ISSN 0044-4537

Том 82, Номер 2

Февраль 2008



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 82 № 2 2008 Февраль

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

Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*), С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство "Наука"»

© Российская академия наук, 2008 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 82, номер 2, 2008

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Энтропия *н*-гептана, *н*-октана, *н*-нонана и *н*-ундекана в широкой области жидкого и газового состояний
М. А. Кузнецов 207

Термодинамика сублимации комплексов алюминия и индия с тетрафенилпорфином по данным высокотемпературной масс-спектрометрии
О. В. Стужина, Т. Н. Ломова, О. В. Пелипец, Г. В. Гиричев 216

Давление пара некоторых фталоцианинов металлов
П. П. Семянников, Т. В. Басова, С. В. Трубин, Е. К. Кольцов, В. А. Пляшкевич, И. К. Игуменов 221

Масс-спектрометрическое исследование молекулярной и ионной сублимации трибромида лантана
М. Ф. Бутман, В. Б. Моталов, Л. С. Кудин, А. Е. Гришин, А. С. Крючков, К. В. Кремер 227

Термодинамические свойства (α,α'-дипиридил)*бис*(4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта между $T \longrightarrow 0$ И 320 K
Г. А. Абакумов, М. П. Бубнов, В. К. Черкасов, Н. А. Скородумова, А. В. Арапова, Н. Н. Смирнова 236

Плотность фторидно-иодидных расплавов с ограниченной взаимной растворимостью компонентов
В. Н. Локетт, И. В. Рукавишникова, В. П. Степанов 241

Границы области гомогенности манганита празеодима $Pr_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ на воздухе
О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев, С. Х. Эстемирова, Ю. В. Голиков 245

Стандартные термодинамические свойства дихлоридов 4*f*-элементов
А. Д. Червонный, Н. А. Червонная 248

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Гидрогенолиз и гидроизомеризация неопентана на гидридах титана и циркония, стабилизированных на поверхности SiO_2.
Теоретическое исследование методом функционала плотности
Д. В. Беседин, Л. Ю. Устынюк, Ю. А. Устынюк, В. В. Лунин 258

Кинетическая устойчивость октафенилтетрапиразинопорфиразина в системе азотистое основание – диметилсульфоксид
О. А. Петров, П. А. Стужин, Ю. Б. Иванова 266

Fe-Содержащие интерметаллиды как катализаторы углекислотной конверсии метана
Л. В. Галактионова, Л. А. Аркатова, Л. Н. Курина, Е. И. Горбунова, В. Н. Белоусова, Ю. С. Найбороденко, Н. Г. Касацкий, Н. Н. Голобоков 271

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамические закономерности мицеллообразования в водных растворах поверхностно-активных веществ
Я. О. Шабловский 276

Электронные эффекты и особенности сольватации алкил- и гидроксизамещенных тетрафенилпорфина и их комплексов с цинком
М. Б. Березин, А. С. Семейкин, Б. Д. Березин 282

Кинематическая вязкость бинарных жидких смесей *н*-нонана с пропан-1-олом, бутан-1-олом и пентан-1-олом в интервале температур 293.15–313.15 K
Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер 287

Взаимодействие β-циклодекстрина с бензойной кислотой
Л. А. Белякова, А. М. Варварин, О. В. Хора, Е. И. Оранская 293

Энтальпии и теплоемкости растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в метаноле, формамиде и этиленгликоле
А. В. Кустов, Н. Л. Смирнова, О. А. Антонова, В. П. Королев 299

Кислотность и сольватация родственных лигнину фенолов в смесях воды с 1,4-диоксаном
К. Г. Боголицын, Д. С. Косяков, Н. С. Горбова, А. М. Айзенштадт, Н. В. Шорина 303

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Особенности строения молекул производных силана и дисилана
Ю. С. Ежов 309

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Магнетокалорический эффект и теплоемкость суспензий высокодисперсного феррита самария
В. В. Королев, И. М. Арефьев, А. Г. Рамазанова 312

