следующем. Предполагалось, что поверхность подгиба – часть сферического купола, опирающегося на трубчатую часть УНТ и ортогонального к поверхности наноклапты на линии их пересечения. Тип сечения УНТ полагался “zigzag”-ом. Изменение энергии связи такой системы в зависимости от числа колец гексагонов на куполе  $m$  анализировалось с помощью потенциала Бреннера [12]. Оказалось, что это изменение имеет взрывной характер – даже в логарифмическом виде резко

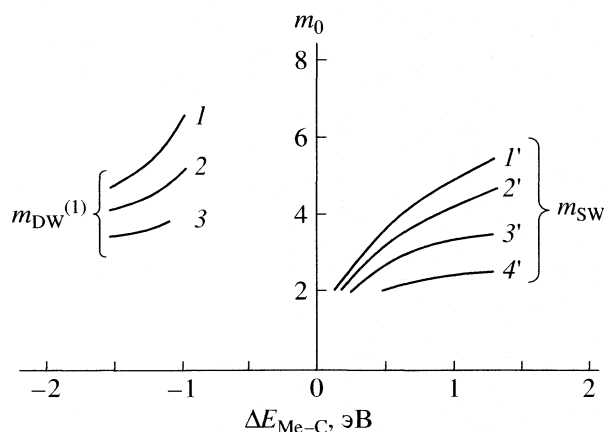


Рис. 5. Зависимости минимальных и максимальных размеров ОНТ ( $m_{SW}$ ) и ДНТ ( $m_{DM}^{(1)}$ ) от  $\Delta E_{Me-C}$  и радиуса  $R_{KP}$ : 1, 1' – 20, 2, 2' – 15, 3, 3' – 10, 4, 4' – 6 Å.

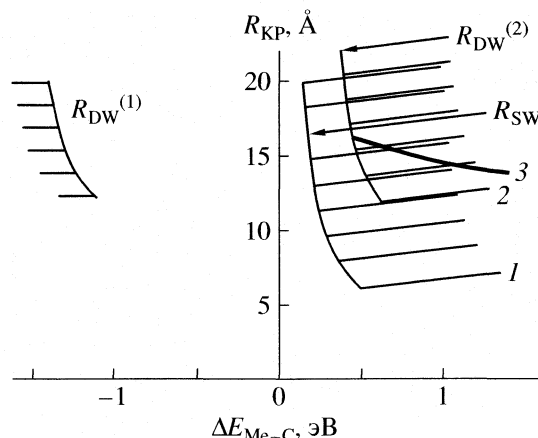


Рис. 6. Область значений  $\Delta E_{Me-C}$ ,  $R_{KP}$ , при которых возможно возникновение ОНТ и ДНТ.

растет при некотором  $m$ , примерно пропорциональном размеру нанотрубки. Это  $m$  и можно принять за максимальное число колец, которое определяется тогда соотношением

$$m_{max}(R_{KP}) = 0.298(1 - 0.41/R_{KP})(R_{KP} + h). \quad (7)$$

Минимальное же число колец для ОНТ должно соответствовать шапочке фуллерена  $C_{60}$  –  $m = 2$  (кольцо с  $m = 3$  в  $C_{60}$  непосредственно примыкает к экватору фуллерена). Соответственно  $R_{KP} \approx 4.9$  Å. Для ДНТ условием  $m \geq 2$  ограничен размер внутреннего слоя. Для внешнего слоя  $m \geq 2 + h/a\psi$ , где  $a\psi$  – характерная ширина кольца гексагонов ( $\psi \approx 1.8$ ). Минимальный размер наноклапья составляет тогда  $R_{KP} \approx 9.0$  Å.

На рис. 3а зависимости построены для  $\Delta E_{Me-C} < 0$  при  $R_{KP} = 15$  Å; видно, что ОНТ не возникают; ДНТ могут возникать правее точки  $m_{MW}^{(1)}$  пересечения кривых DW–SP – и левее  $m_{max}(R_{KP})$ . Данная ветвь ДНТ возможна, когда выделение каждого атома углерода, еще связанного с расплавом химически, термодинамически выгодно. Тогда, начиная с некоторого размера островка, почти удвоение числа таких атомов выгоднее, нежели дальнейшее увеличение островка. Необходимо лишь, чтобы  $\Delta E_{Me-C}$  было меньше некоторого отрицательного  $E_{Me-C}^{(1)}$ , зависящего от  $R_{NT}$ , причем с ростом  $\Delta E_{Me-C}$  минимальный размер ДНТ растет. Он показан на левой половине графика на рис. 5, кривые 1–3 соответствуют наноклапьям радиуса 10, 15 и 20 Å.

При  $E_{Me-C} > E_{Me-C}^{(1)}$ , но меньше некоторого  $E_{Me-C}^{(2)}$  может быть лишь капсулирование – кривые  $\Delta G_g^{SW}$  и  $\Delta G_g^{DW}$  лежат выше кривой  $\Delta G_g^{SP}$  (рис. 3б). При  $E_{Me-C} > E_{Me-C}^{(2)}$  возможны ОНТ ограни-

ченного размера:  $m < m_{SW}$  ( $\Delta G_g^{SP} > \Delta G_g^{SW}$  – рис. 3в).

При еще большем  $E_{Me-C} > E_{Me-C}^{(3)}$  более выгодны по сравнению с расширением островка становятся и ДНТ. Ниже кривой 3 (рис. 6) они все менее выгодны, нежели ОНТ, однако выше кривой 3 они становятся выгоднее ОНТ, и ОНТ не должны наблюдаться вовсе. Как и для ОНТ, размер ДНТ ограничен сверху ( $m_{DW}^{(2)}$ ), так как все слагаемые, выражающие преимущество ОНТ (и ДНТ небольшого диаметра) по сравнению с SP, – линейные по  $m_0$ .

Вся область значений  $\Delta E_{Me-C}$ ,  $R_{KP}$ , при которых возможны ОНТ и ДНТ, показана на рис. 6: левее  $R_{DW}^{(1)}$  – ДНТ с  $m > m_{DW}^{(1)}$  ( $\Delta E_{Me-C}$ ), правее  $R_{SW}$  – ОНТ с размером менее  $m_{SW}(\Delta E_{Me-C})$ , правее  $R_{DW}^{(2)}$  – ДНТ менее  $m_{DW}^{(2)}$  ( $\Delta E_{Me-C}$ ). Диаграмма на рис. 6 иллюстрирует возможность описания и МНТ с  $m \geq 2$ . При  $\Delta E_{Me-C} > 0$  места для МНТ нет, но они легко конкурируют с ДНТ на левой половине рис. 6, т.е. при  $E_{Me-C} < E_{Me-C}^{(1)}$ . Вертикальные линии диаграммы отвечают УНТ минимально возможного размера, почти горизонтальные – максимально возможных размеров  $m_{SW}$ ,  $m_{DW}^{(2)}$ , которые должны быть меньше  $m_{max}(R_{KP})$  (кривые 1 для ОНТ и 2 для ДНТ на рис. 6).

В отличие от эксперимента, который показывает весь диапазон нанопродуктов для элементов – катализаторов УНТ и нановолокон, на рис. 6 наблюдается разрыв: левее нуля – только МНТ, правее – ОНТ (и другая ветвь ДНТ). Это связано с двумя обстоятельствами: 1. Предположение постоянства констант  $\Delta E_{Me-C}$  и  $A$  от размера наноклапья является весьма грубым. 2. Большинство

наблюдаемых ОНТ формируется все же из наноклапель большого размера. Эти ОНТ возникают в результате одновременного зарождения нескольких островков на малом расстоянии друг от друга. При этом формируется пучок ОНТ.

В нулевом приближении описанная картина не зависит от пересыщения. Реально, однако, выбор альтернативы SP–SW–DW определяется дополнительным условием: рост УНТ термодинамически выгоден, т.е. выигрыш от извлечения дополнительного числа атомов углерода в каждом ярусе УНТ перекрывает проигрыш в энергии связи, связанный с ростом области дополнительного напряжения:  $\rho_m T w - \alpha_{\text{НТ}} > 0$ . Это условие устанавливает минимальный радиус УНТ при каждом  $w$ :

$$m_{\text{min}} = \alpha_{\text{НТ}} / 12 T w \quad (8)$$

и не зависит от радиуса наноклапели. Найденный далее логарифм пересыщения оценивается в [9] как  $w \approx \ln(2 \div 1)$ . При этом  $m_{\text{min}} = 2 \div 3$ .

Выполнимость (8) определяется быстротой роста пересыщения, которое можно найти лишь из решения кинетической задачи. Однако и без него возможно сравнение некоторых результатов с экспериментом.

Результат 1. При выращивании УНТ как CVD- [13], так и дуговыми [14] методами в режимах, где формируются в основном ДНТ (а не МНТ), наблюдается два вида ДНТ: большие (с диаметром 3–6 нм, не связанные в пучки) и узкие, 2–3 нм.

Результат 2. С ростом  $T$  доля ДНТ по сравнению с ОНТ растет [13].

Результат 3. С ростом  $T$  диаметры ОНТ растут для одних и тех же катализаторов как при использовании CVD-метода, так и при лазерном испарении [15].

Результат 1 связан с тем, что параметры  $A$  и разность  $\Delta E_{\text{Me-C}}^{(0)}$  могут меняться и сами зависеть от размера наноклапели; два типа ДНТ просто соответствуют правому и левому семейству графиков на рис. 5. Результат 2 возникает при рассмотрении ансамбля островков с  $\Delta E_{\text{Me-C}} > \Delta E_{\text{Me-C}}^{(2)}$ : с ростом  $T$  разница между энергетикой образования ОНТ и ДНТ размывается. Обоснование результата 3 требует, однако, решения кинетической задачи о том, как меняется пересыщение на границе островка во времени. Это связано с тем, что для ОНТ определен, в отличие от ДНТ при  $\Delta E_{\text{Me-C}} < \Delta E_{\text{Me-C}}^{(1)}$ , верхний размер, а нижний определен лишь условием  $m_0 > 2$ . Такой задаче посвящена работа [9].

## АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ТЕХНИКА РАСЧЕТА ОПТИМАЛЬНОГО СОКАТАЛИЗАТОРА

Зарождение нанотрубки на основе фуллероидного островка может происходить двояко.

1. К моменту окончания резкого спада пересыщения выполнены оба критерия возникновения УНТ: (5) и условие того, что отрыв островка в виде УНТ выгоднее, нежели распространение островка по поверхности:

$$\Delta G_{g_0 \rightarrow g_0 + \Delta g}^{\text{SW}} < \Delta G_{g_0 \rightarrow g_0 + \Delta g}^{\text{SP}} \quad (9)$$

2. Если хотя бы один из критериев не выполнен, островок расширяется по поверхности наноклапели. Пересыщение наноклапели на границе островка растет. В момент, когда оба критерия выполнены, возникает УНТ.

В обоих случаях  $w$  зависит от скорости реакции разложения углеродного носителя, о которой известно очень мало. Действительно, как показано в [9], максимальное пересыщение оценивается как

$$w_m = \left( \frac{\Pi}{\Pi_1} \right)^{1/3} \frac{H}{TR_{\text{KP}}} \left( \frac{a^4 D}{\pi \Pi} \right)^{1/6},$$

где  $\Pi_1$  и  $\Pi$  – потоки атомов углерода из расплава в островок и из носителя углерода в расплав – “сток” и “источник”. Слабые функции стоят не только в правой (степени 1/3 и 1/6), но и в левой частях равенства (логарифм). От тех же параметров зависит и точное решение. Даже если учесть, что параметр  $\Pi_1$  экспоненциально зависит от  $w_m$ , решать уравнение относительно  $w_m$ , оставляя справа источник  $\Pi$ , не имеет смысла. Поэтому в дальнейшем слабая функция (логарифм) просто варьировалась в диапазоне, указанном выше:  $w_m \approx \ln(2-1)$ .

Очевидно, далее, что условия зарождения островка и его отрыва от поверхности наноклапели противоположны: зарождение происходит тем легче, чем больше  $|\Delta E_{\text{Me-C}} < 0|$ , а отрыв, напротив, задает требование положительности  $\Delta E_{\text{Me-C}}$ . Поэтому для оптимального катализатора минимизировать надо максимум кривой расширения островка  $\Delta G_g^{\text{SP}}$  и одновременно задавать дополнительное требование, чтобы отрыв был более выгоден, нежели дальнейшее расширение.

Если  $m_0 \geq 2$ , критерий (9) выполняется при

$$\frac{\alpha_{\text{НТ}} + 6A(m_0 + 1)^2}{\beta + 6\Delta E_{\text{Me-C}} - 12Am_0} < 1. \quad (10)$$

Максимум кривой  $\Delta G_g^{\text{SP}}$  составляет примерно

$$(\Delta G_g^{\text{SP}})_{\text{max}} = \frac{\Omega^2}{24(wT + A)}, \quad (11)$$

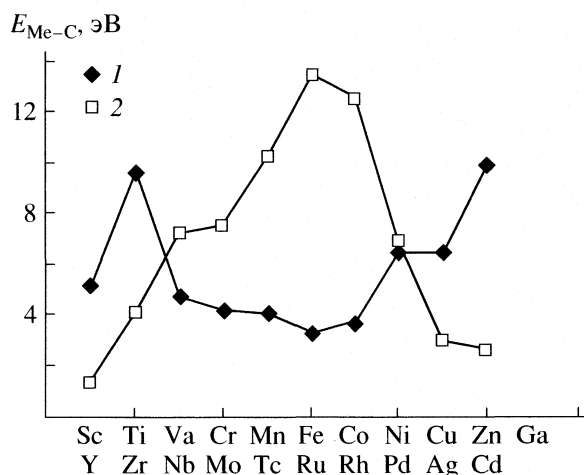


Рис. 7. Зависимости энергии связи углерод–металл от положения атома в периодической таблице; 1 и 2 – I и II период соответственно.

где  $6\Omega = \beta - 12(wT + A) + 6\Delta E_{Me-C}$ . Применительно к плоской поверхности расплава размер  $m_0$  произволен. Однако из модели, изложенной выше, следует, что переход от расширения островка к зарождению ОНТ выгоден при размере, ограниченном сверху. Что касается нижнего размера, то он не должен быть меньше  $m_0 = 2$ . Таким образом, при сопоставлении вариантов SP и SW достаточно считать  $m_0 = 2$ .

Из (11) следует, что для роста УНТ оптимальны катализаторы с минимальным  $A$  и значением  $\Delta E_{Me-C}$  в узком диапазоне вблизи нуля. Зависимость энергии связи углерод–металл от положения атома в периодической таблице дана на рис. 7. Видно, что с точки зрения минимальности  $A$  оптимальны элементы не только групп железа (Fe–Co–Ni) и палладия (Ru–Rh–Pd), но и близкие к ним Cu–Zn в первом периоде и Ag во втором. Экспериментальная неэффективность этих элементов для роста УНТ лежит, по-видимому, в области их неэффективности как катализаторов разложения углеводородов. Выбор с точки зрения оптимального  $\Delta E_{Me-C}$  сложнее. В первом периоде разумным максимумом  $(\Delta G_g^{SP})_{max}$  при выполнении (9) обладает лишь Fe и Co (при  $k = 2$ ), а также никель Ni (при  $k = 1$ ). Для этого  $\Delta E_{Me-C}$  мало и положительно,  $\Omega > 0$ . Для атомов группы палладия  $\Delta E_{Me-C} < 0$ , и максимум (8) вообще перемещается в область отрицательных размеров, но это не означает, что островки возникают безбарьерно. Соотношения типа (11) получены из сглаженной кривой  $\Delta G_g^{SP}$ , когда игнорируются максимумы, связанные с началом заполнения следующего кольца гексагонов (рис. 16). Соответствующая

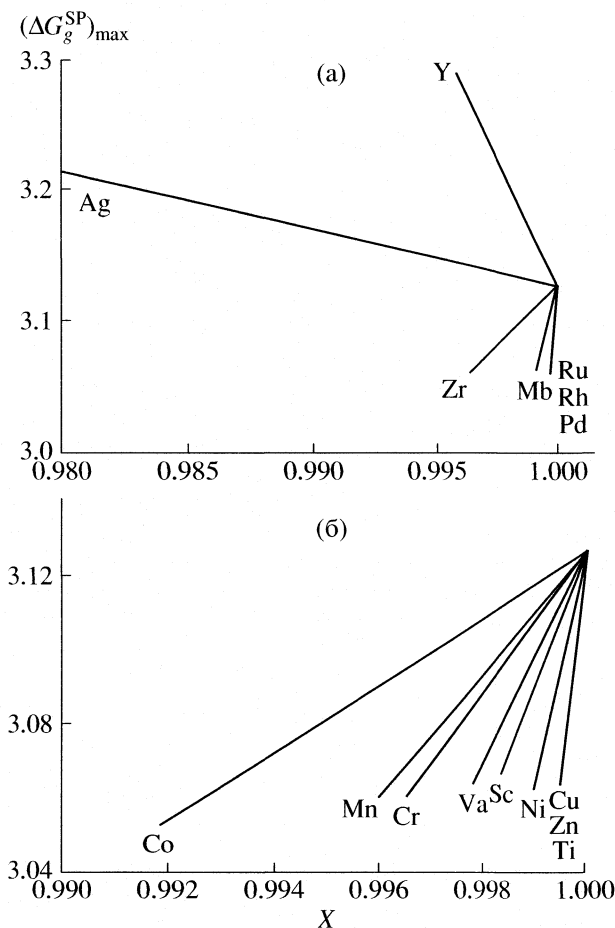


Рис. 8. Максимум энергии Гиббса при зарождении графенового островка на катализаторе железа – элементы II-го (а) и I-го (б) полных периодов; X – мольная доля Fe.

добавка к  $(\Delta G_g^{SP})_{max}$  имеет вид  $\Delta E_{Me-C}$ , так как рост выступа начинается с разрыва связи радикал–металл:

$$(\Delta G_g^{SP})_{max} = \frac{\Omega^2}{24(wT + A)} + \gamma E_{Me-C}, \quad (12)$$

где  $0 < \gamma < 1$  – свободный параметр. Формула (9) верна при  $\Omega > 0$ , в противном случае первый член в ней должен быть попросту опущен.

При поиске оптимального сокатализатора мы исходили из того, что основным компонентом должен быть дешевый катализатор группы железа, а параметры  $\Delta E_{Me-C}$  и  $A$  линейно соответствуют соотношению компонент:  $(\Delta E_{Me-C}, A) = (\Delta E_{Me-C}^{(1)}, A_1)X + (\Delta E_{Me-C}^{(2)}, A_2)(1 - X)$ , где “1” – основная компонента с мольной долей X, “2” – сокатализатор. На рис. 8–10 построены зависимости максимума  $(\Delta G_g^{SP})_{max}$  от X для разных сокатализаторов. Расчет велся по (12) и обрывался при таких X, когда перестает вы-

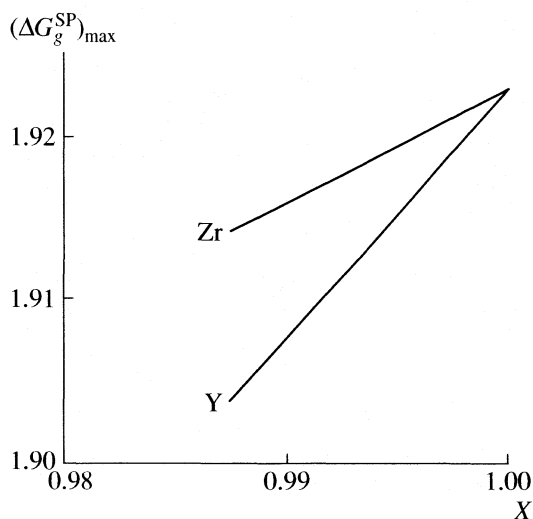


Рис. 9. Максимум энергии Гиббса при зарождении островка на катализаторе никель – элементы II-го полного периода;  $X$  – мольная доля Ni,  $\Omega < 0$ .

полняться (10). Следует отметить, что ординаты нижних краев кривых (границы критерия (10)) близки и не дают основания считать один сокатализатор лучше другого. Важнее относительная добавка, необходимая для снижения  $(\Delta G_g^{SP})_{\max}$ . Она ниже для атомов с большей энергией химической связи с углеродом. При рассмотрении сокатализаторов железа (рис. 8) привлекает внимание сочетание Fe–Ti, а для кобальта – Mo. Это сочетание, найденное эмпирически, лежит в основе методов CoMoCat [16]. Верхний из рис. 8 ставит Mo как сокатализатор в один ряд с (Ru, Rh, Pd) и для железа. Существует, однако, точка зрения, что роль Mo – лишь в том, что его оксиды и кар-

биды способствуют выделению ароматики, ускоряющей образование УНТ [16]. С нашей точки зрения, более вероятно следующее: как для Fe, так и для Co  $\Delta E_{Me-C} > 0$ , и кривая  $\Delta G_g$  имеет максимум, пропорциональный  $\Omega^2$  при положительном  $m_0 = \Omega/(12(wT + A))$ . Оптимизация состоит в добавлении сокатализатора с большим  $|E_{Me-C}|$ . При этом эффективное значение  $E_{Me-C}$  уменьшается. Уменьшается и максимум  $(\Delta G_g^{SP})_{\max}$ , и его положение  $m_{0\max}$ , однако  $(m_0)_{\max}$  остается положительным.

В случае никеля  $\Delta E_{Me-C} \sim 0$ , и, если параметр  $\beta \sim \alpha_{NT}$  занижен или  $wT$  несколько выше, чем в случае железа, максимум  $(\Delta G_g^{SP})_{\max}$  должен определяться по (12) без первого члена; производная  $d(\Delta G_g^{SP})_{\max}/dX$  при  $X = 1$ , определяющая эффективность сокатализатора, равна  $d(\Delta G_g^{SP})_{\max}/dX = \gamma(E_{Me-C}^{(1)} - E_{Me-C}^{(2)})$ . Оптимальным сокатализатором должен быть тогда элемент с минимальной энергией связи (а не максимальной, как в случае железа и кобальта). Таковым является иттрий (рис. 9), в полном соответствии с экспериментом. Остальные элементы (за исключением Zr) лишь ухудшают действие Ni-катализатора:  $d(\Delta G_g^{SP})_{\max}/dX < 0$ . Особенно явно такая ситуация проявляется в дуге, когда  $T$  велика. Напротив, при  $\Omega > 0$  иттрий лишь ухудшает работу Ni-катализатора (рис. 10); оптимальными сокатализаторами являются элементы группы палладия во втором периоде, а в первом – цинк и титан.

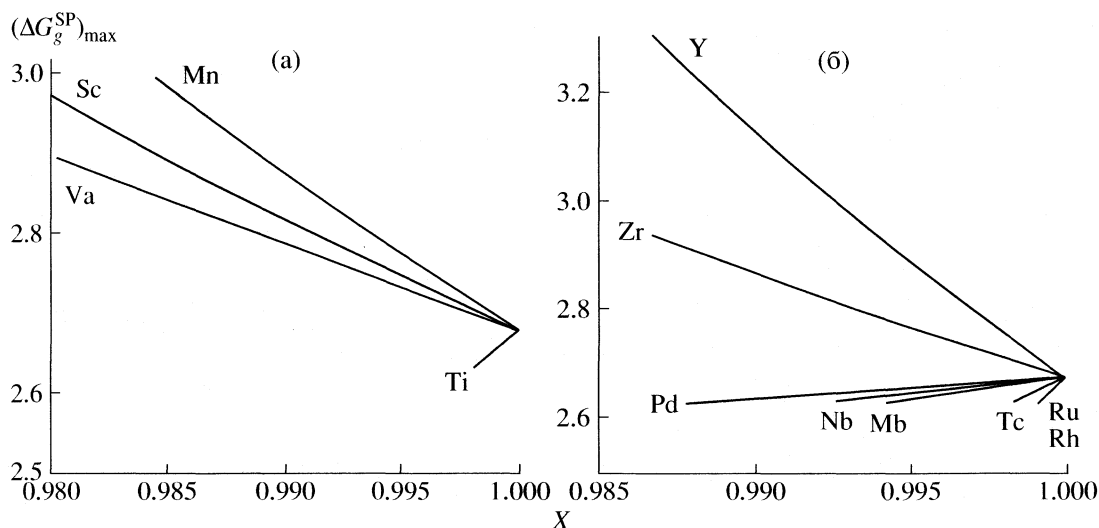


Рис. 10. Максимум энергии Гиббса при зарождении островка на катализаторе никель – элементы I-го полного периода (а) и II-го полного периода (б);  $X$  – мольная доля Ni, случай  $\Omega > 0$ .

В целом же, революционных результатов использование сокатализаторов не дает – снижение барьера образования критического зародыша не превышает десятых эВ, т.е. масштаба температуры, и увеличения скорости роста УНТ можно ожидать в разы, но не на порядки.

Таким образом, модель теоретически подтверждает эффективность известных катализаторов группы железа и палладия при выращивании углеродных нанотрубок. Эффективность катализаторов связана не только с разложением углеродных носителей на поверхности каталитических частиц, но и характеристиками взаимодействия каталитических частиц с зародышами УНТ – энергией ван-дер-ваальсова взаимодействия  $A$  и разностью энергий  $\Delta E_{Me-C}$  связи углерод–углерод и углерод–каталитический металл.

Выделенность элементов группы железа в первом периоде и группы палладия во втором связана, помимо разложения углеродного носителя, с минимальностью энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия в обоих случаях; малостью  $\Delta E_{Me-C} > 0$  для группы железа и большим значением  $|\Delta E_{Me-C} < 0|$  для платиноидов.

Модель предсказывает оптимальные сокатализаторы к железу и кобальту, эмпирически найденные в ходе экспериментов: добавки платиноиды и молибден существенно понижают эффективный барьер образования критического зародыша, не меняя значительно эффективное значение параметра  $A$ . В случае никеля оптимальным сокатализатором оказывается иттрий, также в полном соответствии с экспериментом.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой научно-технической программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы” (Государственный контракт № 02.467.11.7005 от 23 мая 2005) и при поддержке Международного научно-технического Центра (грант ISTC 2769).

Приложения

1. Связь числа атомов и числа слоев гексагонов в плоском островке.

В плоском островке, включающем  $m_0$  слоев, так, что шесть гексагонов расположены в слое с номером  $m_0$ , число атомов составляет

$$g_0^{(plane)} = 6(m_0 + 1)^2 - 6 = 6m_0(m_0 + 2).$$

2. Соответствие между приращением размеров параметров островка и зародышей двухслойной и однослойной нанотрубок.

Если из островка вырастает двухслойная нанотрубка типа “zigzag”, приподнятая на расстояние  $2h$  над поверхностью КЧ и состоящая из поверхностей 2 и 3 на рис. 1а, то число атомов в ней

$$g_{\text{extern}} \approx \frac{8\pi R_F^2}{3a^2\sqrt{3}} \sin^2\left(\frac{a\Psi}{2R_F}(m_0(m_0 + 2))^{1/2}\right) + \frac{4\pi R_{\text{extern}} 2h}{a\sqrt{3} 3a},$$

$$R_{\text{extern}} = R_F \sin\frac{m_0 a \Psi}{R_F}.$$

Число атомов во внутреннем слое с числом колец  $m' = m_0 - h/a\Psi$  равно

$$g_{\text{intern}} = \frac{8\pi R_F^2}{3a^2\sqrt{3}} \sin^2\left(\frac{a\Psi}{2R_F}(m'(m' + 2))^{1/2}\right).$$

Изменение числа атомов при выделении внутреннего островка

$$\Delta g = \frac{8\pi R_F^2}{3a^2\sqrt{3}} \sin^2\left(\frac{a\Psi}{2R_F}(m'(m' + 4))^{1/2}\right) + \frac{4\pi R_F \sin(m_0 a \Psi / R_F) 2h}{a\sqrt{3} 3a}.$$

В случае расширения островка это число атомов идет на увеличение числа колец в нем до величины  $\tilde{m}$ :

$$g_0 + \Delta g = \frac{8\pi R_F^2}{3a^2\sqrt{3}} \sin^2\left(\frac{a\Psi}{2R_F}(\tilde{m}(\tilde{m} + 2))^{1/2}\right),$$

для ОНТ – на формирование  $m_L$  ярусов гексагонов в трубчатой части:

$$m_L = \frac{\Delta g}{4\pi R_{\text{extern}}} a\sqrt{3} = \frac{\Delta g}{4\pi R_F \sin(m_0 a \sqrt{3} / R_F)} a\sqrt{3}.$$

Число радикалов в островке из  $m_0$  колец составляет примерно

$$\rho_{m_0} \approx \frac{1}{2} \frac{dg}{dm_0} = 6 \frac{R_F}{a\Psi} \sin\left(\frac{a\Psi}{R_F} m_0\right)$$

в плоском случае стремится к  $6m_0$ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
2. Botti S., Ciardi R., Terranova M.L. et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 355. P. 395.
3. Bai J.B., Hamon A.L., Marraud A. et al. // Ibid. 2002. V. 365. P. 184.
4. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М., 2003. 336 с.

5. Ren Z.F., Huang Z.P., Xu J.W. et al. // *Sci.* 1998. V. 282. P. 1105.
6. Sung S.L., Tsai S.H., Tseng C.H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74. P. 197.
7. Бутенко Ю.В., Кузнецов В.Л., Усольцева А.Л. // *Кинетика и катализ.* 2003. Т. 44. № 5. С. 791.
8. Алексеев Н.И. // *Журн. техн. физики.* 2004. Т. 74. № 8. С. 45.
9. Алексеев Н.И. // *ФТТ.* 2006. Т. 48. № 8. С. 1527.
10. Kovalevski V.V., Safronov A.N. // *Carbon.* 1998. V. 36. P. 963.
11. Елецкий А.В. // *Успехи физ. наук.* 1997. Т. 167. № 9. С. 945.
12. Brenner D.W. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. B42. P. 9458.
13. Hiraoka T., Kawakubo T., Kimura J. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 382. P. 679.
14. Hutchison J.L., Kiselev N.A., Krinichnaya E.P. et al. // *Carbon.* 2001. V. 39. P. 761.
15. Bando S., Asaka S., Saito Y. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. № 17. P. 3779.
16. Раков Э.Г. // *Рос. хим. журн.* 2004. Т. 48. № 5. С. 12.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.7:541.183

### ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТРОПИЯ АДсорбЦИИ БЕНЗОЛА НА УГЛЕ ФАС

© 2007 г. **А. А. Лопаткин**, А. А. Морева, Б. В. Кузнецов

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

E-mail: [bkuznetsov@phys.chem.msu.ru](mailto:bkuznetsov@phys.chem.msu.ru)

Поступила в редакцию 11.05.2006 г.

С использованием строгих термодинамических соотношений и экспериментальных данных по калориметрическим теплотам и изотермам адсорбции, измеренным при разных температурах, рассчитаны зависимости интегральных теплоемкостей ( $\tilde{C}_p$ ,  $\tilde{C}_\Gamma$ ) и дифференциальной и интегральной энтропий ( $S$ ,  $\tilde{S}$ ) от температуры  $T$  и адсорбции  $\Gamma$  для бензола, адсорбированного на активированном угле ФАС, в интервале температур от 303 до 473 К.

Нами продолжена работа по расчету термодинамических характеристик состояния адсорбированного вещества из экспериментальных данных. За основу взяты калориметрические данные по адсорбции бензола на микро- и мезопористом активированном угле ФАС (фурфуроловый адсорбент сферический) в температурном интервале от 303 до 473 К [1].

Одной из важнейших термодинамических характеристик адсорбированного вещества, по которой можно судить о его состоянии, является теплоемкость. Особенный интерес представляет ее сравнение с соответствующими величинами, относящимися к газообразному и жидкому состоянию исследуемого вещества. В статье [2] рассмотрены теоретические аспекты расчета дифференциальных и интегральных теплоемкостей при постоянных значениях давления и адсорбции.

Энтропия адсорбированного вещества также представляет большой как теоретический, так и практический интерес. Определение этой величины из экспериментальных данных позволит проверить статистические и другие модели адсорбции.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для расчета энтропии мы использовали уравнения термодинамической теории, связанной с объемным методом измерения адсорбции [3]. Особо следует отметить, что в ней все термодинамические величины, относящиеся к адсорбированному веществу, являются избыточными. Предполагается, что величина поверхности адсорбента остается постоянной, не зависящей от температуры и давления, а его термодинамические свойства в присутствии адсорбированных молекул не изменяются. Используя условие адсорбционного рав-

новесия, т.е. равновесия адсорбционной фазы с газовой фазой, получен ряд термодинамических соотношений, позволяющих написать формулы для расчета дифференциальной и интегральной избыточных энтропий адсорбата:

$$\bar{S}^s = \tilde{S}_g - q_{st}/T, \quad (1)$$

$$\tilde{S}^s = \tilde{S}_g - \tilde{q}/T - \phi(\Gamma, T), \quad (2)$$

где  $q_{st}$  – изостерическая теплота адсорбции (можно считать приблизительно равной дифференциальной калориметрической теплоте адсорбции [4]),  $\tilde{q} = (1/\Gamma) \int_0^\Gamma q_{st} d\Gamma$  – интегральная теплота адсорбции,  $\phi = RT \int_0^p (\Gamma/p) dp$  – “поверхностное давление”.

$$\text{Согласно [5]} \quad \tilde{S}_g = S_g^\circ - R \ln p + \tilde{C}_p \ln T, \quad (3)$$

где  $p = 760$  мм рт. ст.,  $T = 298$  К.

Если учесть зависимость  $\tilde{C}_p$  от температуры, то формула (3) преобразуется в

$$\tilde{S}_g = S_g^\circ - R \ln(p/760 \text{ мм}) + \int (\tilde{C}_p/T) dT, \quad (4)$$

где  $S_g^\circ$  – энтропия газа при стандартных условиях:  $T = 298$  К и  $p = 760$  мм рт. ст.

Теория объемного заполнения микропор М.М. Дубинина [6] позволяет получить следующее уравнение для дифференциальной энтропии адсорбции:

$$\Delta S = (\alpha E/n) (\ln(a_0/a))^{1/n-1}. \quad (5)$$

В качестве стандартного состояния принимается отвечающая адсорбированному веществу объемная жидкая фаза при температуре  $T$ , находящаяся в равновесии с ее насыщенным паром. Следует

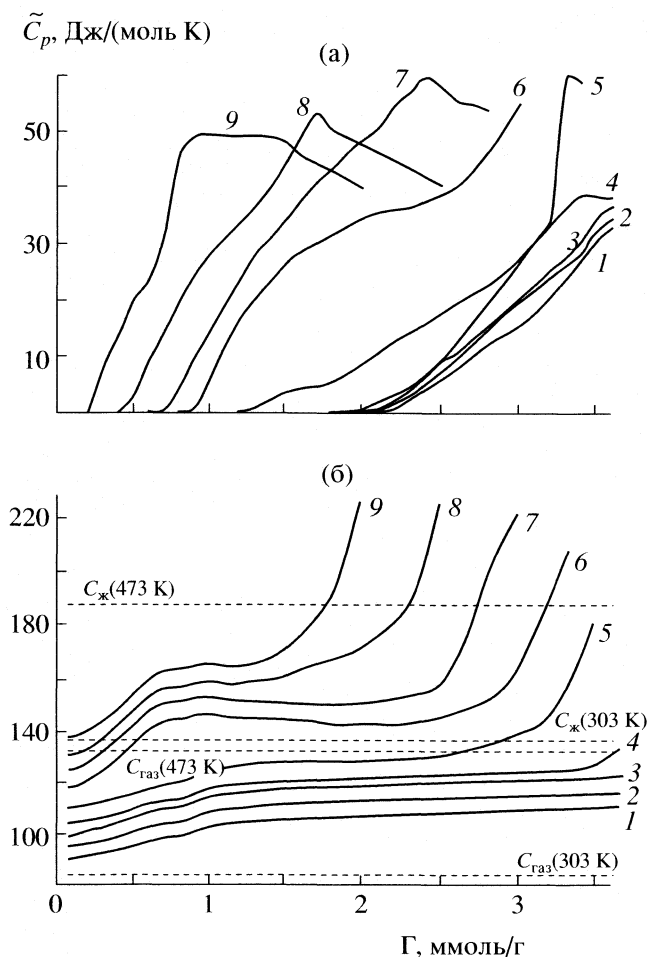


Рис. 1. Зависимости интегральной теплоемкости  $\tilde{C}_p$  (а) и  $\tilde{C}_\Gamma$  (б) от  $\Gamma$  при 303 (1), 323 (2), 343 (3), 353 (4), 373 (5), 398 (6), 423 (7), 448 (8) и 473 К (9).

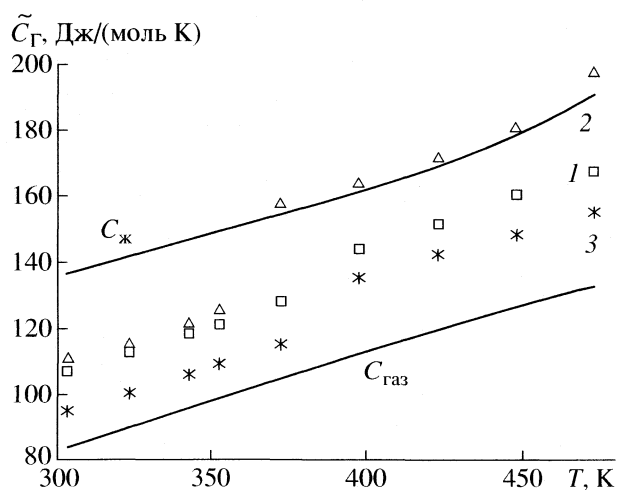


Рис. 2. Зависимости интегральной теплоемкости  $\tilde{C}_\Gamma$  от температуры при постоянных значениях степеней заполнения  $\theta$ : 0.5 (1), 0.9 (2) и адсорбции  $\Gamma = 0.6$  ммоль/г (3).

также отметить, что величина адсорбции  $a$  соответствует полному содержанию адсорбента в адсорбционном объеме.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Так как интегральные величины имеют более ясный физический смысл, мы ограничимся приведением только рассчитанных интегральных теплоемкостей адсорбции.

На рис. 1а представлены рассчитанные зависимости  $\tilde{C}_p(\Gamma, T)$ . Во всем диапазоне измеренных температур и заполнений  $\tilde{C}_p$  оказалась ниже величины теплоемкостей насыщенного пара  $C_{газ}$  для соответствующих температур. В температурном интервале 303–353 К значения  $\tilde{C}_p \rightarrow 0$  при степенях заполнения  $\theta$  от 0 до 0.5–0.6. Затем наблюдается рост  $\tilde{C}_p$ . При более высоких температурах  $\tilde{C}_p \approx 0$  при  $0 < \theta < 0.2$ –0.3, затем наблюдается более резкий подъем, чем в случае низких температур. Зависимость  $\tilde{C}_p(\Gamma)$  при 373 К носит промежуточный характер.

На рис. 1б приведены вычисленные зависимости  $\tilde{C}_\Gamma(\Gamma, T)$ . Почти во всем интервале температур и заполнений  $\tilde{C}_\Gamma$  превышает  $C_{газ}$  и оказывается меньше теплоемкости нормальной жидкости  $C_{ж}$ . Исключение составляют  $\tilde{C}_\Gamma$  при  $T \geq 373$  К и степени заполнения  $\theta \geq 0.9$  (см. рис. 2). Все кривые  $\tilde{C}_\Gamma(\Gamma)$  состоят из двух участков: сначала с ростом адсорбции  $\Gamma$  значения  $\tilde{C}_\Gamma$  также увеличиваются, затем наблюдается область, в которой  $\tilde{C}_\Gamma$  остается приблизительно постоянной, причем чем выше температура, тем меньше эта область заполнений. И наконец, при  $T \geq 353$  К появляется третий участок: резкий рост  $\tilde{C}_\Gamma$  с увеличением  $\Gamma$ . На рис. 2 представлены зависимости  $\tilde{C}_\Gamma$  от  $T$  при постоянных степенях заполнения и адсорбции. На всех кривых заметен изгиб: при  $\Gamma = 0.6$  и  $\theta = 0.5$  в интервале  $373 < T < 398$  К и при  $\theta = 0.9$ – $353 < T < 373$  К.

На рис. 3 представлены зависимости  $S(\Gamma, T)$  и  $\tilde{S}(\Gamma, T)$ . Во всем диапазоне измерений  $\tilde{S}(\Gamma)$  меньше энтропии жидкости  $S_{ж}$  для соответствующих температур, а  $\tilde{S}(\Gamma)$  меньше энтропии жидкости в нормальном состоянии  $S_{ж}^{\circ}(T = 298$  К) во всем интервале температур и заполнений. Все кривые  $S(\Gamma)$  и  $\tilde{S}(\Gamma)$  проходят через максимум, который с ростом температуры смещается в область меньших заполнений и становится менее выражен-

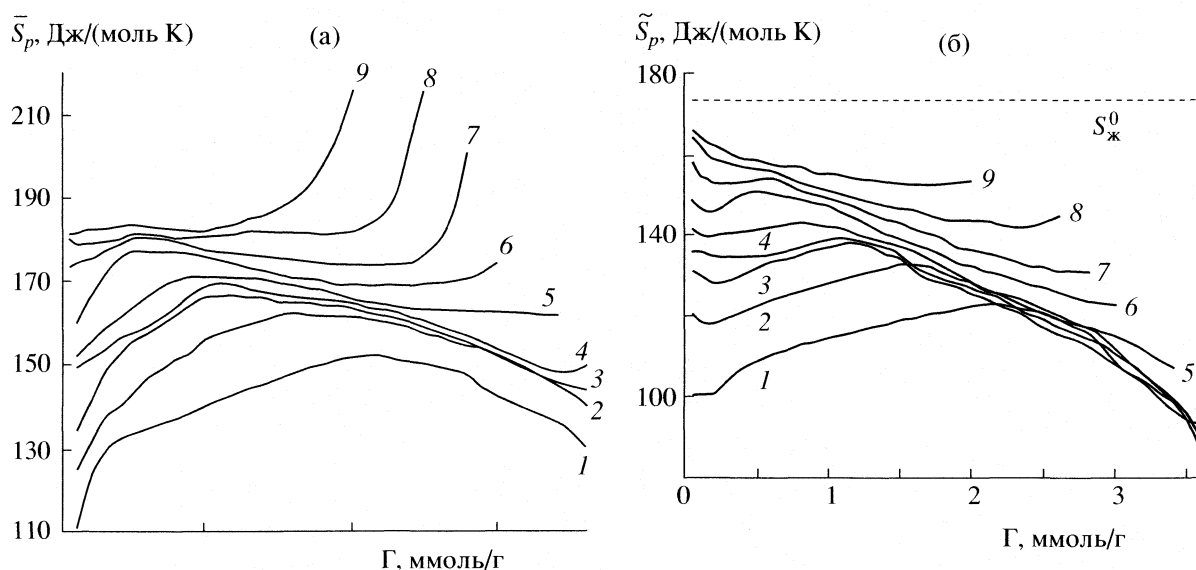


Рис. 3. Зависимости дифференциальной (а) и интегральной (б) энтропий от  $\Gamma$  при разных температурах. Обозначения см. рис. 1.

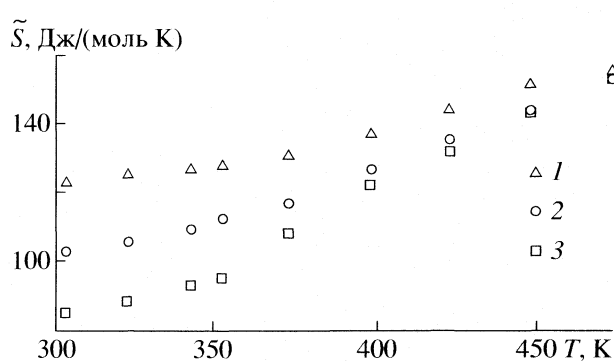


Рис. 4. Зависимости интегральной энтропии от температуры при постоянных значениях степеней заполнения  $\theta$ : 0.5 (1), 0.75 (2), 0.9 (3).

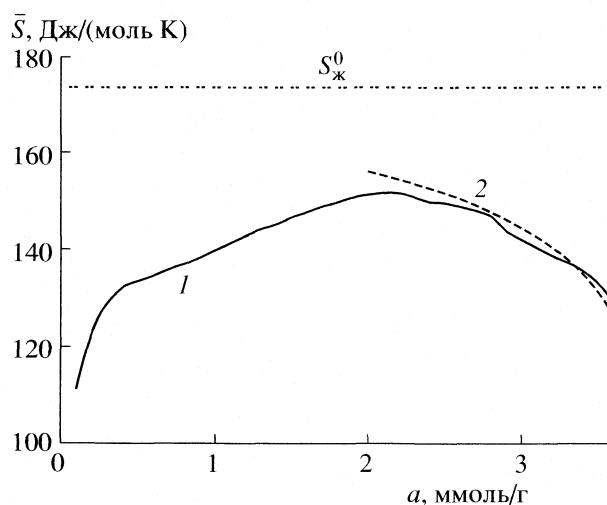


Рис. 5. Сравнение дифференциальных энтропий, рассчитанных по уравнениям: 1 – (1) и 2 – (5).

ным. Величины  $\tilde{S}(\Gamma)$  с ростом адсорбции довольно резко падают. При  $T \geq 423$  К становится заметно, что затем это падение сменяется ростом, однако  $\tilde{S}(\Gamma)$  остается меньше  $S_{\text{ж}}^0$ . Это происходит из-за того, что адсорбент неизбежно навязывает молекулам адсорбата некоторую упорядоченность. На рис. 4 представлены зависимости  $\tilde{S}(\Gamma)$  при постоянных степенях заполнения. С ростом  $T$  значения  $\tilde{S}$  увеличиваются, причем вблизи  $T = 373$  К наблюдается излом, особенно хорошо заметный при  $\theta = 0.9$ .

Как мы уже упоминали, рассчитанные по уравнению (1) значения  $\tilde{S}^s$  являются избыточными, а  $\bar{S}$ , рассчитанная по уравнению М.М. Дубинина (5), соответствует полному содержанию. Значение

$\Gamma$  отличается от  $a$  на величину, равную произведению адсорбционного объема на плотность газообразного адсорбата. В условиях нашего эксперимента эта разница пренебрежимо мала. Поэтому на рис. 5 мы сопоставили две эти величины при 303 К. Они хорошо совпадают. Уравнение (1) позволяет вычислить  $\bar{S}(\Gamma)$  во всем интервале измеренных заполнений. Однако область применения теории объемного заполнения микропор к нашему образцу ограничена степенями заполнения  $0.5 < \theta < 1$ , так как только в этом интервале экспериментальные данные удовлетворительно описываются термическим уравнением адсорбции Дубинина М.М. Также интересно отметить, что

термический коэффициент предельной адсорбции  $\alpha$ , вычисленный по уравнению Дубинина (см. [6], стр. 21) не совпадает с коэффициентами, рассчитанными с использованием предельных значений адсорбции, оцененными по экспериментальным зависимостям дифференциальных калориметрических теплот от заполнений. Коэффициент  $\alpha$ , рассчитанный для температурного интервала  $303 \leq T \leq 373$  К, меньше вычисленного по уравнению Дубинина, а в интервале  $398 \leq T \leq 473$  К – больше.

На основании анализа полученных данных можно предположить, что при температуре около 373 К происходит изменение механизма адсорбции, а при больших степенях заполнения меняется и термодинамическое состояние адсорбированного бензола.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Б.В., Морева А.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1492.
2. Лопаткин А.А., Морева А.А., Кузнецов Б.В. // Там же. 2003. Т. 77. № 7. С. 1279.
3. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 99.
4. Пейс Е. // Межфазовая граница газ–твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 98.
5. Раковский А.В. Введение в физическую химию. М.: ОНТП, 1938. С. 677.
6. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. С. 75.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183:543.422

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СЛОЖНЫХ  
ОКСИДНЫХ СИСТЕМ  $(Y, La_{0.1})Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$  ( $x = 0.1-0.7$ ) И  $Y_{0.1}Pr_{0.3}Zr_{0.6}O_{2-\delta}$**

© 2007 г. А. Н. Харланов\*, Л. Н. Икрянникова\*, В. В. Лунин\*, А. Ю. Стахеев\*\*

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

\*\*Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: kharl@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.