Влияние ионов металлов на формирование и свойства монослоев и наноразмерных пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе дифильных аминометилированных каликс[4]резорцинаренов
А. А. Невешкин, Т. Ю. Русанова, С. С. Румянцева, А. А. Сердобинцев, К. В. Подкосов, С. Н. Штыков, Б. Н. Климов, Д. А. Горин, И. С. Рыжкина 316

Водные дисперсии тонких многослойных углеродных нанотрубок
И. В. Аношкин, О. С. Базыкина, Е. В. Ракова, Э. Г. Раков 322

Аномальная диффузия наночастиц в воде вблизи пористой поверхности
В. В. Брюханов, И. Г. Самусев, А. М. Иванов, Н. А. Мыслицкая 326

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Механосорбция диоксида углерода перовскитом $CaTiO_3$. Структурно-химические изменения
А. М. Калинкин 331

Термодинамические параметры сорбции и селективность хирального нематического жидкого кристалла терефталиден-*бис*-2-метилбутилового эфира *п*-аминобензойной кислоты
Л. А. Онучак, Р. Ф. Степанова, С. Ю. Кудряшов, О. Б. Акопова 337

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияния природы газа-носителя и природы стационарной фазы на разделяющие свойства монолитных капиллярных колонок в газоадсорбционной хроматографии
А. В. Козин, А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов 344

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимическое зондирование полиметилалюмоксана пиридином
Э. А. Фушман, С. С. Лалаян, А. Д. Марголин, Л. Ю. Устынюк 351

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Закономерности формирования продуктов фотолиза азида серебра
Э. П. Суровой, С. М. Сирик, Л. Н. Бугерко 362

Особенности химической поляризации ядер в бирадикалах при фотолизе алифатических циклических кетонов в газовой фазе
А. А. Обыночный, П. А. Пуртов, К. М. Салихов 368

Ускорение рекомбинации фотовозбужденных донорно-акцепторных комплексов высокочастотной колебательной модой
А. И. Иванов, В. Н. Ионкин, С. В. Феськов 374

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Диэлектрические свойства 1,3-бутандиола
В. И. Журавлев, Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, Е. П. Выдрина 382

Энергии активации вязкого течения и коэффициенты диффузии дипептидов и аминокислот в водных растворах
А. Н. Зяблов, О. В. Байдичева, А. В. Калач, В. Ф. Селеменев 384

Твердофазное взаимодействие природного цеолита с аминоуксусной кислотой
А. М. Акимбаева 387

Фазовые равновесия жидкость–пар многокомпонентных систем, образованных нормальными спиртами и сложными эфирами этановой кислоты
Ю. К. Сунцов 390

Энтальпии растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в водных растворах гексаметилфосфортриамида при 328.15 K
А. В. Кустов, Н. Л. Смирнова, А. Ф. Сыщенко 395

Расчет адсорбционной деформации микропористого адсорбента
С. Н. Заливин, А. В. Твардовский, А. В. Клингер, А. А. Фомкин 398

Contents

Vol. 82, No. 2, 2008

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 Entropies of *n*-Heptane, *n*-Octane, *n*-Nonane, and *n*-Undecane over a Wide Range of the Liquid and Gaseous States
M. A. Kuznetsov 207

The Thermodynamic Characteristics of Sublimation of Aluminum and Indium Complexes with Tetraphenylporphin according to the High-Temperature Mass Spectrometry Data
O. V. Stuzhina, T. N. Lomova, O. V. Pelipets, and G. V. Girichev 216

A Study of Vapor Pressure over Some Metal Phthalocyanines
P. P. Semyannikov, T. V. Basova, S. V. Trubin, E. K. Kol'tsov, V. A. Plyashkevich, and I. K. Igumenov 221

A Mass Spectrometric Study of the Molecular and Ionic Sublimation of Lanthanum Tribromide
M. F. Butman, V. B. Motalov, L. S. Kudin, A. E. Grishin, A. S. Kryuchkov, and K. W. Krámer 227

The Thermodynamic Properties of (α,α'-Dipyridyl)*bis*(4-methoxy-3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzosemiquinone)cobalt over the Temperature Range from $T \longrightarrow 0$ to 320 K
G. A. Abakumov, M. P. Bubnov, V. K. Cherkasov, N. A. Skorodumova, A. V. Arapova, and N. N. Smirnova 236

The Density of Fluoride–Iodide Melts with a Limited Mutual Solubility of Components
V. N. Lokett, I. V. Rukavishnikova, and V. P. Stepanov 241

Homogeneity Region Boundaries of Praseodymium Manganite $Pr_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ in Air
O. M. Fedorova, V. F. Balakirev, S. Kh. Estemirova, and Yu. V. Golikov 245

The Standard Thermodynamic Properties of 4*f* Metal Dichlorides
A. D. Chervonnyi and N. A. Chervonnaya 248

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Hydrogenolysis and Hydroisomerization of Neopentane on Titanium and Zirconium Hydrides Stabilized on the Surface of SiO_2: a Theoretical Study by the Density Functional Theory Method
D. V. Besedin, L. Yu. Ustynyuk, Yu. A. Ustynyuk, and V. V. Lunin 258

The Kinetic Stability of Octaphenyltetrapyrazinoporphyrazine in the Nitrogen Base–Dimethylsulfoxide System
O. A. Petrov, P. A. Stuzhin, and Yu. B. Ivanova 266

Fe-Containing Intermetallic Compounds as Catalysts of Methane Conversion with Carbon Dioxide
L. V. Galaktionova, L. A. Arkatova, L. N. Kurina, E. I. Gorbunova, V. N. Belousova, Yu. S. Naiborodenko, N. G. Kasatskii, and N. N. Golobokov 271

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Thermodynamic Characteristics of Micelle Formation in Aqueous Solutions of Surface-Active Substances
Ya. O. Shablovskii 276

Electronic Effects and the Special Features of Solvation of Alkyl and Hydroxyl Substituted Tetraphenylporphins and Their Complexes with Zinc
M. B. Berezin, A. S. Semeikin, and B. D. Berezin 282

The Kinematic Viscosity of Binary Liquid Mixtures of *n*-Nonane with Propan-1-ol, Butan-1-ol, and Pentan-1-ol over the Temperature Range 193.15–313.15 K
E. D. Totchasov, M. Yu. Nikiforov, and G. A. Al'per 287

A Study of the Interaction of β-Cyclodextrin with Benzoic Acid
L. A. Belyakova, A. M. Varvarin, O. V. Khora, and E. I. Oranskaya 293

The Enthalpies and Heat Capacities of Solution of Tetraethyl- and Tetrabutylammonium Bromides in Methanol, Formamide, and Ethylene Glycol
A. V. Kustov, N. L. Smirnova, O. A. Antonova, and V. P. Korolev 299

The Acidity and Solvation of Lignin-Related Phenols in Water–1,4-Dioxane Mixtures
K. G. Bogolitsyn, D. S. Kosyakov, N. S. Gorbova, A. M. Aizenshtadt, and N. V. Shorina 303

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Special Features of the Structure of Silane and Disilane Derivative Molecules
Yu. S. Ezhov 309

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCLUSTERS AND NANOMATERIALS

The Magnetocaloric Effect and Heat Capacity of Suspensions of High-Dispersity Samarium Ferrite
V. V. Korolev, I. M. Aref'ev, and A. G. Ramazanova 312

Effect of Metal Ions on the Formation and Properties of Monolayers and Nanosized Langmuir-Blodgett Films Based on Diphilic Aminomethylated Calix[4]resorcinarenes
A. A. Neveshkin, T. Yu. Rusanova, S. S. Rumyantseva, A. A. Serdobintsev, K. V. Podkosov, S. N. Shtykov, B. N. Klimov, D. A. Gorin, and I. S. Ryzhkina 316

Aqueous Dispersions of Thin Multiwalled Carbon Nanotubes
I. V. Anoshkin, O. S. Bazykina, E. V. Rakova, and E. G. Rakov 322

Anomalous Diffusion of Nanoparticles in Water Close to a Porous Surface
V. V. Bryukhanov, I. G. Samusev, A. M. Ivanov, and N. A. Myslitskaya 326

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Mechanosorption of Carbon Dioxide by $CaTiO_3$ Perovskite: Structure-Chemical Changes
A. M. Kalinkin 331