Методами ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы физико-химические свойства поверхности сложных оксидных систем  $Y_{0.1}Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ ,  $La_{0.1}Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$  ( $x = 0.1-0.7$ ) и  $Y_{0.1}Pr_{0.3}Zr_{0.6}O_{2-\delta}$ . Отмечено значительное обогащение поверхности твердых растворов катионами редкоземельных элементов (церия или празеодима) в процессе синтеза образцов. Показано, что для церий-циркониевых твердых растворов характерно равномерное распределение катионов церия по поверхности, тогда как поверхность твердого раствора  $Y_{0.1}Pr_{0.3}Zr_{0.6}O_{2-\delta}$  покрыта кластерами и даже фазой оксида празеодима. Установлено, что восстановительная обработка в водороде с последующим реокислением приводит к сегрегации катионов церия на поверхности оксидной системы  $Y_{0.1}Ce_{0.3}Zr_{0.6}O_{2-\delta}$  уже при 770 К.

Сложные оксидные системы  $CeO_2-ZrO_2$  широко применяются в качестве компонентов трехмаршрутных катализаторов, способных одновременно нейтрализовать CO, углеводороды и  $NO_x$  [1, 2]. Высокая каталитическая активность этих систем сочетается с термической стабильностью и высокой емкостью по кислороду [3–6], благодаря которой они могут работать как буфер кислорода в моменты быстрых колебаний состава выхлопной смеси. Так как указанные системы обладают уникальными объемными свойствами, большое внимание исследователей привлечено к изучению кристаллической структуры и подвижности кислорода в объеме [7–11]. Установлено, что допирование малым количеством гетероэлектронных ионов, например  $Y^{3+}$  или  $La^{3+}$ , позволяет стабилизировать предпочтительную кубическую модификацию при относительно низком содержании церия ( $\leq 30$  мол. %) и сильно влияет на способность церия к восстановлению [12, 13]. В то же время показано, что празеодим, так же как церий, образует с  $ZrO_2$  композиции, способные выступать буфером кислорода [14–16]. Это противоречит нашим данным [17]; однако каталитическая активность празеодим-циркониевых образцов в реакции окисления CO значительно выше, чем  $(Y_{0.15})-CeO_2-ZrO_2$ .

Вопрос о специфике свойств поверхности сложных оксидных систем, несомненно, один из основных. Формирование твердых растворов может значительно влиять на адсорбционные и каталитические свойства. Так, нами было показано, что на поверхности сложных иттрий-церий-циркониевых систем, подвергнутых термовакуумной обработке, формируются несколько типов элек-

тронодонорных центров, которые не наблюдаются на поверхности чистых  $CeO_2$  или  $ZrO_2$  [18]. С другой стороны, введение трехвалентных катионов  $Y^{3+}$  или  $La^{3+}$  снижает количество электроноакцепторных центров на катионах циркония, стабилизируя катионы  $Ce^{3+}$  [19].

В данной работе методами ИК-спектроскопии диффузного отражения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследованы свойства поверхности сложных оксидных систем  $(Y, La_{0.1})Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$  ( $x = 0.1-0.7$ ),  $Y_{0.1}Pr_{0.3}Zr_{0.6}O_{2-\delta}$  и  $Y_{0.1}Pr_{0.15}Ce_{0.15}Zr_{0.6}O_{2-\delta}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложные оксидные системы синтезировали методом соосаждения из водных растворов  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  и  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich) с концентрацией катионов 0.2 М водным раствором аммиака. Величину pH осаждения поддерживали на уровне 9.1–9.5. Осадки тщательно промывали и высушивали при комнатной температуре в течение суток, после чего прокаливали на воздухе при 920 К в течение 4 ч. По данной методике получали твердые растворы [13]. Более детальное описание процедуры синтеза описано в [18].

Образцы оксида  $CeO_2$ , нанесенного на  $ZrO_2$ , готовили методом пропитки моноклинного диоксида циркония водным раствором  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Образцы подвергали сушке и последующему прокаливанию, как описано выше. В тексте эти образцы обозначены как  $CeO_2(2\text{мол. \%})/ZrO_2$ . Физико-химические свойства полученных образцов представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Фазовый состав и величина удельной поверхности исходных образцов

| № | Образец   | Фазовый состав | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г |
|---|---|----------------|------------------------------|
| 1 | Ce <sub>0,08</sub> Zr <sub>0,92</sub> O <sub>2-δ</sub>                                    | t + m (сл.)    | 50                           |
| 2 | Y <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,8</sub> O <sub>2-δ</sub>                     | с              | 73                           |
| 3 | La <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,8</sub> O <sub>2-δ</sub>                    | с              | 74                           |
| 4 | Ce <sub>0,3</sub> Zr <sub>0,7</sub> O <sub>2-δ</sub>                                      | t + c (сл.)    | 73                           |
| 5 | Y <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,3</sub> Zr <sub>0,6</sub> O <sub>2-δ</sub>                     | с              | 70                           |
| 6 | La <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,3</sub> Zr <sub>0,6</sub> O <sub>2-δ</sub>                    | с              | 75                           |
| 7 | Y <sub>0,1</sub> Pr <sub>0,15</sub> Ce <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,6</sub> O <sub>2-δ</sub> | с              | 30                           |
| 8 | Y <sub>0,1</sub> Pr <sub>0,3</sub> Zr <sub>0,6</sub> O <sub>2-δ</sub>                     | с              | 13                           |

Обозначения: m – моноклинная, t – тетрагональная, c – кубическая фаза, сл. – следы.

Величину удельной поверхности определяли хроматографически по термодесорбции азота. Фазовый состав определяли с помощью камеры Гинье FR-552 с CuK<sub>α1</sub>-излучением и Ge ( $a = 0.5665749$  нм) в качестве внутреннего стандарта. Фазовый состав идентифицировали в соответствии с библиотекой ASTM.

ИК-спектры диффузного отражения получали на фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker). Образцы предварительно подвергали термовакуумной обработке. Порошкообразную фракцию образца (0.05–0.25 мм) помещали в кварцевую ампулу с окном из CaF<sub>2</sub> для регистрации ИК-спектров, соединенную с вакуумной системой. Образцы прокачивали при заданной температуре 2 ч на воздухе и 2 ч в вакууме не хуже 10<sup>-2</sup> Па, после этого ампулу отсоединяли от системы, образец пересыпали в ИК-кювету и регистрировали спектр гидроксильного покрова. Окислительно-восстановительной обработке образцы подвергали после термовакуумной обработки. После окислительной и восстановительной обработок образцы откачивали при той же температуре.

РФЭС-анализ выполняли на спектрометре XSAM 800 (Kratos Analytical) с источником излучения MgK<sub>α</sub> ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Вакуум в системе в процессе анализа создавали не хуже  $5 \times 10^{-8}$  Па. Энергии связи определяли относительно линии 1s углерода (285.0 эВ). Соотношение концентраций элементов на поверхности определяли из интегральных интенсивностей пиков по методике [20]. Для разделения пиков использовали вычислительный пакет Origin 6.1. РФЭС-анализ выполняли для свежих и восстановленных образцов. Восстановление образцов осуществляли в режиме программированного подъема температуры со скоростью 10 К/мин в атмосфере водорода от 298 до 1470 К (более подробно методика описана в [13]). После этого образцы охлаждали до ком-

натной температуры в токе аргона, выносили на воздух и прессовали в таблетки. Поскольку при выносе на воздух возможно частичное реокисление, образцы дополнительно восстанавливали при 823 К в камере спектрометра перед регистрацией спектра. Изменения в РФЭС-спектре после этой обработки были незначительны.

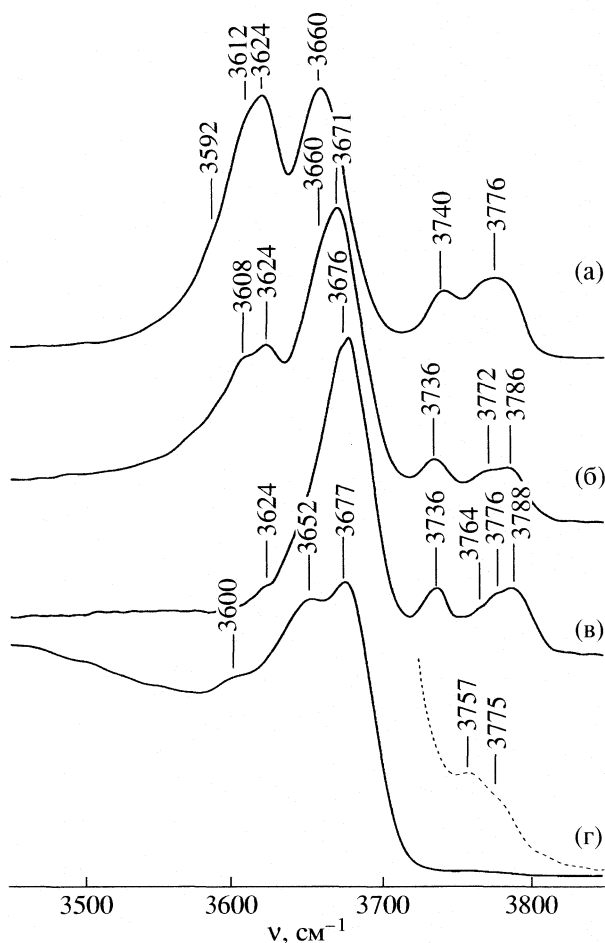
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование гидроксильного покрова методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр гидроксильного покрова оксидных катализаторов зависит от кристаллографической ориентации поверхности и состояния катионов на поверхности [21, 22], поэтому исследование поверхностных гидроксидов может дать полезную информацию о структуре поверхности и концентрации катионов на поверхности твердых растворов. Как мы предполагали, окислительная и восстановительная обработки существенно влияют на вид спектра.

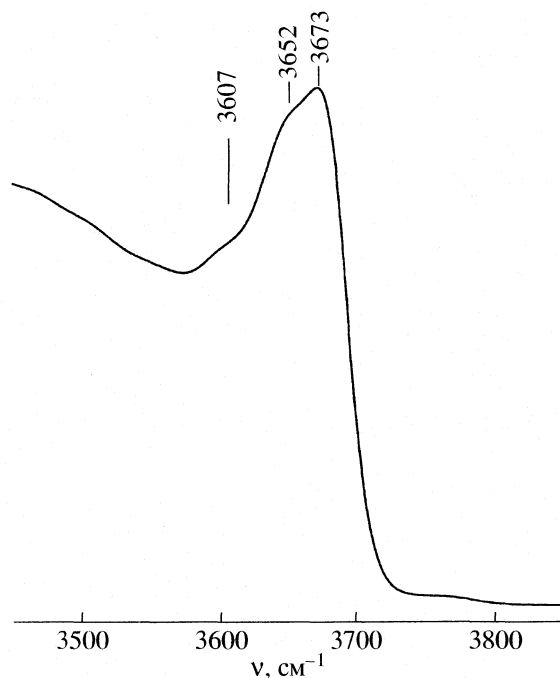
ИК-спектр гидроксильного покрова Ce<sub>0,08</sub>Zr<sub>0,92</sub>O<sub>2-δ</sub> после термовакуумной обработки при 773 К (рис. 1а) представляет собой суперпозицию интенсивных полос поглощения (п.п.) при 3624, 3660, 3740 и 3786–3764 см<sup>-1</sup>. На их фоне можно выделить менее интенсивные полосы 3592 и 3612 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения при 3786–3764 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к терминальным Zr–ОН(I) гидроксильным группам, тогда как 3740 и 3660 см<sup>-1</sup> соответствуют мостиковым гидроксильным группам, координированным двумя Zr–ОН(II) и тремя Zr–ОН(III) катионами поверхности соответственно [22].

Широкая полоса при 3612–3624 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к поглощению поверхностных бикарбонатов, возникающих в результате взаимодействия поверхностных гидроксильных групп с атмосферным СО. Вероятно, температура термовакуумной обработки недостаточна для полного их разложения или эти бикарбонаты локализованы в захлопнувшихся полостях [23].

Плохо разрешенная полоса терминальных гидроксильных групп представляет собой суперпозицию п.п. 3786, 3776 и 3764 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены к ОН-группам, локализованным на гранях различных кристаллографических направлений тетрагонального ZrO<sub>2</sub>. С другой стороны, высокая относительная интенсивность п.п. 3776 см<sup>-1</sup> указывает на присутствие фрагментов поверхности со структурой, близкой к структуре граней (111)m и ( $\bar{1}$ 11)m моноклинного диоксида циркония. Это подтверждается присутствием мостиковых групп Zr–ОН(II) с п.п. при 3740 см<sup>-1</sup>. Как было показано в [24], п.п. при 3733–3736 см<sup>-1</sup> наблюдаются в спектрах гидроксидов тетрагонального ZrO<sub>2</sub>, а п.п. при 3740–3744 см<sup>-1</sup> – моноклинного ZrO<sub>2</sub>.



**Рис. 1.** Спектры поглощения гидроксильного покрова исходных образцов (а – 1, б – 2, в – 5, г – 8) после термовакуумной обработки при 770 К.



**Рис. 2.** Спектр поглощения гидроксильного покрова  $\text{PrO}_y$  после термовакуумной обработки при 770 К.

Таким образом, поверхность образца 1 образована как тетрагональными, так и моноклинными фрагментами. Это согласуется с данными РФА (табл. 1). Интенсивная п.п.  $3660 \text{ см}^{-1}$  характерна для тетрагонального  $\text{ZrO}_2$  и может быть отнесена к мостиковым гидроксильным группам  $\text{Zr-OH(III)}$  [22].

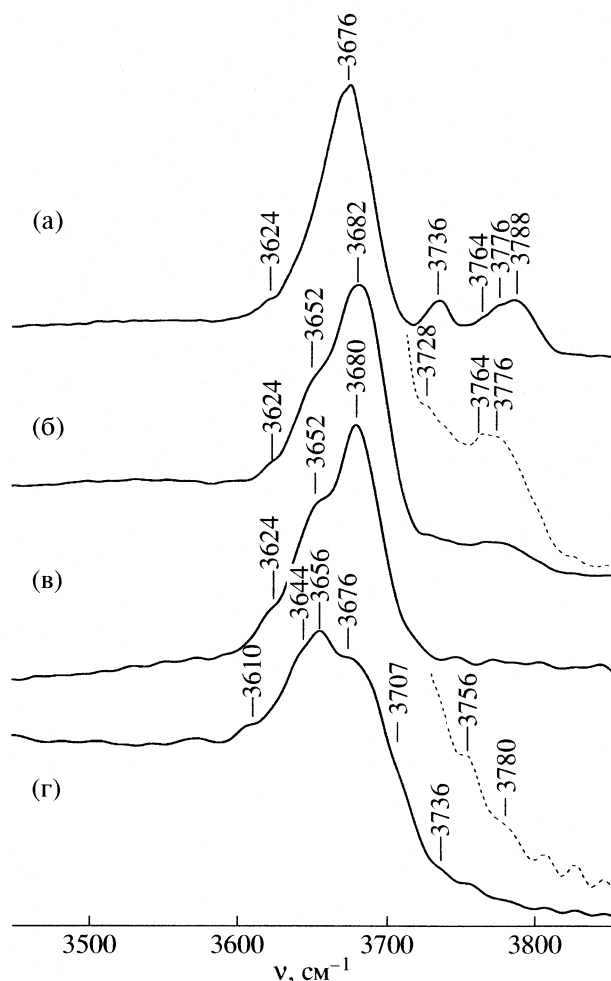
Мы ожидали обнаружить полосы поглощения, соответствующие гидроксильным группам, локализованным на распределенных по поверхности катионах церия. Известно, что в ИК-спектре гидроксильного покрова флюоритоподобного  $\text{CeO}_2$  присутствуют интенсивные п.п. при  $3710\text{--}05 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{Ce-OH(I)}$ ),  $3660\text{--}50$  и  $3634 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{Ce-OH(II)}$ ), а также слабые п.п. при  $3600\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{Ce-OH(III)}$ ) [25–27]. Однако в спектре гидроксильного покрова твердого раствора  $\text{Ce}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}$  (образец 1) мы не наблюдали характерных для гидроксильного покрова  $\text{CeO}_2$  полос поглощения.

В случае образца 2 с кубической структурой п.п. при  $3660 \text{ см}^{-1}$  наблюдается в виде плохо разрешенного плеча на крыле интенсивной п.п.  $3671 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1б). Понижение относительной интенсивно-

сти п.п.  $3660 \text{ см}^{-1}$  и появление в спектре интенсивной п.п.  $3671 \text{ см}^{-1}$  указывают на изменение преимущественной кристаллографической ориентации с (111) на (101) и (110). Экспериментально показано, что п.п. с частотами выше  $3670 \text{ см}^{-1}$  характерны для упорядоченной структуры диоксида циркония, тогда как полоса  $3660 \text{ см}^{-1}$  характерна для гидроксильного покрова диоксида циркония с высокодефектной структурой поверхности. Таким образом, можно сделать заключение о более упорядоченной структуре поверхности образца 2, являющейся следствием его более однородной кристаллической структуры. Полоса поглощения при  $3736 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к ИК-поглощению мостиковых гидроксильных групп  $\text{Zr-OH(II)}$  на грани [002] флюоритоподобного  $\text{ZrO}_2$  [22].

Увеличение концентрации  $\text{CeO}_2$  в твердом растворе до 30 мол. % не вызывает каких-либо значимых изменений в ИК-спектре гидроксильного покрова (рис. 1в), при этом полоса поглощения гидроксильных групп, локализованных на катионах  $\text{Y}^{3+}$ , также не наблюдается. ИК-спектр образца 2 гидроксильного покрова соответствует спектру гидроксильного покрова кубического  $\text{ZrO}_2$  [22].

ИК-спектры поглощения гидроксильного покрова образца 8 (рис. 1г) образованы двумя интенсивными п.п.  $3677$  и  $3652 \text{ см}^{-1}$  и плечом при  $3600 \text{ см}^{-1}$ , что в точности соответствует спектру гидроксильного покрова чистого  $\text{PrO}_y$  (рис. 2). По аналогии с ИК-спектром гидроксильного покрова  $\text{CeO}_2$  [25] мы относим п.п. при  $3677$  и  $3652 \text{ см}^{-1}$  к мостиковым  $\text{Pr-OH(II)}$ , а п.п.  $3600 \text{ см}^{-1}$  –



**Рис. 3.** Спектры поглощения гидроксильного покрова образца 5 после различных видов обработки: а – термовакуумная обработка при 770 К, б и в – восстановление в водороде при 620 и 770 К соответственно; г – реокисление в кислороде при 770 К.

к мостиковым Pr–ОН(III) гидроксильным группам. Однако отсутствие в спектре п.п. терминальных ОН(I)-групп 3705–3710  $\text{см}^{-1}$  удивительно, с другой стороны, данная полоса не наблюдалась и в спектре чистого  $\text{PrO}_x$ . Согласно [26], терминальные гидроксилы на поверхности  $\text{CeO}_2$  термически нестабильны и удаляются при термовакуумной обработке при 473 К. Подобное объяснение может быть применено в случае празеодимсодержащих образцов. Наличие хорошо разрешенных п.п. 3750–3780  $\text{см}^{-1}$  терминальных гидроксильных групп однозначно указывает на присутствие на поверхности катионов циркония. Полученные результаты позволяют нам сделать вывод, что поверхность образца 8 покрыта кластерами или даже фазой оксида празеодима  $\text{PrO}_y$ .

Как было показано ранее [13], циклическая окислительно-восстановительная обработка при температуре не выше 1220 К не приводит к значи-

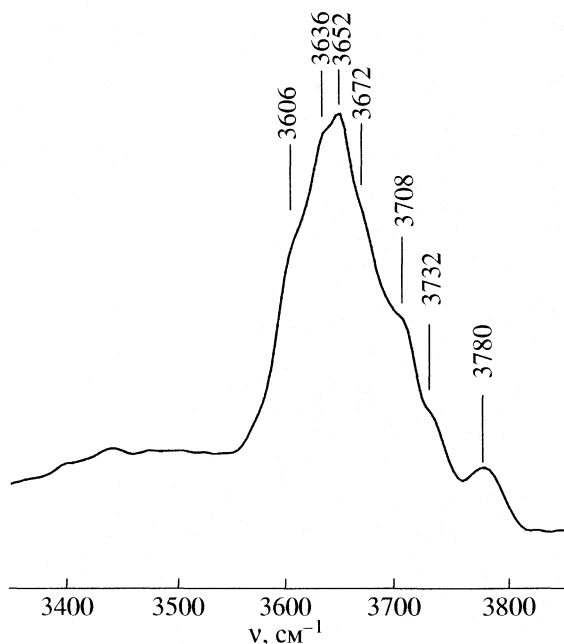
мым изменениям объемных свойств твердых растворов. Однако поверхность и приповерхностный слой испытывают изменения при циклической окислительно-восстановительной обработке даже при меньших температурах (570–870 К). В данном случае, согласно данным КР-спектроскопии [13], в ходе восстановительной обработки катализатора при  $T < 1220$  К отмечено значительное разупорядочение кислородной подрешетки. Очевидно, что изменения структуры поверхности должны найти отражение в изменении ИК-спектра гидроксильного покрова. Для исследования мы выбрали образец 5. На рис. 3 представлен ИК-спектр гидроксильного покрова после предварительного восстановления в водороде.

Как можно заметить, восстановительная обработка при 620 К приводит к появлению п.п. 3652  $\text{см}^{-1}$  в виде плеча на крыле интенсивной п.п. 3682  $\text{см}^{-1}$ . Относительная интенсивность п.п. 3652  $\text{см}^{-1}$  возрастает после восстановления при 770 К. Эту полосу мы относим к мостиковым гидроксильным группам Ce–ОН(II). Таким образом, восстановительная обработка, вероятно, приводит к появлению катионов церия на поверхности.

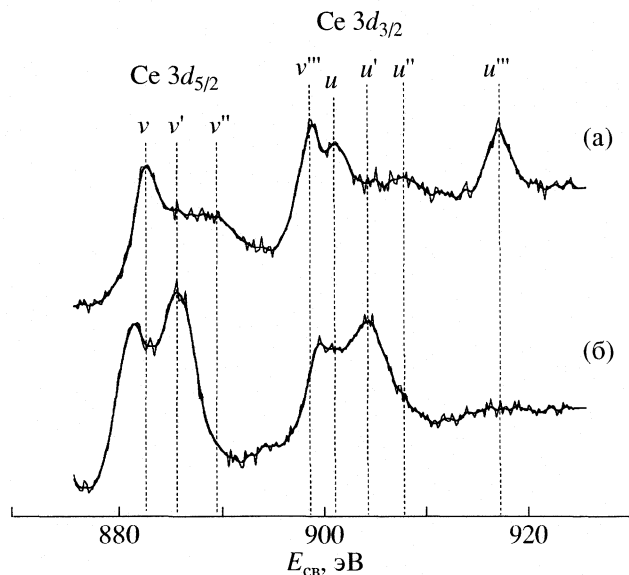
Можно ожидать, что реокисление должно восстановить первоначальный вид спектра. Однако окисление при 770 К с последующей откачкой кислорода из системы приводит к существенным изменениям спектра иттрий-церий-циркониевого твердого раствора (рис. 3д). Полоса поглощения 3676  $\text{см}^{-1}$  появляется только в виде плеча на фоне интенсивной п.п. 3656  $\text{см}^{-1}$ , тогда как интенсивность п.п. 3780 и 3736  $\text{см}^{-1}$  значительно снижается по сравнению с первоначальным спектром. Также появляются п.п. при 3707 и 3644  $\text{см}^{-1}$ . Появление п.п. 3644, 3656 и 3707  $\text{см}^{-1}$  указывает на присутствие катионов церия на поверхности твердых растворов.

В дополнение к образцам, полученным методом соосаждения, был синтезирован образец  $\text{CeO}_2(2 \text{ мол. \%})/\text{ZrO}_2$  методом пропитки диоксида циркония водным раствором нитрата церия с последующим прокаливанием при 920 К. Согласно данным РФА, фаза оксида церия после прокаливания не наблюдается. Данный факт позволяет полагать, что  $\text{CeO}_2$  распределяется по поверхности тонким рентгеноаморфным слоем, а часть катионов церия образуют твердый раствор замещения с катионами циркония на поверхности. Спектр поглощения свежего  $\text{CeO}_2(2 \text{ мол. \%})/\text{ZrO}_2$ , представленный на рис. 4, схож со спектром образца 5 после реокисления. Таким образом, восстановление с последующим реокислением приводит к сегрегации катионов церия на поверхности твердого раствора 5.

Можно заметить после реокисления появление широкого плеча в низкочастотном диапазоне 3600–3400  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3д), соответствующего водо-



**Рис. 4.** Спектр поглощения гидроксильного покрова  $\text{CeO}_2(2 \text{ мол. \%})/\text{ZrO}_2$  после термовакуумной обработки при 770 К.



**Рис. 5.** РФЭ-спектры образца 5: а – исходного ( $T_{\text{прок}} = 920 \text{ К}$ ), б – восстановленного в водороде при 1470 К.

родно связанным ОН-группам, что указывает на увеличение концентрации гидроксильных групп на поверхности. Эти данные иллюстрируют способность церий-циркониевых систем адсорбировать водород (как и  $\text{CeO}_2$  [2, 26] и  $\text{ZrO}_2$  [28]), который потом реагирует при окислении.

В соответствии с нашими данными, гидроксильный покров мало чувствителен к присутствию катионов церия или празеодима в случае равномерного их распределения по поверхности. Однако, когда на поверхности церий-циркониевой оксидной системы протекает процесс сегрегации катионов церия, в спектрах гидроксильного покрова появляются новые полосы поглощения, соответствующие ОН-группам, локализованным на этих катионах.

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.** РФЭ-спектры  $\text{Ce } 3d$  для всех исходных образцов имеют одни и те же особенности (на рис. 5а в качестве примера показан только спектр образца 5). Фотоэлектронные максимумы могут быть отнесены, в основном, к хорошо известным дублетам  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . В соответствии с [29–31], компонента с высокой энергией связи  $u'''$  ( $v'''$ ) является характеристикой состояния  $\text{Ce}^{4+}$ , тогда как  $u'$  ( $v'$ ) присутствует только в спектре  $\text{Ce}^{3+}$ . Как можно видеть из спектра рис. 5а, катионы церия находятся в частично восстановленном состоянии в свежих образцах. Наши предыдущие эксперименты показали, что в чистом  $\text{CeO}_2$  катионы церия находятся в состоянии  $\text{Ce}^{4+}$ , т.е. поверхность сложных оксидов легче восстанавливается

по сравнению с чистым оксидом церия. Восстановление образца 5 в водороде при 1470 К (рис. 5б) приводит к полному переходу церия из  $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{Ce}^{3+}$ .

РФЭ-спектры  $\text{Zr } 3d$  представлены на рис. 6 (в качестве примера показан только спектр образца). Было проведено разделение пиков, за основу взяты хорошо известные значения энергии связи для  $\text{Zr}^{4+} 3d$  (182.4 эВ для  $\text{Zr}^{4+} 3d_{5/2}$ , 184.8 эВ для  $\text{Zr}^{4+} 3d_{3/2}$ ) и сдвига (1.0–1.1 эВ) между максимумами фотоэмиссии с энергетических уровней  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{3+}$  [29]. Ширина пика варьируется на уровне 0.9–1.5 эВ. Как можно заметить, в первоначальном спектре энергия связи в фотоэмиссии с уровня  $\text{Zr } 3d$  соответствует состоянию катионов  $\text{Zr}^{4+}$ . Компоненты, соответствующей состоянию  $\text{Zr}^{3+}$ , не отмечено. Восстановительная обработка при 1470 К приводит к появлению дополнительной малоинтенсивной компоненты, соответствующей состоянию  $\text{Zr}^{3+}$  в спектре образца 5 (рис. 6б). Нагрев в водороде приводит к частичному восстановлению катионов циркония. К сожалению, степень восстановления точно определить невозможно вследствие малой интенсивности линий  $\text{Zr}^{3+}$ . Как было показано ранее, восстановление  $\text{Zr}^{4+}$  до  $\text{Zr}^{3+}$  в твердом растворе  $\text{CeO}_2(12 \text{ мол. \%})\text{-ZrO}_2$  начинается при  $T \leq 1470 \text{ К}$  [32]; в соответствии с нашими данными, увеличение содержания  $\text{CeO}_2$  в церийсодержащих образцах приводит к снижению этого порога.

РФЭ-спектр  $\text{Pr } 3d$  исходного образца 8 и интерпретация пиков представлены на рис. 7. РФЭ-спектр  $\text{Pr } 3d$  для образца 7 подобен и на рисунке не представлен. Оба спектра похожи на РФЭ-спектр  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  [32]. В соответствии с [33], компонента  $a$  ( $a'$ ), как и относительно интенсивная  $c$  ( $c'$ ),

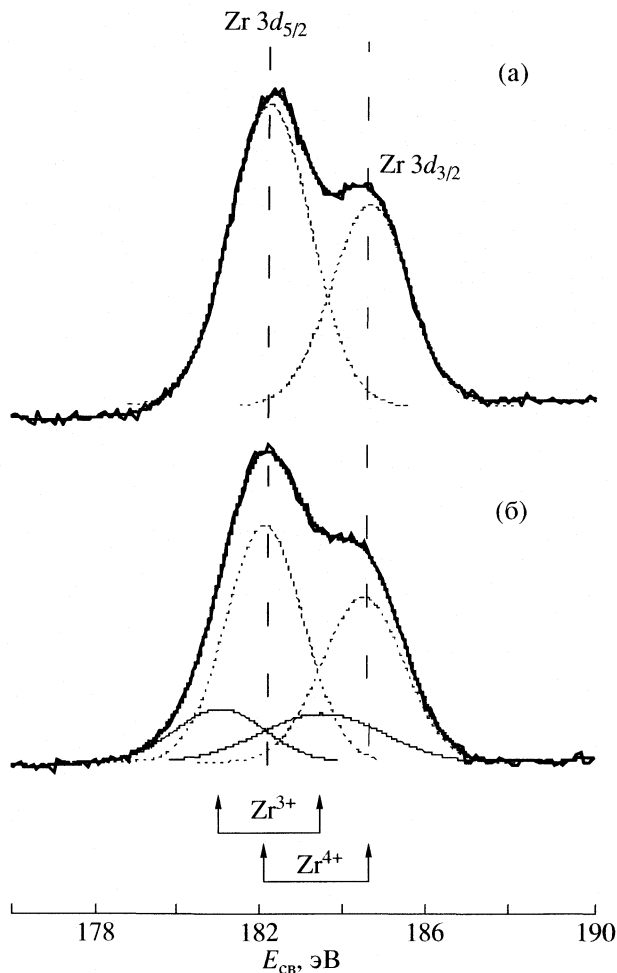


Рис. 6. РФЭ-спектры Zr 3d образца 5; а, б – см. рис. 5.

указывают на присутствие  $\text{Pr}^{4+}$  в окисленном состоянии на поверхности твердых растворов 7 и 8. Спектр фотоэмиссии с Zr 3d-уровня празеодимсодержащих образцов соответствует катионам  $\text{Zr}^{4+}$ .

Таблица 2. Соотношение концентраций катионов на поверхности исходных образцов 1–8 (см. табл. 1) – стехиометрическое (I) и по данным РФЭС (II)

| Образец | Ce(Pr)/Zr                    |                              | Y(La)/Zr |      |
|---------|------------------------------|------------------------------|----------|------|
|         | I                            | II                           | I        | II   |
| 1       | 0.08                         | 0.17                         | –        | –    |
| 2       | 0.13                         | 0.20                         | 0.13     | 0.16 |
| 3       | 0.13                         | 0.18                         | 0.13     | 0.09 |
| 4       | 0.43                         | 0.75                         | –        | –    |
| 5       | 0.50                         | 1.04                         | 0.17     | 0.26 |
| 6       | 0.50                         | 0.69                         | 0.17     | 0.12 |
| 7       | Ce/Zr = 0.25<br>Pr/Zr = 0.25 | Ce/Zr = 0.51<br>Pr/Zr = 0.54 | 0.17     | 0.26 |
| 8       | 0.50                         | 0.98                         | 0.17     | 0.22 |

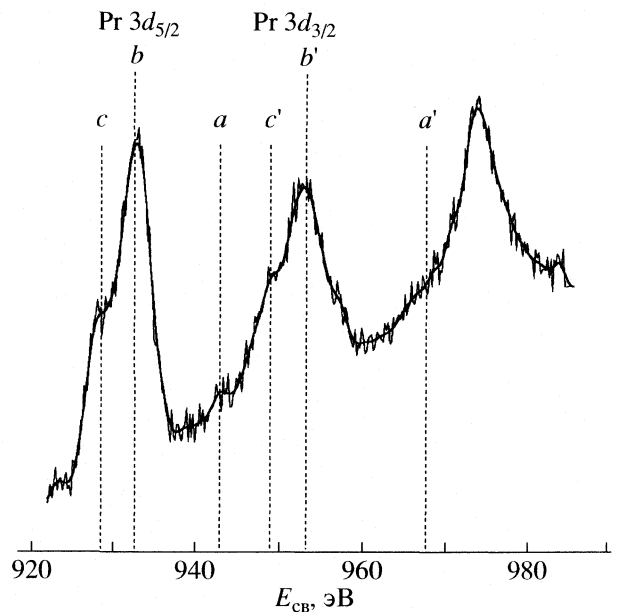


Рис. 7. РФЭ-спектры Pr 3d исходного образца 8.

После восстановительной обработки при 1470 К каких-либо заметных изменений в Pr 3d-спектре образца 8 не наблюдается; напротив, спектр Zr 3d подобен представленному на рис. 6б для образца 5, восстановленного в сходных условиях, т.е. отмечено присутствие и  $\text{Zr}^{3+}$ -катионов.

Соотношение концентраций катионов на поверхности приведено в табл. 2. Наши результаты показывают значительное обогащение поверхности катионами редкоземельных элементов (церия или празеодима) в процессе синтеза образцов. Действительно, концентрация церия по отношению к цирконию на поверхности превышает стехиометрическое значение практически для всех образцов. Соотношение Ce/Zr на поверхности приближается к стехиометрическому для лантан-допированных образцов.

Обогащение поверхности трехвалентными катионами имеет место в случае иттрий-допированных твердых растворов. Концентрация ионов лантана на поверхности лантан-допированных образцов, наоборот, ниже, чем в объеме. Такое различное поведение, по-видимому, обусловлено различными ионными радиусами  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$ .

Таким образом, по данным РФЭС, твердые растворы, синтезированные методом соосаждения, неоднородны по составу. В процессе восстановительной обработки образца 5 при 1470 К происходит значительный рост соотношения концентраций Ce/Zr (табл. 3), тогда как для празеодимсодержащего образца отмечена противоположная тенденция. Данные о сегрегации катионов церия на поверхности образца 5 в процессе восстановительной обработки при 770 К совпадают

**Таблица 3.** Соотношение концентраций катионов на поверхности образцов 5 и 8, восстановленных в водороде при 1470 К, – стехиометрическое (I) и по данным РФЭС (II)

| Образец | Ce(Pr)/Zr |      | Y/Zr |      |
|---------|-----------|------|------|------|
|         | I         | II   | I    | II   |
| 5       | 0.50      | 1.70 | 0.17 | 0.29 |
| 8       | 0.50      | 1.18 | 0.17 | 0.26 |

ют с полученными на основании анализа ИК-спектров гидроксильного покрова.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32869), Федеральной целевой научно-технической Программы (ФЦНТП) (грант 2005-РИ-112.0/001/056), гранта Президента РФ НШ-70022.2006.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. // *Catalysis Today*. 1999. V. 50. P. 285.
- Trovarelli A. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1996. V. 38. P. 439.
- Murota T., Hagesawa T., Aozasa S. et al. // *J. Alloys Compounds*. 1993. V.193. P. 298.
- Fornasiero P., Di Monte R. // *J. Catal.* 1995. V. 151. P. 168.
- Yao H.C., Yao Y.F. Yu. // *Ibid.* 1984.V. 86. P. 254.
- Pengpanich S., Meeyoo V., Rirksomboon T., Bunyakit K. // *Applied Catalysis A: General*. 2002. V. 234. P. 221.
- Liotta L.F., Pantaleo G., Macaluso A. et al. // *J. Sol-Gel Science and Technology*. 2003. V. 28. P. 119.
- Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Kaspar J. // *J. Catal.* 1996. V. 44. P. 173.
- Balducci G., Kaspar J., Fornasiero P. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 1750.
- Di Monte R., Fornasiero P., Graziani M., Kaspar J. // *J. Alloys Comp.* 1998. V. 275. P. 877.
- Fornasiero P., Kaspar J., Sergio V., Graziani M. // *J. Catal.* 1999. V. 182. P. 56.
- Vidmar P., Fornasiero P., Kaspar J. et al. // *Ibid.* 1997. V. 171. P. 160.
- Ikryannikova L.N., Aksenov A.A., Markaryan G.L. et al. // *Applied Catalysis A: General*. 2001. V. 210. № 1–2. P. 225.
- Logan A.D., Shelef M. // *J. Mater. Res.* 1994. V. 9. № 2. P. 468.
- Narula C.K., Haack L.P., Chun W. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. P. 3634.
- Rossignol S., Descorme C., Kappenstein C., Duprez D. // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. P. 2587.
- Ikryannikova L.N., Markaryan G.L., Kostyuk B.G. et al. // *Materials Letters*. 2002. V. 52. № 4–5. P. 283.
- Markaryan G.L., Ikryannikova L.N., Muravieva G.P. et al. // *Colloid and Surfaces A*. 1999. V. 151. № 3. P. 435.
- Ikryannikova L.N., Markaryan G.L., Kharlanov A.N., Lumina E.V. // *Applied Surface Science*. 2003. V. 207. № 1–4. P. 100.
- Scofield J.H. // *J. Electron Spectrosc. Related Phenomena*. 1976. V. 9. P. 29.
- Morterra C., Cerrato G., Ferroni L. // *Mater. Chem. Phys.* 1994. V. 37. P. 243.
- Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В. // *Журн. физ. химии*. 1997. Т. 71. № 9. С. 1672.
- Daturi M., Binet C., Bernal S. et al. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1998. V. 94. № 8. P. 1143.
- Hertl W. // *Langmuir*. 1989. V. 5. № 1. P. 96.
- Binet C., Daturi M., Lavalley J.-C. // *Catalysis Today*. 1999. V. 50. P. 207.
- Laachir A., Perrichon V., Badri A. et al. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991. V. 87. № 10. P. 1601.
- Soria J., Martinez-Arias A., Conesa J.C. // *Ibid.* 1995. V. 91. № 11. P. 1669.
- Trunschke A., Hoang D.L., Lieske H. // *Ibid.* 1995. V. 91. № 24. P. 4441.
- Zhu H.-Y., Hirata T. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1993. V. 12. P. 749.
- Ingo G.M., Mattogno G., Zacchetti N. et al. // *Mater. Sci. Lett.* 1999. V. 10. P. 320.
- Galtayries A., Sporcken R., Riga J. et al. // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1998. V. 88–91. P. 951.
- Zhu H.-Y., Hirata T., Muramatsu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992. V. 75. № 10. P. 2843.
- Sinev M.Yu., Graham G.W., Haack L.P., Shelef M. // *J. Mat. Res.* 1996. V. 11. № 8. P. 1060.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.353:544.722.2:544.723.2.023.221

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АДсорбЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДНЫЙ РАСТВОР–ГАЗ

© 2007 г. А. А. Федорова, М. В. Улитин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: physchem.isuct.ru

Поступила в редакцию 23.05.2006 г.

Экспериментально измерены поверхностные натяжения водных растворов хлоридов водорода, натрия и калия. Получены изотермы избыточной адсорбции электролитов на границе раздела фаз жидкость–газ. Установлено, что зависимости поверхностного натяжения растворов от концентрации растворенных веществ имеют экстремальный характер, и поверхностно-инактивные свойства электролитов устойчиво проявляются при концентрациях выше 0.3 М. Показано, что состав поверхностных слоев определяет энергию сольватационных взаимодействий в растворах, а экстремальный вид изотерм поверхностного натяжения и избыточной адсорбции связан с особенностями поведения индивидуальных ионов в адсорбционном слое межфазной поверхности.

Исследования закономерностей адсорбции на поверхности жидкостей составляют научную основу для решения разнообразных теоретических и прикладных проблем [1–4]. Так, экспериментальные данные по поверхностному натяжению необходимы для целенаправленного регулирования поверхностной активности, смачивающих и адгезионных свойств жидкофазных материалов [1, 2]. Для электролитов концентрации ионов в поверхностных слоях служат основой расчета поверхностных потенциалов и коэффициентов активности индивидуальных ионов в растворах [3–5].

Свойства поверхностных слоев в растворах поверхностно-активных веществ исследованы в [1, 2]. Однако имеющаяся информация о влиянии природы и концентрации растворенных веществ на поверхностное натяжение растворов электролитов крайне ограничена [6–9]. Так, авторы [6] показали, что поверхностное натяжение водных растворов при различных концентрациях солей и гидроксида натрия линейно падает с ростом температуры. Такой характер зависимости не находит подтверждения в теории адсорбции на поверхности жидкостей [1, 10].

Известно [11], что эффекты изменения структуры и сольватационных свойств растворов оказывают наиболее сильное влияние на вид диаграмм состав–свойство в области низких концентраций растворенных веществ. Авторами [12] показано, что поверхностные натяжения водных растворов в области концентраций хлоридов водорода и калия 0.05–0.1 М имеют экстремумы, которые связаны с изменением ориентации молекул воды и ионов гидроксония на границе раздела фаз, а также адсорбционной способности ионов водорода, калия и хлора. В то же время величины

поверхностного натяжения в области низких концентраций электролитов в других работах [6–10] не приводятся.

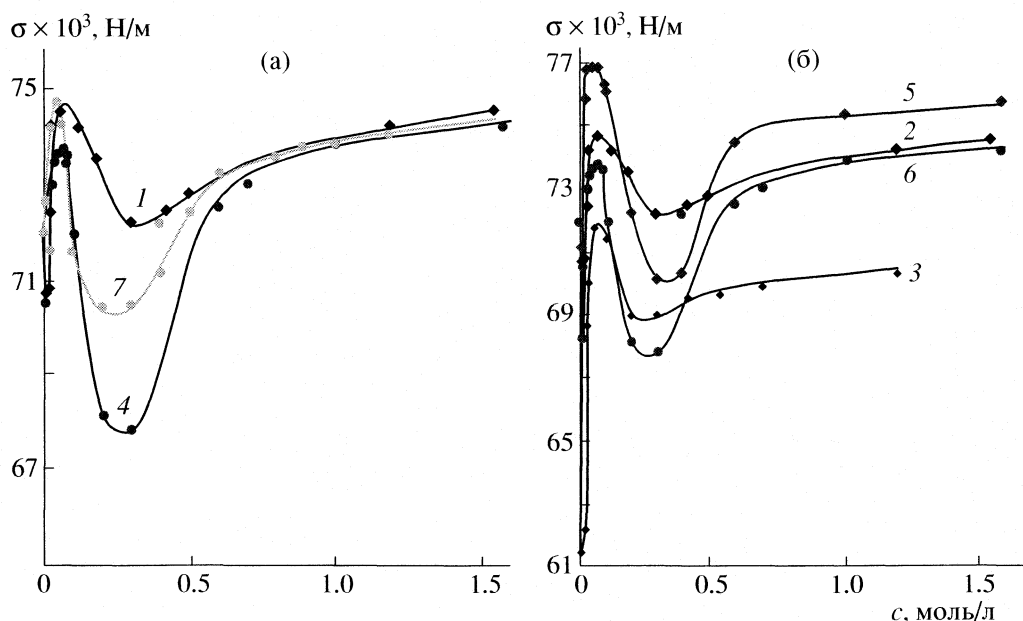
Цель настоящей работы – исследование закономерностей адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия на границах раздела фаз водный раствор–газ в широких интервалах концентраций растворенных веществ. Выбор объектов исследования обоснован тем, что именно хлориды щелочных металлов наиболее часто используются в качестве модельных соединений при экспериментальных исследованиях структуры и термодинамических свойств водных и неводных растворов электролитов [11, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Величины избыточной адсорбции растворенных веществ на границе раздела фаз жидкость–газ могут быть найдены с помощью фундаментального уравнения Гиббса [1], которое для процессов адсорбции электролитов может быть записано в виде:

$$\Gamma_i = \frac{c_{\pm i}}{(v_+ + v_-)RT} \frac{d\sigma}{dc_{\pm i}}, \quad (1)$$

где  $\Gamma_i$  – величины избыточной адсорбции,  $c_{\pm i}$  – среднеионная концентрация электролита,  $v_+$  и  $v_-$  – стехиометрические коэффициенты молекулы электролита по катиону и аниону,  $\sigma$  – поверхностное натяжение раствора. Из уравнения (1) следует, что экспериментальной основой для получения изотерм адсорбции служат результаты исследований зависимости поверхностного натяжения от концентрации растворенных веществ. Одним из наиболее надежных методов измерения поверх-



**Рис. 1.** Зависимости поверхностного натяжения водных растворов хлоридов водорода (1–3), натрия (4–6) и калия (7) от концентрации электролитов при 298 (1, 2, 4, 6, 7) и 303 К (3, 5).

ностного натяжения является метод максимального давления газовых пузырьков [10].

Измерения проводили на установке, основу которой составляла измерительная ячейка – сосуд Ребиндера с капилляром внутренним диаметром 0.2 мм. Ячейку через систему кранов и U-образный манометр соединяли с системой вакуумирования, которая позволяла регулировать давление в сосуде с точностью до  $\pm 10$  Па, и термостатировали при температуре измерений, которую поддерживали с точностью  $\pm 0.05$  К.

Эксперимент проводили по следующей методике. Весовым методом готовили исследуемые растворы с точно известными концентрациями растворенных веществ. Необходимое количество раствора заливали в измерительную ячейку так, чтобы при сборке капилляр лишь соприкасался с поверхностью жидкости. Собранную ячейку помещали в термостат и выдерживали при температуре измерений в течение 20–25 мин. Далее систему вакуумировали и по показаниям U-образного манометра измеряли внешнее давление, соответствующее полному вытеснению жидкости из капилляра, которое численно равно капиллярному давлению [10]. Из результатов измерений давлений рассчитывали поверхностное натяжение раствора по методике [10]. Погрешности измерений находили в серии из 8–10 параллельных опытов с учетом критерия Стьюдента для доверительного интервала 0.95.

Для определения систематических погрешностей эксперимента, проведенного описанным выше методом, были измерены поверхностное натя-

жение водных растворов уксусной кислоты и этанола в интервале концентраций органических компонентов 10–90 мас. % при 298 К. Из полученных данных следует, что воспроизводимость результатов измерений в отдельных сериях опытов составляла 0.4–0.5%, а максимальное отклонение значений поверхностного натяжения растворов от справочных данных [14, 15] как для уксусной кислоты, так и для этанола при всех концентрациях растворенных веществ не превышало 0.6% от измеряемых величин.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены зависимости поверхностного натяжения  $\sigma$  водных растворов хлоридов водорода, натрия и калия от концентрации растворенных веществ  $c$ , при разных температурах, а на рис. 2 – примеры изотерм избыточной адсорбции электролитов на границе раздела фаз раствор–газ.

Из полученных данных следует, что изотермы поверхностного натяжения водных растворов электролитов имеют сложный полиэкстремальный характер с максимумом и минимумами в области низких концентраций растворенных веществ. Положения экстремумов на кривых рис. 1 отвечают концентрациям, равным 0.01–0.02, 0.05–0.07 и 0.25–0.35 М соответственно. Следует отметить, что полученные значения концентрации максимума поверхностного натяжения для растворов хлорида водорода близки к данным [12]. Лишь при концентрациях выше 0.35 М наблюдается монотонный рост поверхностного натяжения, что согласуется с результатами авторов

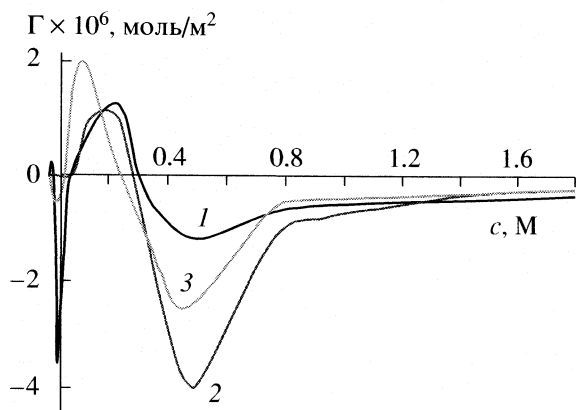


Рис. 2. Изотермы избыточной адсорбции хлоридов водорода (1), натрия (2) и калия (3) из водных растворов при 298 К.

[6–9] и подтверждает известное теоретическое положение о поверхностно-инактивных свойствах электролитов [10]. Экспериментальные изотермы адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия, часть из которых приведена на рис. 2, свидетельствуют о том, что величины избыточных адсорбций становятся отрицательными только при концентрациях растворенных веществ выше 0.30–0.35 М, а в области концентраций 0.05–0.35 М все электролиты проявляют поверхностно-активные свойства.

Согласно данным рис. 1, повышение температуры не оказывает влияния на вид изотерм поверхностного натяжения и положение экстремумов, соответствующих концентрациям 0.01–0.02 и 0.05–0.07 М. В то же время координаты второго минимума незначительно смещаются в область высоких концентраций электролитов. Следует отметить, что с ростом температуры численные значения поверхностного натяжения водных растворов хлорида водорода снижаются, а хлоридов натрия и калия – возрастают во всем интервале концентраций растворенных веществ.

Установлено [11, 13], что концентрационные зависимости теплот растворения электролитов имеют экстремальный характер. Из сравнения полученных данных с результатами [11] следует, что поверхностное натяжение водных растворов и теплоты растворения хлорида калия в воде с ростом концентрации растворенного вещества изменяются симбатно, причем концентрации, отвечающие экстремальным значениям измеряемых величин, имеют близкие значения. Очевидно, характер зависимости поверхностного натяжения от концентрации определяют особенности сольватационных взаимодействий в растворах электролитов.

При адсорбции из растворов переход растворенных веществ из объема фазы в поверхностный слой сопровождается десольватацией молекул

адсорбата [16]. Процессы десольватации растворенных веществ оказывают существенное влияние на термодинамические характеристики адсорбционных равновесий: при определенных значениях теплот сольватации процесс адсорбции может даже стать эндотермичным [17]. Десольватация молекул хлоридов натрия и калия, характеризующихся высокими теплотами сольватации [11], изменяет теплоты их адсорбции до эндотермичных значений и приводит к повышению поверхностного натяжения с ростом температуры. Напротив, теплоты сольватации хлорида водорода в воде имеют существенно более низкие значения, поэтому эффекты десольватации не оказывают значительного влияния на теплоты адсорбции, и величины поверхностного натяжения растворов хлоридов водорода, так же как и для растворов молекулярных ПАВ [14, 15], снижаются с ростом температуры.

Очевидно, характер зависимостей поверхностного натяжения растворов хлоридов водорода, натрия и калия от концентраций растворенных веществ и изотерм избыточной адсорбции непосредственно связан с закономерностями формирования и особенностями поведения индивидуальных ионов в поверхностных слоях границы раздела фаз.

Первый минимум на зависимостях рис. 1 и 2 при низких концентрациях электролита связан с разрушением сетки водородных связей воды в области поверхностного слоя. Дальнейший рост концентрации растворенного вещества способствует изменению ориентации диполей воды на границе раздела фаз: соседние молекулы воды в ходе гидратации ориентируются атомами кислорода к катиону, а атомами водорода – к периферии гидратной оболочки [3, 4, 12]. По мнению авторов [3, 4], энергия таких взаимодействий превышает энергию водородных связей, возникающих при взаимодействии свободных молекул воды, и приводит к снижению поверхностной концентрации катионов, и на границе раздела фаз локализуются преимущественно хлорид-ионы [18].

Вследствие кооперативного характера водородных связей взаимодействия в разбавленных растворах распространяются на значительные расстояния, что приводит к переориентации части молекул воды атомами кислорода внутрь раствора [3]. Подобные перестройки поверхностных слоев могут приводить к появлению экстремумов на изотермах поверхностного натяжения и избыточной адсорбции электролитов. С ростом концентрации растворенных веществ ориентирующее действие катионов экранируется ранее адсорбированными ионами, и лишь при концентрациях выше 0.25–0.30 М все электролиты устойчиво проявляют поверхностно-инактивные свойства.

Таким образом, экстремальный характер изотерм поверхностного натяжения и избыточной

адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия обусловлен в основном изменением структуры поверхностных слоев на границе раздела фаз раствор–газ в различных областях концентраций электролитов, а также влиянием процессов сольватации на термодинамические характеристики адсорбционных равновесий.

Проведенный анализ показал, что ни одно из известных уравнений изотерм адсорбции не описывает экспериментальные изотермы избыточной адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия во всем интервале концентраций растворенных веществ. Поэтому расчет термодинамических характеристик адсорбционных равновесий, в частности, величин полных адсорбций, теплот и энтропий адсорбции, невозможен без разработки термодинамической модели, учитывающей особенности формирования поверхностных слоев в растворах электролитов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 75–94.
2. *Дерягин Б.В., Духонин С.С., Рулев Н.Н.* Микрофлотация: водоочистка, обогащение. М.: Химия, 1986. 112 с.
3. *Рабинович В.А.* Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.
4. *Рабинович В.А., Алексеева Т.Е.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 5. С. 1136.
5. *Парфенюк В.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1037.
6. *Гальперин Н.И., Гурович Б.М., Дубинчик К.Х.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 1. С. 214.
7. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
8. *Schwabe K., Kelm H., Queck Chr* // Z. Phys. Chem. (DDR). 1974. V. 255. № 6. S. 1149.
9. *Рыбкин Ю.Ф., Карпенко М.Г.* // Электрохимия. 1970. Т. 6. № 12. С. 1805.
10. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 21–22, 446–447.
11. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. С. 213–220.
12. *Randles J.E.B., Schiffrin D.J.* // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. № 9. P. 2403.
13. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 238 с.
14. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
15. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1965. Т. 2. С. 88–89, 146–147, 242–243.
16. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1986. С. 13–126.
17. *Трунов А.А., Улитин М.В., Лефедова О.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2229.
18. *Randles J.E.B.* // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. № 12. P. 1573.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183: 543.544

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИ- И ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ  
ПЕРФТОРГЕКСИЛСИЛАНАМИ. АДсорбция БЕНЗОЛА

© 2007 г. Т. М. Рощина\*, Н. К. Шония\*, М. С. Лагутова\*, В. Ю. Боровков\*\*, Л. М. Кустов\*\*,  
А. Ю. Фадеев\*\*\*

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

\*\*Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

\*\*\*Department of Chemistry and Biochemistry, Seton Hall University, South Orange, New Jersey 07079, USA

E-mail: rosh@phys.chem.msu.ru

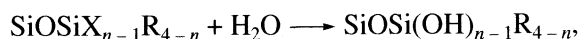
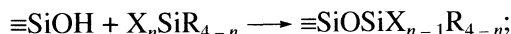
Поступила в редакцию 17.07.2006 г.

Методами ИК-спектроскопии диффузного отражения, статической адсорбции и газовой хроматографии (ГХ) исследована химия поверхности и адсорбционные свойства кремнеземов с химически привитыми би- ( $C_6F_{13}$ (II)) и трифункциональными ( $C_6F_{13}$ (III)) перфторгексилсиланами. Установлено, что модифицирование кремнезема ( $SiO_2$ ) приводит к практически полной блокировке свободных силанолов. В то же время отмечено, что в спектрах наблюдаются полосы поглощения слабо-возмущенных ОН-групп, которые способны к взаимодействию с молекулами бензола. Показано, что результаты исследования адсорбции бензола методом ИК-спектроскопии хорошо согласуются со статическими и ГХ-данными, в соответствии с которыми адсорбция бензола падает в ряду:  $SiO_2 > C_6F_{13}$ (III)  $>$   $C_6F_{13}$ (II). Однако теплоты адсорбции бензола при малых заполнениях поверхности заметно больше на образце  $C_6F_{13}$ (III), чем на исходном носителе. Установлено, что при насыщении более высокими экранирующими свойствами по отношению к бензолу обладают привитые покрытия, полученные с помощью трифункционального модификатора.

Модифицирование поверхности соединениями, в состав которых входят перфторалкильные группы с высокой степенью фторирования, применяется при решении ряда фундаментальных и прикладных задач, включая получение сорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии, покрытий в микроэлектронике и материалов медицинского назначения [1–6]. Решение этих задач, в частности, зависит от информации о свойствах поверхностей, модифицированных соединениями фтора.

Известно, что эксплуатационные характеристики модифицированных материалов определяются не только химической природой закрепленных групп, но и их распределением на поверхности, взаимодействием с соседними группами. Особый вклад в свойства химически модифицированных кремнеземов (ХМК) вносит существование силанольных групп, которые всегда остаются на поверхности при модифицировании органосиланами. В случае би- и трифункциональных силанов (под функциональностью кремнийорганических модификаторов подразумевают число активных групп или атомов X, способных к взаимодействию с поверхностью кремнезема) часть X-групп остается непрореагировавшей и при гидролизе происходит образование дополнительных

гидроксидов, связанных с атомом кремния модификатора [1]:



где R – органические радикалы, n (функциональность модификатора) = 2 или 3.

Присутствие свободных ОН-групп обычно является важнейшей причиной низкой воспроизводимости адсорбционных свойств и неоднородности поверхности ХМК, препятствует достижению предельной лиофобности и антиадгезионных свойств модифицирующих покрытий [1, 5]. Появление в составе привитой молекулы функциональных групп, которые способны взаимодействовать с силанольными с образованием водородной связи, также может оказать существенное влияние на структуру привитого слоя из-за формирования так называемых арочных структур [1].

Успехи, достигнутые в последние годы в области исследования поверхности методом ИК-спектроскопии, позволили расширить наши представления о детальном строении поверхности, определяющем ее адсорбционные и каталитические свойства [7, 8]. Немаловажным этапом является также изучение равновесных характеристик адсорбции с применением классических адсорбционных методов и метода газовой хроматографии.

Последний относится к наиболее информативным при исследовании свойств материалов в области предельно малых заполнений поверхности и в широком интервале температур [9]. Однако, согласно нашим сведениям, публикации, посвященные физико-химическому изучению свойств поверхности кремнеземов, модифицированных перфторгексилсиланами разной функциональности, в литературе на настоящий момент отсутствуют.

В данной работе исследована химия поверхности и адсорбционные свойства кремнеземов с химически привитыми би- и трифункциональными перфторгексилсиланами методом ИК-спектроскопии диффузного отражения в сочетании с адсорбцией в статических условиях и газовой хроматографией.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного носителя в работе использован широкопористый (общий объем и средний диаметр пор 1.3 см<sup>3</sup>/г и 57 нм соответственно) кремнеземный адсорбент силихром С-120 (Ставропольский завод химреактивов) с удельной поверхностью  $S_{уд} = 100$  м<sup>2</sup>/г и с размером частиц 0.2–0.35 мм, который был дополнительно гидроксиллирован при кипячении в воде в течение 25 ч. Образцы химически модифицированных кремнеземов (ХМК) синтезированы по методике, описанной в [10, 11] с применением би- и трифункциональных хлорсиланов состава  $Cl_2Si(-CH_3)-(CH_2)_2-(n-C_6F_{13})$  и  $Cl_3Si-(CH_2)_2-(n-C_6F_{13})$  соответственно. Обозначения и некоторые характеристики образцов приведены в табл. 1 (функциональность модификатора указана в скобках).

Инфракрасные спектры образцов записаны при температуре ~20°C в диапазоне частот от 6000 до 2000 см<sup>-1</sup> на приборе Protégé Nicolet 460 (США), оснащенный разработанной в ИОХ им. Н.Д. Зелинского приставкой диффузного отражения (состоящей из двух плоских и одного сферического зеркала). Разрешение спектров составляло 2 см<sup>-1</sup>, а число накоплений было равным 400. Перед измерением образцы смешивали с порошком CaF<sub>2</sub> (прозрачного в инфракрасной области) в соотношении 1 : 1, а затем подвергали термовакуумной обработке при 423 К и давлении 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. в течение 4 ч. Бензол перед адсорбцией был очищен от следов воздуха путем вымораживания жидким азотом в вакууме. Интенсивность полос поглощения в спектрах выражали в единицах Кубелки – Мунка (КМ) [7, 12]. В качестве стандарта использовали порошок КВг. Регистрация и обработка спектров велась по программе OMNIC.

Полные изотермы адсорбции–десорбции паров бензола при 298 К получены с использованием весового статического метода (пружинные весы Мак-Бэна-Бакра [12]). Перед измерениями об-

разцы подвергались вакуумной термообработке при 423 К и давлении 10<sup>-5</sup> мм рт. ст. в течение 20 ч. Величины адсорбции на ХМК,  $a$  (ммоль/г), рассчитаны на массу исходного носителя, содержащегося в образце.

Величина  $S_{уд}$  исходного кремнезема SiO<sub>2</sub> определялась по уравнению БЭТ из изотермы бензола в предположении, что молекула в плотном монослое занимает площадку, равную 0.49 нм<sup>2</sup> [13, 14]. Структурные характеристики SiO<sub>2</sub> рассчитаны по уравнению Томсона–Кельвина [12, 15] из десорбционной ветви изотермы адсорбции бензола в области капиллярно-конденсационного гистерезиса.

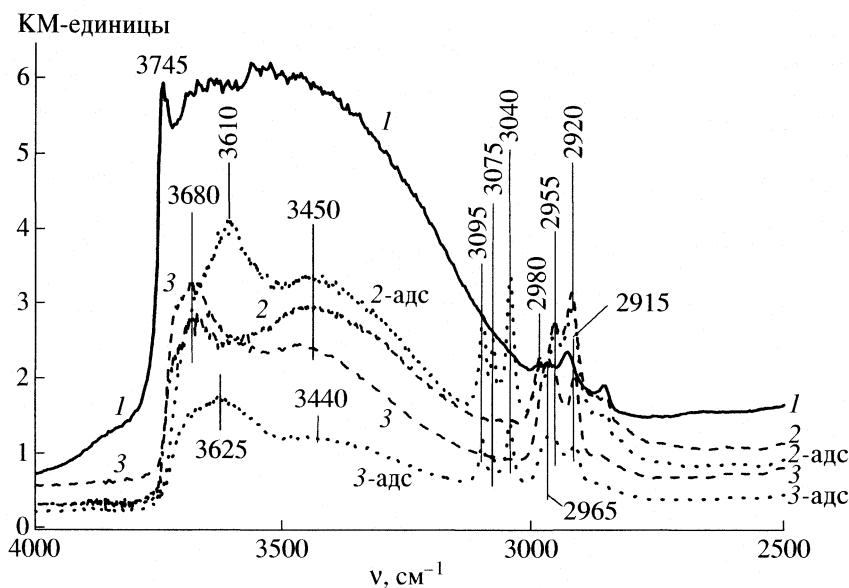
Пологая форма изотерм адсорбции бензола на кремнеземах, модифицированных перфторгексилсиланами, и неоднозначность в выборе значения площадки для молекулы бензола на поверхности ХМК [16, 17] не позволили получить достоверные величины удельной поверхности модифицированных образцов методом БЭТ. В связи с этим для них были использованы удельные поверхности, рассчитанные в предположении, что  $S_{уд}$  модифицированного кремнезема равна доле  $S_{уд}$  исходного кремнезема, содержащегося в грамме модифицированного образца [1]. Поверхностную концентрацию привитых групп рассчитывали по данным элементного анализа на углерод [1].

Газохроматографические исследования исходного и модифицированных образцов выполнены на хроматографе “Хром-5” (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором, гелием в качестве газа-носителя (расход газа 12–49 мл/мин) и стеклянными колонками (длина 0.6–1 м, внутренний диаметр 2–2.5 мм). Перед проведением измерений образцы подвергались термообработке в токе гелия при температуре 443 К в течение 30 ч. Пробы веществ вводили в виде разведенных в 2–30 раз паров в количестве 0.1–0.2 мл с помощью шприца. Время удерживания определяли с помощью секундомера с точностью до 0.1 с, а “мертвое” время – по метану [12].

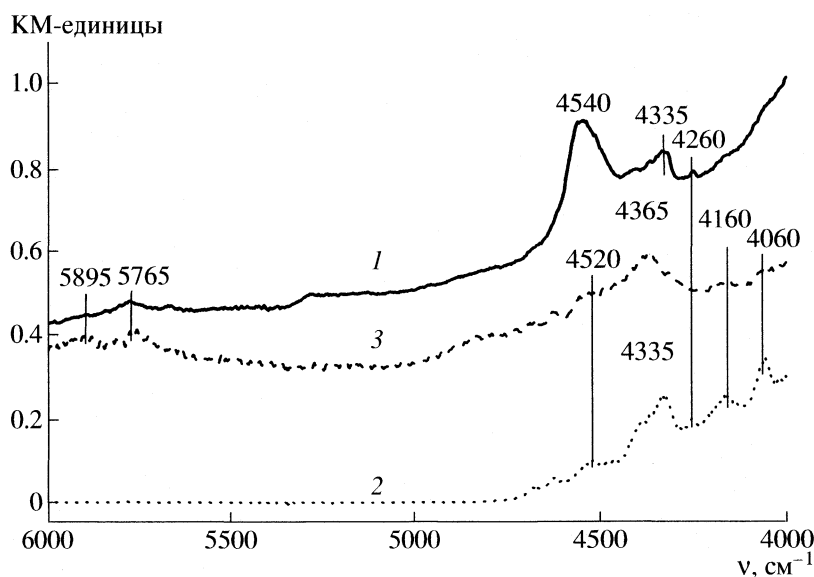
Удерживаемые объемы  $V_a$  (мл/м<sup>2</sup>), равные константам Генри адсорбционного равновесия, а также начальные (область Генри) дифференциальные молярные теплоты адсорбции  $q$  и стандартные энтропии адсорбции  $\Delta S^\circ$  определены (в прибли-

**Таблица 1.** Обозначения и характеристики образцов (содержание углерода на поверхности кремнеземов ( $W_C$ , %), концентрация привитых групп ( $c$ , групп/нм<sup>2</sup>), величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г))

| Образец                              | Привитая группа   | $W_C$ | $c$ | $S_{уд}$ |
|--------------------------------------|---|-------|-----|----------|
| C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (II)  | =Si(-CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(n-C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> ) | 3.10  | 2.0 | 89       |
| C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (III) | ≡Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(n-C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> )                    | 2.99  | 2.2 | 88       |



**Рис. 1.** ИК-спектры исходного носителя и модифицированных кремнезёмов до и после адсорбции бензола в области основных частот: 1 –  $\text{SiO}_2$ , 2 –  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (III), 2-адс –  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (III) после адсорбции на нем бензола, 3 –  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (II), 3-адс –  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (II) после адсорбции на нем бензола.



**Рис. 2.** ИК-спектры изученных образцов в области составных частот: 1 –  $\text{SiO}_2$ , 2 –  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (III), 3 –  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (II).

жении их независимости от температуры) в соответствии с уравнениями, приведенными в [9, 12].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*ИК-спектроскопия диффузного отражения.* Инфракрасные спектры исходного и модифицированных кремнезёмов представлены на рис. 1 и 2. Из приведенных данных видно, что ИК-спектры кремнезёмов, модифицированных перфторгексил-

силанами, обладают двумя хорошо различимыми наборами частот:  $2975\text{--}2845\text{ см}^{-1}$  и  $4400\text{--}4060\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям С–Н связей и составным колебаниям метильных и метиленовых групп. Следует отметить, что в составе образца  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (III) существуют некие углеводородные соединения, характеризующиеся полосой поглощения (п.п.) валентных колебаний С–Н  $\sim 2980\text{ см}^{-1}$ , которая не характерна для данного образца. Важно подчеркнуть, что температура об-

работки химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) в вакууме не превышала 423 К, поэтому возможность деструкции и возникновения углеводородных “остатков” с такой п.п. [18], вероятно, следует исключить.

Колебаний связей С–F в ХМК не удается наблюдать, так как соответствующие п.п. попадают в область сильных п.п. колебаний остова самого кремнезёма, приводящих к полному поглощению света [18, 19].

В спектрах модифицированных образцов отсутствует п.п. с максимумом при 3750–3740  $\text{см}^{-1}$ , которая присутствует в спектре исходного кремнезёма и относится к валентным колебаниям изолированных (свободных) поверхностных силанольных групп  $\text{SiO}_2$  [18]. В области составных частот не наблюдается п.п. 4540  $\text{см}^{-1}$  (комбинация валентного колебания свободной ОН-группы  $\text{SiO}_2$  и валентного колебания Si–O), проявляющаяся в спектре  $\text{SiO}_2$ , и п.п. в области ~4550  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к комбинации валентного и деформационного колебаний изолированных ОН-групп  $\text{SiO}_2$  [18]. Таким образом, полученные нами данные говорят о том, что модифицирование кремнезёма перфторгексилсиланами приводит к практически полному исчезновению свободных силанолов.

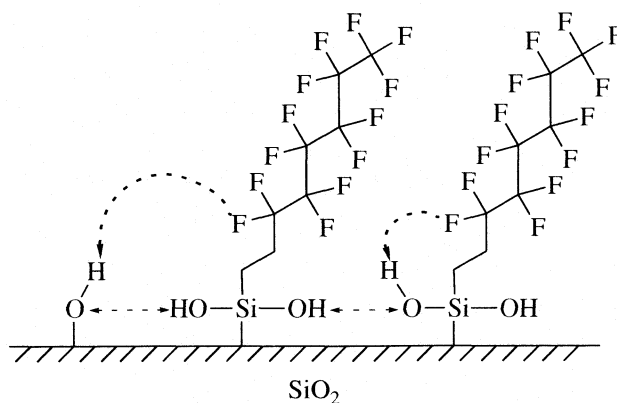
В то же время в спектрах модифицированных образцов наблюдаются п.п. в области 3680–3670 и 3500–3400  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям слабо-возмущенных слабой водородной связью ОН-групп (рис. 1). Им соответствует линия составного колебания (валентное плюс деформационное) при 4520  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2). Происхождение такой водородной связи может быть обусловлено следующими причинами:

взаимодействием между собой внутриглобульных ОН-групп в объеме частиц кремнезёма [18];

взаимодействием ОН-групп, образовавшихся в результате гидролиза при замещении хлора модификатора на гидроксильную группу, с ОН-группами поверхности кремнезёма или между собой, если дополнительные ОН-группы входят в состав двух расположенных рядом привитых цепей;

взаимодействием силанолов органического модификатора или остаточных силанольных групп поверхности кремнезёма с атомами фтора привитого соединения [19].

Схема возможных взаимодействий представлена на примере образца  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (III):



Отсутствие п.п. 5270–5150  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2) свидетельствует о том, что жидкая вода, адсорбированная или капиллярно сконденсированная (т.е. ассоциаты, связанные водородной связью), на исследуемых образцах в количествах, достаточных для обнаружения, отсутствует [18].

При адсорбции бензола (рис. 1) наблюдаются заметные изменения спектров модифицированных кремнезёмов. В спектрах отчетливо проявляются интенсивные характеристические полосы бензола: 3095, 3075 и 3040  $\text{см}^{-1}$ , из которых первая (3095  $\text{см}^{-1}$ ) является валентным колебанием (связь С–Н), а две другие составными тонами: 3075  $\text{см}^{-1}$  – валентного колебания связи С–Н, валентного колебания связи С–С и деформационного колебания цепи С–С–С в плоскости кольца бензола, а 3040  $\text{см}^{-1}$  – валентных колебаний С–Н [18]. Полосы поглощения, относящиеся к колебаниям метильных и метиленовых групп привитой цепи, остались без изменения.

Вместе с тем, как известно, молекула бензола способна не только к дисперсионным взаимодействиям, но и к специфическим, например, к образованию водородной связи с гидроксильными группами. Изменение частоты п.п.  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  валентных колебаний свободных силанольных групп различных кремнезёмов при специфической адсорбции бензола обычно находится в пределах 110–125  $\text{см}^{-1}$  [18]. В нашем же случае оно составило лишь 55 и 70  $\text{см}^{-1}$  для образцов  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (II) и  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (III) соответственно. Исходя из этих данных, мы предполагаем, что молекулы бензола взаимодействуют с ОН-группами, связанными водородной связью, либо между собой, либо с атомами фтора привитой цепи, разрывая последнюю. Следует отметить, что  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  выше для образца с привитым трифункциональным модификатором, что свидетельствует о большей кислотности и доступности его силанольных групп по сравнению с  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (II), а в целом, ОН-группы ХМК менее кислотные, чем ОН-группы исходного кремнезёма. Вероятно, что замена в молекуле модификатора метильной группы ( $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (II)) на гидроксильную ( $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (III)) обеспечивает дополнительное усиление взаимодействий молекул бензола за счет сни-

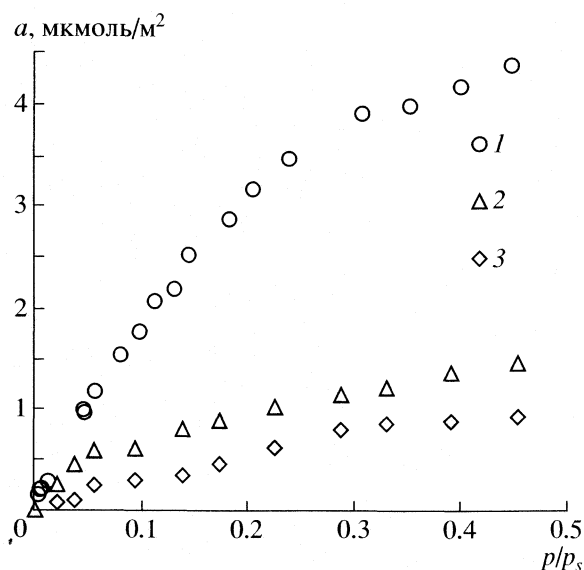


Рис. 3. Начальная область изотерм адсорбции бензола на исходном и модифицированных кремнеземах при 298 К. Обозначения: см. рис. 2.

жения степени экранирования поверхности носителя. Можно также предположить, что такое влияние на вид спектра оказывают новые (по сравнению с исходным носителем) активные центры, образовавшиеся в результате электростатических взаимодействий атомов фтора с остаточными силанольными группами поверхности и/или с силанолами привитого соединения.

Таким образом, спектроскопические данные говорят о том, что во фторсодержащих образцах практически отсутствуют свободные силанольные группы. В то же время в ХМК наблюдаются ОН-группы (с частотами, сильно отличающимися от частот свободных силанольных групп исходного носителя), которые способны взаимодействовать с молекулами бензола.

**Статическая адсорбция паров.** На рис. 3 представлены начальные области изотерм адсорбции бензола на кремнеземах, модифицированных перфторгексилсиланами, а также на исходном носителе. Как и ожидалось, в целом, адсорбция на перфторированных поверхностях весьма невелика. Так, емкость монослоя для исходного кремнезема, определенная по адсорбции бензола, равна 3.6 мкмоль/м<sup>2</sup> при  $p/p_s = 0.26$ , а на ХМК адсорбция бензола при этом же значении относительного давления составляет не более 30% от емкости монослоя SiO<sub>2</sub>. Это свидетельствует о том, что при переходе от исходного к модифицированным образцам наблюдаемое в области малых  $p/p_s$  уменьшение адсорбции бензола связано, в первую очередь, с изменением химического состава поверхности вследствие замещения

или экранирования гидроксильных групп исходного носителя перфторгексилсиланами.

При сопоставлении начальных областей изотерм адсорбции бензола становится очевидным рост адсорбции молекул при переходе от образца с бифункциональным модификатором к фторкремнезему C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(Ш), при этом форма изотерм становится все более выпуклой к оси величин адсорбции. По-видимому, появление дополнительных гидроксильных групп (т.е. силанольных групп, образовавшихся в результате гидролиза непрореагировавших функциональных групп модификатора) приводит к усилению взаимодействий молекул бензола с поверхностью, что хорошо подтверждается ИК-спектроскопическим исследованием адсорбции бензола. Столь высокая чувствительность величин адсорбции к изменениям, происходящим вблизи поверхности носителя (у основания привитого фторорганического радикала), позволяет предположить возможность проникновения молекул бензола в привитый слой. Такой механизм адсорбционного взаимодействия с привитым слоем предложен в работах [20, 21] при адсорбционно-калориметрическом исследовании адсорбции метанола и ГХ-изучении термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) углеводородов на кремнеземах, модифицированных монофункциональными перфторгексилсиланами.

Степень экранирования поверхности кремнезема остается при смене модификатора весьма высокой. До значений  $p/p_s \sim 0.95$  величины адсорбции бензола для обоих модифицированных образцов ниже емкости монослоя SiO<sub>2</sub>. Следовательно, сплошной адсорбционной пленки на поверхности фторсодержащих ХМК не образуется, что иллюстрирует высокую степень олеофобности поверхности изученных фторированных адсорбентов.

Традиционная для широкопористых кремнезёмов изотерма адсорбции–десорбции бензола на исходном носителе, представленная на рис. 4, характеризуется довольно узкой петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса и располагается с небольшим наклоном, который обусловлен распределением пор по размерам, в области  $p/p_s$  от 0.8 до 1. В отличие от нее ход изотерм адсорбции бензола на перфторгексилкремнеземах весьма необычен: при увеличении масштаба оси ординат становится видно (рис. 5), что большая часть экспериментальных точек размещается на вертикали, как для адсорбционной, так и для десорбционной ветви. При этом расположение ветвей относительно оси давлений не зависит от природы модификатора: вертикаль адсорбционных ветвей соответствует  $p/p_s \rightarrow 1$ , а десорбционных –  $p/p_s \sim 0.95$ .

Необычный характер гистерезисной петли вряд ли определяется явлением капиллярной конден-

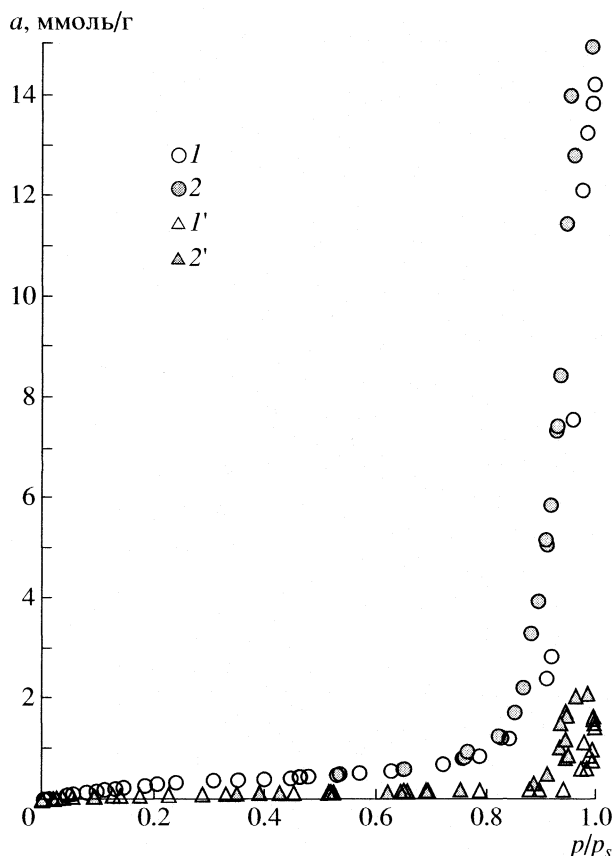


Рис. 4. Полные изотермы адсорбции–десорбции бензола на исходном и модифицированном кремнеземе при 298 К: 1, 2 –  $\text{SiO}_2$ , 1', 2' –  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (III); 1, 1' – адсорбция, 2, 2' – десорбция.

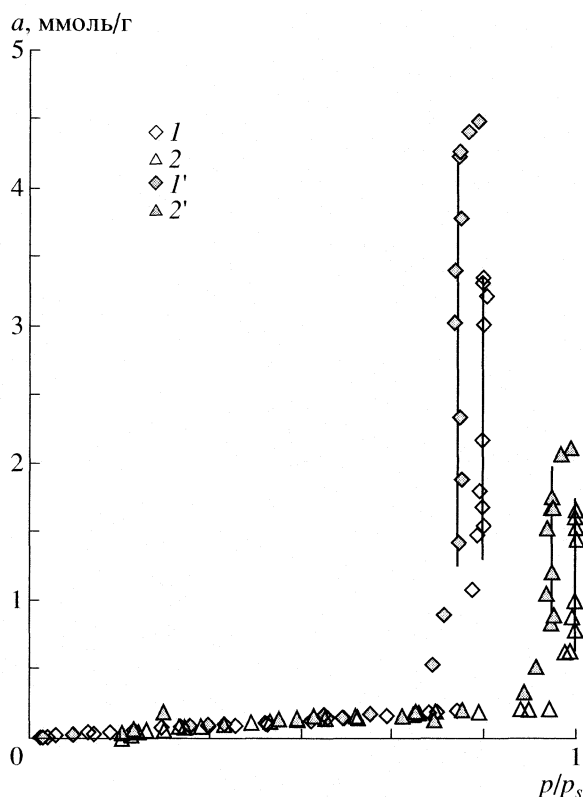


Рис. 5. Полные изотермы адсорбции–десорбции бензола на модифицированных кремнеземах при 298 К: 1, 1' –  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (II), 2, 2' –  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (III); 1, 2 – адсорбция, 1', 2' – десорбция.

сации в порах фторсодержащих образцов. Более вероятно, что процесс адсорбции связан с высокой степенью олеофобности и закономерностями смачивания этих поверхностей. Важно отметить, что для обычных систем адсорбат–адсорбент в теории капиллярной конденсации принимается допущение о полном смачивании поверхности адсорбатом и, следовательно, угол смачивания  $\theta$  равен нулю [13]. Очевидно, что для фторированных поверхностей, характеризующихся высокой степенью олеофобности [1, 5, 6] (при которой, как следует из наших данных, адсорбционная пленка на модифицированной поверхности не образуется до очень высоких значений  $p/p_s$ ), это условие не соблюдается, и угол  $\theta > 0$  [13]. Полученные нами результаты позволяют соотнести наблюдаемые экспериментальные зависимости с явлением гистерезиса угла смачивания [22, 23] и предположить, что при адсорбции угол смачивания больше, чем при десорбции. Вполне вероятно, это представляет собой один из главных факторов, определяющих процессы адсорбции и десорбции на перфторгексилкремнеземах при давлениях, близких к давлению насыщенного пара бензола.

Достижимый при  $p/p_s \rightarrow 1$  объем адсорбированного бензола на фторированных образцах соответствует приблизительно одной четвертой ( $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (II)) и одной восьмой ( $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (III)) частям объема пор исходного кремнезема, что хорошо видно на рис. 4 и 5. Такое изменение параметров совсем не характерно для других лиофобных поверхностей. Например, снижение общего объема пор, заполненного бензолом, на кремнеземах, модифицированных октил- или гексадецилтрихлорсиланами, лежит почти в пределах погрешности измерений ( $\sim 0.94$  от исходного носителя) [24]. Вероятно, привитые полифторалкильные группы, связанные достаточно прочной водородной связью с остаточными гидроксильными или между собой, блокируют значительную часть поверхности для адсорбции бензола. Несмотря на увеличение числа силанольных групп в модифицирующем слое образца  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (III) в сравнении с  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ (II), общее заполнение пор бензолом уменьшается в случае использования трифункционального модификатора. Возможное объяснение этому факту, на наш взгляд, может быть связано с изменением структуры привитого слоя за счет создания в нем

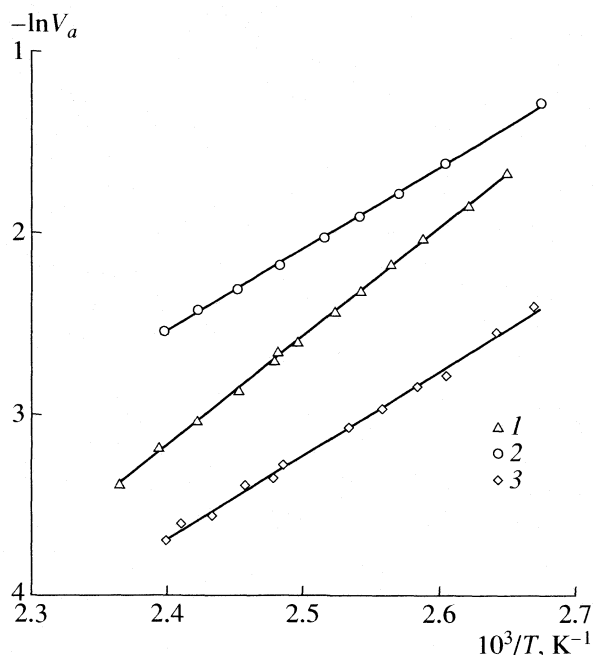


Рис. 6. Зависимости  $\ln V_a$  бензола от обратной температуры на образцах: 1 –  $C_6F_{13}$ (III), 2 –  $SiO_2$ , 3 –  $C_6F_{13}$ (II).

новых или дополнительных связей, которое приводит к большей степени экранирования поверхности носителя и усиливает лиофобные свойства фторкремнезема  $C_6F_{13}$ (III). Таким образом, при адсорбции бензола на фторированных поверхностях закономерности адсорбционных процессов существенно отличаются не только от традиционных для исходного кремнезема, но и для других лиофобных ХМК.

**Газовая хроматография.** Исследование изменения адсорбционных свойств кремнезема в результате модифицирования перфторгексилсиланами методом ГХ при предельно малых заполнениях поверхности привело к заключениям, хорошо согласующимся с ИК-спектроскопическими и адсорбционно-статическими данными для начальной области изотерм. Так, во всей области изученного интервала температур отмечено существенное уменьшение  $V_a$  (констант Генри) бензола при переходе от  $SiO_2$  к образцу  $C_6F_{13}$ (III) и, далее, к

$C_6F_{13}$ (II) (рис. 6). Однако рассмотрение энергетических и энтропийных характеристик адсорбции бензола привело к нетрадиционным выводам. В отличие от  $V_a$ , теплоты адсорбции  $q$  (табл. 2) на  $SiO_2$  и  $C_6F_{13}$ (II) практически одинаковы, а на образце  $C_6F_{13}$ (III)  $q$  превышает значение, полученное на  $SiO_2$ , на значительную величину – 12 кДж/моль и становится больше, чем наблюдаемое на любом из исследованных ранее в [25] модифицированных кремнезёмов, включая как гидрофобизованные, так и органофункциональные кремнезёмы. Учитывая резкое уменьшение  $\Delta S^\circ$  бензола на  $C_6F_{13}$ (III), можно предположить, что процесс адсорбции на  $C_6F_{13}$ (III) сопровождается частичным “замораживанием” вращательных степеней свободы. В то же время возможно, что снижение подвижности молекулы связано с конформационно-жесткой структурой привитого слоя, образованного трифункциональным силаном, т.е. движение в привитом слое затруднено.

Для оценки изменений в специфических взаимодействиях использовали традиционный прием, т.е. сопоставление ТХА бензола и гексана в предположении, что энергии дисперсионного взаимодействия для этих молекул сравнения близки [9]. Как и ожидалось, на фторированных кремнеземах наблюдается резкое снижение  $V_a$  гексана в сравнении с исходной матрицей и этот эффект увеличивается на образце  $C_6F_{13}$ (II) с привитым бифункциональным силаном (табл. 2). Эти данные согласуются с известным мнением о низкой поверхностной энергии и олеофобности фторсодержащих поверхностей [1, 5, 6]. Вместе с тем, если на образце  $C_6F_{13}$ (II) теплота адсорбции гексана меньше, чем на  $SiO_2$ , то на образце  $C_6F_{13}$ (III)  $q$  выше, чем на исходном носителе. Следовательно, малые значения  $V_a$  гексана на  $C_6F_{13}$ (III) обусловлены заметным снижением энтропийного фактора – на 15 Дж/(моль К) (табл. 2). При этом энтропии адсорбции  $\Delta S^\circ$  на  $C_6F_{13}$ (II) и  $SiO_2$  одинаковы и равны  $\Delta S^\circ$  гексана, рассчитанной методом статистической термодинамики в приближении, что в результате адсорбции молекула теряет одну степень свободы поступательного движения (109 Дж/(моль К)) [26]. Это соответствует представлениям о свободном движении молекулы вдоль поверхности или в привитом слое. Итак, при анализе закономерно-

Таблица 2. Удерживаемые объемы ( $V_a$ , мл/м<sup>2</sup>) при 403 К, теплоты адсорбции ( $q$ , кДж/моль), энтропии адсорбции ( $\Delta S^\circ$ , Дж/(моль К)), разности в теплотах адсорбции ( $\Delta q$ , кДж/моль) и энтропиях адсорбции ( $\Delta(\Delta S^\circ)$ , Дж/(моль К)) бензола и гексана

| Образец           | $V_a$  | $q$  | $-\Delta S^\circ$ | $V_a$  | $q$  | $-\Delta S^\circ$ | $\Delta q$ | $-\Delta(\Delta S^\circ)$ |
|-------------------|--------|------|-------------------|--------|------|-------------------|------------|---------------------------|
|                   | Гексан |      |                   | Бензол |      |                   |            |                           |
| $SiO_2$           | 0.039  | 29.8 | 109               | 0.11   | 38.1 | 121               | 8.3        | 12                        |
| $C_6F_{13}$ (II)  | 0.013  | 26.8 | 110               | 0.034  | 38.4 | 131               | 11.6       | 21                        |
| $C_6F_{13}$ (III) | 0.017  | 32.9 | 124               | 0.067  | 50.0 | 155               | 17.1       | 31                        |

стей адсорбции на фторсодержащих поверхностях следует внимательно относиться не только к энергетическим, но и к энтропийным характеристикам адсорбции.

В качестве термодинамических параметров, отражающих энергии специфических взаимодействий, были выбраны значения относительных удерживаемых объемов  $V_{отн}$  (бензола к гексану) и разности теплот адсорбции этих соединений. Согласно данным, представленным на рис. 7, вклад специфических взаимодействий, молекулы бензола с поверхностью растет при переходе от образца  $C_6F_{13}(II)$  к  $SiO_2$  и, далее, к  $C_6F_{13}(III)$ . Наклон линейных зависимостей  $\ln V_{отн}$  от обратной температуры заметно повышается в ряду:  $SiO_2 < C_6F_{13}(II) < C_6F_{13}(III)$ , что, конечно, обусловлено ростом разностей в теплотах адсорбции бензола и гексана на образцах (табл. 2). Это свидетельствует об увеличении полярности поверхности в том же направлении. Следовательно, результаты сравнения констант Генри не всегда идентичны сопоставлению теплот адсорбции.

Важно подчеркнуть, что концентрация привитых групп на кремнеземах  $C_6F_{13}(II)$  и  $C_6F_{13}(III)$  почти одинакова и близка к теоретически возможной (табл. 1), а в ИК-спектрах практически отсутствуют свободные силанольные группы. Это приводит к вполне обоснованному заключению, что при модифицировании на поверхности образуется плотное, монослойное покрытие из идентичных полифторалкильных групп. Основные различия связаны с функциональностью модификатора и, следовательно, с наличием (или отсутствием) в привитой группе метильного радикала и разного числа дополнительных ОН-групп, образовавшихся в результате гидролиза непрореагировавших функциональных групп.

Очевидно, что если бы адсорбция молекул происходила только на поверхности привитого слоя, мы не смогли бы обнаружить различия в параметрах адсорбции на ХМК ни адсорбционно-статистическими, ни ГХ-методами. Таким образом, при малых заполнениях поверхности, несомненно, имеет место проникновение адсорбированных молекул в привитой слой и взаимодействие с остаточными или появившимися в процессе синтеза ОН-группами, а также с полярной частью привитой цепи или с новыми адсорбционными центрами. Возможно, последние могут появляться при образовании сравнительно неустойчивых водородных связей гидроксильных групп с полярным фрагментом привитых соединений. Вероятно, бензол и, в меньшей степени (в согласии с более высокими значениями энтропии адсорбции), гексан способны разрушать такие структуры и занимать высокоэнергетические места, расположенные между –ОН- и –CF<sub>2</sub>-группами. Увеличение концентрации дополнительных гидроксильных,

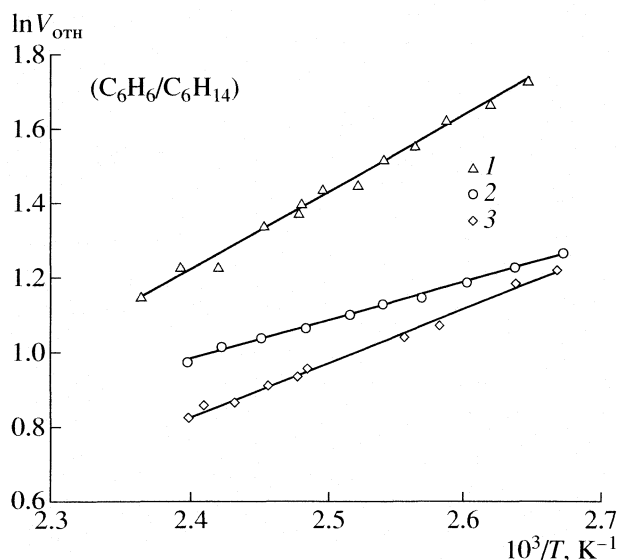


Рис. 7. Зависимости  $\ln V_{отн}$  ( $V_{отн} = V_d(\text{бензола})/V_d(\text{гексана})$ ) от обратной температуры на образцах. Обозначения: см. рис. 6.

связанных с якорным атомом кремния, в образце  $C_6F_{13}(III)$  повышает вероятность образования прочных связей между близкорасположенными –ОН- и –CF<sub>2</sub>-группами, что, в свою очередь, обеспечивает чрезвычайно высокие экранирующие свойства привитого слоя в отношении бензола при  $p/p_s \rightarrow 1$ .

Таким образом, адсорбция паров бензола, исследованная тремя разными методами, весьма заметно отражает сильную зависимость свойств поверхности перфторгексилкремнезема от функциональности использованных при синтезе образцов модификаторов. Подобные данные, на наш взгляд, позволяют глубже понять особенности строения и другие, крайне важные для практического применения, свойства привитых модифицирующих слоев, что, в свою очередь, подтверждает необходимость использования адсорбционных, газохроматографических и спектроскопических методов при исследовании подобных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
2. Yoshino N., Yamauchi T., Kondo Y. et al. // *Reactive Functional Polymers*. 1998. V. 37. P. 271.
3. Shao H., Meng W.-D., Quig F.-L. // *J. Fluorine Chem.* 2004. V. 125. P. 721.
4. Glatz H., Blay C., Engelhardt H., Bannwarth W. // *Chromatographia*. 2004. V. 59. P. 567.
5. Фадеев А.Ю., Ерошенко В.А. // *Коллоидн. журн.* 1996. Т. 58. № 5. С. 69.
6. Barriet D., Lee T.R. // *Curr. Opinion in Colloid Interface Sci.* 2003. V. 8. P. 236.

7. *Kustov L.M.* // Topics in catalysis. 1995. V. 4. P. 131.
8. *Shepard N.T., Davydov A.A.* Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces / Ed. by N.T. Shepard. N.Y.: John Wiley and Sons Inc., 2003. 668 p.
9. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
10. *Roshchina T.M., Gurevich K.B., Fadeev A.Y. et al.* // J. Chromatogr. A. 1999. V. 844. P. 225.
11. *Fadeev A.Y., McCarthy T.J.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 3759.
12. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
13. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.
14. *Исирикян А.А., Киселев А.В.* // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 9. С. 21.
15. *Брунауэр С.* Адсорбция газов и паров. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. С. 176.
16. *Дубинин М.М.* // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1985. С. 42.
17. *Карнаухов А.П.* // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1985. С. 53.
18. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных молекул. М.: Наука, 1972. С. 110–143, 179–246.
19. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. С. 265.
20. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Сердан А.А., Лисичкин Г.В.* // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 5. С. 662.
21. *Gurevich K.B., Roshchina T.M., Shonia N.K. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 254. P. 39.
22. *Чураев Н.В.* Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990. 272 с.
23. *Шелудко А.* Коллоидная химия. М.: Мир, 1984. 319 с.
24. *Киселев А.В., Лисичкин Г.В., Никитин Ю.С. и др.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1829.
25. *Рощина Т.М.* Термодинамика адсорбции и закономерности удерживания в газовой хроматографии на химически модифицированных кремнеземах. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 2001. 55 с.
26. *Лопаткин А.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 916.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ  
ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ  
КОЛОНКАХ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2007 г. А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 26.05.2006 г.

На монолитной капиллярной колонке на основе силикагеля проведено измерение дифференциальной энтальпии и энтропии сорбции легких углеводородов для четырех различных газов-носителей. Показано, что линейная корреляция между энтальпией и энтропией сорбции (компенсационный эффект) соблюдается и в случае монолитных колонок, но наклон прямолинейной зависимости сильно зависит от природы газа-носителя: наибольший тангенс угла наклона наблюдается для гелия, а для углекислого газа энтропия практически не зависит от строения сорбата, и компенсационная прямая проходит параллельно оси энтальпии сорбции.