The Thermodynamic Parameters of Sorption and Selectivity of Chiral Nematic Liquid Crystals of Terephthalidene-*bis*-2-methylbutyl *para*-Aminobenzoate
L. A. Onuchak, R. F. Stepanova, S. Yu. Kudryashov, and O. B. Akopova 337

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

The Influence of the Natures of the Carrier Gas and the Stationary Phase on the Separating Properties of Monolithic Capillary Columns in Gas Adsorption Chromatography
A. V. Kozin, A. A. Korolev, V. E. Shiryaeva, T. P. Popova, and A. A. Kurganov 344

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Electrochemical Probing of Polymethylalumoxane by Pyridine
E. A. Fushman, S. S. Lalayan, A. D. Margolin, and L. Yu. Ustynyuk 351

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

The Rules Governing the Formation of Silver Azide Photolysis Products
E. P. Surovoi, S. M. Sirik, and L. N. Bugerko 362

Chemical Nuclear Polarization of Biradicals Created by Photolysis of Cyclic Aliphatic Ketones in the Gas Phase
A. A. Obynochny, P. A. Purtov, and K. M. Salikhov 368

Acceleration of the Recombination of Photoexcited Donor–Acceptor Complexes with a High-Frequency Vibrational Mode
A. I. Ivanov, V. N. Ionkin, and S. V. Fes'kov 374

SHORT COMMUNICATIONS

The Dielectric Properties of 1,3-Butanediol
V. I. Zhuravlev, N. V. Lifanova, T. M. Usacheva, and E. P. Vydrina 382

The Activation Energies of Viscous Flow and Diffusion Coefficients of Dipeptides and Amino Acids in Aqueous Solutions
A. N. Zyablov, O. V. Baidicheva, A. V. Kalach, and V. F. Selemenev 384

Solid-Phase Interaction of Natural Zeolite with Aminoacetic Acid
A. M. Akimbaeva 387

Vapor-Liquid Phase Equilibria in the Multicomponent Systems Formed by Normal Alcohols and Esters of Ethanoic Acid
Yu. K. Suntsov 390

The Enthalpies of Solution of Tetraethyl- and Tetrabutylammonium Bromides in Aqueous Solutions of Hexamethylphosphorus Triamide at 328.15 K
A. V. Kustov, N. L. Smirnova, and A. F. Syshchenko 395

Calculation of the Adsorptive Deformation of a Microporous Adsorbent
S. N. Zalivin, A. V. Tvardovsky, A. V. Klinger, and A. A. Fomkin 398

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 207–215

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 637.002.69

ЭНТРОПИЯ *н*-ГЕПТАНА, *н*-ОКТАНА, *н*-НОНАНА И *н*-УНДЕКАНА В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ЖИДКОГО И ГАЗОВОГО СОСТОЯНИЙ

© 2008 г. М. А. Кузнецов

Тамбовский государственный технический университет

E-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2006 г.

Интегрированием экспериментальных изобар изобарной теплоемкости C_p получены значения энтропии S нормальных алканов C_7–C_{11} в интервале температур 300–620 K и давлений 0.5–60 Мпа. Данные о C_p получены методом проточного адиабатического калориметра с калориметрическим измерением расхода. Экстраполяцией на пограничную кривую рассчитаны значения энтропии со стороны жидкости S' и газа S'' вплоть до критических температур. Построены термодинамические поверхности p–T–S рассматриваемых алканов в жидкой и газовой фазах. Разработана обобщенная температурная зависимость S' и S'' для гомологического ряда в рамках теории подобия в интервале от тройной точки до критической.

Появление экспериментальных данных об изобарной теплоемкости (C_p) *н*-алканов C_7–C_{11} в газовой фазе при температурах от T_s (температура насыщения) до 620 K и давлениях от 0.5 МПа до 0.92 p_c (табл. 1), вместе с ранее опубликованными данными о C_p в жидкой [1] и сверхкритической [2] областях, позволило выполнить расчеты энтропии (S) указанных алканов в области жидкого и газового состояний 320–620 K, давлений 0.5–60 МПа, на пограничной кривой жидкость–пар и в окрестности критической точки.