Хроматография, предложенная Цветом в 1903 г. как метод разделения смесей соединений, в ее газо-хроматографическом варианте была широко использована и как метод определения физико-химических характеристик веществ, например, теплот растворения, теплот сорбции, коэффициентов диффузии и т.д. [1–5]. Применение хроматографии как метода физико-химического исследования стало возможным благодаря установлению фундаментальных соотношений между параметрами, характеризующими хроматографическое разделение (эффективность, селективность, фактор удерживания, удерживаемый объем и т.д.), и классическими динамическими (например, коэффициенты диффузии) [6] или термодинамическими (например, коэффициенты распределения, теплоты сорбции или растворения) [7] величинами. В фундаментальном уравнении хроматографии [8] для идеальной хроматографической системы объем элюирования сорбата  $V_R$  коррелирует с термодинамической константой распределения сорбата  $K$  между подвижной и неподвижной фазами:

$$V_R = V_0 \left( 1 + \frac{V_s}{V_m} K \right), \quad (1)$$

где  $V_s$  и  $V_m$  – объем стационарной и подвижной фаз внутри колонки соответственно,  $V_0$  – объем элюирования неудерживаемого компонента (“мертвый объем”). Выражение (1) применимо только к идеальной хроматографической системе (ближе всего ей соответствует жидкостная хроматография), а, например, в газовой хроматографии объем элюирования  $V_R$  не является постоянной величиной, как этого требует уравнение (1), а меняется в

зависимости от давления на колонке. Авторы [9] постулировали, что уравнение (1) может быть использовано и в газовой хроматографии, если вместо объема удерживания  $V_R$  использовать так называемый чистый исправленный объем удерживания  $V_N^0$  [10]. В этом случае выражение (1) может быть записано в виде [1, 3]:

$$V_N^0 = V_s K. \quad (2)$$

Выражение (2) очень широко использовалось в газовой хроматографии для определения изостерических теплот адсорбции [1–5, 9], при этом предполагалось, что  $V_N^0$  – некоторый объем газа, который может быть связан с дифференциальной теплотой адсорбции Гиббса с помощью уравнения состояния идеального газа и известных термодинамических соотношений [3]:

$$\begin{aligned} \Delta H - T\Delta S = \Delta G = RT \ln p = RT \ln c RT = \\ = RT \ln \frac{qRT}{K} = RT \ln \frac{qRT V_s}{V_N^0}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $p$  – парциальное давление сорбата;  $T$  – температура колонки,  $K$ ;  $c$  и  $q$  – концентрации сорбата в подвижной и стационарной фазах соответственно. Выражение (3) можно преобразовать, заменив  $V_N^0$  на фактор удерживания сорбата  $k'$ , учитывая соотношение:  $V_N^0 = V_m k'$ ; при этом получим

$$RT \ln \frac{qRT V_s}{V_m k'} = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

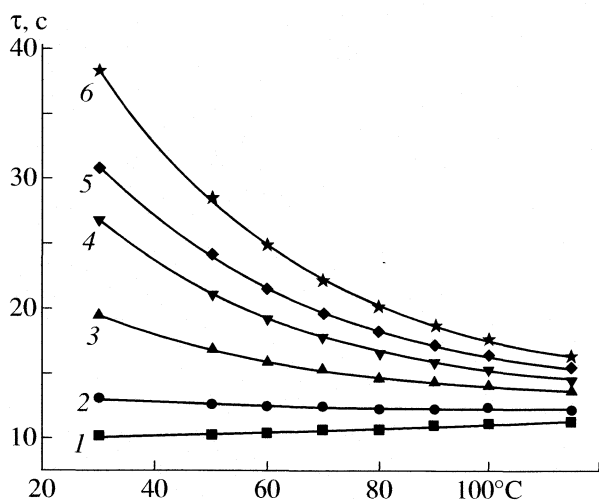


Рис. 1. Температурные зависимости времени удерживания сорбатов: 1 – метан, 2 – этан, 3 – пропан, 4 – пропилен, 5 – изобутан, 6 – *n*-бутан. Газ-носитель – азот.

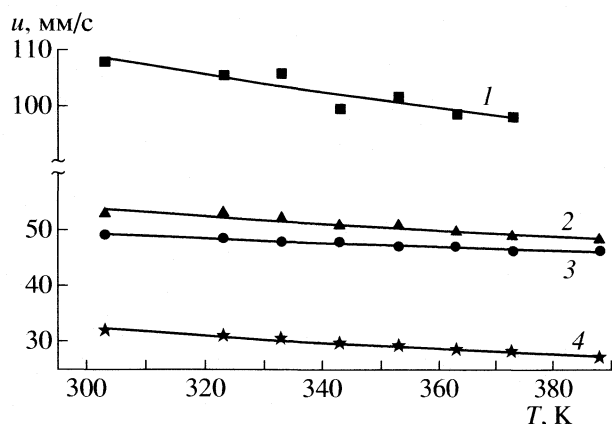


Рис. 2. Зависимости средней скорости газа-носителя от температуры для различных газов: 1 –  $H_2$ , 2 –  $N_2$ , 3 – He, 4 –  $CO_2$ .

или в явном виде для фактора удерживания:

$$\ln k' = \ln qRT + \ln \frac{V_s}{V_m} + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}. \quad (5)$$

Связь между  $k'$  и дифференциальной теплотой адсорбции может быть установлена и из известного соотношения  $k' = (V_s/V_m) \exp(-\Delta G/RT)$  [11]:

$$\ln k' = \ln \frac{V_s}{V_m} - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (6)$$

Из сравнения (5) и (6) видно, что они отличаются дополнительным слагаемым  $\ln qRT$ . Причина этого расхождения остается нам неизвестной, но по-

скольку выражение (6) получается прямым выводом без использования газовых законов, то мы полагаем, что оно более точно отражает исследуемые закономерности. Цель данной работы – определение дифференциальных теплот адсорбции ряда легких углеводородов на монокристаллических капиллярных колонках на основе силикагеля при использовании четырех различных газов-носителей и сравнение полученных значений с теплотами сорбции углеводородов на обычных носителях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Силикагельная капиллярная монокристаллическая колонка была получена от проф. Танаки (Технологический институт г. Киото, Япония) и использована без дополнительной модификации. Колонка имела внутренний диаметр 200 мкм и длину 545 мм. Пористость колонки, определенная гравиметрическим методом [11], составляла 95%, что соответствует соотношению фаз  $V_m/V_s = 19$ .

Все измерения выполняли на модернизированном для работы при повышенном давлении хроматографе ЛХМ-8МД [11]. Сбор хроматографических данных проводили с помощью программного обеспечения “ЕкоХром” (Бойсофт, Россия). Обработку данных и вычисление термодинамических параметров проводили с помощью программного обеспечения “Origin” в версии 7.0 (OriginLab, США).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было отмечено выше, определение термодинамических характеристик процесса сорбции может быть выполнено путем измерения температурной зависимости либо исправленного чистого объема удерживания сорбата  $V_N^0$ , либо его фактора удерживания  $k'$ . Мы использовали в своей работе фактор удерживания сорбата, который как и исправленный объем сорбата рассчитывается из экспериментально измеряемого времени удерживания сорбата. Изменение времени удерживания сорбатов с изменением температуры колонки для газа-носителя азота показано на рис. 1. Обращает на себя внимание неодинаковый характер изменений в рассматриваемой серии алканов: время удерживания метана примерно линейно возрастает с ростом температуры, но экспоненциально уменьшается для большинства его более высоких гомологов.

Отмеченное различие можно объяснить наложением двух основных эффектов, определяющих удержание сорбата в колонке: один из них связан с адсорбцией сорбата на стационарной фазе. Энтальпия этого процесса, согласно закону Аррениуса, экспоненциально уменьшается с повышением температуры и соответственно должна приво-

доть к экспоненциальному уменьшению времени удерживания сорбата. Второй вклад в удерживание связан с перемещением сорбата по колонке, когда он находится в подвижной фазе. Повышение температуры приводит к повышению вязкости газа-носителя (если его можно рассматривать как идеальный газ), и, в соответствии с законом Дарси, скорость газа-носителя уменьшается обратно пропорционально его вязкости. Учитывая, что изменение вязкости газа с температурой дается выражением [12]:

$$\eta_1/\eta_2 = (T_1/T_2)^\zeta, \quad (7)$$

где  $\zeta$  – константа, зависящая от природы газа, изменение скорости газа-носителя с температурой можно представить в виде:

$$\partial \bar{u} / \partial T = A/T^\zeta, \quad (8)$$

где  $A$  – константа, определяемая свойствами газа-носителя. Аппроксимация экспериментальных точек уравнением (8) для четырех различных газов-носителей показывает, что оно удовлетворительно описывает экспериментальные данные (рис. 2) и позволяет найти значения параметра  $\zeta$ , который можно сопоставить с табличными данными [13].

Как видно из сравнения данных табл. 1, найденное по уравнению (8) значение  $\zeta$  оказывается меньше приводимого в справочниках. Вероятно, это связано с тем, что метан в определенной мере все же взаимодействует со стационарной фазой. Указанное взаимодействие ослабевает с ростом температуры, и поскольку оно не учитывается выражением (8), то величина параметра  $\zeta$  занижается. В то же время приведенные данные не оставляют сомнения в том, что уменьшение скорости потока газа-носителя и увеличение времени удерживания метана с ростом температуры связаны в первую очередь с возрастанием вязкости газа-носителя с повышением температуры. Для более тяжелых сорбатов основным фактором, определяющим удерживание в колонке, становится их взаимодействие со стационарной фазой. Величина этого взаимодействия и время удерживания сорбатов соответственно в этом случае экспоненциально убывают с ростом температуры.

Влияние описанных выше кинетических эффектов на удерживание сорбатов полностью исчезает при использовании относительных характеристик удерживания, например, фактора удерживания. Соответствующие зависимости фактора удерживания от обратной температуры имеют линейный характер (табл. 2) и не показывают каких-либо аномалий (рис. 3). Рассчитанные из полученных прямолинейных зависимостей дифференциальные энтальпия и энтропия сорбции приведены в табл. 2. Найденные значения в целом хорошо совпадают с приведенными в литературе

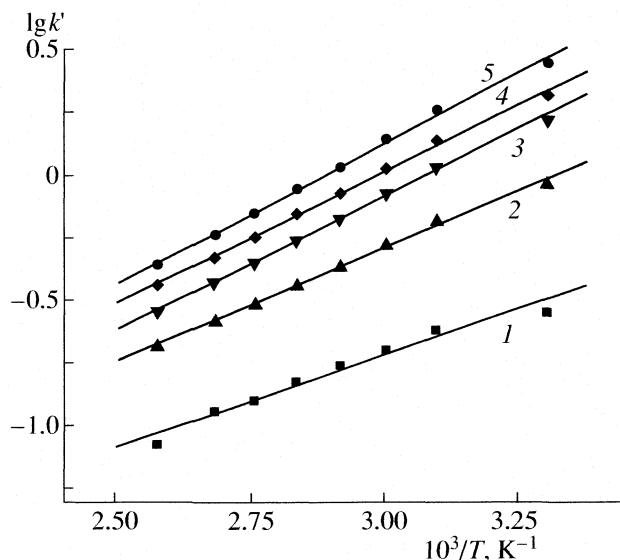


Рис. 3. Линейные корреляции логарифма фактора удерживания сорбата от обратной температуры. Сорбаты: 1 – этан, 2 – пропан, 3 – пропилен, 4 – изобутан, 5 – н-бутан.

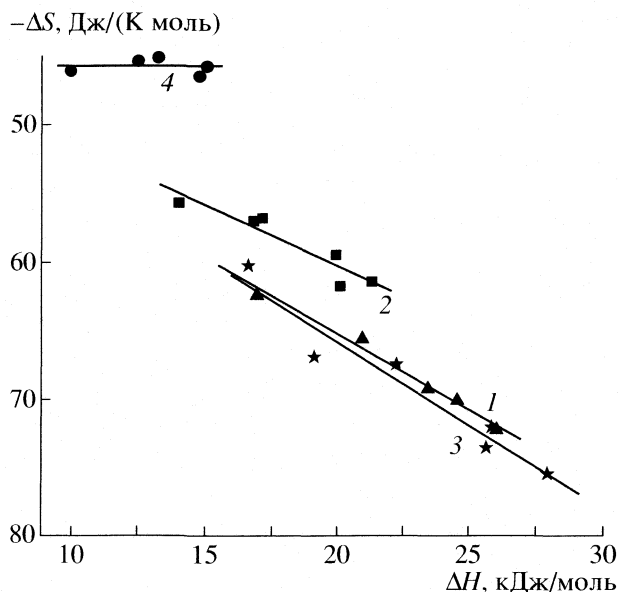


Рис. 4. “Компенсационные” зависимости между энтальпией и энтропией адсорбции для различных газов-носителей; 1–4 – см. рис. 2.

для неорганических полярных стационарных фаз [1]. Известно [1, 3], что между энтальпией и энтропией сорбции в ГХ существует линейная корреляция (так называемый компенсационный эффект). Наблюдается эта корреляция и для монолитных капиллярных колонок (рис. 4). В [14] предложена теоретическая модель, которая связывает наличие компенсационного эффекта с не-

**Таблица 1.** Значения параметра  $\xi$ , характеризующего зависимость вязкости газа от температуры (уравнение (7)), найденные хроматографическим методом (I) и взятые из [13] (II)

| Газ-носитель    | I       | II   |
|-----------------|---------|------|
| H <sub>2</sub>  | 0.51(9) | 0.63 |
| He              | 0.30(2) | 0.67 |
| N <sub>2</sub>  | 0.44(5) | 0.70 |
| CO <sub>2</sub> | 0.68(3) | 0.92 |

Примечание. В скобках приведено стандартное отклонение в последнем знаке.

**Таблица 2.** Значения параметров  $A$  и  $B$  в линейной корреляции  $\lg k' = A + B/T$  ( $k'$  – фактор удерживания), коэффициент корреляции  $R$  и рассчитанные значения дифференциальной теплоты адсорбции ( $\Delta H$ , Дж/моль) и потери энтропии ( $\Delta S$ , Дж/(К моль))

| Газ-носитель    | $-A$    | $B$      | $R$   | $\Delta H$ | $-\Delta S$ |
|-----------------|---------|----------|-------|------------|-------------|
| этан            |         |          |       |            |             |
| N <sub>2</sub>  | 2.9(1)  | 730(50)  | 0.985 | 13982      | 55.6        |
| CO <sub>2</sub> | 2.41(9) | 520(30)  | 0.990 | 9877       | 46.1        |
| He              | 3.1(1)  | 870(40)  | 0.992 | 16577      | 60.2        |
| H <sub>2</sub>  | 3.3(1)  | 880(40)  | 0.992 | 16915      | 62.3        |
| пропан          |         |          |       |            |             |
| N <sub>2</sub>  | 2.97(6) | 890(20)  | 0.998 | 17095      | 56.8        |
| CO <sub>2</sub> | 2.37(6) | 650(20)  | 0.997 | 12418      | 45.2        |
| He              | 3.53(8) | 1163(30) | 0.998 | 22239      | 67.5        |
| H <sub>2</sub>  | 3.43(6) | 1090(20) | 0.999 | 20927      | 65.6        |
| пропилен        |         |          |       |            |             |
| N <sub>2</sub>  | 3.23(6) | 1050(20) | 0.999 | 20074      | 61.8        |
| CO <sub>2</sub> | 2.36(6) | 690(20)  | 0.997 | 13183      | 45.1        |
| He              | 3.8(1)  | 1340(40) | 0.997 | 25668      | 73.6        |
| H <sub>2</sub>  | 3.62(9) | 1230(30) | 0.998 | 23426      | 69.2        |
| изобутан        |         |          |       |            |             |
| N <sub>2</sub>  | 3.11(7) | 1040(20) | 0.998 | 19916      | 59.5        |
| CO <sub>2</sub> | 2.43(5) | 770(20)  | 0.998 | 14692      | 45.7        |
| He              | 3.8(1)  | 1330(40) | 0.997 | 25857      | 72.1        |
| H <sub>2</sub>  | 3.67(6) | 1280(20) | 0.999 | 24549      | 70.2        |
| н-бутан         |         |          |       |            |             |
| N <sub>2</sub>  | 3.21(6) | 1110(20) | 0.999 | 21262      | 61.4        |
| CO <sub>2</sub> | 2.39(5) | 780(20)  | 0.998 | 14990      | 45.7        |
| He              | 3.9(1)  | 1460(40) | 0.997 | 27890      | 75.5        |
| H <sub>2</sub>  | 3.78(5) | 1360(20) | 0.999 | 26050      | 72.3        |

Примечание. В скобках дано стандартное отклонение в последних значащих цифрах.

однородностью поверхности сорбента. Согласно предложенной модели, наклон прямой является характеристическим свойством поверхности сорбента и не зависит от типа газа-носителя. В то же время из рис. 4 видно, что природа газа-носителя оказывает очень сильное влияние на наклон прямолинейной зависимости в случае монолитных колонок. Для газа-носителя, наиболее близкого к идеальному газу – гелия, тангенс угла наклона прямолинейной зависимости наибольший, а для углекислого газа она проходит практически параллельно оси абсцисс. Более того, при использовании углекислого газа энтропия сорбции оказывается не зависящей от числа атомов углерода в ряду гомологов (рис. 5) – зависимость, которая обычно наблюдается в ГХ [1, 3]. В то же время для энтальпии сорбции такая зависимость присутствует: энтальпия линейно возрастает с ростом числа атомов углерода в гомологическом ряду (рис. 6).

Наличие корреляции между энтропией и энтальпией сорбции и линейные корреляции в ряду гомологов имеют тривиальное объяснение: с ростом размера молекулы возрастает, при прочих равных условиях, энергия ее взаимодействия с поверхностью сорбента, но одновременно увеличивается и потеря свободы движения молекулы (колебательная, вращательная и т.д.), что означает возрастание потери энтропии. Как видно из рис. 5, энтальпия сорбции уменьшается в ряду газов-носителей: He ~ H<sub>2</sub> > N<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub>, что можно ожидать исходя из сольватирующей способности газов. В том же ряду уменьшается потеря энтропии (рис. 4) и уменьшается различие в потере энтропии между сорбатами (рис. 5).

Уменьшение потери энтропии в указанном ряду газов можно объяснить тем, что сольватированная молекула сорбата обладает меньшей подвижностью по сравнению с несольватированной, и поэтому переход из подвижной фазы в стационарную в CO<sub>2</sub> сопровождается меньшей потерей энтропии, чем в случае гелия или водорода. Поскольку абсолютная величина потери энтропии уменьшается, то снижается и различие в потере энтропии между сорбатами, и зависимость между  $\Delta H$  и  $\Delta S$  описывается прямой, параллельной оси абсцисс. Описанные эффекты до сих пор не были отмечены в литературе; они требуют дополнительной проверки на других стационарных фазах и/или с другими подвижными фазами, чтобы подтвердить общность наблюдаемого явления и правомерность предложенного объяснения. В настоящее время проводится исследование влияния

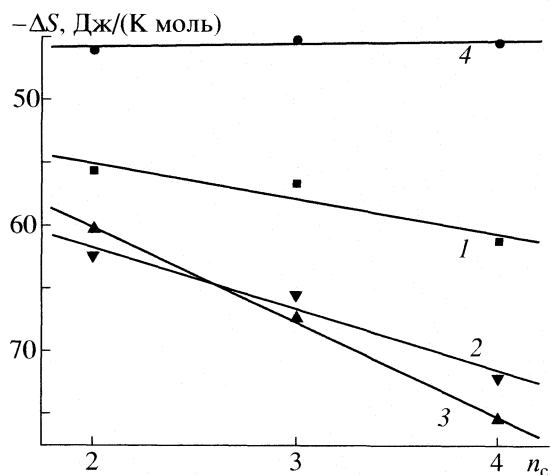


Рис. 5. Зависимости дифференциальной энтропии сорбции от числа атомов углерода  $n_C$  в молекуле сорбата (сорбаты: этан, пропан, *n*-бутан); 1–4 – см. рис. 2.

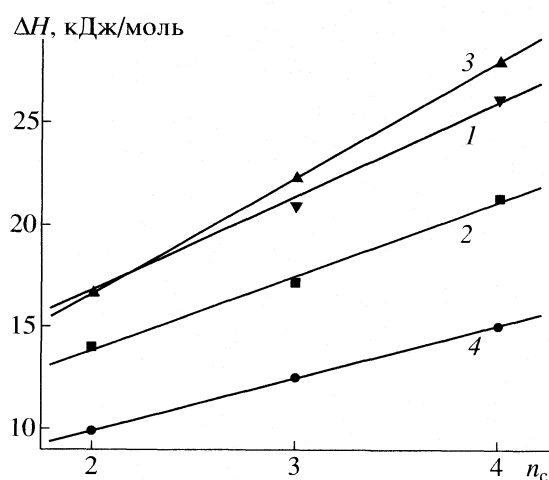


Рис. 6. Зависимости дифференциальной энтальпии сорбции от числа атомов углерода  $n_C$  в молекуле сорбата (сорбаты: этан, пропан, *n*-бутан); 1–4 – см. рис. 2.

температуры на свойства монолитных колонок на основе органических полимеров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Яшин Л.И. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973.
2. Видгергауз М.С., Гарусов А.Ф., Езрец В.А., Семкин В.И. Газовая хроматография с неидеальными элюентами. М.: Наука, 1960.
3. Katsanos N.A., Thede R., Roubani-Kalantzopoulou F. // J. Chromatogr. A. 1998. V. 795. P. 133.
4. Condor J.R., Yong C.L. Physico-Chemical Measurements by Gas Chromatography. Chichester: Wiley, 1979.
5. Laub R.L., Pecsock P.L. Physicochemical Applications of Gas Chromatography. N.Y.: Wiley, 1978.
6. Giddings J.C. Dynamics in Chromatography. N.Y.: Marcel Dekker, 1965.
7. Giddings J.C. Unified Separation Science. N.Y.: Wiley, 1991.
8. DeVault D. // J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 532.
9. Littlewood A. Gas Chromatography. Principles, Techniques and Applications. 2nd ed. N.Y.: Acad. Press, 1970.
10. Retention Parameters in Chromatography. IUPAC recommendations 2001. Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 6. P. 969.
11. Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 475.
12. Ettre L.S., Hinshaw J.V., Rohrschneider L. Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie. Heidelberg: Hüthig Verlag, 1996.
13. Справочник химика. Т. 1. Л.: Госхимиздат, 1951.
14. Katsanos N., Lycourghiotis A., Tsiattisios A. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1978. V. 74. № 1. P. 575.

## EFFECT OF INITIAL REACTANT MOLAR RATIO AND DOPING WITH Fe<sup>3+</sup> ON THE FORMATION OF CALCIUM BILIRUBINATE IN W/O MICROEMULSIONS

© 2007 Siyun Liu<sup>\*,\*\*</sup>, Jinmiao Zhu<sup>\*</sup>, Yuhua Shen<sup>\*</sup>, Anjian Xie<sup>\*</sup>, Chunyan Zhang<sup>\*</sup>, Lingguang Qiu<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China

<sup>\*\*</sup>Chizhou College, Guichi, 247000, China

E-mail: s-yuhua@163.com

Received August 12, 2006

**Abstract** – A series of calcium bilirubinate nanoparticles were synthesized in microemulsions consisted of polyoxyethylene octylphenol ether (Triton X-100)/*n*-hexyl alcohol (*n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH)/cyclohexane (*c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)/aqueous solution. The particles were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectra, powder X-ray diffraction patterns (XRD), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), transmission electron microscopy (TEM) and zeta potential measurements, respectively. The results show that initial molar ratio of CaCl<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>BR and molar ratio of water to surfactant ( $\omega_0$ ) influence the morphologies and microstructures of calcium bilirubinate nanoparticles as well as coordination sites of Ca<sup>2+</sup> with BR<sup>2-</sup>. The composition of as-synthesized calcium bilirubinate is non-stoichiometric. The stability of calcium bilirubinate nanoparticles dispersed in water changes with the molar ratio of Ca<sup>2+</sup>/BR<sup>2-</sup> and pH value of solution. The doping Fe<sup>2+</sup> ions play a role in the simulated mineralization process of calcium bilirubinate. The possible formation mechanism of calcium bilirubinate produced in inverse microemulsions was discussed.

Brown pigment gallstone is a product of pathological biomineralization, and it is extremely difficult to be dissolved [1]. It is found that calcium bilirubinate is the major component of pigment gallstones [2, 3]. So far there is still lack of effective drugs to treat the disease. Despite the success of the surgical operation technique, the high recrudescence proportion of gallstone disease is still an existing problem. So the studies related to the gallstone have attracted attention of many investigators' [4–9]. Nevertheless, the formation mechanism of gallstone is incompletely understood yet.

It is very difficult to observe the nucleation and the growth of calcium bilirubinate crystal directly in vivo, so simulating the formation of gallstone in vitro is important. Soloway et al. have synthesized calcium bilirubinate in different organic solvents [10]. We have also synthesized calcium bilirubinate in a series of aqueous solution [11]. However, those environments are much different from that present in vivo condition. In recent years, inverse microemulsion systems are being rapidly developed as biomimetic systems to imitate the process of biomineralization in vitro [12–15]. The inverse microemulsion is an ordered molecule film system formed by surfactant self-assembly; the property of oil/water interface is very similar to that of cell membrane. The internal water droplet is in nanoscale, special chemical and physical property of water in the microemulsion system is very close to that in organism [16, 17]. So we have studied the effects of different

amino acids on the formation and property of CaBR nanoparticles in inverse microemulsion [18].

In this study, the microemulsion containing Triton X-100/*n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH/*c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/aqueous solution was selected as the simulated system to study the formation and property of calcium bilirubinate with different initial molar ratio of Ca<sup>2+</sup>/BR<sup>2-</sup> from the aspect of biomineralization. The Fe<sup>2+</sup> ion plays an important role in organism metabolism, so effect of the Fe<sup>2+</sup> ion on nucleation and growth of calcium bilirubinate has been also studied in our work. It is very significant to more fully understand the formation mechanism of calcium bilirubinate, prophylaxis and cure of the gallstone disease.

### EXPERIMENTAL

**Materials.** Bilirubin (H<sub>2</sub>BR), biochemical reagent, was purchased from Sigma Chemical Company and was of 99% purity. Triton X-100 and *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH were obtained from Aldrich Chemical Company and used without further purification. Cyclohexane, ammonium ferrous sulfate, and anhydrous calcium chloride were all of analytical pure reagents and were obtained from Fuli Chemical Factory of HuangXu of Jiangsu Province of China. The rest reagents are all AR. All solutions were prepared with doubly distilled water (pH 6.8).

**Preparation of the inverse microemulsions containing Na<sub>2</sub>BR or CaCl<sub>2</sub>.** Na<sub>2</sub>BR aqueous solution (0.024 mol/l) was obtained by dissolving H<sub>2</sub>BR in NaOH aqueous solution (0.1 mol/l). Triton X-100 (30 ml) and *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH

(20 ml) were added into *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (250 ml) to prepare mother liquor. The mother liquor was averagely divided into 8 portions, Na<sub>2</sub>BR aqueous solution (4.5 ml) was added into 4 portions to form the microemulsion containing Na<sub>2</sub>BR, respectively. CaCl<sub>2</sub> aqueous solution (5 × 10<sup>-3</sup> mol/l) was added into the other 4 portions of mother liquor according to the molar ratio of Na<sub>2</sub>BR/CaCl<sub>2</sub> with 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 to form the microemulsion containing CaCl<sub>2</sub>. Then Na<sub>2</sub>BR microemulsion and CaCl<sub>2</sub> microemulsion were prepared. The above two types of microemulsions were mixed with continuous stirring slowly at room temperature. The mixed systems were aged for about 72 h before the precipitations appeared. The precipitations were filtered and rinsed repeatedly with acetone and doubly distilled water. The rinsed particles were desiccated in vacuum to produce the brown solids, which were called calcium bilirubinate I–IV in turn.

**Preparations of calcium/ferrite bilirubinate complexes.** Preparations of calcium/ferrite bilirubinate complexes were similar to the synthesis of calcium bilirubinate (II). Some of Ca<sup>2+</sup> was replaced by Fe<sup>2+</sup> (the molar ratio of Ca<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup> was 4 : 1), while the molar ratio of all of metal ions to BR<sup>2-</sup> was invariable (2 : 1).

Dispersing a small amounts of products in doubly distilled water and immersing them in a supersonic bath were used to prepare samples for zeta potential and TEM analysis. Appropriate amounts of calcium bilirubinate solids were decomposed by nitric acid (Guaranteed Reagent), then dissolved the remainder with nitric acid aqueous solution of 2% for ICP-AES analysis.

**Instruments and methods.** Infrared spectrum measurement of calcium bilirubinate was carried out on Nicolet 870 Fourier Transform infrared spectrometer with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. Mid-infrared spectrum was measured using the KBr pellet technique with a wave number range from 4000 to 400 cm<sup>-1</sup>. Far-infrared spectrum was scanned using a polyethylene film, and the wave number range was from 500 to 200 cm<sup>-1</sup>. The phase structure and phase purity of the as-synthesized products were examined by X-ray diffraction us-

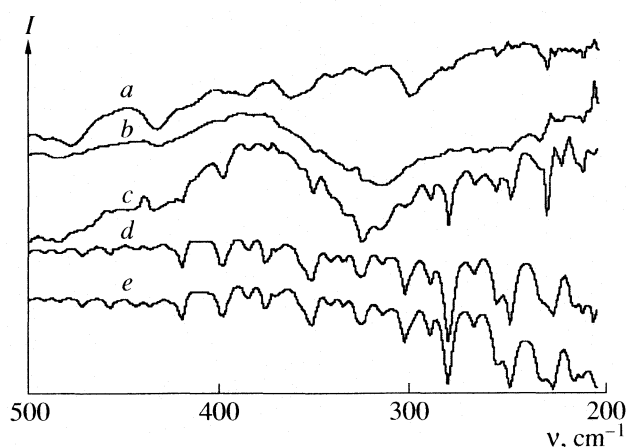


Fig. 1. Far-IR spectra of different samples: bilirubin (a), calcium bilirubinate I (b), II (c), III (d) and IV (e).

ing a MAXP18XAHF X-ray diffractometer with 40 kV, 100mA and a scan speed of 4°/min. The content of Ca<sup>2+</sup> was determined by using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The morphologies of nanoparticles were observed by TEOLTEM-100sx transmission electron microscope. The titration curves of zeta potential were drawn on Malvern 3000 HS Zeta apparatus.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

### Characterization of calcium bilirubinate

**Infrared spectrum analysis.** The main frequencies of IR spectra of H<sub>2</sub>BR and calcium bilirubinates are listed in the Table. Compared with H<sub>2</sub>BR, some changes of IR bands of calcium bilirubinates are as follows: the bands of carboxyl at 1691 cm<sup>-1</sup> and N–H bands of pyrrole ring near 3411 cm<sup>-1</sup> disappear, N–H bands of lactam at 3263 cm<sup>-1</sup> of calcium bilirubinate I–IV have shifted to lower frequency by 20, 19, 9, 4 cm<sup>-1</sup>, respectively. The coupled stretching vibration bands of (C=O,

The main band frequencies of the IR spectra of H<sub>2</sub>BR and calcium bilirubinate (cm<sup>-1</sup>)

| Assignment                   | vN–H<br>(pyrrole<br>ring) | vN–H<br>(lactam) | vC=O<br>(carboxyl-<br>ic acid) | vC=O,<br>N–C,<br>C=C<br>(lactam) | vC=C,<br>C=O,<br>N–C<br>(lactam) | vC=C<br>(pyrrole ring)<br>vC=C<br>(lactam)<br>vCOO <sup>-</sup><br>(carboxyl) | vC–C, C=O, δCOH<br>(carboxylic acid) |      |
|------------------------------|---------------------------|------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|--------------------------------------|------|
| Bilirubin                    | 3411                      | 3263             | 1691                           | 1647                             | 1647                             | 1571  | 1439                                 | 1406 |
| Calciumbilirubinate (I)      | –                         | 3243             | –                              | 1667                             | 1622                             | 1574  | 1457                                 | 1417 |
| (II)                         | –                         | 3244             | –                              | 1667                             | 1621                             | 1574  | 1457                                 | 1417 |
| (III)                        | –                         | 3254             | –                              | 1667                             | 1621                             | 1575  | 1457                                 | 1416 |
| (IV)                         | –                         | 3259             | –                              | 1668                             | 1622                             | 1574  | 1458                                 | 1417 |
| Calcium/ferrite bilirubinate | 3404                      | 3258             | –                              | 1666                             | 1625                             | 1576  | 1459                                 | 1420 |

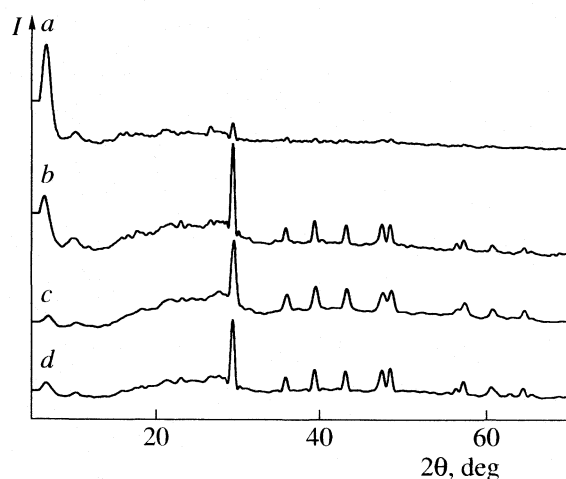


Fig. 2. XRD patterns of calcium bilirubinate: I (a), II (b), III (c) and IV (d).

N–C, C=C) of lactam at  $1647\text{ cm}^{-1}$ , the stretching vibration bands (C=C, N–C, C=O) of lactam at  $1612\text{ cm}^{-1}$ , the asymmetric stretching vibration bands of (C–C, C=O) at  $1439\text{ cm}^{-1}$  and the stretching vibration band of (C–OH) at  $1406\text{ cm}^{-1}$  of carboxylic acid [19] have shifted to higher frequency by 20, 10, 18, 11  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The above results indicate that there is not acidic calcium bilirubinate in the system,  $\text{Ca}^{2+}$  has coordinated with O of lactam or N of lactam and pyrrole;

and the complexes of bilirubin are formed with calcium bridge bonds and hydrogen bonds [19–21].

To further investigate the interaction between  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{BR}^{2-}$ , the far-IR spectra (shown in Fig. 1) of bilirubin and calcium bilirubinates were detected. Compared with Fig. 1a, it is found that some new bands appear such as  $302$  and  $279\text{ cm}^{-1}$  in Fig. 1b–e, which is assigned to Ca–N and Ca–O stretching vibration [22] respectively. The intensity of band at  $302\text{ cm}^{-1}$  enhances with increase of  $\text{Ca}^{2+}$  content, while the peak becomes narrower. From calcium bilirubinate II to IV, the peak of Ca–O gets sharper and stronger. It indicates that main coordinate sites of bilirubin with  $\text{Ca}^{2+}$  are oxygen of carboxylic group and nitrogen of pyrrole and lactam. Therefore, the pattern of coordination is complex and various.

*X-Ray Diffraction.* XRD patterns (Fig. 2) of calcium bilirubinates show some obvious peaks indicating a certain crystallinity of the nanoparticles formed directly in the inverse microemulsion. Because single crystal structure of calcium bilirubinate hasn't been obtained yet [23], there is no X-ray standard JCPDS file. Therefore, the crystal planes can't be identified from the diffraction peaks. It is observed that three diffraction peaks appear in calcium bilirubinates such as at  $d = 12.87$  ( $2\theta = 6.9^\circ$ ),  $8.73$  ( $2\theta = 10.1^\circ$ ) and  $3.03$  ( $2\theta = 29.4^\circ$ ). In Fig. 2a, the strongest peak is at  $d = 12.87$ . It shows that calcium bilirubinate I has a preferential growth along crystal axis with  $d = 12.87$ . However, the peak at  $\theta = 29.4^\circ$  becomes the strongest in Fig. 2b–d.

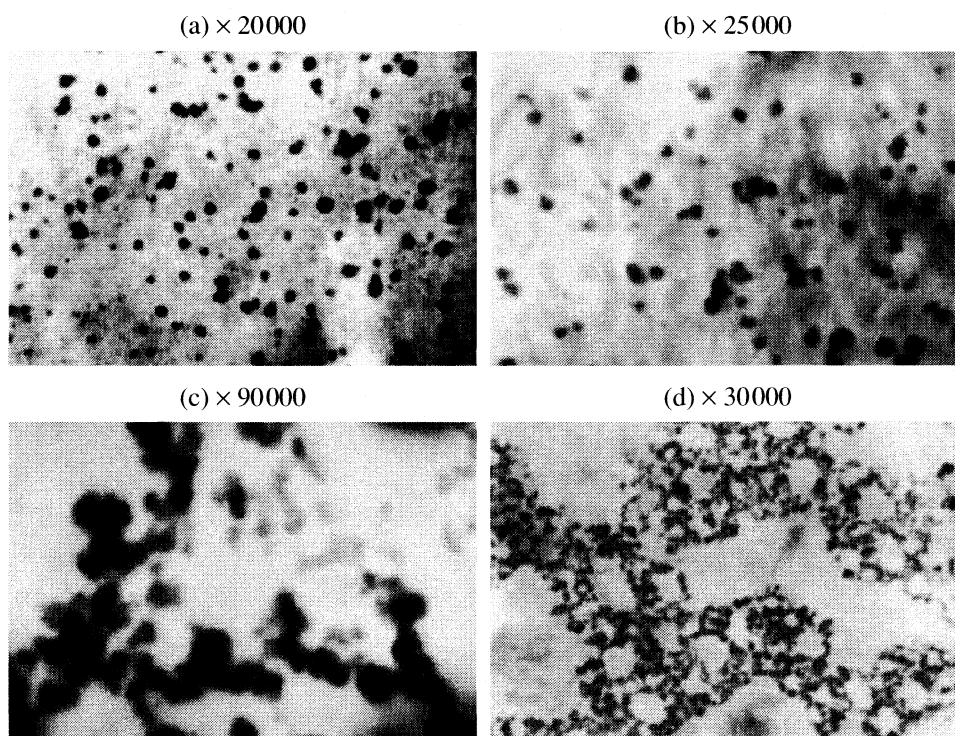


Fig. 3. TEM images of calcium bilirubinate I (a), II (b), III (c) and IV (d).

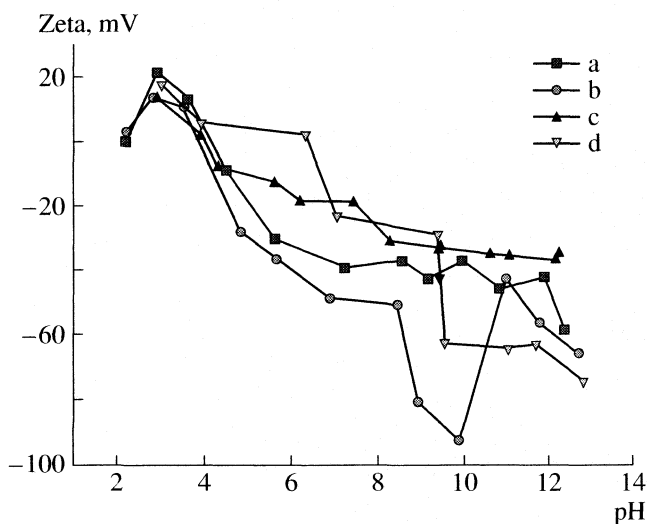


Fig. 4. Zeta potential of the surface of calcium bilirubinate I (a), II (b), III (c), IV (d) nanoparticles as a function of pH value of their aqueous solution.

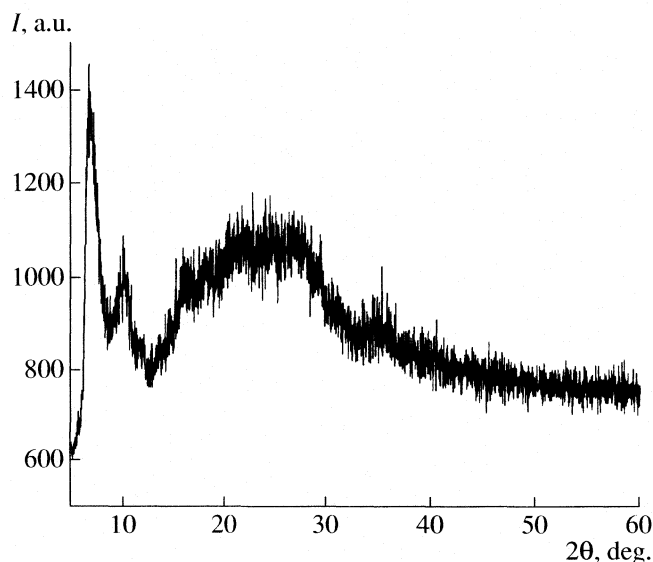


Fig. 5. XRD pattern of calcium/ferrite bilirubinate.

It shows that calcium bilirubinate II–IV have a prior growth along the crystal axis at  $d = 3.03$ . We also find that some new diffraction peaks appear at  $2\theta = 32\text{--}65^\circ$  in calcium bilirubinate II. The XRD peaks of calcium bilirubinate III and IV are similar to that of calcium bilirubinate II, however, the intensity of peaks at  $d = 12.87$  weakens gradually. The composition of crystals III and IV is also different from that of calcium bilirubinate II. It is obvious that growth orientation of crystal varied with the change of concentration of reagents in microemulsion. When the molar ratio of  $\text{Ca}^{2+}/\text{BR}^{2-}$  is low, calcium bilirubinate has a prior growth along the crystal axis at  $d = 12.8$ . On the contrary, calcium bilirubinate grows along the crystal axis at  $d = 3.03$ .

**TEM.** Fig. 3 is the TEM images of calcium bilirubinate I–IV particles. These micrographs show that the calcium bilirubinate particles are nanoscale. The calcium bilirubinate I nanoparticles (shown in Fig. 3a) are quasi-spherical with the average diameter of around 65 nm. The calcium bilirubinate II nanoparticles (shown in Fig. 3b) are also spherical and the average diameter is ca. 58 nm. Calcium bilirubinate III as prepared (shown in Fig. 3c) is unstable, and nanoparticles tend to agglomerate. The microstructure of calcium bilirubinate IV nanoparticles is network. The network is composed of many connected nanoparticles whose average diameter is about 35 nm. It indicates that calcium bilirubinate I and II have good dispersion and can be stable in the solution of pH 6.5, while calcium bilirubinate III and IV are prone to aggregate and deposit. It could be concluded that the morphology and microstructure of nanoparticles are influenced by the molar fraction of  $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{BR}$ .

**ICP-AES analysis.** The component of calcium bilirubinate is investigated by ICP-AES analysis. The re-

sults reveal that the actual molar ratios of  $\text{BR}^{2-}/\text{Ca}^{2+}$  are 1 : 0.95, 1 : 1.24, 1 : 1.45, 1 : 1.65, respectively, in calcium bilirubinate I–IV. The composition of  $\text{Ca}_2\text{BR}$  is indefinite and non-stoichiometric [10], there is an analogy to that in pigment gallstone.  $\text{BR}^{2-}$  can provide many coordination sites to combine with  $\text{Ca}^{2+}$ , and the coordination states of calcium bilirubinate are very complex and various [21], so several kinds of coordination structures of calcium bilirubinate can coexist and result that the composition of calcium bilirubinate is non-stoichiometric. With the variation of initial molar ratio of reactants, the coordinate sites of calcium bilirubinate and preferential growth orientation changed, calcium content in calcium bilirubinate is less than that of original reactant as a result of “solvent cage” effect that formed by interface of oil/water. Consequently, the reactant molecules are confined in the microemulsion water droplets and the fluidity is lowered. The microstructure of the water droplets plays an important role in nucleation and growth of nanoparticles.

**Zeta potential.** A dispersed system is stable when absolute value of zeta potential surpasses 30 mV, while it begins to aggregate with zeta potential of 20 mV and aggregates completely at 0. Researching the variety of zeta potential value of nanoparticles dispersed in water with the change of pH value of solution and investigating the stability of calcium bilirubinate at different pH values are benefit to analyze the formation mechanism of brown pigment gallstone.

Zeta potential of the surface of calcium bilirubinate nanoparticles as function of pH is given in Fig. 4. When pH value is less than 5.7, zeta potential absolute values of calcium bilirubinate nanoparticles in the suspensions are all under 20 mV. This shows the attractive interaction is stronger than the repulsive interaction of electric double layers around the calcium bilirubinate

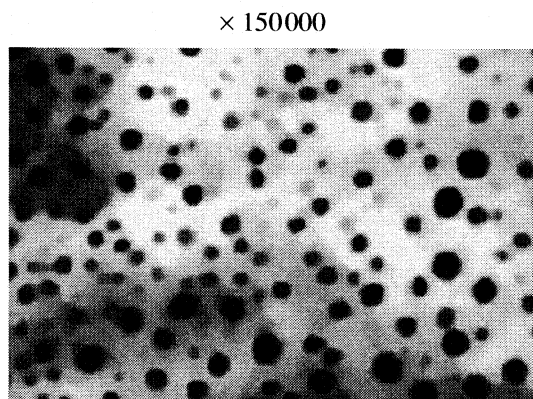


Fig. 6. TEM images of calcium/ferrite bilirubinate.

nanoparticles. Under this circumstance, the system is unstable and particles are apt to assemble together. The results are consonant with the research that the brown pigment gallstone is easy to come into being in the highly acidic body bile. When pH approaches to that of human bile (pH 6.5–7.5), the zeta potential absolute values of calcium bilirubinates I, II exceed 30 mV, and the attractive interaction of calcium bilirubinates particles are weaker than the repulsive interaction of charged double layers, so it is more stable. Zeta potential absolute values of calcium bilirubinates III, IV particles are both less than 20 mV when the pH value of suspensions is 6.5–7.5. So the nanoparticles are prone to congregate together, which agrees with TEM results of calcium bilirubinate. It shows that nanoparticles of calcium bilirubinates I, II are relatively stable as pH value is close to that of body bile, whereas calcium bilirubinates III and IV are easy to aggregate and precipitate. Nanoparticles of calcium bilirubinates III and IV dispersed in water can only exist at high pH (pH > 9.5).

#### Characterization of calcium/ferrite bilirubinate

The FT-IR spectrum of calcium/ferrite bilirubinate has been detected (data are shown in the Table). Compared with the FT-IR spectra of calcium bilirubinate II, some of major bands change obviously after doping by  $\text{Fe}^{2+}$ . The N-H bands of pyrrole ring appear again, and the N-H bands of lactam have shifted to higher frequencies by  $14\text{ cm}^{-1}$ . All of the other bands slightly shift to higher frequencies. It implies that the  $\text{Fe}^{2+}$  may be also cooperated with  $\text{BR}^{2-}$ . XRD pattern of calcium/ferrite bilirubinate is shown in Fig. 5. It is found that the sharp and strong peak appears at  $2\theta = 6.72^\circ$ , and a broad peak can be seen at  $2\theta = 15\text{--}35^\circ$ . This indicates that the preferential growth orientation of calcium/ferrite bilirubinate differs from that of calcium bilirubinate II and  $\text{Fe}^{2+}$  may substitute for  $\text{Ca}^{2+}$  to embed in crystal lattice of calcium bilirubinate. Fig. 6 displays the TEM images of calcium/ferrite bilirubinate particles. In comparison with Fig. 3b, we find that their morphologies are analogous. However, calcium/ferrite bi-

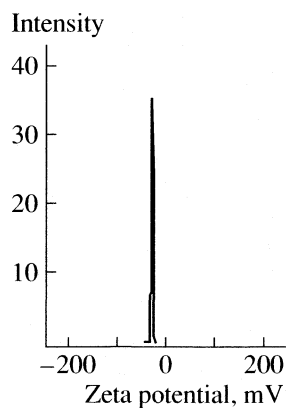


Fig. 7. Zeta potential of calcium/ferrite bilirubinate.

lirubinate nanoparticles have more excellent dispersion and smaller average diameter. The component composition of calcium/ferrite bilirubinate was investigated by ICP-AES. The results reveal that the actual molar ratio of  $\text{BR}^{2-}/\text{Ca}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  in product is 1 : 1.16 : 0.49. We have also measured zeta potential value (shown in Fig. 7) of the surface of calcium/ferrite bilirubinate nanoparticles suspended in water (pH = 6.8). The value of zeta potential was 28 mV, so the calcium/ferrite bilirubinate nanoparticles are relatively stable.

#### The possible formation mechanism of calcium bilirubinate nanoparticles in microemulsion

It can be preliminarily explained that the oil/water interface and the micro-water phase besieged by the interface have configured a special environment for the reaction between  $\text{BR}^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  in inverse microemulsion, they also provided effective position site for the nucleation of the crystal. At the same time, the water droplets confine crystal growth orientation and extension, so that the microstructure, morphology and dimension of nanocrystal are controlled. In the water droplet of inverse microemulsion, -NH groups of  $\text{BR}^{2-}$  can form hydrogen bond with oxygen atom of surfactants. Meanwhile  $\text{Ca}^{2+}$  can be coordinated by the lone pair electrons, which exist in the hydrophilic groups of the surfactant molecule. So at water/oil interface of microemulsion, high charged region is formed. When the microemulsions containing  $\text{BR}^{2-}$  or  $\text{Ca}^{2+}$  were mixed, the water droplets would collide with each other. Enrichment of  $\text{Ca}^{2+}$  at the oil/water interface attracts  $\text{BR}^{2-}$  and lead to the supersaturation degree increase of calcium bilirubinate. Consequently, the nanocrystal nucleus is formed. At the highly charged region, there is not only electrostatic attraction but also coordinate effect between  $\text{BR}^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , they offer a way to molecule recognition between the surface ions of nanocrystal nucleus at the oil/water interface and the molecule of surfactant. Therefore, the configuration and orientation of nanocrystal are determined.

As the concentration of Ca<sup>2+</sup> is very low, the quantity of Ca<sup>2+</sup> that combined with film interface is very little. In the process that microemulsion water droplets collide with each other and ions diffuse, the steric hindrance of BR<sup>2-</sup> is stronger, so it is primary that Ca<sup>2+</sup> ions penetrate in water droplet of microemulsion containing BR<sup>2-</sup>. The  $\omega_0$  gradually goes up with the increase of the concentration of Ca<sup>2+</sup>, more water is solubilized in the fence formed by polyoxyethylene chain, it results in the water droplet enlarging and the configuration of microemulsion is altered and the strength of oil/water interface membrane reduced. When BR<sup>2-</sup>/Ca<sup>2+</sup> is 1 : 4, the ratio of oil/water (wt. %) exceeds 30%, the microemulsion approaches to a bicontinuous structure [24, 25] so that calcium bilirubinate nanoparticles become netlike.

### CONCLUSION

In this work, calcium bilirubinate nanoparticles were successfully prepared by the inverse microemulsions and characterized by FT-IR, XRD, TEM, ICP-AES and Zeta potential, respectively. It is found that the coordination pattern, morphology and microstructure of calcium bilirubinate nanoparticles are various with different Ca<sup>2+</sup> content and  $\omega_0$ . The mechanism of nucleation and growth of calcium bilirubinate nanoparticles is also discussed. The results indicate that the molecular recognition could play an important role in the formation of calcium bilirubinate in microemulsions. The stability of calcium bilirubinate nanoparticles dispersed in water is affected by the pH value of solution and composition of calcium bilirubinate nanoparticles. We also find that molar ratio of BR<sup>2-</sup>/Ca<sup>2+</sup>,  $\omega_0$ , the structure of surfactant and the doping Fe<sup>2+</sup> ions greatly contribute to the microstructure, the coordination pattern, crystal state, composition and morphology of calcium bilirubinate nanoparticles.

To sum up, the formation of calcium bilirubinate containing high quantity of calcium is probably due to the increase of content of Ca<sup>2+</sup> in body bile, it results in gallstone production. As is mentioned above, supplying calcium in blindness is not always benefit for human's health.

### ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by the National Science Foundation of China (20371001, 20471001 and 20501001), the Important Project of Anhui Provincial Education Department (ZD2007004-1), the Specific Project for Talents of Science and Technology of Universities of Anhui Province (2005hbz03), and the Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials of Anhui Province.

### REFERENCES

1. T. Terabayashi, T. Sawa, M. Ueno. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 7, 249 (1996).
2. L. Stewart, R. Ponce, A.L. Oesterle, F.M. Griffiss, L.W. Way. *Journal of Gastrointestinal Surgery*, 4 (5), (2000).
3. Z.H. Xu, Z.L. Yang, J.G. Wu, I.S. Butler. *Spectrochimica Acta Part A*, 59, 2791, (2003).
4. G. Liu, D. Xing, H.M. Yang, J. Wu. *Journal of Molecular Structure*, 616, 187 (2002).
5. M.A. Brink, F.M. Slors, Y.C.A. Keulemans. *Gastroenterology*, 116 (6), 1420 (1999).
6. C.C. Yu, S.S. Chu, L.X. Zhang. *Dig. Dis. Sci.*, 44 (1), 203, (1999).
7. K. Nakai, S. Tazuma, H. Ochi. *Hepatology*, 32 (4), A435, (2000).
8. P.C. Sheen, K.T. Lee, Y.E. Liu. *Digestion*, 59 (6), 660, (1998).
9. C.C. Yu, S.S. Chu, T.H. Chen. *J. Gastroenterol. & Hepatol*, 15 (9), 1071, (2000).
10. R.D. Soloway, J.G. Wu, Z.L. Yang. *Gastroenterology*, 106 (4), A359, (1994).
11. S.Y. Zhang, Y.H. Shen, An J. Xie. *Chemical Research*, 15 (1), 27, (2004).
12. G.C. James. *Materials Letters*, 58, 417, (2004).
13. H.F. Chen, B.H. Clarkson, K. Sun, J.F. Mansfield. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 97 (2005).
14. M. Balz, H.A. Therese, J. Li, J.S. Gutmann, M. Kappl, L. Nasdala, W. Hofmeister, H.J. Butt, W. Tremel. *Advanced Functional Materials*, 15 (4), 683, (2005).
15. M. Stephen. *Angewandte Chemie*, 39 (19), 3392, (2000).
16. F.M. Menger, K. Yamada. *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (22), 6731 (1979).
17. G. Onori. Aldo Santucci, *J. Phys. Chem.*, 97, 5430, (1993).
18. Y.H. Shen, An J. Xie, L.C. Huang, Z.X. Chen, D. Ma. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 35, 359, (2005).
19. B.J. Yang, J.G. Wu, R.D. Soloway, et al. *Spectrochimica Acta*, 49A (12), 1735 (1993).
20. F. Liu, Y.F. Zhang, J.G. Wu, et al. *Gastroenterology*, 98 (5), A254, (1990).
21. Z.L. Yang, R.D. Soloway, J.G. Wu, et al. *Gastroenterology*, 106 (4), A347 (1994).
22. J.G. Wu. *Modern Technology and Application of Fourier Transform Infrared Spectrum*, Beijing: Technology and Literature of Science Press, 159–184, (1994).
23. Y. Sun, Z.L. Yang, G.R. Shen, et al. *Sci. in China (Series B)*, 31 (5), 385, (2001).
24. L.H. Gan, T.Y. Yue, L.W. Chen, et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 14 (2), 97 (1998).
25. M.J. Schwuger, K. Stickdorn. *Chem. Rev.*, 95, 849, (1995).

УДК 546.661:535.37

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗНОЛИГАНДНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ЕВРОПИЯ

© 2007 г. И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, В. Г. Курявый, Е. В. Карасев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: Kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 25.05.2006 г.

Изучено фотохимическое поведение разнолигандных карбоксилатов европия с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами островного и димерного составов  $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot x\text{D} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot x\text{D}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где L – трифторацетат, толуилат, циннамат анионы. Показано, что в карбоксилатах европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем наблюдается разгорание интенсивности люминесценции при воздействии УФ-светом. Методом ЭПР установлено, что наблюдаемое разгорание интенсивности люминесценции европия в соединениях симбатно увеличению содержания образовавшегося анион-радикала нейтрального лиганда.

Важной проблемой практического использования разнолигандных соединений редкоземельных элементов является повышение их фотоустойчивости. Сведения о фотохимическом поведении разнолигандных карбоксилатов лантаноидов ограничены [1, 2]. Изучение фотохимического распада соединений необходимо для синтеза новых люминесцирующих комплексов.

В настоящем сообщении приводятся данные изучения фотохимического поведения карбоксилатов европия составов:

1)  $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot x\text{D} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где L – трифторацетат (ТФА)-анион, D – Phen (1,10-фенантролин), ТФФО (трифенилфосфиноксид), ДФГА (дифенилгуанидин), ДМФА (диметилформамид), ГМФА (гексаметилфосфортриамид), ДМСО (диметилсульфоксид), БТА (бензотриазол),  $x = 2, n = 1$ ; Dipy (2,2'-дипиридил)  $x = 2, n = 3$ ;

L – циннамат (Кор) анион; D – Dipy, БТА, ДМФА  $x = 2, n = 0$ ; Phen  $x = 2, n = 1$ ; ДФГА, ГМФА  $x = 1, n = 2$ ; ТФФО  $x = 1, n = 1$ ;

2)  $[\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot x\text{D}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где L – (ТФА)  $x = 0, n = 3$ ; толуилат (Тол) анион; D – Phen, Dipy  $x = 1, n = 0$ ; ТФФО, ДФГА, ПП (пиперидин), ДМФА, БТА  $x = 1, n = 2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексные соединения европия получены по методике [3–5]. Низкотемпературные спектры люминесценции регистрировали на дифракционном спектрометре СДЛ-1. Источником возбуждения служила ртутная лампа ДРШ-250. Ошибка измерений волновых чисел полос переходов  ${}^5D_0-{}^7F_j$  ( $j = 0-4$ ) не превышала  $\pm 2.0-3.0 \text{ см}^{-1}$  (число определений не меньше 5). Спектры возбуждения люминесценции регистрировали на установке, со-

бранной на основе спектрометра СДЛ-1 и монохроматора МРД-23, источником возбуждения служила ксеноновая лампа “Tungsram” мощностью 2500 Вт. Спектры возбуждения записывали при  $\lambda_{\text{люм}} = 615 \text{ нм}$ . Спектры люминесценции полученных соединений носят индивидуальный характер и различаются величиной штарковского расщепления и интенсивностью  ${}^5D_0-{}^7F_{0,1,2}$ -переходов.

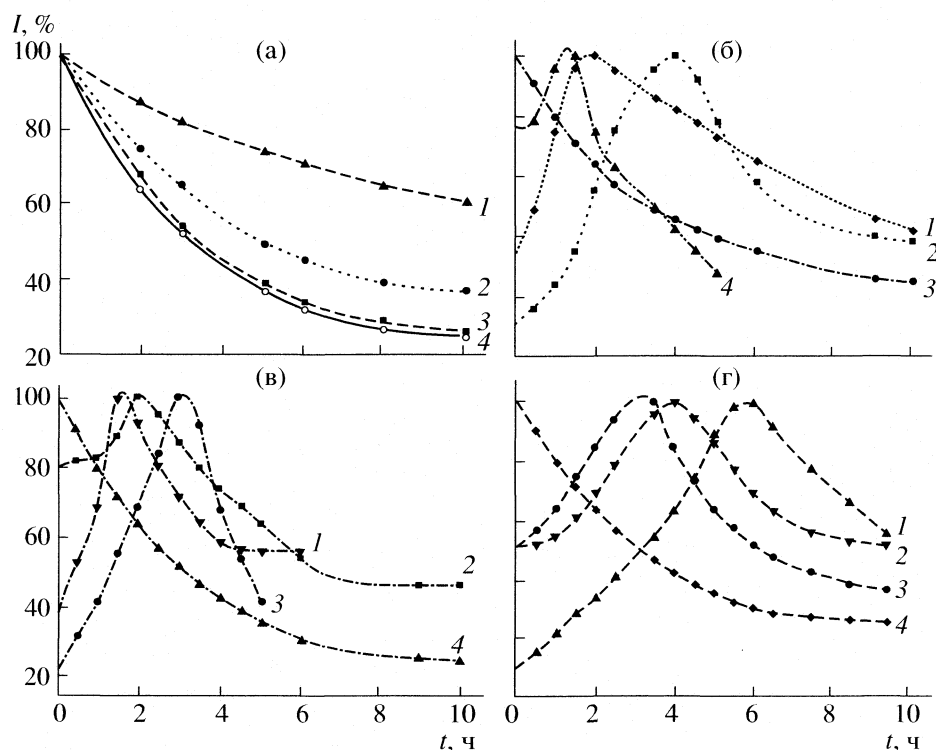
Для изучения фотохимических свойств соединений образцы были подвергнуты облучению ртутной лампой ДРТ-250 ( $\lambda = 365 \text{ нм}$ ) в течение 10 ч. Расстояние от лампы до образца 20 см. Изучение фотораспада соединений проводилось в кристаллическом виде и в полимерной матрице на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

ЭПР-измерения проводили на спектрометре ЭПР X-диапазона ESR-231 при комнатной температуре.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные разнолигандные соединения европия с трифторуксусной, толуиловой и коричной кислотами обладают люминесценцией красного цвета как при комнатной температуре, так и при 77 К. Низкотемпературные спектры толуилатов и циннаматов европия носят линейчатый характер. Для полученных комплексных соединений наблюдается максимально возможное число компонент штарковской структуры переходов  ${}^5D_0-{}^7F_j$  ( $j = 0-4$ ). Значение величины штарковского расщепления  $\Delta F_1$  составляет  $150-200 \text{ см}^{-1}$ .

В спектрах люминесценции трифторацетатов европия довольно интенсивными являются полосы магнитнодипольного перехода  ${}^5D_0-{}^7F_1$  (580–590 нм). Интенсивность магнитнодипольного перехода  ${}^5D_0-{}^7F_1$  сопоставима или в 2 раза ниже ин-



**Рис. 1.** Зависимости интенсивности люминесценции европия от времени облучения УФ-светом: а: 1 –  $\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ , 3 –  $[\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$ , 4 –  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{phen}$ ; б: 1 –  $\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot 2\text{dipy}$ , 2 –  $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{phen}$ , 4 –  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{dipy}]_2$ ; в: 1 –  $\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{phen}]_2$ , 3 –  $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 4 –  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{phen}$ ; г: 1 –  $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot 2\text{dipy}$ , 3 –  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{phen}]_2$ , 4 –  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{phen}$  в ПЭВД.

тенсивности электродипольного перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Спектры люминесценции комплексов структурированы, количество полос соответственно равны 3 для перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  и 4–6 для  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Величина  $\Delta F_1$  составляет 105–150  $\text{cm}^{-1}$ .

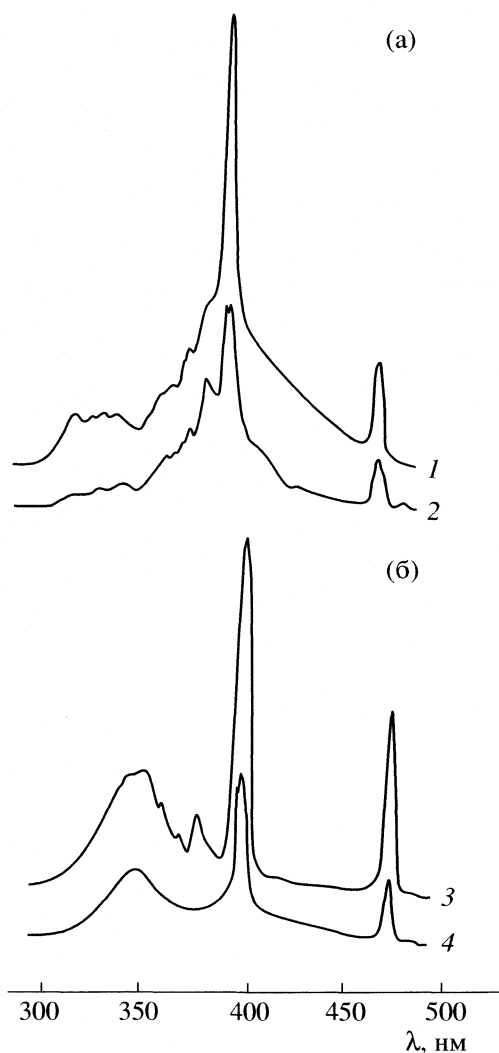
С целью изучения фотохимического поведения полученных разнолигандных карбоксилатов европия с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами исследовано влияние длительности УФ-облучения ( $\lambda = 364 \text{ nm}$ ) на их флуоресцентные свойства.

При облучении в течение 10 ч нефилтрованным светом ртутной лампы интенсивность люминесценции для большинства комплексных соединений европия уменьшается (рис. 1а). Наиболее фотоустойчивыми являются разнолигандные циннаматы европия. Интенсивность люминесценции через 10 ч облучения циннаматов выше на 35%, а толуилатов и трифторацетатов европия – на 3–15%, по сравнению с интенсивностью люминесценции известного и широко используемого для внедрения [6] в полимерные материалы нитрата европия с 1,10-фенантролином.

Особенностью поведения карбоксилатов европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем является увеличение интенсивности люминесценции

европия при воздействии УФ-светом. Как видно из рис. 1б,в, через 2 ч облучения УФ-светом соединений интенсивность люминесценции европия возрастает в 1.5–5 раз. Наибольшее увеличение интенсивности люминесценции наблюдается для трифторацетата европия с дипиридилем. Интенсивность люминесценции карбоксилатов европия с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином по сравнению с интенсивностью люминесценции нитрата европия с 1,10-фенантролином после 3 ч облучения выше на 5–50%. При фотолизе полимерных композиций карбоксилатов европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем максимальное разгорание интенсивности наблюдается при 3–6 ч облучения УФ-светом (рис. 1г).

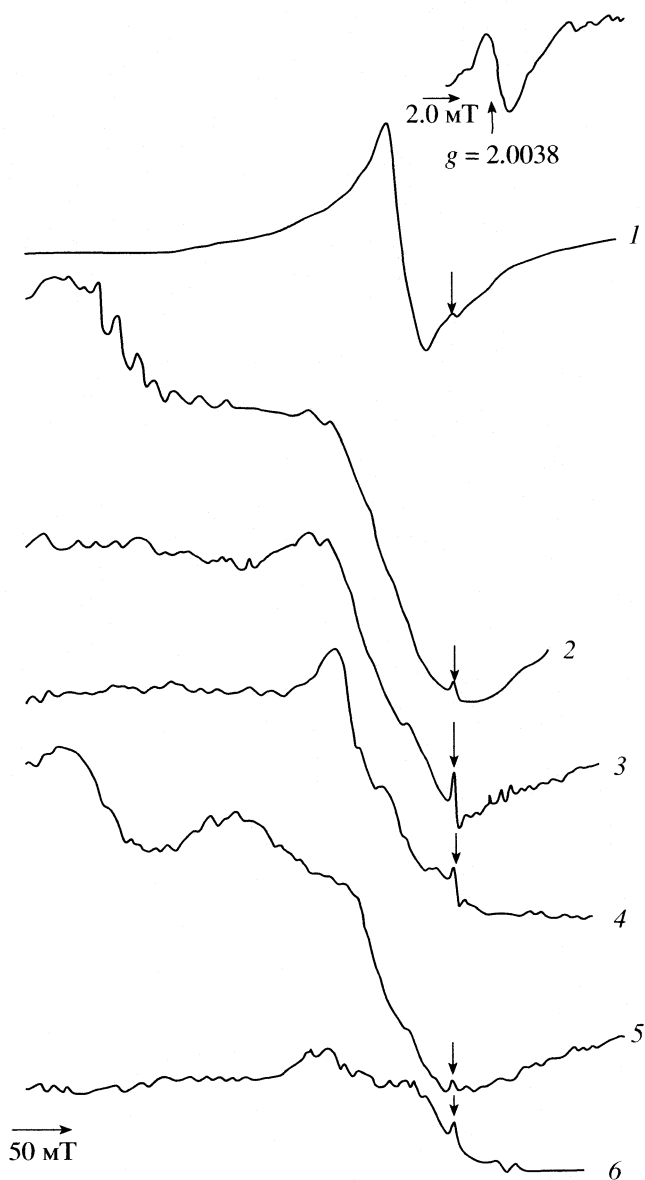
В спектрах возбуждения люминесценции разнолигандных соединений, подвергнутых облучению УФ-светом, наблюдается значительное увеличение интенсивности линий в области 330–470 нм (рис. 2). В спектрах люминесценции соединений до и после облучения происходит заметное перераспределение интенсивностей отдельных линий, а также наблюдаются значительные изменения в тонкой структуре расщепления магнитодипольного  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  и электродипольного  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  уровней (таблица).



**Рис. 2.** Спектры возбуждения люминесценции до облучения УФ-светом (1) и после облучения УФ-светом (2): а –  $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , б –  $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Магнитные свойства полученных разнолигандных карбоксилатов европия исследовались с помощью ЭПР спектроскопии при комнатной температуре до и после воздействия УФ-светом. Спектры ЭПР карбоксилатов европия (до облучения) содержат широкие линии с шириной  $\Delta H > 50$  мТ. В ЭПР-спектрах соединений европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридиллом дополнительно появляется узкая линия шириной  $\sim 1.5$  мТ (рис. 3).

Широкие линии могут быть отнесены к ионам  $\text{Eu}^{2+}$ , находящимся в соединении в качестве ионов с нестехиометрической валентностью. Нахождение редкоземельных ионов в состоянии с нестехиометрической валентностью характерно, например, для их оксидов [7, 8].



**Рис. 3.** Спектры ЭПР соединений европия (до облучения): 1 –  $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $[\text{Eu}(\text{Tol})_3 \cdot \text{phen}]_2$ , 4 –  $[\text{Eu}(\text{Tol})_3 \cdot \text{dipy}]_2$ , 5 –  $\text{Eu}(\text{Kop})_3 \cdot 2\text{dipy}$ , 6 –  $\text{Eu}(\text{Kop})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Узкая линия с  $g = 2.0038$  по своему положению и ширине типична для спектров ЭПР свободных радикалов [9]. Известно, что молекулы дипиридила [9–11] и фенантролина [11] могут находиться в анион-радикальном состоянии. Согласно квантово-механическим расчетам [11] в молекуле 1,10-фенантролина имеется две сравнимые по энергии низколежащие  $\pi^*$ -орбитали ( $a_2(\chi)$  и  $b_1(\psi)$ ), способные играть роль акцепторов избыточного отрицательного заряда. Изучение спектров ЭПР и сравнение их с результатами квантово-механических расчетов распределения электронной плотности позволили однозначно определить основ-

Значение волновых чисел (см<sup>-1</sup>), относительных интенсивностей люминесценции (*I*<sub>люм</sub>) и величины расщепления <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>*j*</sub> (*j* = 0, 1, 2, 4) уровней *E* (см<sup>-1</sup>) в спектрах люминесценции (77 К) трифторацетатов европия

| I   |            | I'       |            | II       |            | II'      |            |
|---|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
| <i>v</i>  | I          | <i>v</i> | I          | <i>v</i> | I          | <i>v</i> | I          |
| <sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>0</sub> |            |          |            |          |            |          |            |
| 17265   | 12.0       | 17269    | 12.3       | 17107    | 6.9        | 17282    | 4.4        |
| <sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>1</sub> |            |          |            |          |            |          |            |
| 16925   | 21.3       | 16928    | 37.1       | 16879    | 30.6       | 16918    | 22.1       |
| 16835   | 13.8 (90)  | 16887    | 30.7 (71)  | 16841    | 16.7 (72)  | 16875    | 28.3 (82)  |
|   |            | 16857    | 26.3       | 16807    | 20.8       | 16836    | 23.0       |
| <sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>2</sub> |            |          |            |          |            |          |            |
| 16345   | 6.4        | 16345    | 55.4       | 16238    | 79.2       | 16228    | 88.5       |
| 16289   | 100.0      | 16317    | 100.0      | 16179    | 100.0      | 16196    | 100.0      |
| 16208   | 42.4 (290) | 16292    | 65.7 (200) | 16109    | 34.7 (129) | 16168    | 92.9 (150) |
| 16137   | 20.3       | 16206    | 46.2       |          |            | 16152    | 85.8       |
| 16105   | 18.7       | 16145    | 25.5       |          |            | 16078    | 28.3       |
| 16055   | 10.8       |          |            |          |            |          |            |
| <sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>4</sub> |            |          |            |          |            |          |            |
|   |            | 14284    | 41.1       | 14548    | 8.3        | 14550    | 10.6       |
|   |            |          |            | 14461    | 12.5 (204) | 14401    | 14.2 (445) |
|   |            |          |            | 14373    | 31.9       | 14354    | 23.8       |
|   |            |          |            | 14344    | 27.8       | 14304    | 11.5       |
|   |            |          |            |          |            | 14105    | 23.8       |

Обозначения: I и I' – Eu(ТФА)<sub>3</sub> · 2dipr · 3H<sub>2</sub>O до и после облучения соответственно, II и II' – Eu(ТФА)<sub>3</sub> · 2phen · H<sub>2</sub>O до и после облучения соответственно, значения Δ*F* приведены в скобках.

ное состояние анион-радикала фенантролина как <sup>2</sup>B<sub>1</sub>, при этом энергетическое расстояние между орбиталями *a*<sub>2</sub>(χ) и *b*<sub>1</sub>(ψ) составляет ~0.036 эВ.

В отличие от молекулы 1,10-фенантролина, квантово-механические расчеты молекулы 2,2'-дипиридила показали наличие в ней только одной низколежащей незанятой молекулярной орбиталью с симметрией *b*<sub>1</sub>. При образовании анион-радикала избыточный отрицательный заряд аккумулируется именно на этой орбитали, что подтверждается расчетами и изучением спектров ЭПР разбавленных растворов анион-радикальных комплексов дипиридила [11].

С увеличением времени УФ-облучения интенсивность сигнала от свободного радикала постоянно возрастает. Наблюдаемое разгорание ин-

тенсивности люминесценции комплексов европия симбатно увеличению содержания анион-радикала 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина. По-видимому, при облучении соединений УФ-светом электроны с ионов Eu<sup>2+</sup> переходят на молекулу дипиридила или фенантролина, тем самым увеличивая концентрацию анион-радикала. При этом увеличивается количество ионов Eu<sup>3+</sup> в возбужденном состоянии, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Таким образом, методом ЭПР установлено, что наблюдаемое разгорание интенсивности люминесценции комплексов европия симбатно увеличению содержания анион-радикала 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Курявый В.Г., Карасев В.Е. // *EPR in 21<sup>st</sup> Century*. 2002. P. 276.
2. *Vai Y.Y., Yan B., Chen Z.X.* // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 9. С. 472.
3. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Пяткина А.Н. // *Журн. неорган. химии*. 1999. Т. 44. С. 432.
4. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е., Лифар Л.И. // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 551.
5. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е., Шапкин Н.П. // Там же. 2001. Т. 27. № 7. С. 555.
6. Карасев В.Е., Карасева Э.Т., Логинов А.А. Патент № 2036217 РФ // Б.И. 1995г. № 15.
7. *Klyavas Y.G.* ESR – Spectroscopy of Irregular Solids. Riga: Zinatne, 1988.
8. *Cotton F.A., Wilkinson G.* Advanced Inorganic Chemistry. N.Y.: J.Wiley & Sons, 1972.
9. *Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Nevodchikov V.I. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1996. V. 524. P. 125.
10. *Evans W.J., Drummond D.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 3329.
11. *Kaim W.* // *Ibid.* 1982. V. 104. P. 3833.

## ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ТРОЙНЫХ РАСТВОРАХ D-ГЛЮКОЗА (ИЛИ D-ГАЛАКТОЗА)–15-КРАУН-5-ЭФИР–ВОДА

© 2007 г. Н. Л. Волкова, Е. В. Парфенюк

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: evp@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 13.07.2005 г.

Методами калориметрии титрования, денсиметрии и вискозиметрии исследованы взаимодействия D-глюкозы и D-галактозы с 15-краун-5-эфиром в водных растворах. На основании полученных результатов сделан вывод об образовании термодинамически стабильного комплекса между D-галактозой и указанным краун-эфиром состава 1 : 2. Установлено, что взаимодействия D-глюкозы с 15-краун-5-эфиром не приводят к комплексообразованию. Обсуждено влияние стереохимического строения моносахаридов на селективность взаимодействий в исследуемых растворах.

Нековалентные взаимодействия играют исключительно важную роль в широком спектре процессов биологического узнавания, протекающих с участием сахаридов. Сахариды определяют и контролируют узнавание клетками различных веществ (гормонов, токсинов, лекарственных препаратов), регулирующих клеточную жизнедеятельность и воспроизведение, а также взаимодействия клеток с патогенными частицами (в том числе и онкогенными) [1–3]. Как показывают экспериментальные и теоретические исследования [4–6], эти процессы протекают через образование водородных связей, ван-дер-ваальсовы и электростатические взаимодействия, гидрофобные эффекты. Кроме того, специфичность этих нековалентных взаимодействий между биополимерами и сахаридами часто обусловлена стереохимической конфигурацией сахаридов [4, 7, 8]. От нее зависит пространственная система их активных центров, которая влияет как на полярные, так и неполярные взаимодействия моносахаридов с растворителем и растворенным веществом.

Как известно, краун-эфиры способны к комплексообразованию с различными органическими и неорганическими молекулами в растворах, в том числе и в водной среде. Наличие полости определенного размера, а также многочисленных центров связывания делает их удобными моделями энзимов и циклических антибиотиков [9]. Кроме того, взаимодействия органических молекул с макроциклами играют важную роль в химическом анализе и некоторых технологических процессах. С этой точки зрения, исследование взаимодействий сахарид–краун-эфир представляет особый интерес.

В данной работе исследованы взаимодействия D-глюкозы и D-галактозы с 15-краун-5-эфиром. Оба моносахарида существуют в водном растворе преимущественно в виде  $\beta$ -пиранозной формы [10, 11], но отличаются друг от друга пространственным расположением гидроксильной группы при четвертом углеродном атоме моносахаридного кольца. Цель работы заключалась в выяснении влияния стереохимического строения этих моносахаридов на межмолекулярные взаимодействия с 15-краун-5-эфиром. Для получения наиболее полной информации исследования проводились с помощью комплекса методов (калориметрия титрования, денсиметрия и вискозиметрия).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

D-глюкозу и D-галактозу (Fluka) использовали без дополнительной очистки. Образцы моносахаридов высушивали под вакуумом при 340 К в течение нескольких суток перед использованием. 15-краун-5-эфир (Sigma) обрабатывали молекулярными ситами (0.3 мкм) и использовали без дополнительной очистки. Растворы готовили весовым методом на основе свежеперегнанного дегазированного бидистиллята.

*Калориметрия титрования.* Тепловые эффекты реакций взаимодействия моносахаридов с краун-эфиром определяли на автоматическом дифференциальном калориметре титрования [12]. Ячейка сравнения содержала воду. Водный раствор моносахарида (0.2–0.3 моль/л), помещенный в дозатор, непрерывно автоматически вводился в образцовую ячейку, содержащую водный раствор 15-краун-5-эфира ((2–4)  $\times 10^{-3}$  моль/л). Методика эксперимента и обработки данных подробно описана в [13]. Расчет термодинамических

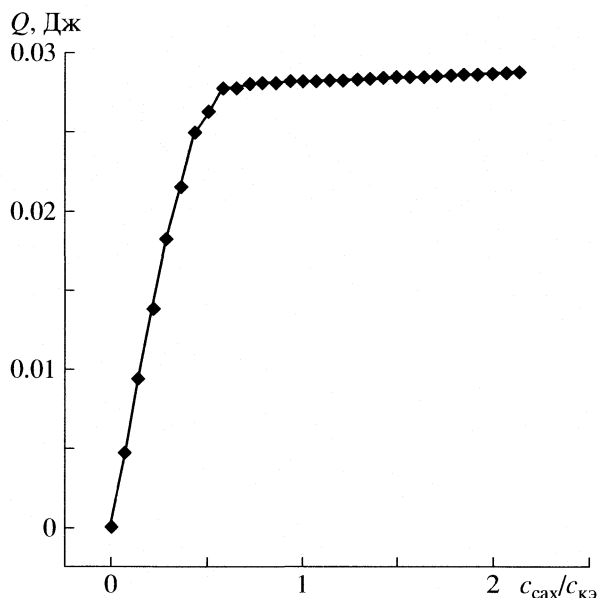


Рис. 1. Интегральная кривая титрования водного раствора 15-краун-5-эфира ( $c_{кз} = 3.057 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) водным раствором D-галактозы ( $c_{сах} = 0.20911$  моль/дм<sup>3</sup>) при 298.15 К.

параметров образования молекулярных комплексов проводили при помощи компьютерной программы типа "KALORY" [14] для различных стехиометрических моделей комплексов 1 : 2, 1 : 1 и 2 : 1 (сахарид : краун-эфир). Наилучшее описание экспериментальных данных с помощью модели 1 : 2, а также явная точка перегиба на кривой титрования при этом соотношении взаимодействующих частиц свидетельствуют об образовании комплекса указанного стехиометрического состава. На рис. 1 представлена интегральная кривая титрования для системы D-галактоза–15-краун-5-эфир–вода при 298.15 К.

**Денсиметрия.** Измерения плотности проводили с помощью магнитно-поплавкового денсиметра, конструкция которого подобна описанной в [15]. Объем стеклянной ячейки составил 30 см<sup>3</sup>. Объем поплавка и константу соленоидов определяли калибровкой по воде при 298.15 К ( $\rho = 997.04$  кг/м<sup>3</sup>) с использованием набора образцовых платиновых навесок. Навески подбирались таким образом, чтобы ток в соленоиде находился в пределах  $0.05 < i < 0.13$  А. Погрешность в измерении тока составила  $\pm 2 \times 10^{-5}$  А. Значения плотности исследуемых растворов рассчитывали как

$$\rho = \frac{W + w + fi^2}{V + w/\rho_{Pt}}, \quad (1)$$

где  $W$  и  $V$  – масса и объем поплавка,  $w$  – масса платиновых навесок,  $f$  – постоянная соленоидов,  $i$  – сила тока,  $\rho_{Pt}$  – плотность платины. Оцененная прибор-

ная погрешность измерения плотности составила  $\pm 1.2 \times 10^{-2}$  кг/м<sup>3</sup>. Статистическая погрешность (результат 10 измерений) составила  $\pm 0.5 \times 10^{-2}$  кг/м<sup>3</sup>.

**Вискозиметрия.** Вязкость растворов измеряли на вискозиметре типа Уббелодде с висязим уровнем с применением фотоэлектронной схемы измерения времени истечения жидкости. Вискозиметр имел следующие характеристики: объем рабочего раствора  $V \approx 8$  см<sup>3</sup>, длина капилляра  $l = 13$  см, диаметр капилляра  $d = 0.38$  мм. Время истечения воды при 298.15 К составляло 142 с. Значения критерия Рейнольдса находились в пределах  $100 < Re < 600$ . Значения динамической вязкости рассчитывали по уравнению Пуазейля:

$$\eta = \nu\rho = A\tau - B/\tau, \quad (2)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость,  $\tau$  – время истечения жидкости,  $A$  и  $B$  – константы вискозиметра. Их рассчитывали из калибровочных данных по воде при различных температурах. Время истечения жидкости измеряли с погрешностью  $\pm 0.01$  с. Рассчитанные относительные погрешности в коэффициентах  $A$  и  $B$  составили 0.01 и 5%. Общая погрешность в измерении вязкости включает: погрешность от колебания температуры (0.003%), погрешность от неполного сливания жидкости (мы приняли эту величину 0.005%), погрешность от измерения времени истечения (0.006%), погрешности, вносимые коэффициентами  $A$  и  $B$  (0.006%, 0.01%), случайная погрешность (рассчитывалась из результатов восьми измерений) (0.005%). Таким образом, общая относительная погрешность в величине вязкости составляет 0.035%.

Плотности и вязкости трехкомпонентных растворов моносахарид–15-краун-5-эфир–вода измеряли при фиксированной молярной концентрации краун-эфира ( $m_{кз} = 0.04$ ) и  $298.15 \pm 0.005$  К. Концентрация моносахарида изменялась в пределах  $0.00 \leq m_{сах} < 0.08$ . Экспериментальные данные по плотности и вязкости водных растворов исследуемых моносахаридов и трехкомпонентных растворов моносахарид–15-краун-5-эфир–вода при 298.15 К представлены в табл. 1.

На основе полученных данных по плотности по соотношению

$$\phi_{сах} = \frac{M}{\rho} - \frac{1000(\rho - \rho_0)}{\rho\rho_0 m_{сах}}, \quad (3)$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотности раствора и растворителя соответственно,  $M$  – молярная масса моносахарида, были рассчитаны кажущиеся молярные объемы моносахаридов в воде и водном растворе 15-краун-5-эфира фиксированной концентрации. Зависимости  $\phi_{сах}$  от содержания моносахарида в растворах представлены на рис. 2. Предельные парциальные молярные объемы сахаридов ( $\bar{V}_{сах}^0$ ) в воде

**Таблица 1.** Экспериментальные значения плотности и вязкости водных растворов моносахаридов и трехкомпонентных растворов моносахарид–15-краун-5-эфир–вода при 298.15 К

| D-глюкоза                 |                            |                           | D-галактоза               |                            |                           |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| $m_{\text{сах}}$          | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $\eta \times 10^3$ , Па с | $m_{\text{сах}}$          | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $\eta \times 10^3$ , Па с |
| $m_{\text{кэ}} = 0.00000$ |                            |                           | $m_{\text{кэ}} = 0.00000$ |                            |                           |
| 0.00000                   | 997.04                     | 0.8937                    | 0.00000                   | 997.04                     | 0.8937                    |
| 0.01516                   | 998.07                     | 0.8996                    | 0.01648                   | 998.17                     | 0.9005                    |
| 0.02007                   | 998.43                     | 0.9007                    | 0.01994                   | 998.43                     | 0.9017                    |
| 0.02498                   | 998.75                     | 0.9038                    | 0.02502                   | 998.78                     | 0.9036                    |
| 0.03023                   | 999.12                     | 0.9065                    | 0.02990                   | 999.12                     | 0.9058                    |
| 0.04002                   | 999.77                     | 0.9099                    | 0.03503                   | 999.48                     | 0.9076                    |
| 0.04513                   | 1000.13                    | 0.9121                    | 0.04986                   | 1000.50                    | 0.9134                    |
| 0.05024                   | 1000.49                    | 0.9142                    | 0.05474                   | 1000.82                    | 0.9154                    |
| 0.05822                   | 1001.03                    | 0.9172                    | 0.06103                   | 1001.25                    | 0.9181                    |
| 0.07010                   | 1001.83                    | 0.9223                    | 0.07010                   | 1001.90                    | 0.9212                    |
| 0.08114                   | 1001.26                    | 0.9269                    | 0.08003                   | 1002.55                    | 0.9252                    |
| $m_{\text{кэ}} = 0.04004$ |                            |                           | $m_{\text{кэ}} = 0.04010$ |                            |                           |
| 0.00000                   | 998.60                     | 0.9139                    | 0.00000                   | 998.60                     | 0.9139                    |
| 0.02050                   | 1000.05                    | 0.9222                    | 0.01518                   | 999.69                     | 0.9224                    |
| 0.02409                   | 1000.30                    | 0.9238                    | 0.01602                   | 999.76                     | 0.9228                    |
| 0.03032                   | 1000.74                    | 0.9259                    | 0.01691                   | 999.85                     | 0.9230                    |
| 0.03838                   | 1001.27                    | 0.9300                    | 0.01803                   | 999.95                     | 0.9230                    |
| 0.04010                   | 1001.40                    | 0.9311                    | 0.01993                   | 1000.09                    | 0.9228                    |
| 0.04351                   | 1001.65                    | 0.9329                    | 0.02246                   | 1000.28                    | 0.9238                    |
| 0.05052                   | 1002.11                    | 0.9359                    | 0.02505                   | 1000.47                    | 0.9249                    |
| 0.06007                   | 1002.79                    | 0.9402                    | 0.03039                   | 1000.82                    | 0.9272                    |
| 0.06502                   | 1003.11                    | 0.9425                    | 0.03543                   | 1001.17                    | 0.9289                    |
| 0.07026                   | 1003.46                    | 0.9445                    | 0.03790                   | 1001.31                    | 0.9298                    |
| 0.08007                   | 1004.13                    | 0.9487                    | 0.04027                   | 1001.47                    | 0.9309                    |
|                           |                            |                           | 0.04504                   | 1001.81                    | 0.9326                    |
|                           |                            |                           | 0.05424                   | 1002.45                    | 0.9364                    |
|                           |                            |                           | 0.06534                   | 1003.24                    | 0.9412                    |
|                           |                            |                           | 0.07124                   | 1003.67                    | 0.9438                    |
|                           |                            |                           | 0.08000                   | 1004.25                    | 0.9470                    |

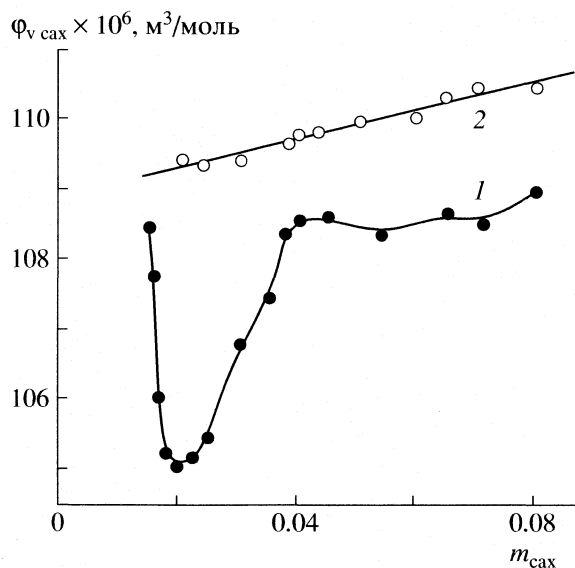
и водном растворе краун-эфира рассчитывали по методу, предложенному в [16]. На их основе, согласно соотношению

$$\Delta \bar{V}_{\text{пер}}^0 = \bar{V}_{\text{сах}}^0(\text{H}_2\text{O} + \text{КЭ}) - \bar{V}_{\text{сах}}^0(\text{H}_2\text{O}), \quad (4)$$

были оценены объемы переноса моносахаридов из воды в водный раствор краун-эфира. Величины  $\bar{V}_{\text{сах}}^0$  в воде и водном растворе 15-краун-5-эфира фиксированного состава, а также  $\Delta \bar{V}_{\text{пер}}^0$  представлены в табл. 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривая титрования, представленная на рис. 1, свидетельствует об образовании термодинамически устойчивого ассоциата состава 1 : 2 между D-галактозой и 15-краун-5-эфиром. Процесс образования указанного ассоциата характеризуется следующими параметрами:  $K = 2.76 \times 10^5 \pm 2.44 \times 10^3$ ,  $\Delta H = 7.80 \pm 0.69$  кДж/моль,  $T\Delta S = 38.9$  кДж/моль. Для D-глюкозы различия между тепловыми эффектами титрования и разведения не зафиксировано.



**Рис. 2.** Зависимости кажущихся мольных объемов D-галактозы (1) и D-глюкозы (2) от их моляльной концентрации в трехкомпонентных растворах моносахарид–15-краун-5-эфир–вода при 298.15 К и фиксированном содержании краун-эфира ( $m_{к5} = 0.040$ ).

Различное поведение двух гексоз по отношению к 15-краун-5-эфиром может быть связано с их стереохимическим строением. Прежде всего стереохимическая конфигурация молекул моносахаридов определяет их способность к взаимодействиям с растворителем [17–19]. Согласно модели, предложенной в [19], стерическая ориентация гидроксильных групп при втором (C2) и четвертом (C4) атомах углерода относительно друг друга имеет ключевое значение: гексозы с аксиальной ОН-группой при C4 и экваториальной при C2 наименее совместимы с трехмерной структурой воды по сравнению с молекулами, имеющими экваториально расположенную ОН-группу при C4 и экваториальную или аксиальную при C2.

Таким образом, молекулы D-глюкозы, все ОН-группы которых находятся в экваториальном положении, более гидратированы по сравнению с D-галактозой. Возможно, более сильная гидрата-

ция D-глюкозы является доминирующим фактором, который препятствует комплексообразованию между этим моносахаридом и 15-краун-5-эфиром. О том, что процесс комплексообразования D-галактозы с краун-эфиром сопровождается значительной структурной реорганизацией растворителя, свидетельствует большая положительная величина энтропийного фактора. Следует отметить, что, согласно [20, 21], молекулы краун-эфира также сильно гидратированы в водном растворе. Взаимодействие между молекулами сахара и краун-эфира в водном растворе происходит через перекрывание их гидратных оболочек и разрушение [22, 23], что приводит к вытеснению молекул воды в окружающий объем. Выигрыш в энтропии при этом только частично компенсируется уменьшением энтропии вследствие образования комплекса и его гидратации. Таким образом, удаление воды с взаимодействующих поверхностей приводит к значительному вкладу в величину  $\Delta G$  процесса вследствие его благоприятной энтропийной природы.

Другая причина селективности взаимодействий между исследуемыми моносахаридами и краун-эфиром может заключаться во влиянии стереорасположения ОН-групп на способность молекул моносахаридов к гидрофильным и гидрофобным взаимодействиям. С одной стороны, образование водородных связей требует комплементарности активных центров молекул моносахаридов и краун-эфира. Поэтому пространственное расположение ОН-групп может иметь решающее значение при комплексообразовании. С другой стороны, молекула D-галактозы вследствие аксиальной ориентации ОН-группы при C4 имеет гидрофобную поверхность, образованную неполярными группами при атомах C3–C6, и полярную поверхность [4]. Молекулы краун-эфиров также амфифильны и способны как к гидрофильным, так и к гидрофобным взаимодействиям в воде [9, 24]. Поэтому возможно, что комплексообразование D-галактозы с краун-эфиром, сопровождающееся поглощением тепла, происходит за счет взаимодействий по гидрофобному механизму, т.е. с участием двух гидрофобных или гидрофобной и гидрофильной групп. Положительный

**Таблица 2.** Объемные свойства ( $\text{м}^3/\text{моль}$ ) моносахаридов в воде и водных растворах 15-краун-5-эфира при 298.15 К

| Параметр   | D-глюкоза          |                    | D-галактоза          |                    |
|--|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
|  | $m_{к5}$ , моль/кг | $m_{к5}$ , моль/кг | $m_{к5}$ , моль/кг   | $m_{к5}$ , моль/кг |
| $\bar{V}_{\text{сах}}^0 \times 10^6$ , $\text{м}^3/\text{моль}$        | 0.00000            | 0.04010            | 0.0000               | 0.04004            |
| $\bar{V}_{\text{сах}}^0 \times 10^6$ , $\text{м}^3/\text{моль}$        | 111.1 $\pm$ 0.05   |                    | 110.6 $\pm$ 0.2      |                    |
|  | 111.7 [26]         | 110.6 $\pm$ 0.2    | 110.5 $\pm$ 0.3 [28] | 109.6 $\pm$ 0.3    |
|  | 111.3 [27]         |                    | 110.64 [29]          |                    |
| $\Delta \bar{V}_{\text{пер}}^0 \times 10^6$ , $\text{м}^3/\text{моль}$ | –                  | –0.5               | –                    | –1                 |

тепловой эффект такого взаимодействия связан с перекрыванием гидратных оболочек этих групп и вытеснением структурированной воды в менее структурированный объем растворителя. Если аксиальную ОН-группу при С4 заменить на экваториальную, то полученный эпимер (D-глюкоза) не способен к образованию комплекса, возможно, вследствие стерического препятствия и/или разрушающего действия полярной группы на гидрофобное окружение.

Объемные свойства растворов непосредственно связаны с взаимодействиями между их компонентами и структурными перестройками, сопровождающими эти взаимодействия. Зависимости кажущихся мольных объемов моносахаридов в водном растворе 15-краун-5-эфира фиксированного состава (рис. 2) также свидетельствуют о различном поведении D-глюкозы и D-галактозы по отношению к краун-эфиру. Для D-галактозы функция  $\phi_{\text{всах}} = f(m_{\text{сах}})$  проходит через минимум, положение которого по оси составов указывает на стехиометрию взаимодействия моносахарид : краун-эфир = 1 : 2. Для системы, в которой комплексообразования не происходит, указанная зависимость не имеет экстремума.

При добавлении моносахарида к водному раствору 15-краун-5-эфира взаимодействия между ними могут происходить за счет перекрывания гидратных оболочек: 1) гидрофильных групп, что приводит к положительному объемному эффекту ( $\Delta \bar{V}_{\text{пер}}^0 > 0$ ); 2) гидрофобных групп молекул моносахарида и краун-эфира, сопровождающихся отрицательным изменением объема ( $\Delta \bar{V}_{\text{пер}}^0 < 0$ ) и 3) гидрофобной и гидрофильной групп, которое также приводит к отрицательному объемному эффекту ( $\Delta \bar{V}_{\text{пер}}^0 < 0$ ) [22, 25]. Данные по объемным свойствам, приведенные в табл. 2, указывают на то, что в исследуемых системах второй и/или третий типы взаимодействий доминируют. Этот вывод хорошо согласуется с данными калориметрического эксперимента.