Для получения экспериментальных данных о C_p автор использовал модернизированную установку [3], реализующую принцип адиабатического проточного калориметра с замкнутой схемой циркуляции и калориметрическим измерением расхода (рис. 1). Циркуляция исследуемого вещества через основной калориметр *1* и калориметр-расходомер *2* осуществлялась шестеренным насосом *3*, разгруженным от давления. Давление в циркуляционном контуре создавалось и измерялось грузопоршневыми манометрами МП класса 0.05. Температура на входе в основной калориметр измерялась стандартным образцовым термометром сопротивления ПТС-10 и одновременно абсолютной отпайкой дифференциальной шестиспайной термопары из электродов золото–платина. Этой же термопарой измерялась разность температур ΔT на входе и выходе основного калориметра.

Вблизи линии насыщения, где ΔT резко уменьшалась в связи с увеличением теплоемкости, термопара золото–платина в основном калориметре заменялась на термопару хромель–копель. Большая термоЭДС неоднородности электродов хромель–копель при этом компенсировалась их высокой чувствительностью. Аналогичный по конструкции калориметр-расходомер находился при давлении опыта и комнатной температуре. Значения C_p при комнатных температурах для исследованных веществ имеются, а влияние давления определялось по уравнению состояния. Адиабатичность основного калориметра и калориметра-расходомера контролировалась 300-спайными дифференциальными термопарами ХК с теплоизолирующим каркасом из микроволокнистой прессованной базальтовой ваты.

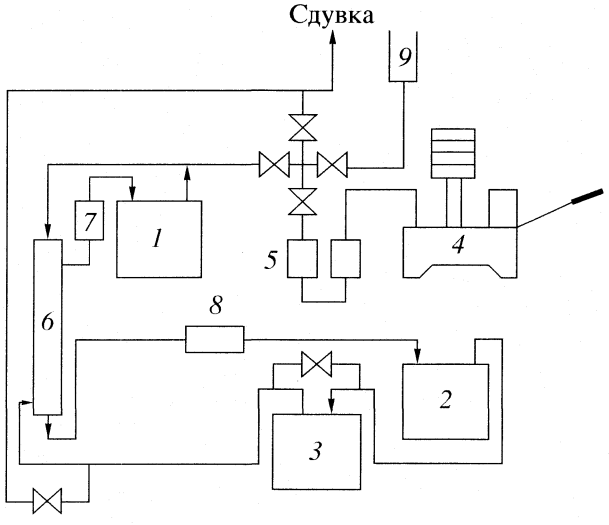


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* – основной калориметр, *2* – калориметр-расходомер, *3* – насос, *4* – грузопоршневой манометр, *5* – ртутный разделитель, *6* – парогенератор, *7* – паросепаратор, *8* – холодильник.