Структурные перестройки, происходящие при взаимодействии компонентов системы, находят свое отражение в изменении ее вязкости. На рис. 3 представлены зависимости динамической вязкости трехкомпонентных растворов моносахарид–15-краун-5-эфир–вода от концентрации моносахарида при постоянном содержании краун-эфира. Видно, что для D-глюкозы указанная зависимость прямолинейна, тогда как для D-галактозы на подобной зависимости наблюдается точка перегиба при стехиометрическом составе моносахарида и краун-эфира 1 : 2.

Таким образом, калориметрическое, денсиметрическое и вискозиметрическое исследования свидетельствуют о селективности взаимодействий

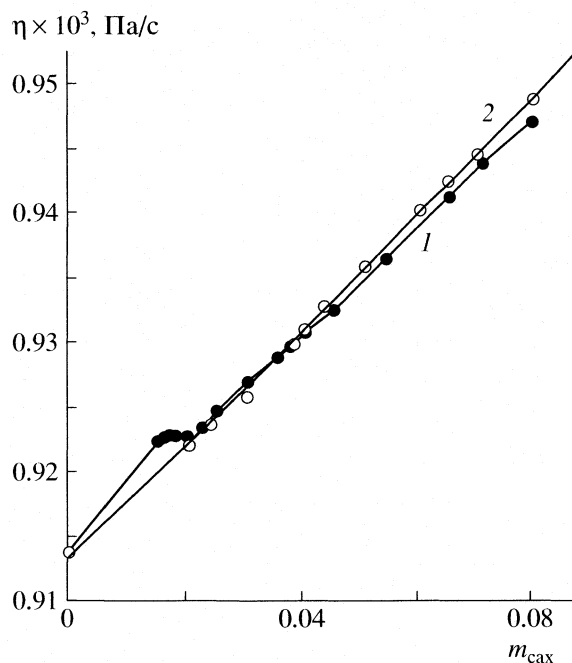


Рис. 3. Зависимости динамической вязкости трехкомпонентных растворов моносахарид–15-краун-5-эфир–вода от концентрации моносахарида: 1 – D-галактоза, 2 – D-глюкоза ( $m_{\text{кэ}} = 0.040$ ,  $T = 298.15$  К).

15-краун-5-эфира с D-глюкозой и D-галактозой в водных растворах. Комплекс между D-галактозой и 15-краун-5 энтропийно стабилизирован. Взаимодействия обоих моносахаридов с краун-эфиром происходят преимущественно за счет гидрофобных или гидрофобной и гидрофильной групп.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paulson J.C. The Receptors / Ed. by P.M. Conn. N.Y.: Acad. Press, 1985. V. 2.
2. Karlsson K.-A. // Biochim. Soc. Trans. 1999. V. 27. P. 471.
3. Okamoto K., Oki T., Igarashi Y. et al. // Med. Microbiol. Immun. 1997. V. 186. P. 101.
4. Gabius H.-J. // Pharm. Res. 1998. V. 15. P. 23.
5. Lemieux U.L. // Chem. Soc. Rev. 1989. V. 18. P. 347.
6. Srinivas V.R., Reddy G.B., Surolia A. // FEBS Lett. 1999. V. 450. P. 181.
7. Cheong Y., Shim G., Kang D., Kim Y. // J. Mol. Struct. 1999. V. 475. P. 219.
8. Zunio F., Pratesi G., Perego P. // Biochem. Pharm. 2001. V. 61. P. 933.
9. Химия комплексов “гость-хозяин” / Под ред. Ф. Фегтле, Э. Вебер. М.: Мир, 1988.
10. Tvarovska I. Theoretical Chemistry of Biological Systems / Ed. by Naray-Szabo. N.Y. etc.: Elsevier, 1986. P. 287.
11. Pigman W., Isbell H.S. // Adv. Carbohydr. Chem. 1968. V. 23. P. 11.

12. Лебедева Н.Ш., Михайловский К.В., Вьюгин А.И. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 10. С. 795.
13. Парфенюк Е.В., Давыдова О.И. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 933.
14. Ai-tong Chen, Wadso I. // J. Biochem. Biophys. Met. 1982. V. 6. P. 307.
15. Макаров Г.Н., Абросимов В.К., Крестов Г.А., Ионов А.В. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 271.
16. Абросимов В.К. // Там же. 1988. Т. 62. С. 1913.
17. Franks F. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 59. P. 1189.
18. Uedaria H., Ishimura M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989. V. 62. P. 574.
19. Galema S.A., Høiland H. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5321.
20. Briggner L.-E., Wadsö I. // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. P. 143.
21. Bernal P., Bunn A., McCluan L.J. // J. Solut. Chem. 2000. V. 29. P. 651.
22. Gurney R.W. // Ionic Processes in Solution. N.Y.: McGraw Hill, 1953.
23. Frank H.S., Evans M.W. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 507.
24. Zielenkiewicz W., Kulikov O.V., Kulis-Cwikla I. // J. Solut. Chem. 1993. V. 22. P. 963.
25. Friedman H.L., Krishnan C.V. Water. A Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum Press, 1973. V. 3. Ch. 1.
26. Høiland H., Holvic H. // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. P. 587.
27. Miyajama, Sawada M, Nakagaki M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. P. 1954.
28. Goldberg K.N., Tewari Y.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. P. 809.
29. Jasra K.V., Ahluwalia J.C. // J. Solut. Chem. 1982. V. 11. P. 325.

УДК 577.150.3

## ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ МАГНИЯ НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ $\beta$ -ГАЛАКТОЗИДАЗ

© 2007 г. Л. Ф. Атякшева, О. С. Пилипенко, О. М. Полторац, Е. С. Чухрай

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

E-mail: poltorak@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 05.04.2006 г.

Показано, что присутствие катионов магния в реакционной смеси увеличивает приблизительно вдвое активность  $\beta$ -галактозидаз из бактерий *Escherichia coli* и дрожжей *Kluyveromyces lactis* и не влияет на активность  $\beta$ -галактозидаз из печени быка и грибов *Penicillium canescens*. Определены каталитические константы для фермента из *E. coli* (490 и 220 с<sup>-1</sup> в присутствии 0.01 М и в отсутствие Mg<sup>2+</sup> соответственно), для  $\beta$ -галактозидазы из дрожжей *K. lactis* (59.8 и 37.4 с<sup>-1</sup>). Показано, что значения констант Михаэлиса для этих ферментов в присутствии катионов Mg<sup>2+</sup> несколько выше, чем в их отсутствие; в присутствии 0.01 М Mg<sup>2+</sup> увеличивается термостабильность  $\beta$ -галактозидаз из *E. coli* и *K. Lactis*; эффективные константы скорости их термоинактивации в присутствии катионов Mg<sup>2+</sup> в зависимости от условий уменьшаются в 2–8 раз. Наиболее сильно стабилизирующее действие катионов магния выявлено при слабощелочных значениях рН (7.5–8.5).

$\beta$ -Галактозидазы (КФ 3.2.1.23) – ферменты, участвующие в углеводном обмене живых организмов; они выделены из растений, микроорганизмов, из различных органов человека и животных.  $\beta$ -Галактозидазы относятся к семействам 1, 2, 35 и 42 гликозилгидролаз, принадлежащих к кладе GN-A, объединяющему  $\beta/\alpha$ -белки, в которых каталитически активными являются остатки глутаминовой кислоты [1]. Каталитическая активность ферментов, относящихся к семейству 2, регулируется катионами металлов, такими как Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>. В зависимости от фермента и условий реакции это влияние может заключаться как в активации, так и в ингибировании каталитической активности  $\beta$ -галактозидазы [2–4], причем зачастую данные о влиянии катионов металлов на активность  $\beta$ -галактозидаз противоречивы. Катионы магния обычно являются активатором  $\beta$ -галактозидаз [5, 6], однако, для некоторых из них, например, для  $\beta$ -галактозидазы, выделенной из бифидобактерий, катионы магния при концентрациях 1–100 мМ служат ингибитором фермента [7]. Присутствие катионов магния в реакционной смеси увеличивает активность бактериальной  $\beta$ -галактозидазы из *Escherichia coli* [5, 8], однако, при концентрациях, превышающих 1 мМ, катионы магния могут ингибировать этот фермент [9].

Исследование  $\beta$ -галактозидазы из *E. coli* методом рентгеноструктурного анализа (РСА) показало, что в формировании ее активного центра принимают участие два катиона Mg<sup>2+</sup> [10], существуют также дополнительные центры связывания ионов Mg<sup>2+</sup> [11]. Лигандами ионов магния в активном центре данной  $\beta$ -галактозидазы явля-

ются три аминокислотных остатка: Glu-461 [12], His-418 [13] и Glu-416 [14], причем Glu-461 – одна из каталитических групп фермента. Существуют различные мнения по поводу роли катионов магния в каталитическом акте. Во-первых, ионы Mg<sup>2+</sup> могут принимать косвенное участие в катализе, стабилизируя благоприятную для осуществления каталитического процесса конформацию белка [15]. Кроме того, ион Mg<sup>2+</sup> может играть роль электрофильного катализатора, координируясь с кислородом гликозидной связи [16, 17].

Цель данного исследования – установить закономерности влияния катионов магния на активность и стабильность  $\beta$ -галактозидаз из различных источников.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали  $\beta$ -галактозидазы из четырех различных источников: бактериальный, дрожжевой, грибной и животный ферменты. Их характеристики приведены в табл. 1.

Активность  $\beta$ -галактозидаз определяли по скорости реакции гидролиза 2-нитрофенил- $\beta$ -D-галактопиранозиды при 25°C и рН 4.5 (*P. canescens*) или рН 7.5 (остальные  $\beta$ -галактозидазы). При работе с ферментом из грибов *P. canescens* использовали 0.1 М фосфат-цитратные, а для остальных  $\beta$ -галактозидаз – 0.1 М фосфатные буферные системы. Каталитическую константу и константу Михаэлиса определяли в присутствии катионов магния (0.01М) в реакционной смеси и в их отсутствие.

Таблица 1. Характеристики исследованных  $\beta$ -галактозидаз

| Источник фермента                  | с, мас. % | pH <sub>опт</sub> | K <sub>M</sub> , mM |      | k <sub>кат</sub> , с <sup>-1</sup> |       |
|------------------------------------|-----------|-------------------|---------------------|------|------------------------------------|-------|
|                                    |           |                   | I                   | II   | I                                  | II    |
| Печень быка                        | 95        | 7.0–7.5           | 2.5                 | 2.5  | 0.056                              | 0.056 |
| Грибы <i>Penicillium canescens</i> | 15        | 4.2–4.5           | 1.0                 | 1.0  | 35.8                               | 35.8  |
| Бактерии <i>E. coli</i>            | 80        | 7.0–7.5           | 0.09                | 0.25 | 220                                | 490   |
| Дрожжи <i>K. lactis</i>            | 20 мг/мл  | 7.0               | 1.4                 | 2.0  | 37.4                               | 59.8  |

Примечание. Дрожжевой фермент – раствор в глицерине, остальные – лиофилизированные порошки. Кинетические параметры определены в отсутствие (I) и в присутствии 0.01 М Mg<sup>2+</sup> (II); с – содержание белка.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Добавление солей магния не влияет на каталитические свойства  $\beta$ -галактозидаз из печени быка и из грибов *P. canescens* в интервале концентраций до 100 мМ. Как видно из данных табл. 1, присутствие катионов магния не изменяет значений константы Михаэлиса и каталитической константы для этих ферментов. Для двух других  $\beta$ -галактозидаз в присутствии катионов магния несколько возрастает константа Михаэлиса и в 1.5–2 раза увеличивается активность фермента. На рис. 1 приведена зависимость активности  $\beta$ -галактозидазы *K. lactis* от содержания катионов магния в реакционной смеси. Наиболее значительно активность фермента возрастает в области концентраций катионов магния до 0.15 мМ. При дальнейшем увеличении концентрации ионов магния до 1 мМ активность фермента достигает стационарной величины. Известна аналогичная зависимость активности для  $\beta$ -галактозидазы из *E. coli* [5].

Исследование  $\beta$ -галактозидазы из *E. coli* методом РСА показало, что в формировании ее активного центра принимают участие два катиона Mg<sup>2+</sup> [10]. К настоящему времени методом РСА исследованы еще две бактериальных  $\beta$ -галактозидазы [18, 19] и грибная [20]. Из них только у фермента из *E. coli*, относящегося к семейству 2 гликозилгидролаз (активность регулируется катионами

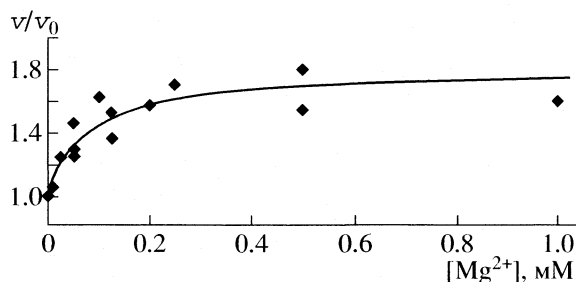


Рис. 1. Зависимость активности  $\beta$ -галактозидазы из *K. lactis* от содержания катионов магния в реакционной смеси. Фосфатный буфер (рН 7.5), 25°C, субстрат – 2-нитрофенил- $\beta$ -D-галактопиранозид, v<sub>0</sub> – скорость реакции в отсутствие Mg<sup>2+</sup>.

металлов), катионы магния участвуют в формировании активного центра [10]. У  $\beta$ -галактозидаз *Sulfolobus solfataricus* (семейство 1) [18], *Thermus thermophilus* A4 (семейство 42) [19] и *Penicillium sp.* (семейство 35) [20], также исследованных методом РСА, катионов магния в активном центре не обнаружено. Активность  $\beta$ -галактозидаз, относящихся к семействам 1, 35 и 42 гликозилгидролаз, к которым относятся данные ферменты, катионами металлов не регулируется [1].

$\beta$ -Галактозидаза из дрожжей *K. lactis* методом РСА не исследована, но известна ее аминокислотная последовательность. Компьютерное сравнение аминокислотной последовательности  $\beta$ -галактозидаз *K. lactis* и *E. coli* [21] показало, что функциональные аминокислотные остатки в каталитическом домене и лигандное окружение катионов магния сохраняются в обеих последовательностях. На этом основании предположено, что активность  $\beta$ -галактозидазы *K. lactis* будет зависеть от присутствия катионов магния в реакционной смеси, что и подтвердилось на опыте [21]. Аналогичный результат получили и авторы [6], которые провели компьютерное сравнение аминокислотных последовательностей  $\beta$ -галактозидаз из *E. coli* и *Lactococcus lactis ssp. Lactis* 7962 и исследовали влияние катионов магния на активность этого фермента.

Влияние катионов магния на активность  $\beta$ -галактозидаз, содержащих этот катион в активном центре, можно объяснить тем, что при растворении фермента происходит диссоциация катионов магния из активного центра. Поскольку катионы магния могут принимать непосредственное участие в функционировании активного центра  $\beta$ -галактозидазы [15, 16], то их переход из активного центра фермента в раствор приводит к частичной обратимой инактивации фермента. Добавление солей магния в реакционную смесь смещает равновесие диссоциации и восстанавливает активность фермента.  $\beta$ -Галактозидазы из печени быка и грибов *P. canescens*, по всей видимости, не содержат катионов магния в активном центре, и вследствие этого добавление солей магния в реакционную смесь не изменяет активности фермента.

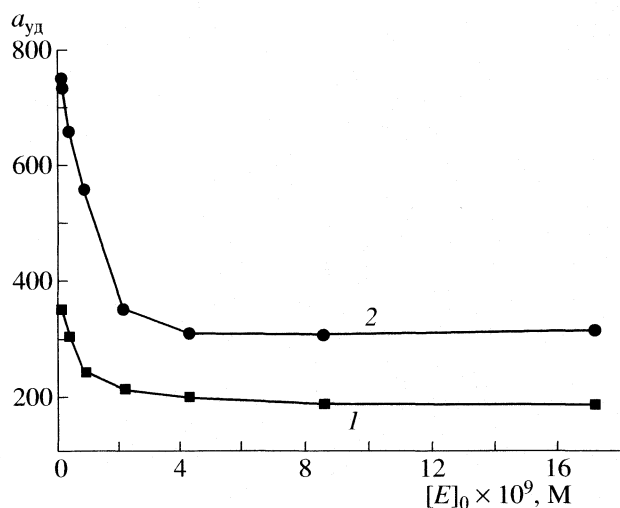


Рис. 2. Зависимости удельной активности ( $a_{уд}$ , молек./с активный центр)  $\beta$ -галактозидазы из *E. coli* от концентрации фермента в отсутствие катионов магния в реакционной смеси (1) и в присутствии  $0.01 M Mg^{2+}$  (2).

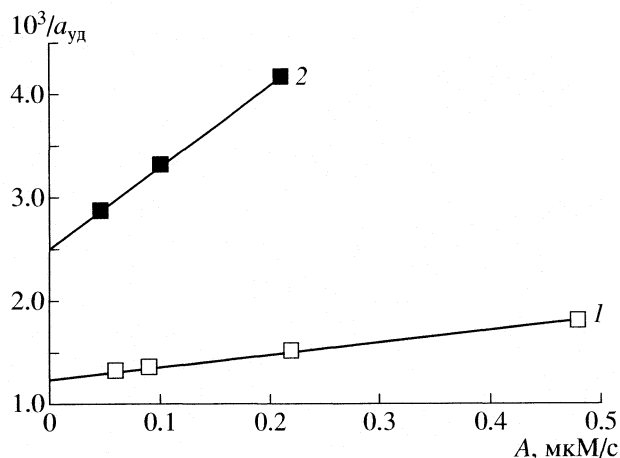


Рис. 3. Определение удельной активности димеров  $\beta$ -галактозидазы из *E. coli* линейризацией экспериментальных данных, полученных в присутствии  $0.01 M Mg^{2+}$  в реакционной смеси (1) и в отсутствие катионов магния (2).

На рис. 2 приведены зависимости удельной активности  $\beta$ -галактозидазы из *E. coli* от концентрации фермента в присутствии  $10 mM Mg^{2+}$  и в их отсутствие. Во всем изученном интервале концентраций фермента его активность возрастает в присутствии катионов магния. Причиной увеличения удельной активности фермента при уменьшении его концентрации является образование при диссоциации олигомеров более активных субъединиц. У бактериальной  $\beta$ -галактозидазы из *E. coli* каталитически активны тетра- и димеры, а мономеры неактивны [10]. Наличие зависимости удельной активности фермента от концентрации позволяет определить удельные активности олигомеров фермента разного состава [22]. На рис. 3 показано спрямление экспериментальных данных в координатах, позволяющих определить активность димеров фермента из величины отрезков, отсекаемых от оси ординат. Активность тетра- и димеров  $\beta$ -галактозидазы из *E. coli* в исследованных условиях в отсутствие катионов магния составляет соответственно 180 и 400 молек./с активный центр). В присутствии  $10 mM Mg^{2+}$  эти величины возрастают до 300 и 800 молек./с активный центр). Таким образом, возрастание активности  $\beta$ -галактозидазы из *E. coli* в присутствии катионов магния происходит за счет увеличения удельной активности как димеров, так и тетрамеров данного фермента приблизительно в одинаковой степени.

Присутствие катионов магния положительно влияет не только на активности  $\beta$ -галактозидаз *K. lactis* и *E. coli*, но и на их термостабильности. На рис. 4 и 5 приведены кинетические кривые термоинактивации этих ферментов в координа-

тах уравнения первого порядка при разных температурах и концентрациях в присутствии катионов магния и в их отсутствие. Причиной появления "изломов" на кинетических кривых может быть диссоциативный механизм термоинактивации [23] с эффективными константами скорости диссоциации и скорости денатурации, которые можно определить из угловых коэффициентов двух участков экспериментальной зависимости

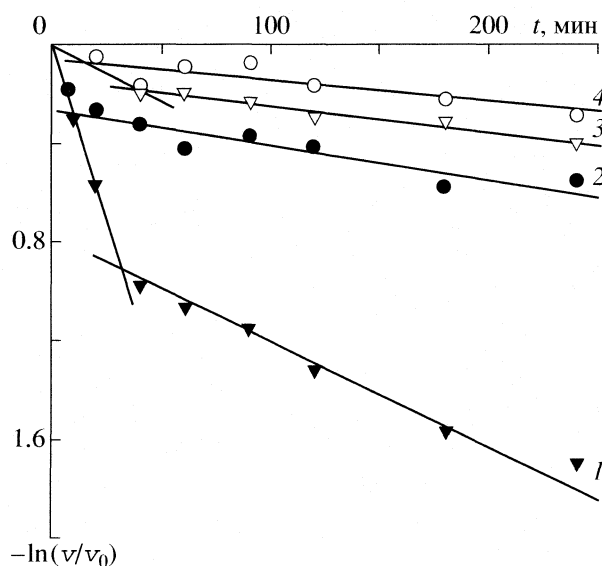


Рис. 4. Кинетические зависимости термоинактивации  $\beta$ -галактозидазы из *E. coli* при  $45^\circ C$  в отсутствие (1, 2) и в присутствии  $0.01 M$  катионов магния (3, 4). Фосфатный буфер, pH 7.5, концентрация фермента 7.3 (2, 4) и 36.5 мг/л (1, 3).

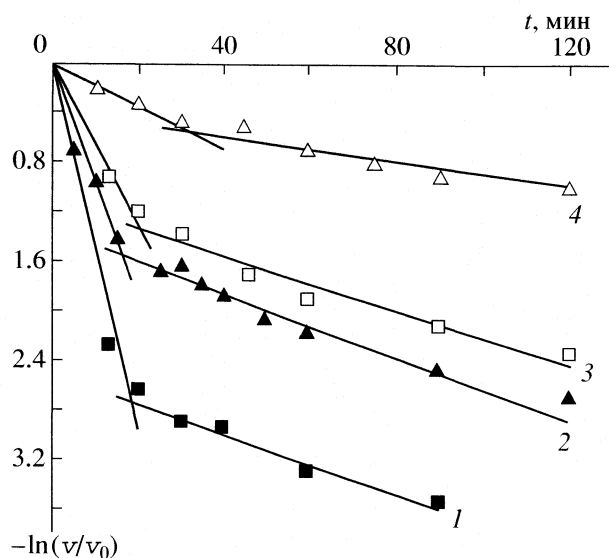


Рис. 5. Кинетические зависимости термоинактивации  $\beta$ -галактозидазы из *K. lactis* в отсутствие (1, 2) и в присутствии 0.01 М катионов магния (3, 4) при 35 (2, 4) и 40°C (1, 3).

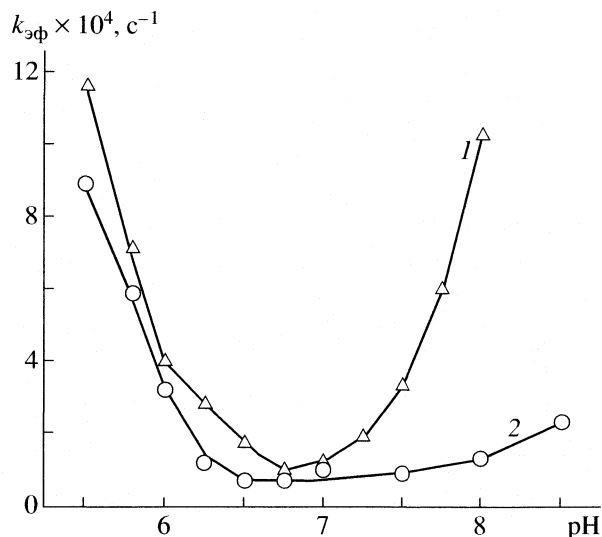


Рис. 6. Зависимости эффективных констант скорости инактивации  $\beta$ -галактозидазы из *E. coli* от pH в присутствии катионов  $Mg^{2+}$  (1) и в их отсутствие (2). Фосфатный буфер, 52°C.

( $k_{1эф}$  и  $k_{2эф}$ ). Значения этих величин приведены в табл. 2.

Приведенные в табл. 2 и на рис. 4 и 5 данные свидетельствуют, что во всех случаях скорость инактивации фермента уменьшается в присутствии катионов магния. Особенно велико влияние катионов магния при pH > 7. На рис. 6 показаны зависимости от pH эффективных констант скорости инактивации в присутствии катионов магния и в их отсутствие ( $\beta$ -галактозидаза из *E. coli*, 52°C). Из этих данных видно, что скорость инак-

тивации сильно зависит от pH, причем при наличии в растворе ионов магния увеличение pH до 8.0 приводит к увеличению  $k_{эф}$  по сравнению с оптимальным всего в 2 раза, а в их отсутствие – в 10 раз. Кроме того, в присутствии катионов магния расширяется интервал pH, в котором фермент стабилен.

Проведенное исследование показало, что добавление катионов магния в буферные растворы или в реакцию смесь может положительно влиять на каталитическую активность и стабильность  $\beta$ -галактозидаз (*E. coli* и *K. lactis*), а может и не влиять на эти свойства ферментов ( $\beta$ -галактозидазы из печени быка и грибов *P. canescens*).

Таблица 2. Эффективные константы скорости диссоциации ( $k_{1эф}$ ) и денатурации ( $k_{2эф}$ )  $\beta$ -галактозидаз в присутствии катионов магния и в их отсутствие при разных температурах, фосфатный буфер, pH 7.5

| Фермент                       | $t, ^\circ C$ | $[Mg^{2+}], M$ | $k_{1эф} \times 10^4, c^{-1}$ | $k_{2эф} \times 10^4, c^{-1}$ |
|-------------------------------|---------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| <i>E. coli</i> ,<br>7.3 мг/л  | 45            | 0              | 4.8                           | 0.2                           |
|                               |               | 0.01           | 0.6                           | 0.1                           |
| <i>E. coli</i> ,<br>36.5 мг/л | 45            | 0              | 4.8                           | 0.6                           |
|                               |               | 0.01           | 0.6                           | 0.1                           |
| <i>E. coli</i> ,<br>7.3 мг/л  | 48            | 0              | 9.8                           | 1.0                           |
|                               |               | 0.01           | 3.2                           | 0.2                           |
| <i>E. coli</i> ,<br>36.5 мг/л | 48            | 0              | 9.8                           | 1.6                           |
|                               |               | 0.01           | 3.2                           | 0.2                           |
| <i>K. lactis</i>              | 25            | 0              | 3.0                           | 0.3                           |
|                               |               | 0.01           | 1.0                           | 0.2                           |
| <i>K. lactis</i>              | 35            | 0              | 17.3                          | 2.0                           |
|                               |               | 0.01           | 3.0                           | 0.7                           |
| <i>K. lactis</i>              | 40            | 0              | 24.1                          | 4.4                           |
|                               |               | 0.01           | 10.2                          | 1.9                           |

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Henrissat B., Bairoch A. // Biochem. J. 1996. V. 316. P. 695.
- Ladero M., Santos A., Garcia J.L. et al. // Enzyme and Microbial Technology. 2002. V. 30. P. 392.
- Dutta P., Majumder G.C. // Biochem. Cell Biol. 1993. V. 71. P. 22.
- Li S.-C., Han J.-W., Chen K.-C., Chen C.-S. // Phytochemistry. 2001. V. 57. P. 349.
- Case G.S., Sinnott M.L. // Biochem. J. 1973. V. 133. P. 99.
- Ryoo H.Y., Yang E.J., Lee H.J. et al. // Biotechnology Letters. 2002. V. 24. P. 691.
- Hung M.N., Lee B.N. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2002. V. 58. P. 439.
- Degraeve P., Lemay P., Delorme P. // Biochem. Biophys. Acta. 1996. V. 1292. № 1. P. 61.
- Craig D.B., Hall T., Goltz D.M. // Biometals. 2000. V. 13. P. 223.

10. *Jacobson R.H., Zhang X.-J., Du Bose R.F., Matthews B.W.* // *Nature*. 1994. V. 369. P. 761.
11. *Juers D.H., Jacobson R.H., Wigley D. et al.* // *Protein Sci.* 2000. V. 9. № 9. P. 1685.
12. *Cupples C.G., Miller J.H., Huber R.E.* // *J. Biol. Chem.* 1990. V. 265. № 10. P. 5512.
13. *Roth N.J., Huber R.E.* // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1994. V. 201. № 2. P. 866.
14. *Roth N.J., Huber R.E.* // *Ibid.* 1996. V. 219. P. 111.
15. *Case G.S., Sinnott M.L.* // *Biochem. J.* 1973. V. 133. P. 99.
16. *Selwood T., Sinnott M.L.* // *Ibid.* 1990. V. 268. P. 317.
17. *Sinnott M.L.* // *Chem. Rev.* 1990. V. 90. P. 1171.
18. *Aguilar C.F., Sanderson I., Moracci M. et al.* // *J. Mol. Biol.* 1997. V. 271. № 5. P. 789.
19. *Hidaka M., Fushihobu S., Ohtsu N. et al.* // *Ibid.* 2002. V. 322. № 1. P. 79.
20. *Rojas A.L., Nagem R.A.P., Neustroev K.N. et al.* // *Ibid.* 2004. V. 343. P. 1281.
21. *Полтораk O.M., Чухрай E.C., Пилипенко O.C. и др.* // *Журн. физ. химии*. В печати.
22. *Курганов Б.И.* Аллостерические ферменты. М.: Наука, 1978. 248 с.
23. *Полтораk O.M., Чухрай E.C., Торшин И.Ю.* // *Биохимия*. 1998. Т. 63. С. 360.

УДК 536.6:541.183

## ВЛИЯНИЕ ДИОКСАНА НА СВЯЗЫВАНИЕ КОНКУРЕНТНОГО ИНГИБИТОРА ПРОФЛАВИНА И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ БЫЧЬЕГО ПАНКРЕАТИЧЕСКОГО $\alpha$ -ХИМОТРИПСИНА

© 2007 г. В. А. Сироткин, Т. А. Мухаметзянов, Ю. В. Карманова

Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова  
E-mail: vsir@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2006 г.

Изучено связывание конкурентного ингибитора профлавина ферментом  $\alpha$ -химотрипсином в органическом растворителе диоксане во всем интервале значений термодинамической активности воды. Данные о связывании профлавина сопоставлены с информацией о каталитической активности фермента, предварительно инкубированного в смесях вода–диоксан. На основании анализа формы концентрационных зависимостей показано, что определяющую роль в поведении фермента в области низких значений активности воды  $a_w$  играют межбелковые контакты, образованные в ходе его осушки; при высоких значениях  $a_w$  доминирующую роль в определении функциональных свойств фермента играет взаимодействие с органическим растворителем. Сделан вывод, что комбинация этих двух факторов определяет сложную форму изотермы связывания профлавина с максимумом в области средних значений  $a_w$ .

Настоящая работа продолжает наши систематические исследования [1–3], направленные на решение актуальной научной проблемы – установление физико-химических закономерностей функционирования белков в водно-органических средах с низким содержанием воды. Решение этой проблемы представляет значительный интерес для такого инновационно привлекательного научного направления, как неводная энзимология [4–6]. Применение в качестве реакционной среды органических растворителей позволяет успешно проводить ферментативные реакции с гидрофобными веществами, плохо растворимыми в воде. В неводных органических средах появляется возможность проводить не протекающие в водной среде синтетические реакции (например, синтез пептидов и этерификацию), имеющие промышленно важное значение. Ферментативный катализ в органических растворителях – это конкурентоспособный и экономичный путь к созданию веществ с высокой степенью оптической чистоты [4–6].

С другой стороны, становится очевидным, что изучение закономерностей биокатализа в органических средах позволяет нам не только оптимизировать различные биотехнологические процессы, но и существенно расширяет наши фундаментальные представления о стабильности белковых макромолекул и межмолекулярных силах, поддерживающих каталитически активную конформацию ферментов при низком содержании воды.

В настоящее время надежно установлено, что реакции, катализируемые ферментом  $\alpha$ -химот-

рипсином в воде и безводных органических средах, имеют единый механизм [7]. Классическими конкурентными ингибиторами реакций, катализируемых  $\alpha$ -химотрипсином, являются ароматические соединения и, в частности, профлавин (3,6-диаминоакридин) [8–10]. Достоинство профлавина – способность образовывать комплекс 1 : 1 с активным центром  $\alpha$ -химотрипсина. Поэтому изучение закономерностей связывания конкурентного ингибитора может оказаться весьма информативным для понимания природы межмолекулярных сил, определяющих состояние активного центра фермента в низководном органическом окружении.

С учетом этих положений нами было продолжено изучение связывания конкурентного ингибитора профлавина ферментом  $\alpha$ -химотрипсином в органических растворителях. В качестве модельного растворителя был выбран диоксан. Это – один из широко используемых в области неводной энзимологии органических растворителей [4–6]. Данные по связыванию профлавина были сопоставлены с результатами изучения влияния диоксана на каталитическую активность фермента. Цель настоящей работы – на основании анализа формы концентрационных зависимостей связывания конкурентного ингибитора и ферментативной активности установить, какие межмолекулярные процессы оказывают доминирующее влияние на состояние и функционирование фермента при высоких и низких активностях

воды в органических средах, а также показать, насколько общими являются закономерности, установленные ранее для другого протоноакцепторного растворителя – ацетонитрила [2].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Материалы.* Препарат бычьего панкреатического  $\alpha$ -химотрипсина (ЕС 3.4.21.1, “Sigma”, С-4129, Туре II) и профлавин (P-2508, “Sigma”) использовали без дополнительной очистки. Каталитическая активность  $\alpha$ -химотрипсина в используемом препарате составляла 52 единицы/мг препарата. Органический растворитель очищали и осушали в соответствии с рекомендациями [11].

*Определение ферментативной активности.* В качестве модельного процесса изучали реакцию гидролиза этилового эфира N-ацетил-L-тирозина (АТЭЕ), катализируемую  $\alpha$ -химотрипсином. Измерения выполняли на потенциометрическом титраторе “Nipponita Comitite-101” (Япония) в рН-статическом режиме при рН 8.0 и 25°C. Концентрация субстрата составляла  $4.0 \times 10^{-3}$  моль/л. В ходе выполнения экспериментов поддерживали постоянный уровень рН в реакционной смеси путем добавления титранта (раствора гидроксида калия известной концентрации), нейтрализующего выделяющуюся в ходе реакции гидролиза кислоту (N-ацетил-L-тирозин). Получаемая кинетическая кривая представляет собой зависимость количества реагента, пошедшего на титрование выделяющейся кислоты, от времени. Каждую кинетическую кривую воспроизводили не менее 2 раз.

Реакционную смесь готовили следующим образом. Лиофилизированный препарат фермента с исходной влажностью 8.6% (г воды/г белка) помещали в водно-органическую смесь требуемого состава и инкубировали в течение 1 ч при 25°C. Содержание фермента в смеси составляло 1 мг/мл. Затем добавлением к водному раствору субстрата аликвоты водно-органической смеси, содержащей фермент, объемом 100 мкл инициировали протекание ферментативной реакции. Содержание диоксана во всех случаях в конечной реакционной смеси не превышало 0.5 об. % (активность воды  $a_w > 0.99$ ).

В отдельном эксперименте проверяли надежность используемой методики. Для этого с использованием интегрального уравнения Михаэлиса–Ментен в линейной форме рассчитывали кинетические параметры ферментативной реакции в воде при рН 8.0 и 25°C. Они оказались равными:  $K_m = 1.1 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ ;  $V_{\max}/[E]_0 = 209 \text{ c}^{-1}$ . В работе [12] при близких условиях (25°C, рН 8.2) получены следующие параметры:  $K_m = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ ;

$V_{\max}/[E]_0 = 155 \text{ c}^{-1}$ , что свидетельствует о хорошем качестве используемой нами методики.

*УФ-спектрофотометрический эксперимент.* Методика определения степени связывания профлавина химотрипсином в смесях вода–органический растворитель была разработана нами в [2]. Измерения проводили на сканирующем двухлучевом УФ-спектрометре Ламбда 35 “Perkin-Elmer” при 25°C. Исходная концентрация профлавина во всех экспериментах составляла  $1.0 \times 10^{-5}$  моль/л. Концентрация трис-НСI-буфера составляла 0.05 моль/л (рН водного раствора 8.0). Исходное состояние фермента в экспериментах с профлавином – твердый белковый препарат с влажностью 8.6% (г воды/г сухого белка), что было определено на микротермоанализаторе MGDТD-17S “SETARAM” осушкой при 25°C и давлении 0.1 Па до установления постоянной массы образца.

Принцип этой методики состоит в следующем. Взаимодействие профлавина с активным центром фермента приводит к смещению спектра красителя ( $\lambda_{\max} = 444 \text{ нм}$  в воде) в длинноволновую область. Разностный спектр раствора профлавина относительно такого же раствора в присутствии фермента служит мерой образования комплекса фермент–профлавин. Величина оптической плотности в максимуме в разностном спектре ( $\lambda_{\max} = 465 \text{ нм}$  в воде) пропорциональна концентрации профлавина, связанного в комплекс. Для данного типа экспериментов концентрация фермента варьировалась от  $6.2 \times 10^{-6}$  до  $1.9 \times 10^{-4}$  моль/л.

В области низких и средних активностей воды, где белок нерастворим, картина разностных спектров меняется. Связывание профлавина химотрипсином в данном случае приводит к появлению минимума в разностных спектрах. Для данного типа экспериментов концентрация фермента в смеси была фиксированной и равной  $1.9 \times 10^{-4}$  моль/л.

*Термодинамическая активность воды в диоксане.* Активность воды в диоксане рассчитывали по уравнению

$$a_w = \gamma_w x_w, \quad (1)$$

где  $x_w$  – мольная доля воды в растворе,  $\gamma_w$  – коэффициент активности воды (мольно-долевая шкала, стандартное состояние – чистое вещество). Коэффициенты активности воды рассчитывали на основании литературных данных по паро-жидкостному равновесию для смеси вода/диоксан [13] с использованием выражения

$$\gamma_w = y_w p_t / x_w p_0, \quad (2)$$

где  $y_w$  – мольная доля воды в газовой фазе,  $p_t$  – суммарное давление,  $p_0$  – давление насыщенных

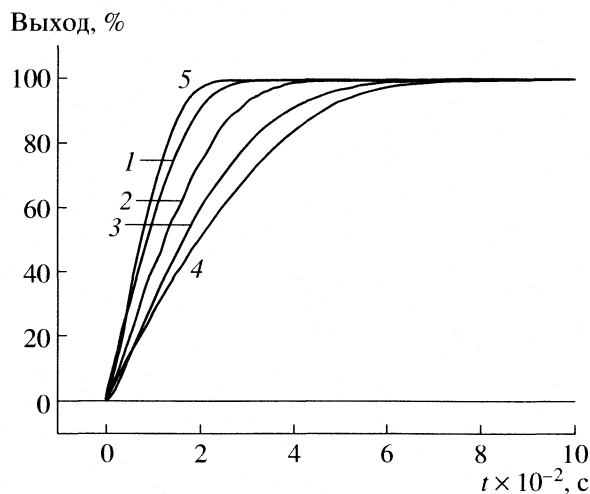


Рис. 1. Типичные кинетические кривые, наблюдаемые в ходе гидролиза этилового эфира N-ацетила-L-тирозина бычьим панкреатическим  $\alpha$ -химотрипсином, предварительно инкубированным в смесях вода-диоксан с различной термодинамической активностью воды: 1 – 0.01, 2 – 0.6, 3 – 0.8, 4 – 0.9, 5 – 1.0.

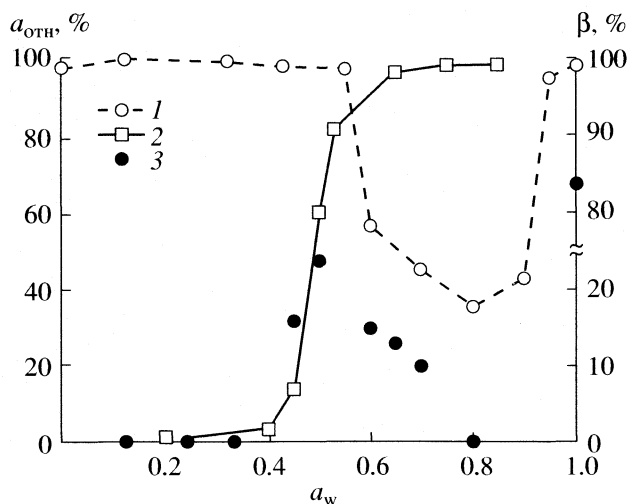


Рис. 2. Относительная каталитическая активность ( $a_{отн}$ )  $\alpha$ -химотрипсина как функция активности воды ( $a_w$ ) в водно-органической смеси, в которой он был предварительно инкубирован (1) и в реакции твердофазного гидролиза *n*-нитроанилида N-сукцинил-L-фенилаланина по данным [14] (2); 3 – доля профлавина, находящегося в связанном состоянии ( $\beta$ ), как функция от активности воды в диоксане.

паров чистой воды при той же температуре,  $x_w$  – мольная доля воды в жидкой фазе.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Ферментативная активность.** На рис. 1 представлены кинетические кривые реакции гидро-

ролиза АТЭЕ, катализируемой  $\alpha$ -химотрипсином, предварительно инкубированном в смесях вода-диоксан. Каталитическая активность была охарактеризована отношением величины выхода реакции гидролиза за 200 с после выдерживания фермента в водно-органической смеси к величине выхода реакции гидролиза за такое же время после инкубации в чистой воде (рис. 2, кривая 1).

Из рис. 2 видно, что диоксан сложным образом влияет на активность биокатализатора. В интервале активностей воды от 0 до 0.5 величина каталитической активности практически не меняется и находится на уровне чистой воды. В области активностей воды от 0.5 до 0.9 имеет место резкое падение каталитической активности. Выше  $a_w = 0.9$  (содержание диоксана 34 об. %) наблюдается выход на уровень, соответствующий чистой воде.

**Спектры профлавина в смесях вода-диоксан.** На рис. 3а представлены спектры профлавина в смесях вода-диоксан. Органический растворитель оказывает заметное влияние на форму спектров профлавина. Так, в области высоких активностей воды форма спектров и положение максимума сходны с наблюдаемыми в чистой воде при рН 8.0. Однако при дальнейшем уменьшении активности воды ( $a_w < 0.5$ ) вид спектров профлавина существенно меняется: становится заметным присутствие новой, коротковолновой, полосы поглощения, причем с ростом содержания органического растворителя ее интенсивность растет, а интенсивность длинноволновой полосы падает. Подобные изменения были интерпретированы как результат одновременного сосуществования двух форм профлавина: протонированной и депротонированной. С уменьшением содержания воды в диоксане равновесие смещается в сторону депротонированной формы. Это заключение согласуется с результатами следующего эксперимента. На рис. 4 представлены спектры профлавина в воде при различных значениях рН. Видно, что, как и в случае водно-диоксановых смесей, в зависимости от рН происходит перераспределение между двумя формами профлавина: протонированной (доминирует при низких значениях рН) и депротонированной (преобладает при высоких рН).

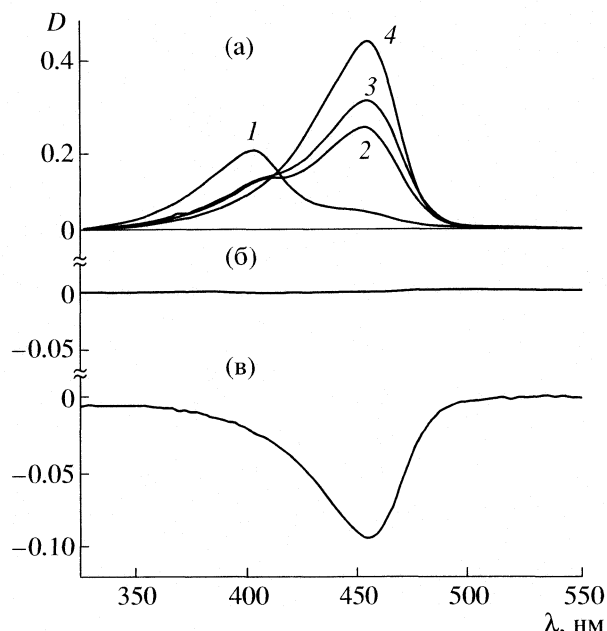
**Связывание профлавина в смесях вода-диоксан.** На рис. 3б представлен разностный спектр профлавина в присутствии  $\alpha$ -химотрипсина, измеренный относительно исходного раствора профлавина в водно-диоксановой смеси с  $a_w = 0.12$  (0 об. % воды). Как видно из спектра, возмущенный спектр профлавина белком отсутствует, из чего можно сделать вывод, что в такой смеси

фермент не связывает профлавин. Аналогичного вида спектры были получены в смесях с  $a_w = 0.24, 0.33, 0.8$ .

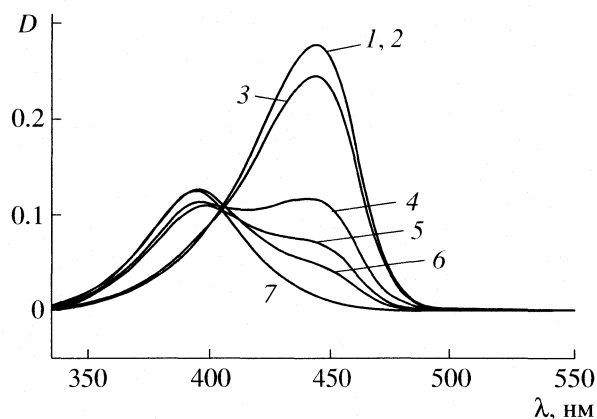
На рис. 3в представлен разностный спектр профлавина в присутствии  $\alpha$ -химотрипсина, измеренный относительно исходного раствора профлавина в водно-органической смеси с содержанием диоксана  $a_w = 0.5$  (3.7 об. % воды). В этой области активностей воды химотрипсин нерастворим, поэтому наличие в разностных спектрах минимума было связано с убылью в концентрации профлавина за счет связывания его ферментом. Аналогичного вида спектры были получены в смесях с  $a_w = 0.45, 0.6, 0.65$  и  $0.7$ .

Количественно связывание профлавина в водно-диоксановых смесях было охарактеризовано по поглощению в изобестической точке, которая находится при 414 нм (рис. 4). Это связано со следующими причинами. С одной стороны, неизвестно, в какой форме (протонированной или депротонированной) связывается профлавин ферментом в водно-органических смесях. С другой стороны, в изобестической точке коэффициенты экстинкции обеих форм профлавина совпадают. Соответственно по изменению поглощения при 414 нм мы получаем информацию об изменении концентрации конкурентного ингибитора в растворе вне зависимости от того, в какой форме он связывается. Отношение поглощения в разностном спектре при 414 нм к поглощению в изобестической точке в спектре исходного раствора соответствует доле связанного профлавина при данной концентрации белка. Величины степени связывания профлавина при фиксированной концентрации  $\alpha$ -химотрипсина ( $1.9 \times 10^{-4}$  моль/л) представлены на рис. 2.

*Влияние диоксана на каталитическую активность и связывание профлавина  $\alpha$ -химотрипсином.* Полученные результаты по связыванию профлавина и каталитической активности были интерпретированы в рамках модели, предложенной в работе [1], согласно которой дегидратация белков приводит к образованию прочных межмолекулярных контактов между полярными боковыми группами путем образования водородных связей. При дегидратации белков образуются межмолекулярные контакты преимущественно за счет водородных связей и/или ионных мостиков между полярными группами белка (карбоксильными, спиртовыми, амидными и аминогруппами). Указанные процессы приводят к образованию структуры белка с повышенной жесткостью, причем значительная часть полярных групп в осущенном белке не способна выступать в качестве сорбционных центров в силу того, что уже участвует в образовании межбелковых контактов. Это, в конечном счете, приводит к сорбционному гистерезису [1]. Соответственно если данные



**Рис. 3.** Типичные спектры профлавина в водно-диоксановых смесях с различной термодинамической активностью воды (а: 1 – 0.12, 2 – 0.24, 3 – 0.5, 4 – 0.8) и разностные спектры профлавина в присутствии  $\alpha$ -химотрипсина в водно-диоксановых смесях при  $a_w = 0.12$  (б) и  $0.5$  (в). Исходные концентрации профлавина и фермента составляли  $1.0 \times 10^{-5}$  и  $1.9 \times 10^{-4}$  моль/л соответственно, концентрация трис-НСI-буфера составляла 0.05 моль/л.



**Рис. 4.** Типичные спектры поглощения профлавина в воде при различных значениях рН: 1 – 3.0, 2 – 5.9, 3 – 7.8, 4 – 8.5, 5 – 8.9, 6 – 9.2, 7 – 10.5.

группы входят в состав активного центра фермента, то они не способны взаимодействовать с молекулами субстрата или конкурентного ингибитора. В результате не наблюдалось каталитической активности химотрипсина в реакциях твердофазного гидролиза в области низких активностей воды ( $a_w < 0.4$ ) в отсутствие органиче-

ского растворителя [14] и заметного связывания профлавина (рис. 2).

С другой стороны, ранее было показано, что стабильность и структура осушенных белков существенно зависят от способности органического растворителя к образованию водородных связей [15]. Только в растворителях, способных к образованию прочных водородных связей, наблюдались значительные структурные изменения и экзотермические тепловые эффекты. Следовательно, знание баланса протонодонорных и протоноакцепторных свойств растворителя важно при прогнозировании возможного влияния органических молекул на функциональные свойства белка. Так, когда разрывается межбелковый контакт, образованный за счет водородной связи, молекулы растворителя (воды или диоксана) могут выбирать между протонодонорным и протоноакцепторным фрагментами разорванного контакта.

Молекулы воды будут сольватировать как протонодонорные, так и протоноакцепторные группы белка. В свою очередь, протоноакцепторные молекулы диоксана будут сольватировать преимущественно протонодонорную группу разорванного контакта, в то время как оставшуюся протоноакцепторную группу более эффективно будут сольватировать молекулы воды. Следовательно, молекулы диоксана не способны к разрушению межбелковых контактов самостоятельно в отсутствие воды. Соответственно при внесении осушенного химотрипсина в безводный диоксан не наблюдалось значительных тепловых эффектов и структурных изменений [15]. Это означает, что в области низких активностей воды диоксан не оказывает существенного влияния на состояние фермента в форме твердого препарата низкой влажности. Поэтому не наблюдается значительного понижения в каталитической активности после инкубации химотрипсина в органическом растворителе (рис. 2) при  $a_w < 0.4$ .

Хорошо известно, что только выше порогового значения влажности белка ( $h \sim 0.1$  г воды/г белка,  $a_w \sim 0.4-0.5$ ) значительно повышается подвижность белковых макромолекул, резко возрастает каталитическая активность, состояние вторичной структуры приближается к нативной [1, 14, 16, 17]. Важно отметить, что в нашем случае резкое увеличение в связывании конкурентного ингибитора и активности фермента в реакции твердофазного гидролиза также происходит в области активностей воды 0.4–0.5. Согласно предлагаемой модели, в области низких активностей воды происходят внедрение молекул воды в структуру осушенного биокатализатора, разрыв межбелковых контактов, гидратация полярных групп этих контактов. В области низких активностей воды межбелко-

вые контакты играют негативную роль, препятствуя формированию активной формы фермента. Все это, в целом, свидетельствует о том, что стадия разрыва межбелковых контактов играет важную роль в поведении белков в органических средах.

При  $a_w > 0.5$  связывание профлавина и каталитическая активность фермента (рис. 2) изменяются сходным образом с минимумом при  $a_w \sim 0.8$ . С другой стороны, ферментативная активность в отсутствие органического растворителя не имеет минимума при высоких активностях воды. Это означает, что при высоком уровне гидратации биокатализатора (когда подавляющее число межбелковых контактов уже разорвано) определяющую роль в функциональных свойствах фермента играет взаимодействие с органическим растворителем. В работе [1] (рис. 2) было показано, что в этой области активностей воды происходит денатурация фермента диоксаном с образованием межмолекулярных  $\beta$ -структур.

В области средних значений активности воды наблюдается максимум в связывании профлавина (рис. 2), что отражает баланс между следующими процессами. С одной стороны, гидратация биокатализатора уже достаточно высока, и его конформация приближается к нативной. С другой стороны, часть межбелковых контактов еще не разорвана. Эти сохранившиеся контакты играют положительную роль, препятствуя денатурации фермента органическим растворителем.

Важно также отметить, что, как следует из рис. 2 и данных работы [2], форма изотерм связывания профлавина химотрипсином и положение максимума связывания в диоксане и ацетонитриле близки. Это означает, что в протоноакцепторных органических растворителях средней силы (каковыми являются диоксан и ацетонитрил) образование комплекса фермент–конкурентный ингибитор подчиняется единым закономерностям.

Авторы выражают благодарность Б.Н. Соломонову за обсуждение результатов работы и техническую поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sirotkin V.A.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 2005. V. 1750. P. 17.
2. *Сироткин В.А., Мухаметзянов Т.А.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. С. 923.
3. *Sirotkin V.A., Korolev D.V.* // *Thermochim Acta.* 2005. V. 432. P. 246.
4. *Klibanov A.M.* // *Nature.* 2001. V. 409. P. 241.
5. *Carrea G., Riva S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. B. 39. S. 2226.

6. *Gupta M.N.* Methods in Non-Aqueous Enzymology / Ed. by M.N. Gupta. Basel; Boston; Berlin: Birkhäuser Verlag, 2000. 218 p.
7. *Klibanov A.M.* // TIBS. 1989. V. 14. P. 141.
8. *Мартинек К., Левашиов А.В., Березин И.В.* // Молекуляр. биология. 1970. Т. 4. С. 517.
9. *Fink A.L.* // Biochemistry. 1974. V. 13. P. 277.
10. *Bernhard S.A., Lee B.F., Tashjian Z.H.* // J. Mol. Biol. 1966. V. 18. P. 405.
11. *Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980. 568 с.
12. *Eftink M.R., Johnson R.E., Biltonen R.L.* // Anal. Biochem. 1981. V. 111. P. 305.
13. *Коган В.Б., Фридман Б.Н., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. Кн. 1. М.: Наука, 1966. 640 с.
14. *Хургин Ю.И., Максарева Е.Ю.* // Биоорганическая химия. 1991. Т. 17. С. 17.
15. *Sirotkin V.A., Zinatullin A.N., Solomonov B.N. et al.* // Biochim. Biophys. Acta. 2001. V. 1547. P. 359.
16. Protein-Solvent Interactions / Ed. by R.B. Gregory. N.Y.: Dekker, 1995. P. 191–264.
17. *Rupley J.A., Careri G.* // Adv. Protein Chem. 1991. V. 41. P. 37.

УДК 544

## ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В БИОПОЛИМЕРАХ

© 2007 г. Ю. Б. Грунин, Л. Ю. Грунин, Е. А. Никольская

Марийский государственный технический университет, г. Йошкар-Ола

E-mail: nmr@marstu.mari.ru, mobilenmr@hotmail.com

Поступила в редакцию 15.05.2006 г.

Установлена возможность импульсного метода ЯМР в изучении межфазных поверхностных явлений в системе биополимер–вода в рамках термодинамики Гиббса. Получены соотношения, устанавливающие связь времен ядерной магнитной релаксации с химическим потенциалом и коэффициентом поверхностного натяжения на границе раздела фаз адсорбционной системы. Показан характер изменения термодинамических и релаксационных параметров в процессе формирования адсорбционного слоя Гиббса в различных образцах целлюлозы. Дан анализ состояния воды в адсорбционном слое, и определена его средняя ширина.

Общепринято, что в ходе адсорбционного процесса силовое поле поверхности раздела взаимодействующих фаз формирует определенный состав и структуру адсорбционного слоя и придает ему специфические свойства. В тех случаях, когда указанная поверхность раздела велика, изменение свойств адсорбента и адсорбтива играет определяющую роль в структурных и физико-химических характеристиках всей адсорбционной системы в целом [1]. Поэтому весьма актуальной задачей исследования разнообразных адсорбционных систем является получение и анализ их термодинамических и структурных характеристик.

Известно, что весьма интересным в изучении сущности адсорбционных процессов является метод, предложенный Гиббсом [2, 3]. Однако экспериментальная сложность его реализации для широкого ряда адсорбционных систем позволяет использовать адсорбционное уравнение Гиббса лишь для качественного анализа адсорбционных явлений.

В данной работе установлена возможность импульсного метода ЯМР в определении основных термодинамических характеристик системы целлюлоза–вода в рамках адсорбционной теории Гиббса.

Для изучения изменений, происходящих в целлюлозе в процессе ее увлажнения, применялся также и сорбционный метод [4–6].

Известно [7], что целлюлоза характеризуется развитой сетью пор и капилляров разнообразной формы и размеров. Микропоры обычно образуются в результате нерегулярности внутрифибриллярной упаковки, а межфибриллярные пустоты образуют макро- и мезопоры в структуре целлюлозного материала.

Анализ распределения пор по поперечным размерам в древесных образцах целлюлозы, вычисленного на основании изотерм адсорбции воды, показал, что для них характерен максимум в области  $\sim 4 \times 10^{-9}$  м [7], следовательно, большинство свободных пустот данного образца принадлежит мезопорам.

Таким образом, сорбционные свойства целлюлозы изучались с учетом формирования адсорбционных слоев в ее мезопористых пространствах.

Как уже указывалось, в настоящей работе использовался импульсный метод ЯМР. Измерения времен спин-решеточной релаксации  $T_1$  осуществлялись “нуль-методом”, а времен спиновой релаксации  $T_2$  – методом Карр–Парселла–Мейбума–Гилла [8]. Рабочая частота релаксометра – 42 МГц, длительность  $90^\circ$ -импульса – 2.5 мкс [9]. Погрешность определений не превышала 4%.

Как известно [7, 8], при наличии поверхности раздела адсорбента и адсорбата в механизм магнитной диполь-дипольной релаксации всей адсорбционной системы вносятся дополнительные вклады со стороны искаженной структуры воды поверхностью твердого тела, вызывающей изменения в распределении скоростей движения молекул, находящихся в адсорбционном слое. Эти движения носят характер трансляций, вращения или протонного обмена.

Указанное влияние поверхности может привести к анизотропии в расположении молекул воды, особенно в слоях прочносвязанной воды, а также к формированию соответствующих молекулярных и протонных скоростей обмена между ними. На времена релаксации оказывает влияние также протонный и спиновый обмен между атомами во-

дорода поверхности и мономолекулярной адсорбированной воды. Кроме того, в случае полидисперсного адсорбента, когда ориентация составляющих его элементов разнообразна, вблизи поверхности каждой частицы будет формироваться своя “популяция” адсорбированной воды со “средневзвешенными” значениями  $T_1$ ,  $T_2$  и временами корреляции. Такие популяции можно назвать “доменами”. В этих “доменах”, очевидно, будут свои соотношения свободной и связанной воды с соответствующими параметрами ЯМР-релаксации. В зависимости от размеров доменов, степени гетерогенности поверхности адсорбента, температуры окружающей среды между ними осуществляется молекулярный и протонный обмен, влияющий и на диффузию, и на механизм релаксации, и на ее скорость.

В определенном смысле усредненный адсорбционный слой выполняет роль “стока” намагниченности, понижающего время спин-решеточной релаксации адсорбента и, следовательно, ускоряющего процесс выравнивания спиновой температуры “спин-системы и решетки” за счет спинового или протонного обмена, в системе адсорбент–адсорбат–адсорбтив. Можно показать, что перечисленные свойства характерны для адсорбционного слоя Гиббса и в системе биополимер–вода. При нормальных условиях обычно наблюдается быстрый обмен между протонами всех компонентов адсорбционной системы. Например, применительно к системе целлюлоза–вода релаксационный процесс удовлетворительно описывается уравнением [7, 8]:

$$\frac{N_0}{T_{1\text{изм}}} = \frac{N_{\text{вц}}}{T_{1\text{вц}}} + \frac{N_{\text{пц}}}{T_{1\text{пц}}} + \frac{N_{\text{а}}}{T_{1\text{а}}} + \frac{N_{\text{в}}}{T_{1\text{в}}}, \quad (1)$$

где  $N_0$  – общее число протонов в образце,  $N_{\text{вц}}$ ,  $N_{\text{пц}}$ ,  $T_{1\text{вц}}$ ,  $T_{1\text{пц}}$  – число протонов внутренней и поверхностной частей целлюлозы и их времена спин-решеточной релаксации соответственно,  $N_{\text{а}}$ ,  $N_{\text{в}}$ ,  $T_{1\text{а}}$ ,  $T_{1\text{в}}$  – число протонов адсорбата в адсорбционном слое и объеме адсорбтива и их времена продольной релаксации соответственно.

Из уравнения (1) следует, что каждая популяция протонов релаксирует со своей скоростью, между этими популяциями происходит быстрый обмен и осуществляется “сток” продольной релаксации от внутренних протонов целлюлозы к протонам слабосвязанной воды через адсорбционный слой Гиббса. В этот слой вносят вклад поверхностные протоны целлюлозы и протоны полимолекулярно адсорбированной воды. Если образец целлюлозы тщательно продейтерировать, то условия “стока” релаксации на частоте резонанса будут существенно затруднены, и основной вклад в измеряемое время релаксации  $T_1$  внесут протоны внутренних областей целлюлозы.

**Таблица 1.** Времена релаксации от внутренних ( $T_{1\text{в}}$ , мс) и поверхностных ( $T_{1\text{п}}$ , мс) протонов различных видов целлюлозы

| Вид целлюлозы | $T_{1\text{п}}$ | $T_{1\text{в}}$ |
|---------------|-----------------|-----------------|
| Хлопковая     | 210             | 510             |
| Сульфитная    | 201             | 430             |
| Сульфатная    | 234             | 330             |

Для абсолютно сухой исходной целлюлозы через измеренное значение  $T_{1\text{изм}}$  время спин-решеточной релаксации поверхностных протонов можно найти из условия:

$$1/T_{1\text{изм}} = P_{\text{вц}}/T_{1\text{вц}} + P_{\text{пц}}/T_{1\text{пц}}, \quad (2)$$

где

$$P_{\text{вц}} + P_{\text{пц}} = 1. \quad (2a)$$

В качестве  $P_{\text{пц}}$  рассматривается населенность протонов, принадлежащих поверхностным гидроксильным группам целлюлозы, являющихся активными центрами адсорбции и релаксирующих со временем  $T_{1\text{пц}}$ ;  $P_{\text{вц}}$  – населенность протонов внутренних областей целлюлозы, релаксирующих со временем  $T_{1\text{вц}}$ .

Для определения  $P_{\text{пц}}$  и  $P_{\text{вц}}$  были измерены времена спин-решеточной релаксации образцов сухой целлюлозы в исходном и дейтерированном состоянии. Поскольку в процессе дейтерирования происходит замещение протонов поверхностных гидроксильных групп на дейтерий, то амплитуда коротко-временной компоненты спада свободной индукции (ССИ), соответствующая общему содержанию протонов целлюлозы  $A_0$  в сухом образце, уменьшается и становится равной  $A_D$ . Таким образом, выражая  $P_{\text{вц}} = A_D/A_0$ , а  $P_{\text{пц}} = (A_0 - A_D)/A_0$ , получаем:

$$T_{1\text{пц}} = \left[ \frac{T_{1\text{вц}} - (A_D/A_0)T_{1\text{изм}}}{T_{1\text{вц}}T_{1\text{изм}}} \right]^{-1} \left( 1 - \frac{A_D}{A_0} \right). \quad (3)$$

В табл. 1 представлены времена  $T_1$  от внутренних и поверхностных протонов различных видов целлюлозы, полученные с помощью формулы (3).

Данные табл. 1 свидетельствуют об уменьшении времен спин-решеточной релаксации поверхностных протонов по сравнению с внутренними, что обусловлено проявлением особых свойств поверхности биополимера, на которой вращательная подвижность групп  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$  и  $-\text{COOH}$  сравнительно велика. При взаимодействии с водой, как известно, происходит снижение коэффициента поверхностного натяжения как самого твердого тела, так и контактирующей с ним жидкости в соответствии с фундаментальным уравнением адсорбции Гиббса [1, 2]:

$$\Delta\sigma_{\text{тж}} = -\Gamma\Delta\mu_{\text{тж}}, \quad (4)$$

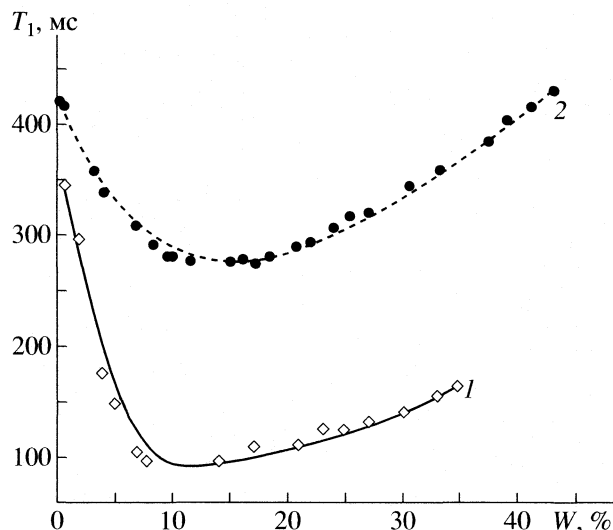


Рис. 1. Зависимости времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  в системе целлюлоза– $H_2O$  (1) и целлюлоза– $D_2O$  (2) от влагосодержания ( $w$ ) белой сульфитной целлюлозы.

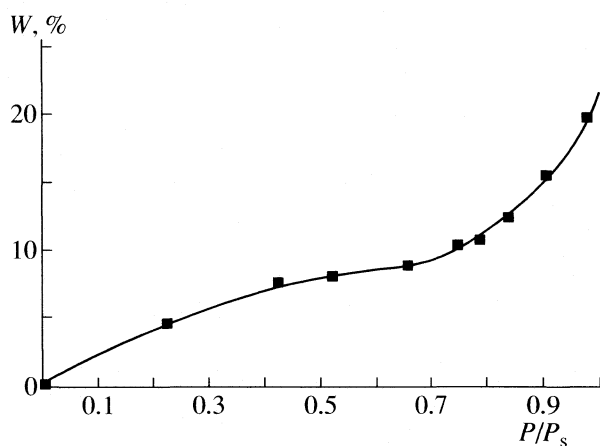


Рис. 2. Изотермы адсорбции воды сульфитной целлюлозой.

где  $\sigma_{тж}$  и  $\mu_{тж}$  – коэффициент межфазового поверхностного натяжения и химический потенциал на границе раздела твердое тело–жидкость,  $\Gamma$  – удельная адсорбция.

Поверхность раздела между фазами твердого тела и жидкости следует рассматривать как конечный по толщине слой, в котором происходит переход от свойств одной фазы к свойствам другой фазы. Следовательно, поверхность адсорбента является первым переходным слоем от его объемной фазы к контактирующему с ним монослоем адсорбата. Другой границей гиббсовского слоя является переход от полимолекулярной адсорбции к влаге капиллярной конденсации, обра-

зующейся, как правило, в центральной части мезопор адсорбента.

На рис. 1 показана экспериментальная зависимость времени  $T_1$  от влагосодержания  $w$  сульфитной белой целлюлозы. Из рис. 1 видно, что зависимость  $T_1 = f(w)$  может быть представлена тремя основными участками. На первом наблюдается спад  $T_1$  в интервале влагосодержаний от 0 до 5.5%, на втором от 5.5 до 14–15% значения  $T_1$  стабилизируются, на третьем – происходит рост времен  $T_1$  в области  $w > 15\%$ .

Первый участок характерен для формирующегося монослоя адсорбата, при этом, как уже указывалось, происходит уменьшение поверхностного натяжения  $\sigma_{тж}$ . На втором участке формируются полимолекулярные слои и, как это следует из анализа изотермы адсорбции (рис. 2), этот процесс при дальнейшем увлажнении образца трансформируется в капиллярную конденсацию, для которой характерен третий участок зависимости  $T_1 = f(w)$ .

Таким образом, через адсорбционный слой осуществляется “сток” спин-решеточной релаксации от внутренних протонов целлюлозы через ее поверхность к жидкой фазе адсорбата. При образовании мономолекулярно-адсорбированного слоя усиливается роль протонного и химического обмена, изменяется молекулярная подвижность адсорбата и характер межмолекулярных взаимодействий, что приводит к изменению времен корреляции ( $\tau$ ) и спин-решеточной релаксации связанной воды. Синхронно с этим уменьшается ее коэффициент поверхностного натяжения, и изменяется химический потенциал поверхности раздела.

Время корреляции молекулярных движений [8]:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT}, \quad (5)$$

где  $\Delta E$  – энергия активации обмена адсорбированных молекул, связанная с изменением поверхностной энергии формируемого ими слоя.

Учитывая соответствие  $\tau$  и скорости спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  [7, 8], можно установить связь между коэффициентом поверхностного натяжения  $\sigma_{тж}$  и  $T_1$  для двух фиксированных значений влагосодержания образца в ходе сорбционного процесса и принадлежащих первому участку графика (рис. 1):

$$-\Delta\sigma_{тж} = \frac{RT}{S_{уд}} \ln \frac{T_1'}{T_1''}, \quad (6)$$

где  $S_{уд}$  – удельная поверхность адсорбента ( $m^2/mоль$  адсорбента).

Времена спин-решеточной релаксации  $T_1'$  и  $T_1''$  протонов формирующегося адсорбционного монослоя воды на поверхности целлюлозы рассчитывали с учетом условия быстрого обмена (1)

и содержания протонов глюкопиранозных колец макромолекул целлюлозы, молекул воды и измеренных экспериментально времен  $T_{\text{изм}}$  по формуле [7]:

$$T_1^i = \frac{1.8wT_{\text{изм}}}{1 - T_{\text{изм}}/T_{1\text{ц}} + 1.8w},$$

где  $T_{1\text{ц}}$  – общее время релаксации всех протонов целлюлозы,  $w$  – абсолютная влажность образца.

Таким образом, выражение (6) позволяет определить изменение поверхностного натяжения в ходе адсорбционного процесса по изменению времен спин-решеточной релаксации.

Поскольку адсорбционный процесс сопровождается изменением химических потенциалов адсорбата и адсорбента, то на основе уравнения Гиббса (4) и уравнения (6) можно охарактеризовать вариацию  $\Delta\mu$  этих потенциалов на разной стадии адсорбции

$$\Delta\mu_{\text{тж}} = \frac{RT}{w_m} \ln \frac{T_1'}{T_1''}, \quad (7)$$

где  $w_m$  – отношение числа молей воды и молей адсорбента.

В выражении (7) влагосодержание, соответствующее монослою  $w_m$ , определяется с помощью изотерм адсорбции на основе методов Ленгмюра, БЭТ [2] или по минимуму  $T_1$  зависимости  $T_1 = f(w)$  [9]. В уравнении (6) удельная поверхность адсорбента определялась по формуле [7]:

$$S_{\text{уд}} = 3500w_m. \quad (8)$$

В табл. 2 представлены результаты определений  $\Delta\sigma_{\text{тж}}$  и  $\Delta\mu_{\text{тж}}$  в образцах некоторых видов целлюлозы с различным влагосодержанием.

Из представленных в табл. 2 данных следует, что на начальной стадии адсорбции наибольшие изменения  $\Delta\sigma_{\text{тж}}$  и  $\Delta\mu_{\text{тж}}$  характерны для целлюлозы древесного происхождения.

Причиной этому являются особенности ее надмолекулярной структуры и поверхностных свойств, характеризующихся более развитой пористостью, удельной поверхностью и концентрацией активных центров, сильно влияющих на характер адсорбционного процесса.

Выше отмечалось, что слой Гиббса является переходным между двумя конденсированными фазами и, судя по поведению времен спин-решеточной релаксации  $T_1$ , поверхностного натяжения  $\sigma$  и химического потенциала  $\mu$  в адсорбционном процессе, структура адсорбата в этом слое отличается от таковой в свободной жидкости. Это должно найти свое отражение и в изменении макроскопических характеристик связанной адсорбентом воды, например, таких, как ее льдообразование при охлаждении.

**Таблица 2.** Изменения  $\Delta\sigma_{\text{тж}}$ , Дж/м<sup>2</sup>, и  $\Delta\mu_{\text{тж}}$ , Дж/моль, в процессе сорбции воды различными видами целлюлозы

| $w$ , г/г            | $\Delta\sigma_{\text{тж}}$ | $\Delta\mu_{\text{тж}}$ |
|----------------------|----------------------------|-------------------------|
| Хлопковая целлюлоза  |                            |                         |
| 0.02–0.05            | –0.042                     | 2332                    |
| 0.05–0.1             | –0.013                     | 382                     |
| 0.1–0.15             | –0.012                     | 88.5                    |
| 0.15–0.2             | 0.028                      | –1410                   |
| Сульфитная целлюлоза |                            |                         |
| 0.02–0.05            | –0.034                     | 3122                    |
| 0.05–0.1             | –0.019                     | 241                     |
| 0.1–0.15             | –0.091                     | 101                     |
| 0.15–0.2             | 0.032                      | –827                    |

**Таблица 3.** Влияние воздействия низких температур (–25°C) на время спин-спиновой релаксации ( $T_2$ , мкс) влажной сульфитной целлюлозы (помол 25°ШР) до I и после замораживания (II);  $w$  – влажность образца

| $w$ , % | I   | II  |
|---------|-----|-----|
| 3.4     | 136 | 136 |
| 9.2     | 220 | 220 |
| 15      | 340 | 340 |
| 18      | 428 | 338 |
| 25      | 970 | 342 |

Для проверки этого предположения у образцов целлюлозы с различным влагосодержанием измерялись времена спин-спиновой релаксации при 20°C, после чего они помещались в холодильную установку при температуре –25°C, где выдерживались в течение 3 суток. В замороженном состоянии на установке релаксометра ЯМР в этих образцах повторно измерялись времена  $T_2$  – спин-спиновой релаксации при соответствующей температуре. Результаты проведенных измерений представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что воздействие низких температур (до –25°C) на образцы не переводит связанную до 15% воду в льдоподобное состояние, поскольку ее структура искажена электрическим полем активных центров поверхности целлюлозы. В то же время капиллярно-конденсированная вода в мезопорах подвергается замораживанию, так как времена измеряемой спин-спиновой релаксации при влагосодержаниях образцов, превышающих 15%, заметно уменьшились по сравнению с исходными значениями. Напомним, что время  $T_2$  для льда составляет 10 мкс, что значительно меньше соответствующего времени спин-спиновой релаксации жидкой воды. Следовательно, свойства воды в центральной ча-

**Таблица 4.** Параметры, характеризующие состояния адсорбированной воды в сульфитной целлюлозе

| $N$ | $K_i$ | $\Delta G^\circ$ , кДж/моль | $T_2$ , мс |
|-----|-------|-----------------------------|------------|
| 1   | 22.5  | 7.756                       | 0.150      |
| 2   | 4.3   | 3.456                       | 0.220      |
| 3   | 1.77  | 1.323                       | 0.340      |

Обозначения:  $N$  – номер слоя,  $K_i$  – константа равновесия.

сти пористых пространств не отличаются от ее обычных свойств.

Поскольку предварительно рассчитанные значения влагосодержания, соответствующие емкости монослоя адсорбата для исследуемых образцов, находятся в пределах 4.5–5%, на основе данных табл. 3 нетрудно оценить средний размер адсорбционного слоя, составляющий три поперечника молекулы воды ( $\sim 10^{-9}$  м). С учетом поверхностного слоя адсорбента общая толщина слоя Гиббса при нормальных условиях составляет  $(1.3–1.5) \times 10^{-9}$  м.

Представляет интерес рассмотрение состояния воды в соответствующих слоях связанного адсорбата.

Если воспользоваться представлениями Лэнгмюра о локализованном и БЭТ [1, 4, 5] о послойном заполнении поверхности адсорбента адсорбатом, то хотя бы на качественном уровне можно проследить за эволюцией констант равновесия, присущих каждому слою. Действительно, полагая, что каждый предыдущий слой служит основой для адсорбции последующего, и считая специфическую адсорбцию молекул воды на поверхности биополимера квазилокализованной, можно определить константы адсорбционного равновесия  $K_i$ , в каждом из трех слоев в соответствии с уравнением Лэнгмюра, которое запишем в виде:

$$K_i = w_i / (w_{mi} - w_i) (p/p_s)_i, \quad (9)$$

где  $i$  – номер слоя ( $1 \leq i \leq 3$ );  $w_i$  – влагосодержание, соответствующее относительной влажности адсорбтива  $(p/p_s)_i$ ;  $w_{mi}$  – емкость каждого монослоя.

Поскольку  $K_i$  связана с изменением энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  выражением

$$\Delta G_i^\circ = -RT \ln K_i, \quad (10)$$

то можно определить характер ее изменения в ходе адсорбционного процесса.

В табл. 4 представлены результаты расчетов  $K_i$  и  $G_i$  в слоях адсорбированной воды на образцах сульфитной целлюлозы. В этой же таблице даны значения времен спин-спиновой релаксации  $T_2$ , измеренные с помощью релаксометра ЯМР и характеризующие подвижность молекул воды в соответствующих адсорбционных слоях.

Из представленной в табл. 4 информации видно, что уменьшение  $K$  и  $\Delta G$  (по абсолютной величине) в результате адсорбции свидетельствует о переходе самопроизвольного процесса к равновесному. С другой стороны, судя по увеличению  $T_2$  при заполнении соответствующих слоев, этому сопутствует рост молекулярной подвижности воды и возрастание обменных процессов как внутри слоя, так и между слоями, молекулы которых находятся в энергетически неэквивалентном состоянии из-за влияния поляризуемого поля активной поверхности адсорбента.

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют широкие возможности применения импульсного метода ЯМР в термодинамике сорбционных процессов в рамках представлений Гиббса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курс физической химии. Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1970. Т. 1. 502 с. и 1973. Т. 2. 613 с.
2. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 2004. 445 с.
3. Русанов А.И. // Журн. физ. химии. 2003. № 10. С. 1736.
4. Грегг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М: Мир, 1970. 403 с.
5. Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю. Физическая химия адсорбционных процессов. Уч. пособие. Йошкар-Ола: МарГТУ, 2004. 106 с.
6. Гребенников С.Ф., Кынин А.Т. Методические указания к выполнению учебно-исследовательской работы по физической и коллоидной химии. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1984.
7. Грунин Ю.Б. Анализ системы целлюлоза–вода модифицированными методами протонного магнитного резонанса: Дис. ... докт. хим. наук. Рига, 1989. 448 с.
8. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. Уч. пособие. Изд. 3. С.-Петербург, 2004. 385 с.
9. Грунин Л.Ю. Протонная магнитная релаксационная спектроскопия природных полимеров: Дис. ... канд. хим. наук. Йошкар-Ола: МарГТУ, 1998. 142 с.

УДК 541.64:532.77

## СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

© 2007 г. С. В. Валуева\*, Л. Н. Боровикова\*, В. В. Коренева\*\*, Я. И. Назаркина\*,  
А. И. Киппер\*, **В. В. Копейкин\***

*Российская академия наук*

*\*Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

*\*\*Институт цитологии, Санкт-Петербург*

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

Поступила в редакцию 29.05.2006 г.

Методами статического и динамического рассеяния света, двойного лучепреломления в потоке изучены наноструктуры, образующиеся в результате восстановления ионного селена в редокс-системе селенит–аскорбат в водном растворе бычьего сывороточного альбумина (БСА). Установлено, что в ходе этого процесса образуются агрегативно устойчивые наночастицы селена, на которых происходит адсорбция молекул БСА. Отмечено, что при этом формируются высокоупорядоченные сверхвысокомолекулярные сферические наноструктуры, характеризующиеся значительной плотностью и уникальной морфологией. На клеточной культуре промиелоцитарной лейкемии HL-60 показано, что адсорбаты БСА на наночастицах селена способны подавлять рост опухолевых клеток и дезактивировать свободные радикалы с эффективностью, практически не уступающей селениту натрия.

Выяснение исключительно важной роли селена для здоровья человека [1] послужило толчком для разработки профилактических и лечебных средств на основе неорганических и органических соединений селена. Грань между жизненной необходимостью, терапевтическими и токсическими дозами таких форм селена чрезвычайно мала. Токсичность селена снижается при переходе от его ионных форм к органическим соединениям селена, и особенно к селену в нулевой степени окисления. Оценка специфической биологической активности наночастиц нульвалентного селена, получаемого химическим восстановлением его ионных форм без использования стабилизаторов [2], а также биотехнологическими методами с использованием бактерий, аккумулирующих и восстанавливающих ионный селен [3], показала, что уровень их активности не превышает 2% от уровня активности широко применяемого в медицине селенита натрия. Однако недавно установлено [4], что при добавлении бычьего сывороточного альбумина к редокс-системе селенита натрия и глутатиона образуется красный аморфный наноселен ( $\alpha$ -нано- $\text{Se}^0$ ), который в 7 раз менее токсичен, чем селенит натрия, и сохраняет профиль и уровень биологической активности селенита натрия. При этом было высказано предположение, что селен связан с альбумином за счет относительно слабых нековалентных взаимодействий, природа которых авторами не устанавли-

валась [4]. Оценка биологической активности ресуспензированного после центрифугирования осадка селена показала [4], что селен в отсутствие альбумина не проявляет биологической активности, характерной для селен-альбуминового композита.

Целью данной работы является синтез наночастиц нульвалентного селена путем восстановления селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в присутствии глобулярного белка БСА, обсуждение природы его взаимодействий с наночастицами и установление морфологии образующихся наноструктур БСА– $\text{Se}^0$  в водных растворах, а также оценка потенциальной противоопухолевой и антиоксидантной активности этих наноконпозигов *in vitro* в сравнении с селенитом натрия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали селенистую и аскорбиновую кислоты с содержанием основного вещества не менее 99.99%. БСА (Calbiochem, fraction V, V grade) дополнительно очищали гель-фильтрацией на сефадексе G-100 (элюент – дистиллированная вода).

Реакцию восстановления ионного селена проводили при концентрации селена в водном растворе 0.01% и массовом соотношении  $\text{Se} : \text{БСА}$   $v = 0.1$ , что соответствовало условию полного на-

сыщения адсорбционной емкости наночастиц для системы поливинилпирролидон–селен–вода [5].

Кинетические измерения проводили при температуре 20°C и pH 3.5 на спектрофотометре Specord M 40. Изменение оптической плотности раствора в ходе восстановления селенистой кислоты регистрировали при длине волны 320 нм.

Методом статического рассеяния света [6] определяли ММ (молекулярные массы, для БСА –  $M_w$ , для наноструктуры –  $M_w^*$ ) и среднеквадратичные радиусы инерции  $R_g^*$  наноструктуры, а также ее сродство к растворителю – воде (по величине второго вириального коэффициента  $A_2^*$ ). По соотношению величин ММ для БСА и образующей им наноструктуры определяли количество адсорбированных макромолекул ( $N^*$ ) на поверхности наночастиц Se. Для измерения приведенной интенсивности рассеяния растворов  $R_\theta$  использовали фотогониодиффузометр “Fica”. Длина волны падающего вертикально поляризованного света составляла 546.1 нм. Измерения проводили для углов рассеяния в интервале  $\theta = 30\text{--}150^\circ$ . Значение инкремента показателя преломления  $dn/dc_{\text{БСА}}$  ( $c_{\text{БСА}}$  – концентрация БСА) получали из рефрактометрических измерений на приборе ИРФ-23.

Обработку экспериментальных данных светорассеяния для растворов наноконкомпозитов осуществляли по методу Зимма путем двойной экстраполяции (к  $c_{\text{БСА}} = 0$ ,  $\theta = 0$ ) графиков зависимости  $Kc_{\text{БСА}}/R_\theta$  от  $\sin^2(\theta/2) + kc_{\text{БСА}}$  ( $K$  – калибровочная константа,  $k$  – численная константа).

Методом динамического светорассеяния [7] определяли средний гидродинамический размер наноструктуры  $R_h^* = 50$  нм при  $c_{\text{БСА}} \rightarrow 0$ . По соотношению экспериментальных величин  $R_g^*$  и  $R_h^*$  определяли значение параметра  $\rho^* = R_g^*/R_h^*$ , характеризующего конформацию наноструктуры [8].

Оптическая часть установки для измерения динамического рассеяния света была укомплектована гониометром ALV-SP (Германия) (источник света – гелий-неоновый (He-Ne) лазер Spectra-Physics с длиной волны  $\lambda = 632.8$  нм, мощностью ~20 мВ). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photo Cor-FC с числом каналов 288 (изготовитель – ЗАО “Антекс”, Россия). Анализ корреляционной функции осуществляли с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals (фирма “Гелиос”, Россия).

На основании данных по  $M_w^*$  и среднеквадратичному радиусу инерции определяли величину

средней плотности сферической наноструктуры по формуле

$$\Phi^* = 3M_w^*/4\pi N_a R_{\text{сф}}^3, \quad (1)$$

где  $R_{\text{сф}} = 1.29R_g^*$  [9].

Методом двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) [6] по характеру градиентной зависимости величины ДЛП  $\Delta n$  оценивали молекулярную дисперсность растворов образующихся наноструктур. При этом величину ДЛП  $\Delta n$  определяли в зависимости от градиента скорости вращения ротора ( $g$ ) и концентрации ( $c$ ) БСА. Использовали титановый динамооптиметр с внутренним ротором высотой 4 см и величиной зазора между ротором и статором 0.03 см. Все исследования ДЛП проводили при термостатировании растворов (21°C) во избежание изменений их вязкости и оптических искажений, вызываемых температурным градиентом. Для градуировки установки применяли фенилэтиловый спирт, который обладает значительным ДЛП ( $\Delta n/g = 1.7 \times 10^{-11}$ ), а также систему полистирол–бромформ. Погрешность определения характеристической величины ДЛП  $[n] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n/gc_{\text{БСА}}\eta_0)$  (где  $\eta_0$  – вязкость раствора) не превышала 10%. Измерения проводили при  $g < g_k$ , где  $g_k$  – градиент скорости, при котором наступает турбулентность потока.

Экспериментальная величина  $[n]$  в общем случае  $dn/dc \neq 0$  ( $dn/dc$  – инкремент показателя преломления раствора, который для системы БСА–Se<sup>0</sup>–H<sub>2</sub>O составил 0.146) складывается из трех эффектов:  $[n] = [n]_e + [n]_{fs} + [n]_f$ , где  $[n]_e$  – собственная анизотропия,  $[n]_{fs}$  – эффект микроформы,  $[n]_f$  – эффект макроформы [6]. Величина  $[n]_f$  связана с асимметрией формы частицы  $p$  соотношением:

$$\begin{aligned} [n]_f &= ((n_s^2 + 2)/3)^2 (M_w^*(dn/dc)^2 f(p))/30\pi RTn_s = \\ &= \text{const} \times M_w^*(dn/dc)^2 f(p), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $n_s$  – показатель преломления растворителя,  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $f(p)$  – табулированная функция отношения осей жесткого эллипсоида, аппроксимирующего частицу [6].

Для биологического тестирования использовали клетки промиелоцитарной лейкемии линии HL-60 из банка клеточных культур Института цитологии РАН. Клетки культивировали в инкубаторе (5% CO<sub>2</sub>, 37°C) на пластиковых чашках Петри в среде RPMI (Биолот, С.-Петербург) с добавлением 15% эмбриональной сыворотки крови крупного рогатого скота (Gibco). Для исключения микробной обсемененности культуральной среды использовали антибиотик гентамицин в концентрации 80 мкг/мл. Клетки предварительно

**Таблица 1.** Константа скорости реакции первого порядка по селенистой кислоте в присутствии БСА и структурно-морфологические характеристики селеносодержащих наноструктур на основе БСА

| $k^* \times 10^3, \text{ c}^{-1}$ | $M_w \times 10^{-6}$ | $N^*$ | $R_g^*, \text{ нм}$ | $R_h^*, \text{ нм}$ | $\rho^*$ | $A_2^* \times 10^4, \text{ см}^3 \text{ моль/г}^2$ | $p$ | $\Phi^*, \text{ г/см}^3$ |
|-----------------------------------|----------------------|-------|---------------------|---------------------|----------|--|-----|--------------------------|
| 2.5                               | 70                   | 1000  | 50                  | 50                  | 1.0      | 0.2  | 1.2 | 0.1                      |

рассеивали в пластиковые чашки с диаметром 35 мм или в 24-луночные планшеты.

Обработку клеток HL-60 проводили через 1 сут-ки после пересева, добавляя соответствующие агенты в среду культивирования на определенных промежутки времени (от 1 до 3 суток).

Распределение клеток по содержанию ДНК изучали методом проточной цитофлуориметрии. Для увеличения проницаемости мембран, клетки обрабатывали тритоном X-100 в конечной концентрации 0.01% в течение 0.5 ч при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$ , затем добавляли йодид пропидия (10 мкг/мл, Sigma, США), инкубировали 15 мин при  $37^\circ\text{C}$  и анализировали на проточном цитофлуориметре АТС 300 (Brucker) при скорости потока 20 мкл/мин в течение 3 мин.

Для определения уровня активных форм кислорода (АФК) в клетках в среду культивирования добавляли дигидроэтидиум бромид в конечной концентрации 5 мкМ за 30 мин до анализа. Клетки дважды промывали раствором PBS (20 мМ фосфатный буфер, pH 7.4; 0.1 М NaCl). Флуоресценцию бромистого этидия анализировали на проточном цитофлуориметре АТС 300 (Brucker).

Стимуляцию продукции активных форм кислорода в клетках осуществляли адриамицином в концентрации 10 нг/мл.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При кинетическом изучении восстановления ионного селена установлено, что константа скорости реакции первого порядка  $k^*$  по селенистой кислоте в присутствии БСА составляет  $2.5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  (табл. 1), а в отсутствие белка  $1.7 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ . Таким образом, в присутствии белка реакция ускоряется.

По данным статического рассеяния света величина молекулярной массы  $M_w$  для БСА составила  $7.0 \times 10^4$ , а  $M_w^*$  для сформировавшейся наноструктуры составила  $7.0 \times 10^7$ , т.е. возросла в 1000 раз по сравнению со свободными макромолекулами БСА (табл. 1).

Для свободных макромолекул БСА в водном растворе средний гидродинамический радиус  $R_h$  составил  $\sim 15 \text{ нм}$ , что близко к величине, установленной другими авторами [10, 11]. Определение  $R_h^*$  для наночастиц селена, полученных в отсутствие белкового стабилизатора, показало, что он

составляет 170 нм [5]. Размер наноструктуры БСА–Se<sup>0</sup>, оцененный методами динамического и статического рассеяния света, имеет меньшую величину (среднеквадратичный радиус инерции и средний гидродинамический радиус совпадают и составляют 50 нм (табл. 1)). При этом параметр  $\rho^* = R_g^*/R_h^* = 1$ , что свидетельствует о сферической форме образующейся наноструктуры [8].

Второй вириальный коэффициент  $A_2^*$  для системы БСА–нано–Se<sup>0</sup>–H<sub>2</sub>O составил  $2 \times 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ моль/г}^2$  (табл. 1), что близко к идеальному термодинамическому состоянию раствора. Эта величина существенно меньше, чем для БСА в воде и в других растворителях [10].

Следует отметить, что во всем изученном диапазоне концентраций  $c_{\text{БСА}}$  для системы БСА–Se<sup>0</sup>–H<sub>2</sub>O сохраняется молекулярно-дисперсное состояние растворов, о чем свидетельствует характер зависимостей  $\Delta n = f(g)$ : при  $g < g_k$  для всех значений  $c_{\text{БСА}}$  они хорошо аппроксимируются прямыми линиями, проходящими через начало координат. На основании концентрационной зависимости приведенной оптической анизотропии  $\Delta n/gc_{\text{БСА}}\eta_0$  была определена характеристическая величина ДЛП  $[n] = 5 \times 10^{-7} \text{ см}^4 \text{ c}^2/\text{г}^2$ .

В приближении  $[n] \sim [n]_f$  для системы БСА–Se<sup>0</sup>–H<sub>2</sub>O расчет величины параметра  $p$  показал, что наноструктура имеет конформацию, близкую к сферической:  $p = 1.2$  (табл. 1), как и в случае системы БСА–H<sub>2</sub>O (при pH 6.0 величина  $p = 1.0$  [12]).

На основании расчетных данных по плотности наноструктуры БСА–Se<sup>0</sup> (см. соотношение (1)) была оценена величина  $\Phi^*$ , которая составила 0.1 г/см<sup>3</sup> (табл. 1). Это существенно превосходит плотность свободных макромолекул БСА в воде [10].

Сопоставление величины гидродинамического радиуса свободной макромолекулы БСА ( $R_h = 15 \text{ нм}$ ) с радиусом наноструктуры  $R_h^* = 50 \text{ нм}$  показало, что  $R_h \ll R_h^*$ . Таким образом, сверхвысокомолекулярная наносистема БСА–Se<sup>0</sup> представляет собой либо плотную поляядерную наноструктуру сферической формы, либо моноядерную плотную сферу, состоящую из селенового ядра и многослойной белковой оболочки, содержащей порядка 1000 макромолекул БСА.

**Таблица 2.** Динамика изменения числа живых клеток промиелоцитарной лейкемии человека в отсутствие и в присутствии соединений селена на первые (I), вторые (II) и третьи сутки (III)

| Добавки к культуральной среде | I   | II  | III  |
|-------------------------------|-----|-----|------|
| Контроль (без добавок)        | 499 | 780 | 1342 |
| БСА                           | 350 | 758 | 1170 |
| Селенит натрия, 10 мкМ        | 442 | 955 | 1313 |
| Селенит натрия, 100 мкМ       | 48  | 24  | 18   |
| Селенит натрия, 200 мкМ       | 36  | 22  | 0    |
| БСА-Se <sup>0</sup> , 1 мкМ   | 250 | 702 | 1011 |
| БСА-Se <sup>0</sup> , 50 мкМ  | 250 | 276 | 383  |
| БСА-Se <sup>0</sup> , 100 мкМ | 250 | 168 | 221  |
| БСА-Se <sup>0</sup> , 200 мкМ | 40  | 18  | 0    |

**Таблица 3.** Уровень АФК (%) в клетках HL-60 относительно уровня АФК в контроле (А – без адриамицина, В – с адриамицином)

| Клетки | Контроль | Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 10 мкМ | Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 100 мкМ | БСА-Se <sup>0</sup> 10 мкМ | БСА-Se <sup>0</sup> 100 мкМ |
|--------|----------|---|--|----------------------------|-----------------------------|
| А      | 100      | 92                                      | 92                                       | 87                         | 87                          |
| В      | 150      | 100                                     | 150                                      | 150                        | 100                         |

**Таблица 4.** Содержание живых клеток (ЖК), %

| Клетки | Контроль | Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 10 мкМ | Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 100 мкМ | БСА-Se <sup>0</sup> 10 мкМ | БСА-Se <sup>0</sup> 100 мкМ |
|--------|----------|---|--|----------------------------|-----------------------------|
| А      | 90       | 85                                      | 85                                       | 85                         | 85                          |
| В      | 85       | 88                                      | 65                                       | 88                         | 72                          |

Обозначения: см. табл. 3.

В основе образования наноструктуры БСА-Se<sup>0</sup> и в стабилизации наночастиц селена лежат адсорбционные процессы, обусловленные как гидрофобными взаимодействиями неполярных областей макромолекул с энергонасыщенной поверхностью наночастиц [5], так и межмолекулярными электростатическими взаимодействиями полиамфолитов белковой природы.

Известно, что селенит натрия обладает противоопухолевой активностью, в частности, при лейкемии [13, 14]. В нашей работе на клетках линии промиелоцитарной лейкемии HL-60 установлено, что как селенит натрия, так и наноккомпозит БСА-Se<sup>0</sup> уменьшают количество раковых клеток в G<sub>1</sub>-фазе клеточного цикла (диплоидный 2n набор

ДНК), и в то же время увеличивают их количество в G<sub>2</sub>-фазе (4n набор ДНК) клеточного цикла.

На первые сутки наноккомпозит селена и селенит натрия подавляют рост клеток линии HL-60 пропорционально росту их концентрации, в то время как при добавлении селенита натрия в низкой концентрации (10 мкМ) и БСА-Se<sup>0</sup> с концентрациями 1–50 мкМ на вторые сутки инкубации наблюдается увеличение пролиферативной способности клеток (табл. 2). При добавлении селенита натрия и наноккомпозита селена до конечной концентрации 200 мкМ на третьи сутки наблюдалась картина полной гибели раковых клеток. Таким образом, наночастицы нульвалентного селена в составе наноккомпозита БСА-Se<sup>0</sup> сохраняют профиль биологической активности ионной формы селена, что указывает на пересечение в метаболических путях селенита натрия и наносистемы БСА-Se<sup>0</sup> и действие их общего метаболита.

Известно, что одним из недостатков широко используемого в химиотерапии опухолей антрациклинового антибиотика – адриамицина является продуцирование АФК [15]. Это приводит к повреждению ДНК или пероксидации липидов. Основная регуляция уровня АФК происходит с помощью селенопротеинов, активность которых зависит от концентрации селена. Поэтому мы предположили, что генерируемые адриамицином АФК могут нейтрализоваться действием селена.

Чтобы проверить предположение, мы стимулировали клетки адриамицином с концентрацией 10 нг/мл, что попадает в диапазон концентраций обнаруживаемых в крови через час после инъекции и поддерживается до последующей инъекции [15], т.е. является непосредственно действующей при лечении. Следует отметить, что при этой концентрации повреждений ДНК практически не происходит, а воздействие осуществляется только через АФК [16].

При концентрации 10 мкМ селенита натрия уровень АФК при индукции свободных радикалов адриамицином соответствует контрольному значению без адриамицина, в то время как для 100 мкМ уровень АФК не изменяется по сравнению со значением для чистого адриамицина (табл. 3). В случае системы нано-Se<sup>0</sup>-БСА добавление комплекса с концентрацией 10 мкМ не отражается на уровне АФК по сравнению с адриамицином, в то время как для 100 мкМ уровень падает до контрольного значения (без адриамицина), но при этом падает и число живых клеток (табл. 4).

Таким образом, можно сделать вывод, что селен в составе наносистемы Se<sup>0</sup>-БСА в целом снижает уровень АФК в клетках HL-60.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32842).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rayman M.P.* // *Lancet*. 2000. V. 356. № 9225. P. 233.
2. *Schlekat C.E., Dowdle P.R., Lee B.G. et al.* // *Env. Sci. & Technol.* 2000. V. 34. P. 4504.
3. *Combs G.F., Garbisu C., Lee B.G. et al.* // *Biol. Trace Elem. Res.* 1996. V. 52. № 3. P. 209.
4. *Zhang J.S., Gao X.Y., Zhang L.D., Bao Y.P.* // *Biofact.* 2001. V. 15. № 1. P. 27.
5. *Копейкин В.В., Валуева С.В., Кунпер А.И. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 2003. Т. 45. № 4. С. 615.
6. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
7. *Brown W.* *Dynamic Light Scattering: The Method and Same Application.* Oxford: Clarendon Press, 1993.
8. *Burchard B.W.* // *Laser light scattering in biochemistry* / Eds. by S.E. Harding, D.B. Satelle, V.A. Bloomfield. Cambridge: Roy. Soc. Chem., 1992.
9. *Pogodina N.V., Tsvetkov N.V.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 17. P. 4897.
10. *Тенфорд Ч.* Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.
11. *Ленинджер А.* Биохимия (Молекулярные основы структуры и функций клетки) / Под ред. А.А. Баева и Я.М. Варшавского. М.: Мир, 1974.
12. *Carter D.C., Ho J. X.* // *Adv. Protein Chem.* 1994. V. 45. P. 153.
13. *Cho D.-Y., Chung U., Chung A.S.* // *Biochemistry and Molecular Biology International*. 1999. V. 47. № 5. P. 781.
14. *Zeng H.* // *J. Nutr.* 2002. V. 132. № 4. P. 674.
15. *Sugimoto K., Sasaki M., Tamayose K., Oshimi K.* // *British Journal of Haematology*. 1999. V. 105. P. 720.
16. *Gewirtz D.A.* // *Biochemical Pharmacology*. 1999. V. 57. P. 727.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 543.8+541.13

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В МНОГОПУЗЫРЬКОВЫХ  
КАВИТАЦИОННЫХ ПОЛЯХ**

© 2007 г. М. А. Маргулис

ГНЦ РФ ФГУП “Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева”, Москва

E-mail: margulis@akin.ru

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.

В соответствии с теорией локальной электризации рассмотрены процессы образования и накопления электрических зарядов в поле ультразвуковых (УЗ) волн при расщеплении и деформации кавитационных пузырьков. Проанализировано влияние различных экспериментальных факторов на электризацию границы раздела пузырька с жидкостью. Установлено, что радиус шейки пузырька наиболее резко влияет на локальную напряженность поля у поверхности расщепляющегося, а возможно, и деформированного кавитационного пузырька. Показано, что хотя стационарная концентрация кавитационных пузырьков бывает весьма велика ( $\sim 10^4$ – $10^5$  см $^{-3}$ ), образование нескольких деформированных кавитационных пузырьков “необходимого” размера, высвечивающих в данный момент времени, осуществляется с вероятностью, зависящей от интенсивности УЗ и других условий эксперимента. Это положение подтверждено экспериментальными данными.

Многочисленные исследования [1] показали, что теория локальной электризации кавитационных пузырьков [2–5], в отличие от тепловой теории [6] и различных ее модификаций [7], соответствует большинству экспериментальных данных, полученных для многопузырьковых кавитационных полей [8]. Поэтому необходимо разработать всеобъемлющую теорию электрических явлений на поверхности кавитационных пузырьков, в результате которых возникают высокоэнергетические эффекты – сонолюминесценция (СЛ) и звукохимические реакции. В настоящее время актуальной задачей является описание физической картины процессов, происходящих в многопузырьковом кавитационном поле непосредственно в момент электрического пробоя и сразу после него.

В данной работе рассматриваются электрические явления, возникающие в многопузырьковых кавитационных полях, рассматривается влияние различных факторов на вероятность электрического пробоя и возможные ограничения, связанные с большой амплитудой их пульсации.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ  
ПРИ РАСЩЕПЛЕНИИ  
КАВИТАЦИОННЫХ ПУЗЫРЬКОВ**

У поверхности раздела кавитационного пузырька в жидкости возникает двойной электрический слой. Рассмотрим электрическое поле у поверхности деформированного пузырька и распределение скоростей жидкости вблизи пузырька в момент непосредственно перед его расщеплением. Известно, что под действием потока жидкости в движение относительно поверхности раздела

фаз вовлекается не весь двойной ионный слой, а лишь некоторая его часть с координатой  $x > x_c$  ( $x_c$  – граница скольжения). При  $x < x_c$  заряды могут перемещаться только вместе с поверхностным слоем, и в результате “смыывания” диффузной части двойного слоя образуется нескомпенсированный электрический заряд на поверхности жидкости. Потенциал в жидкости на расстоянии  $x_c$  от поверхности называется дзета-потенциалом ( $\zeta$ ). Плотность электрических зарядов в жидкости описывается уравнением Пуассона:

$$\rho = -\epsilon\epsilon_0(\partial^2\phi/\partial x^2), \quad (1)$$

где  $\phi$  – поверхностный потенциал,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость жидкости,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная. Для рассматриваемого процесса, согласно формуле Ньютона, можно записать

$$v(x) = \frac{F_N(x - x_c)}{2\pi r l \mu}, \quad (2)$$

где  $F_N(x)$  – ньютоновская сила, возникающая вследствие движения слоев жидкости со скоростью  $v(x)$  в жидкости,  $\mu$  – вязкость жидкости,  $r$  и  $l$  – радиус и длина шейки соответственно. При  $x \sim x_c$  поток жидкости можно рассматривать как ламинарный,  $dv/dx = \text{const}$ , и сила  $F_N$  становится постоянной. Количество электричества, переносимое потоком в единицу времени (ток заряджения поверхности), можно описать интегралом:

$$I \equiv \int \int_{(S)} v(x)\rho(x)dx dy = \tag{3}$$

$$= -\frac{\epsilon\epsilon_0 F_N}{2\pi r l \mu} \oint_{0 \dots 2\pi r_n} dy \int_{x_s}^{\infty} x \frac{d^2 \phi}{dx^2} dx = \frac{\epsilon\epsilon_0 F_N \zeta}{\mu l},$$

где  $S$  – площадь сечения потока жидкости. На кавитационный пузырек в жидкости действует множество сил, и для этого “мягкого” объекта можно записать следующее условие баланса сил:

$$F_N + \pi r^2 \sum \Delta p_i = 0, \tag{4}$$

где  $\sum \Delta p_i$  – разности давлений, которые соответствуют силам, действующим на расщепляющийся пузырек, отнесенным к сечению шейки. Для фрагментации пузырька акустическому полю необходимо преодолеть перепад давлений [9]:

$$\sum \Delta p_i = \frac{\sigma_0}{r} + \frac{16}{3} \pi^2 f^2 a \rho_0 \frac{R^3}{r^2} + \tag{5}$$

$$+ 12\pi \mu a f \frac{R}{r^2} + \frac{Q^2}{8\pi^2 \epsilon\epsilon_0 r^2 l^2},$$

где  $\sigma_0$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $f$  и  $a$  – частота и амплитуда акустических колебаний,  $\rho_0$  – плотность жидкости,  $R$  – радиус кавитационного пузырька,  $Q$  – нескомпенсированный электрический заряд. В формуле (5) слагаемые в правой части последовательно соответствуют преодолению силы поверхностного натяжения, давлению для создания возмущения на поверхности пузырька, а также преодолению стоковской силы и электростатического отталкивания одноименных зарядов на стенках стягивающейся шейки пузырька. Эти эффекты затрудняют фрагментацию кавитационного пузырька, и в результате их преодоления затрачивается энергия, часть которой, в конечном счете, может преобразоваться в энергию электрического разряда [3].

После подстановки  $F_N$  в (3) получается выражение для потока зарядов на шейку (тока заряжения):

$$I = (\pi \epsilon\epsilon_0 \zeta r \sum \Delta p_i) / (\mu l). \tag{6}$$

Процесс заряжения и одновременного стока зарядов в результате электропроводности можно описать уравнением:

$$dQ = (I - i)dt, \tag{7}$$

где  $i$  – ток проводимости, который определяется формулой [3]:

$$i \leq \frac{Q}{2\epsilon\epsilon_0 \lambda \delta} r, \tag{8}$$

где  $\lambda$  – удельное электрическое сопротивление жидкости. Подстановка (5), (6), (8) в (7) приводит к дифференциальному уравнению:

$$dQ = \left[ \frac{\pi \epsilon\epsilon_0 \zeta}{\mu l} \left( \sigma_0 r + \frac{16}{3} \pi^2 f^2 a \rho_0 R^3 + 12\pi \mu a f R \right) + \tag{9}$$

$$+ \frac{\epsilon^2 \zeta Q^2}{8\pi \mu l^3} - \frac{Qr}{2\epsilon\epsilon_0 \lambda \delta} \right] dt.$$

Обозначив

$$A \equiv \frac{\pi \epsilon\epsilon_0 \zeta}{\mu l} \left( \sigma_0 r + \frac{16}{3} \pi^2 f^2 a \rho_0 R^3 + 12\pi \mu a f R \right),$$

$$B \equiv \epsilon^2 \zeta / 8\pi \mu l^3, \quad C \equiv r / 2\epsilon\epsilon_0 \lambda \delta,$$

получим дифференциальное уравнение:

$$dQ = (A + BQ^2 - CQ)dt. \tag{10}$$

После ряда преобразований, аналогичных [3], получаем решение для процесса заряжения и одновременного стока заряда вследствие электропроводности:

$$Q = \frac{A}{2C} \exp\left(-\frac{C}{2}t\right). \tag{11}$$

Предэкспонента в (11) соответствует заряду на поверхности пузырька в момент разрыва шейки  $t = 0$ .

Анализ влияния различных параметров жидкости и кавитационных пузырьков показал, что значение  $Q$  возрастает при увеличении  $\zeta$ -потенциала, частоты акустического поля  $f$ , амплитуды колебаний  $a$ , радиуса кавитационного пузырька  $R$ , плотности жидкости  $\rho_0$ , ее электросопротивления  $\lambda$ , толщины пограничного слоя  $\delta$  и уменьшается с ростом вязкости жидкости  $\mu$ , длины и радиуса шейки пузырька  $l$  и  $r$ . Очень резко величина накапливающегося нескомпенсированного электрического заряда зависит от  $R, f, l, \delta, r$ . Для определения вероятности возникновения электрического разряда наиболее важно знать нормальную составляющую напряженности электрического поля непосредственно у заряженного пятна на поверхности основного или осколочного пузырька:

$$E_n = Q(0) / 2\pi \epsilon_0 r^2. \tag{12}$$

При  $Q(0) = 8.5 \times 10^{-14}$  Кл [3] величина  $E_n$  может варьировать в пределах нескольких порядков в зависимости от трудно экспериментально определяемого радиуса шейки  $r$  пузырька в момент отрыва осколочного фрагмента. Действительно, при  $r = 10^{-6}$  м значение  $E_n = 1.5 \times 10^9$  В м<sup>-1</sup>, но при  $r = 10^{-5}$  м (по-видимому, это более реалистическая величина)  $E_n = 1.5 \times 10^7$  В м<sup>-1</sup>. Таким образом, радиус шейки пузырька  $r$  в момент его расщепления наиболее резко влияет на локальную напряженность поля у поверхности кавитационного пузырька.

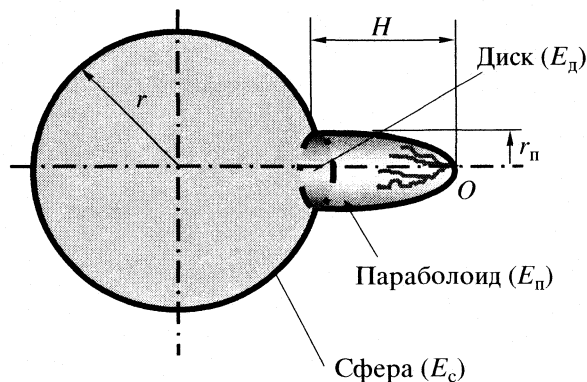


Схема обозначений, используемых при исследовании возмущения поверхности кавитационного пузырька в форме параболоида вращения.

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КАВИТАЦИОННОГО ПУЗЫРЬКА В ФОРМЕ ПАРАБОЛОИДА ВРАЩЕНИЯ

В работе [4] мы рассматривали поверхностную электризацию кавитационного пузырька при его деформации. Было показано, что при образовании небольшого локального возмущения на поверхности пузырька, которое можно аппроксимировать параболоидом вращения, вблизи места его наибольшей кривизны в газовой фазе, где напряженность электрического поля наибольшая, электрический пробой наиболее вероятен.

Деформации в форме параболоида вращения с радиусом основания  $r_0 \ll R$  и высотой  $H$  (см. рисунок), возникающие под действием радиальных сил, широко распространены. В работе [4] был определен потенциал  $U$  на поверхности шейки с учетом того, что на невозмущенной сферической поверхности кавитационного пузырька потенциал равен  $\zeta$ :

$$U = \frac{Q(c^2 - r_0^2)^{1/2}}{4\pi\epsilon_0 c} \left[ \ln \frac{c + (c^2 - r_0^2)^{1/2}}{r_0} \right] + \zeta. \quad (13)$$

Можно определить величину нескомпенсированного заряда на поверхности шейки. Для точек на границе между шейкой и кавитационным пузырьком можно записать следующее граничное условие: поверхностная плотность зарядов  $\sigma(r_0)$  на границе шейки равна плотности зарядов  $\sigma_{\text{сф}}$  на сферической части кавитационного пузырька, иными словами, переход от шейки к сферической части пузырька осуществляется без скачка  $\sigma$ .

Максимальная напряженность  $E_{\text{max}}$  электрического поля соответствует точке наибольшей кривизны на конце параболоида. С большой точностью ее можно представить в виде суммы электрических напряженностей, создаваемых параболической  $E_n$  и сферической  $E_c$  частями пузырька (электриче-

ская напряженность от диска в основании параболоида пренебрежимо мала при  $H/r_0 > 2$ ) [4]:

$$E_n \approx \frac{v_n \sigma}{\epsilon_0} \int_0^\beta \frac{(1/4 + t^2)^{1/2}}{(1 + t^2)^{3/2}} dt \equiv \frac{v_n \sigma}{\epsilon_0} I(\beta), \quad (14)$$

$$E_c \approx \frac{\sigma}{\epsilon_0} \frac{r_0^2}{(r_0 + H)^2}, \quad (15)$$

где интеграл  $I(\beta)$  – функция от  $\beta \equiv H/r_0$ ;  $I(\beta) \approx \beta/2$  при  $\beta < 2$ ,  $I(\beta) \approx 1.1$  при  $\beta > 5$ ;  $v_n(H/r_0) \approx 1$  – коэффициент увеличения электрической напряженности в точке наибольшей кривизны [4]. При  $\beta > 5$  получим [4]

$$E_{\text{max}} \approx 2\epsilon(\phi_0 - \zeta) \ln(\phi_0/\zeta) x_c. \quad (16)$$

Заметим, что напряженность  $E_{\text{max}}$  зависит только от величин термодинамического и  $\zeta$ -потенциалов, диэлектрической проницаемости жидкости  $\epsilon$  и толщины границы скольжения. При  $\beta > 5$  величина  $E_{\text{max}}$  не зависит от радиуса пузырька и радиуса основания параболоида. Для обычных условий в воде ( $\epsilon = 81$ ,  $\phi_0 = 0.08$  В,  $\zeta = 0.055$  В,  $x_c = 10^{-7}$  м) при  $\beta > 5$  получим  $E_{\text{max}} \approx 1.5 \times 10^7$  В м<sup>-1</sup>.

Электрический пробой при возмущении поверхности пузырька в форме параболоида вращения возможен при соблюдении следующих условий [3, 4]:

$$E_{\text{max}} > E_{\text{кр}}, \quad H > 5\lambda_0 \quad \text{или} \quad R > 5\lambda_0. \quad (17)$$

### АНАЛИЗ ВЕРОЯТНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРОБОЯ

Критическая напряженность электрического поля  $E_{\text{кр}}$  зависит от природы газа в кавитационном пузырьке, давления в пузырьке ( $p_r + p_n$ ), температуры у поверхности пузырька в газовой фазе  $T_r$ , влажности  $\delta_0$  (или  $p_n$ ). Эту зависимость можно выразить формулой [3, 4]:

$$E_{\text{кр}} = E_{\text{кр}}^0 \frac{((p_r + p_n)/p_{\text{нор}})^m (T_r/T_{\text{нор}})^n}{K_\delta}. \quad (18)$$

В рассматриваемых условиях для воды  $K_\delta \sim 0.9$ ,  $m = n = 1$ . Критическая напряженность  $E_{\text{кр}}^0$  соответствует “нормальным” условиям проведения эксперимента: давлению  $p_{\text{нор}} = 1$  атм, температуре  $T_{\text{нор}} \sim 293$  К и абсолютной влажности воздуха  $\delta = 11$  г м<sup>-3</sup>, а длина свободного пробега электрона  $\lambda_0 = 8 \times 10^{-8}$  м. В приведенном примере  $E_{\text{кр}} > E_{\text{кр}}^0 = 3 \times 10^6$  В м<sup>-1</sup>, причем электрический пробой возникает при давлении парогазовой смеси в пузырьке не более 5 атм. Проведенные расчеты показали, что вероятность электрического про-

боя на острых выступах высотой более 1 мкм велика [4].

Характерное время развития электрического пробоя  $\tau_{пр}$  можно оценить из уравнения движения электрона под действием постоянной электрической силы ( $-eE_{кр}$ ), причем его скорость изменяется на длине свободного пробега  $\lambda_0$  от 0 до  $eE\tau/m_{эл}$ , где  $m_{эл}$  – масса электрона,  $\tau$  – время между двумя соударениями:

$$\tau_{пр} \sim 10\tau \approx 10(2m_{эл}\lambda_0/eE_{кр})^{1/2}. \quad (19)$$

При “нормальных” условиях в воздухе  $\lambda_0 = 10^{-7}$  м и  $E_{кр} = 3 \times 10^6$  В м<sup>-1</sup> значение  $\tau_{пр} \sim 10^{-11}$  с. За время электрического пробоя  $\tau_{пр}$  условия на поверхности пузырька и в газовой фазе внутри него не успевают измениться существенным образом, т.е. можно рассматривать статическую задачу. Проведенные расчеты показывают, что электрический пробой возможен как на стадии расширения кавитационного пузырька, так и на стадии его сжатия, и фаза возникновения разряда определяется конкретными размерами пузырька и условиями внутри него, когда достигается критическая напряженность электрического поля. Вероятность пробоя при параболических деформациях увеличивается при приближении радиуса пузырька  $R$  к  $R_{max}$ , когда давление в пузырьке меньше атмосферного.

Напряженности электрического поля при деформации кавитационного пузырька в форме параболоида вращения при сопоставимых условиях оказываются того же порядка, что и максимальные величины, достигающиеся при расщеплении пузырька, и эти напряженности вполне достаточны для возникновения электрического пробоя внутри пузырька. Необходимо отметить, что время формирования электрического двойного слоя весьма мало: например, для  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  и  $10^{-3}$  н. растворов одновалентных электролитов оно составляет  $\sim 10^{-9}$ ,  $10^{-8}$  и  $10^{-7}$  с соответственно [8].

Рассматривая локальную поверхностную электризацию только как результат электрокинетических явлений, можно полагать, что максимальная электризация соответствует случаю, когда весь диффузный слой ионов смывает, и максимальный поверхностный потенциал равен  $\zeta$ . Для воды  $\delta \approx 10^{-7}$  м, и при условиях малых скоростей  $v(x)$  эффективная плотность заряда двойного слоя в результате образования  $\zeta$ -потенциала оказывается того же порядка, что и при расщеплении пузырька. Этому соответствует напряженность поля  $E \approx 4.5 \times 10^7$  В м<sup>-1</sup>. Однако необходимо учесть, что при определенных условиях:

- значительной турбулизации пограничного слоя,
- создании мощных УЗ-волн,
- возникновении ударных волн,

– присутствии различных химических добавок и т.д. возможно значительное увеличение нескомпенсированного заряда  $Q$ ,  $\zeta$ -потенциала,  $\sigma$ ,  $E$ . Поэтому нельзя рассматривать  $\sigma$  как максимальную плотность поверхностного заряда. В принципе, возможны и другие механизмы поверхностной электризации. Однако для точного учета этих эффектов в настоящее время нет достаточных экспериментальных данных.

Проведенные расчеты показали, что электрический разряд может возникать лишь при ограниченном диапазоне экспериментальных параметров: при малом размере радиуса шейки в момент расщепления пузырька, достаточно высоких частотах акустических колебаний, определенной величине электропроводности и т.д.; причем зависимость оказывается достаточно сложной, и многие факторы часто действуют в противоположных направлениях. Если бы каждый кавитационный пузырек при пульсациях проходил через стадию, когда достигаются “оптимальные” для пробоя условия, то регистрировалось бы весьма яркое свечение.

Однако свечение СЛ является достаточно слабым. По нашему мнению, это связано с тем, что хотя стационарная концентрация кавитационных пузырьков, даже в умеренных акустических полях, обычно бывает весьма велика ( $\sim 10^4$ – $10^5$  см<sup>-3</sup>), но образование нескольких деформированных кавитационных пузырьков “необходимого” размера, высвечивающих в данный момент времени, осуществляется с небольшой долей вероятности  $P(E > E_{кр})$ . Эксперименты подтверждают это предположение: при малых интенсивностях УЗ соновспышки происходят достаточно редко, не в каждый период, однако при повышении интенсивности УЗ соновспышки наблюдаются практически в течение каждого периода, и регистрируется практически постоянная, стационарная интенсивность СЛ [9]. Скорость счета световых импульсов (число соновспышек в единицу времени), регистрирующуюся при небольшой интенсивности УЗ-волн, можно представить следующим образом:

$$\dot{N} = P(E > E_{кр})n_{\infty}. \quad (20)$$

При достаточно высокой интенсивности УЗ при регистрации соновспышек в условиях, когда каждая из них состоит из совокупности вспышек, “синхронизированных” с высокой точностью, а потому неразличимых, даже при использовании современной аппаратуры, происходит частичное “наложение” соновспышек от разных кавитационных пузырьков, высвечивающих в течение периода колебаний. Поэтому максимальная регистрируемая скорость счета световых импульсов стремится к частоте УЗ, т.е.

$$\dot{N}_{\max} \rightarrow f,$$

и регистрация отдельных световых импульсов возможна лишь при весьма малых интенсивностях УЗ, когда число соновспышек  $\dot{N}$  в секунду мало и высвечивание нескольких соновспышек в течение одного периода маловероятно.

Таким образом, согласно теории локальной электризации, электрической пробой кавитационного пузырька, пульсирующего в УЗ-поле, вполне осуществим, однако вероятность возникновения соновспышки определяется совокупностью конкретных параметров процесса и зависит от многих рассмотренных выше причин. Благодаря тому, что стационарная концентрация кавитационных пузырьков весьма велика, при повышенной интенсивности УЗ образование нескольких деформированных пузырьков "необходимого" размера, высвечивающих в течение определенного периода колебаний, осуществляется, в конечном счете, с высокой долей вероятности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach Science Publ., 1995.
2. *Маргулис М.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 1497.
3. *Маргулис М.А.* // Там же. 1997. Т. 71. С. 1885.
4. *Маргулис М.А., Маргулис И.М.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 752.
5. *Noltingk B.E., Neppiras E.A.* // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 674.
6. *Suslick K.S., McNamara W.B. III, Didenko Y.T.* Sonochemistry and Sonoluminescence / Ed. by L.A. Crum, T.J. Mason, K.S. Suslick. Dordrecht: Kluwer Pub. (Netherlands), 1999. P. 191.
7. *Маргулис М.А., Маргулис И.М.* // Журн. физ. химии. В печати.
8. *Глестон С.* Введение в электрохимию. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. 635 с.
9. *Маргулис М.А., Грундель Л.М.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 1746.

УДК 62-555+534.23:536.755:541.13

## РАЗРЯД МЕДНО-МАГНИЕВОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА В СЛАБОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2007 г. А. А. Колесников, Я. В. Зарембо, В. И. Зарембо

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: wisekaa@bk.ru

Поступила в редакцию 01.02.2006 г.

Представлены экспериментальные данные по исследованию влияния слабых периодических электромагнитных импульсов с частотой следования 250 кГц на процесс разряда медно-магниевого гальванического элемента. Приведены сравнительные результаты изменения показателей электрохимического процесса, данные растровой электронной микроскопии продуктов электродных реакций.

В ходе неравновесного стационарного разряда на фоне слабых электромагнитных импульсов обнаружены модификации кинетических процессов и твердых продуктов восстановления медно-магниевого гальванического элемента, относящегося к типу резервных химических источников тока (ХИТ) с водно-солевой активацией  $Mg|NaCl, H_2O|CuCl$  и применяемого в качестве аварийного источника электропитания [1].

Этот ХИТ, имеющий теоретическую ЭДС, равную 2.51 В, показывает реальное напряжение на оптимальной нагрузке от 1.2 до 1.5 В [1]. Элемент в активированном состоянии характеризуется значительным саморазрядом, нарастающим с увеличением тока нагрузки и температуры (отрицательный дифференциальный эффект), что не позволяет реализовать высокие энергетические возможности магниевого анода. Аналогично вследствие саморазряда хлоридно-медного анода (особенно в морской воде) коэффициент его использования не превышает 70%.

В серии экспериментов использовалась гальванически изолированная от электролита ХИТ короткозамкнутая петля магнитного диполя – нагрузки генератора импульсов электрического тока (ИТ) полной мощностью 10 ВА. Мощность электромагнитного поля, отдаваемая генератором в окружающую среду, исчезающе мала в сравнении с тепловыми потоками – милливатты.

Для получения сопоставимых данных изготавливались идентичные ХИТ с использованием пористого анода из магниевого сплава МА-2 габаритной площадью  $1.00 \pm 0.01$  дм<sup>2</sup>. Катод равной площади формировался термическим впрессованием медной контактной сетки в расплав хлорида меди (I) массой  $m = 0.250 \pm 0.001$  кг. Межэлектродный зазор (5 мм) заполнялся водным раствором хлорида натрия (3 мас. %). Измерения проводились в условиях термостатирования  $T = 293 \pm 1$  К при замыкании электродов на внешний резистор сопро-

тивлением  $R = 6.2 \pm 0.4$  Ом с мониторингом во времени разрядного тока  $I$ .

Фоновое (назовем так действие импульсного электрического тока) управление работой ХИТ осуществлялось погружением в электролит электрически и химически изолированной фторопластом петли-антенны от генератора ИТ с экспериментально найденной частотой следования 250 кГц. Аналогичное действие производится посредником – твердотельным медиатором (диэлектрическим или проводящим), жестко примыкающим к антенне, и к зоне влияния. А вот через воздух даже вблизи ХИТ поле не действует никак. Не действует и электрический диполь, подключенный к тому же генератору даже при его механическом контакте с ХИТ.

На рис. 1 представлены экспериментальные графики мониторинга разряда ХИТ в обычном

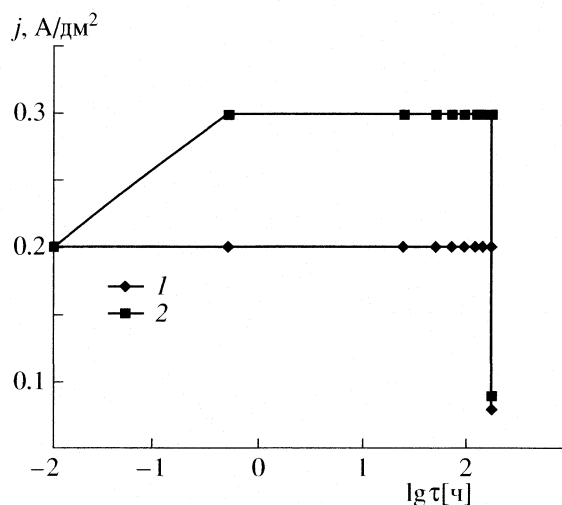


Рис. 1. Разрядные характеристики медно-магниевого ХИТ в различных режимах работы; 1 – контроль, 2 – фон 250 кГц.

Сравнительные разрядные характеристики медно-магниевых ХИТ в управляемом (У) и контрольном (К) режимах работы

| Режим | $\tau$ , ч | $I \pm 0.01$ , А | $U$ , В         | $\eta$ , % | $c \pm 8$ , А ч/кг | $w$ , Вт ч/кг |
|-------|------------|------------------|-----------------|------------|--------------------|---------------|
| К     | 169        | 0.20             | $1.24 \pm 0.15$ | $49 \pm 8$ | 135                | $168 \pm 30$  |
| У     | 169        | 0.30             | $1.86 \pm 0.19$ | $74 \pm 9$ | 203                | $380 \pm 60$  |

(контрольном) и управляемом режимах. Оба режима характеризуются стабильностью разрядного тока в стационарной области, но отдача управляемого гальванического элемента при одинаковой длительности стационарной работы оказывается в 1.5 раза больше.

Данные экспериментов позволяют сделать сравнительные оценки эффективности работы медно-магниевых ХИТ в управляемом и контрольном режимах. В таблице приведены усредненные параметры разряда одинаковых элементов за неделю непрерывной работы ( $\tau$ ) – до полного истощения окислителя ( $\text{CuCl}$ ). КПД ХИТ ( $\eta$ ) определялся как отношение стационарного напряжения на нагрузочном резисторе  $U = IR$  к теоретической (равновесной) ЭДС, равной 2.51 В. Удельная емкость ХИТ ( $c$ ) – это интеграл разрядного тока (площадь под кривой  $I(t)$  на рис. 1), отнесенный к первоначальной массе хлорида меди. Удельная (по окислителю) энергия ХИТ ( $w$ ) – это  $I^2 R \tau / m$  в стационарном режиме.

Усредненные данные разрядных характеристик этого ХИТ показали возрастание напряжения, стационарного тока, КПД и удельной емкости ХИТ в фоновом режиме на 50% по сравнению с контрольными значениями, что дает оценку увеличения нагрузочной мощности и удельной энергии ХИТ на 125%. Сравнение теоретической удельной емкости хлоридно-медного электрода (270 А ч/кг [1]) с данными таблицы показывает 50 и 75% эффективности расходования активной массы окислителя соответственно в контрольном и управляемом режимах.

На рис. 2 представлены данные растровой электронной микроскопии характерных участков кристаллов катодной меди после ее отделения от сепаратора и кислотной промывки. На фотограммах меди, полученной в фоновом режиме (справа), отчетливо наблюдается более однородная поверхность без дендритов и выраженной нуклеации.

Еще одна особенность поведения гальванического элемента в фоновом режиме разряда требует отдельного анализа. Если после выхода фонового разряда на стационарный участок (рис. 1) прекратить подачу электромагнитных импульсов, параметры работы ХИТ сохраняются до полного истощения активной массы, а структура восстановленной меди остается такой же регулярной, как и при электрокристаллизации в режиме фона. Эта “оперативная” – кинетическая – память проявляется исключительно в неравновесных условиях разряда ХИТ: никакие попытки предварительной

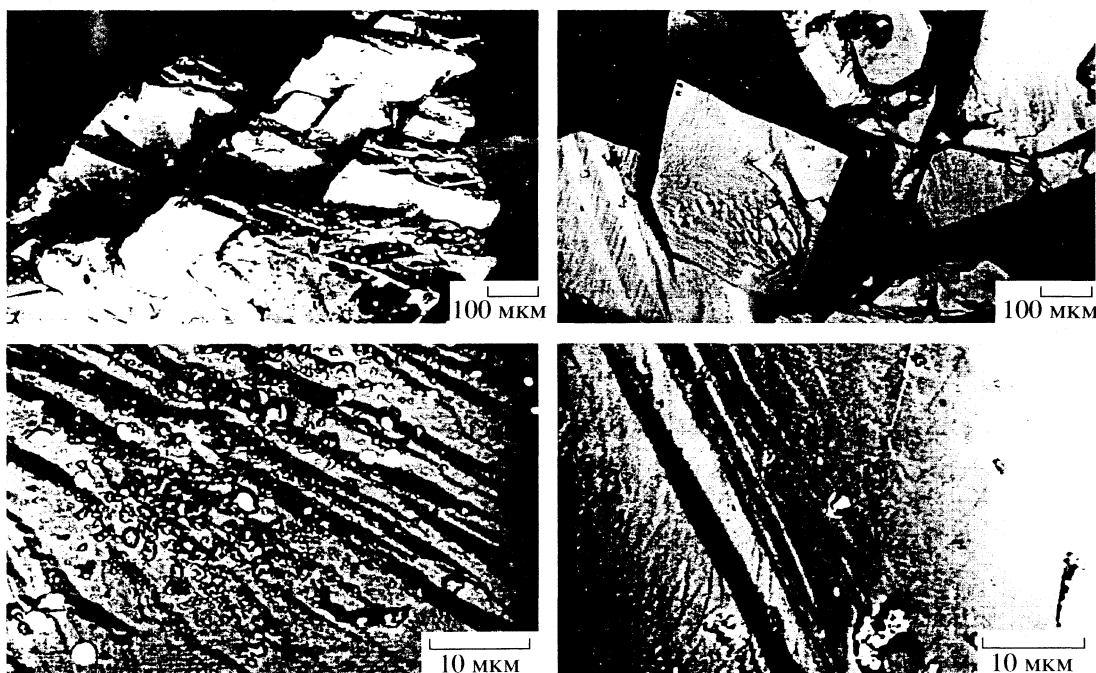


Рис. 2. Кристаллы меди, образовавшейся на катоде медно-магниевого ХИТ в контрольном (слева) и фоновом (справа) режимах разряда. Увеличение  $\times 100$  (вверху) и  $\times 2000$  (внизу). Снимки сделаны на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-35C.

фоновой активации гальванического элемента (при разомкнутой цепи нагрузки) не дают аналогичного или иного результата.

В заключение следует отметить, что различные по характеру и воспроизводимые в идентичных условиях фоновые отклики мы наблюдали в других неравновесных процессах в открытых диссипативных системах [2–5], так что электрохимические эффекты не стали неожиданными. Потребовался лишь экспериментальный подбор рабочих характеристик генератора фона по критериям желаемых параметров процесса и свойств продуктов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А.* Химические источники тока. М.: Высш. школа, 1990. 240 с.
2. *Киселева О.Л., Колесников А.А., Зарембо В.И. и др.* // Хим. пром-сть. 2003. Т. 80. № 5. С. 12.
3. *Зарембо В.И., Киселева О.Л., Колесников А.А. и др.* // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 1. С. 96.
4. *Зарембо В.И., Колесников А.А.* // Теор. основы хим. технологии. 2006. Т. 40. № 5. С. 520.
5. *Зарембо В.И., Колесников А.А., Иванов Е.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 8. С. 1088.

УДК 532.612

## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

© 2007 г. Р. Х. Дадашев, Х. Б. Хоконов, Д. З. Элимханов, З. И. Бичуева

Чеченский государственный университет, Грозный

E-mail: edzhabrail@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2006 г.

Из основных термодинамических выражений с учетом концентрационной зависимости молярной площади получено уравнение изотерм поверхностного натяжения тройных систем, которое в пределах ошибки эксперимента описывает свойства тройных систем с гладкими изотермами поверхностного натяжения.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по физико-химическим и поверхностным свойствам чистых металлов и двойных систем [1]. Получены теоретические уравнения [2, 3], позволяющие описать концентрационную зависимость поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) по данным о фазовом равновесии.

Однако на этом фоне заметно отстает теоретическое и экспериментальное изучение поверхностных свойств, как тройных, так и многокомпонентных систем. Поэтому проблема поиска более строгих выражений для описания поверхностных свойств реальных многокомпонентных систем остается актуальной.

Исходя из фундаментальных термодинамических выражений одним из авторов [4] получено следующее уравнение для вычисления состава поверхностного слоя идеальных тройных систем

$$x_2^\omega = x_2 - \frac{x_2(1-x_2)\omega}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_{x_1/x_3}, \quad (1)$$

где  $x_i^\omega$  – молярная доля  $i$ -го компонента в поверхностном слое,  $x_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента в объеме,  $\omega$  – молярная площадь,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Производная  $(\partial \sigma / \partial x_2)_{x_1/x_3}$  берется по секущему разрезу концентрационного треугольника. Интегрированием уравнения (1) можно найти изотермы поверхностного натяжения. Для этого необходимы данные о зависимости молярных долей компонента в поверхностном слое ( $x_i^\omega$ ) и молярной площади от состава раствора.

Для двойных систем А.И. Русановым [5] предложено описание зависимости  $x_2^\omega$  от  $x_2$  дробно линейной функцией. Представляет интерес получить

подобное выражение для многокомпонентных систем. Нами проведены расчеты состава поверхностного слоя девяти тройных систем экспериментально изученных в нашей лаборатории. Полученные результаты показывают, что для этих тройных расплавов справедливо выражение

$$\frac{x_2^\omega}{1-x_2^\omega} = m \frac{x_2}{1-x_2}. \quad (2)$$

Следует отметить, что равенство (2) справедливо только при изменении состава по секущим разрезам. Выразим  $x_2^\omega$  из (2) и подставим в (1). При этом, не зависимо от числа компонентов, получим дифференциальное уравнение:

$$d\sigma = -\frac{m-1}{1+(m-1)x_2} \frac{RT}{\omega} dx_2. \quad (3)$$

Интегрирование выражения (3) позволяет найти зависимость поверхностного натяжения от состава раствора. Однако для этого необходимо знать зависимость молярной площади от состава.

Обычно при интегрировании (3) делаются различные предположения относительно концентрационной зависимости молярной площади. Рассмотрим наиболее приемлемые варианты. Предположим, что  $\omega = (\omega_1 + \omega_2)/2 = \text{const}$ , тогда из (3) получим выражение для изотерм поверхностного натяжения идеальных тройных систем:

$$\sigma = \sigma_{12} - \frac{RT}{\omega} \ln \left[ 1 + x_3 \left( \exp \left( \frac{\sigma_{12} - \sigma_3}{RT} \omega \right) - 1 \right) \right], \quad (4)$$

где  $\sigma_{12}$  – поверхностное натяжение двойной системы 1–2.

При изменении состава по лучевым сечениям концентрационную зависимость  $\omega$  можно за-

дать следующим образом  $\omega = \omega_{12} + (\omega_3 - \omega_{12})x_3$ . Тогда для  $\sigma$  имеем:

$$\sigma = \sigma_{12} - \frac{RT(m-1)}{m\omega_{12} - \omega_3} \ln \left[ \frac{1 + (m-1)x_3}{\omega_{12} + (\omega_3 - \omega_{12})x_3} \right], \quad (5)$$

где  $\omega_{12}$  – молярная площадь двойного расплава 1–2.

Если концентрационную зависимость  $\omega$  считать аддитивной функцией состава объемной фазы

$$\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i x_i \quad (I),$$

то получим следующее уравнение:

$$\sigma = \sigma_{12} - \frac{RT(m-1)(k+1)}{m(k\omega_1 + \omega_2) - \omega_3(k+1)} \times \ln \frac{(1 + (m-1)x_3)(k\omega_1 + \omega_2)}{k\omega_1 + \omega_2 - (k\omega_1 + \omega_2 - \omega_3(k+1))x_3}. \quad (6)$$

Концентрационную зависимость  $\omega$  можно считать аддитивной функцией состава поверхностного слоя

$$\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i x_i^\omega.$$

Тогда, интегрируя (3), получим

$$\sigma = \sigma_{13} - \frac{RT(m-1)}{m\omega_2 - \omega_3} \ln \left[ 1 + \left( \frac{\omega_2(m-1)}{\omega_{13}} \right) x_2 \right]. \quad (7)$$

Следует отметить, что в полученные уравнения, в отличие от известных выражений, входят

свойства боковых двойных систем, что значительно улучшает точность расчетов поверхностного натяжения во всем интервале концентраций. Однако сделанные предположения относительно концентрационной зависимости молярной площади сужают границы применимости полученных уравнений. В связи с этим нами для определения концентрационной зависимости молярной площади использовано более строгое термодинамическое выражение, предложенное Батлером,

$$\mu_i^\omega - \mu_i = \sigma \bar{\omega}, \quad (8)$$

где  $\mu_i^\omega$  и  $\mu_i$  – химические потенциалы  $i$ -го компонента в поверхностном слое и в объеме раствора соответственно;  $\bar{\omega}$  – парциально-молярная площадь. Из этого уравнения с учетом известного тождества (I), можно получить следующее выражение для молярной площади идеальных растворов

$$\omega = \frac{1}{\sigma} \sum_{i=1}^k \sigma_i \omega_i x_i^\omega + x_i^\omega RT \ln \frac{x_i^\omega}{x_i}. \quad (9)$$

Решим совместно уравнение (3) и (9). При этом на дифференциальное уравнение (3) накладываются дополнительные условия, обусловленные конкретным способом изменения состава по лучевым сечениям. Предположим, что при изменении состава по секущему разрезу  $x_1/x_3 = \text{const}$  выполняется условие  $x_1^\omega/x_3^\omega = \text{const}$ . Тогда, введя обозначения  $x_1/x_3 = k$  и  $x_1^\omega/x_3^\omega = k^\omega$ , получим следующее уравнение

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{(m-1)RT dx_2}{\gamma^* + (\gamma_2 m - \gamma^* + mRT \ln m) - (1 + (m-1)x_2) RT \ln [1 + (m-1)x_2]}, \quad (10)$$

где  $\gamma_i = \sigma_i \omega_i$  – молярное поверхностное натяжение, а

$$\gamma^* = \frac{\gamma_1 k^\omega + \gamma_3 + k^\omega RT \ln(k^\omega/k)}{k^\omega + 1} + RT \ln \frac{k+1}{k^\omega + 1}.$$

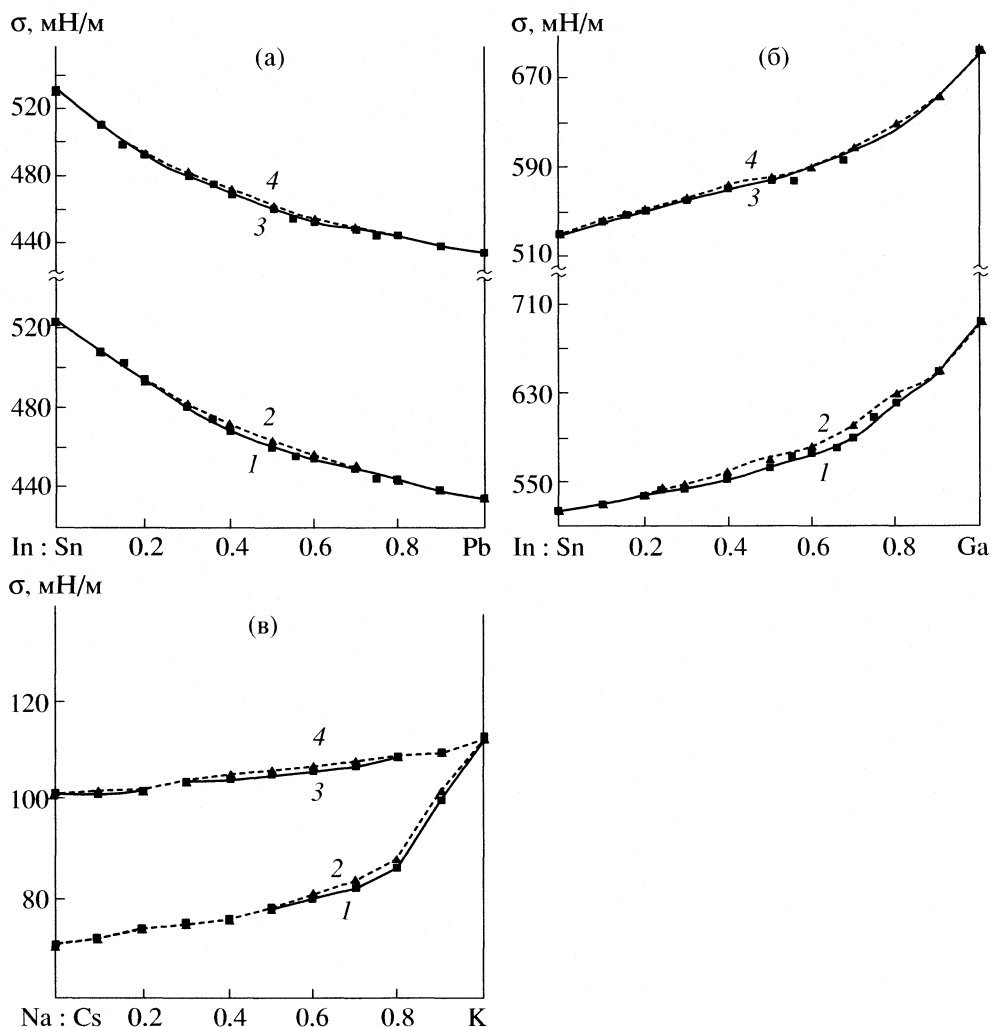
Интегрирование выражения (10) встречает большие трудности. Однако проведенные нами расчеты показывают, что для реальных тройных систем выполняется условие  $\gamma^* + (\gamma_2 m - \gamma^* + mRT \ln m) \gg ((1 + (m-1)x_2) RT \ln [1 + (m-1)x_2])$ . Следовательно, последним слагаемым в знаменателе (10) можно пренебречь. Тогда, интегрируя (10), получим выражение

$$\sigma = \sigma_{13} \left[ \frac{\gamma^*}{\gamma^* + (\gamma_2 m - \gamma^* + mRT \ln m) x_2} \right]^{(m-1)RT/(\gamma_2 m - \gamma^* + mRT \ln m)}, \quad (11)$$

где  $\sigma_{13}$  – поверхностное натяжение двойной системы 1–3.

Уравнение (11) при  $x_1 = 1$  и  $x_3 = 1$  переходит в выражение для изотерм поверхностного натяжения боковых двойных систем 1–2 и 2–3 соответственно.

По уравнению (11) проведены расчеты  $\sigma$  для систем натрий–цезий–калий, по разрезам Na : Cs = 6 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2.1 : 6; индий–олово–свинец, индий–олово–галлий, таллий–свинец–висмут, по разрезам In : Sn = 9 : 1, 1 : 1, 1 : 9 и Tl : Pb = 9 : 1, 1 : 1, 1 : 9. При этом рассчитанные значения поверхностного натяжения кроме разреза Tl : Pb =



Изотермы поверхностного натяжения системы In–Sn–Pb (а), In–Sn–Ga (б) при  $T = 723$  К и Na–Cs–K (в) при  $T = 373$  К для разреза In : Sn = 1 : 9 (а, б) и Na : Cs = 6 : 1 (в): 1 – экспериментальная линия, 2 – расчетная линия; для разреза In : Sn = 9 : 1 (а, б) и Na : Cs = 1 : 6 (в): 3 – экспериментальная линия, 4 – расчетная линия.

= 1 : 9 в пределах ошибки эксперимента совпадают с экспериментальными данными. В двойной системе Pb–Bi и по разрезу Tl : Pb = 1 : 9 получены расхождения вычисленных значений с экспериментальными, составляющие 2%. В качестве примера результаты вычислений по некоторым системам приведены на рисунке.

Таким образом, полученное уравнение с достаточной точностью позволяет вычислить изотермы поверхностного натяжения тройных систем. При относительной простоте полученного уравнения вычисленные значения значительно лучше согласуются с экспериментальными данными, чем по другим известным выражениям.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ниженко В.И., Флоко Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
2. Задумкин С.И., Понежев М.Х., Белоусов В.К. // Теорет. и эксперим. химия, 1971. Вып. 7. С. 34.
3. Жуховицкий А.А. // Журн. физ. химии. 1944. Т. 18. Вып. 5. С. 214.
4. Дадашев Р.Х. // Матер. Всерос. науч. конф. 2003. С. 82.
5. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.