Таблица 1. Экспериментальные значения C_p (кДж/(кг К)) газообразных *н*-алканов

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
н-гептан							
p = 0.5 МПа		545.38	2.802	596.21	2.967	599.67	3.064
446.89	2.433	574.65	2.857	625.95	3.065	625.83	3.132
479.35	2.520	596.32	2.933	p = 2.0 МПа			
506.28	2.611	599.91	2.935	520.82	3.848	p = 2.5 МПа	
525.97	2.666	626.18	3.035	521.20	3.833	535.28	6.105
545.84	2.726			521.26	3.814	535.58	5.859
575.06	2.812	p = 1.5 МПа		521.72	3.758	536.65	5.273
600.38	2.903	503.56	3.148	523.01	3.712	537.72	4.867
626.57	3.015	504.83	3.113	523.07	3.660	539.43	4.467
p = 1.0 МПа		506.80	3.051	525.08	3.551	544.46	3.971
482.19	2.709	509.96	3.020	527.06	3.460	553.77	3.499
485.16	2.702	525.09	2.930	535.41	3.292	574.13	3.281
506.73	2.712	545.13	2.909	544.87	3.151	595.86	3.182
525.50	2.755	574.42	2.930	574.26	3.049	625.69	3.177
н-октан							
p = 0.5 МПа		536.78	2.868	605.59	3.049	p = 2.3 МПа	
476.18	2.537	556.76	2.856	632.61	3.099	564.90	6.110
507.08	2.619	574.43	2.909	p = 2.0 МПа		567.41	4.939
537.17	2.699	605.82	2.966	555.59	4.283	569.42	4.464
558.22	2.773	632.92	3.030	556.74	4.115	572.26	4.111
573.96	2.838	p = 1.5 МПа		563.01	3.693	573.17	4.030
606.40	2.924	536.00	3.368	573.75	3.378	574.64	3.935
632.94	3.010	539.01	3.288	605.28	3.186	587.31	3.486
p = 1.0 МПа		556.37	3.050	632.43	3.177	606.28	3.305
511.23	2.937	574.08	3.043			632.37	3.249
н-нонан							
p = 0.5 МПа		543.48	3.014	573.62	3.390	p = 2.0 МПа	
504.80	2.670	549.77	3.007	584.84	3.232	586.12	5.495
525.43	2.717	555.46	2.985	608.91	3.169	587.52	4.910
560.02	2.812	590.61	2.957	624.48	3.176	588.95	4.541
591.65	2.881	624.82	3.058	p = 1.75 МПа		593.17	4.037
625.09	2.964	p = 1.5 МПа		577.00	4.100	608.67	3.500
p = 1.0 МПа		567.65	3.545	578.81	3.942	624.41	3.355
541.80	3.040	568.73	3.514	581.36	3.767		
н-ундекан							
p = 0.5 МПа		p = 1.0 МПа					
554.94	2.869	593.73	3.278				
576.74	2.877	595.29	3.267				
597.12	2.938	602.3	3.227				
624.99	3.016	623.9	3.168				

Расчет [4] показал, что, с учетом всех принятых мер, доверительная граница общей погрешности измерения C_p, с учетом не исключенного остатка систематической и случайной составляющих погрешности, а также ошибок отнесения, не превышает 0.4% в широкой области параметров состояния при доверительной вероятности $\alpha = 0.95$. Вблизи линии насыщения (1–1.5 K), с учетом роста ошибок отнесения, погрешность отдельного измерения C_p достигала 3%. В настоящее время метод считается наиболее точным в широкой области параметров состояния.

Для исследований использовались образцы углеводородов квалификации "ч.", которые подвергались дополнительной очистке на колонне четкой ректификации с регулярными пакетными насадками [5]. После этого чистота *н*-гептана составляла 99.9%, а *н*-октана, *н*-нонана и *н*-ундекана 99.8 мас. %.

В литературе отсутствуют экспериментальные данные о калорических свойствах *н*-алканов C_7–C_{11} в газовой фазе в рассматриваемой области параметров состояния. Только для *н*-гептана имеются единичные значения C_p насыщенных паров при атмосферном [6] и пониженном давлении [7] и одно значение при температуре 410 K и атмосферном давлении [8]. При этих обстоятельствах представляется интересным сравнение литературных данных о теплоемкости *н*-алканов в состоянии идеального газа C_p^0 с полученными по экспериментальным данным автора.

Наиболее надежные данные о теплоемкости большой группы органических соединений в состоянии идеального газа C_p^0 получены в США в 40–60 годы при реализации проекта Американского нефтяного института A.P.I.44 с использованием спектроскопических данных на основе обобщения калориметрических измерений и квантовомеханических расчетов [9]. На рис. 2 представлено сравнение значений C_p^0 из [18] и собственных значений C_p^0, полученных по экспериментальным данным табл. 1 экстраполяцией сглаженных изотерм C_p на нулевое давление для *н*-гептана, *н*-октана и *н*-нонана. Максимальное отклонение составляет 1.6% для *н*-октана в области высоких температур и объясняется, по мнению автора [10], несовершенством квантовомеханических расчетов [9].

Вышеизложенное, вместе с тщательной метрологической проработкой примененной экспериментальной методики [4], позволяет сделать вывод о достаточном качестве экспериментальных данных табл. 1 и ранее полученных в [1, 2] и возможности их использования в термодинамических расчетах.

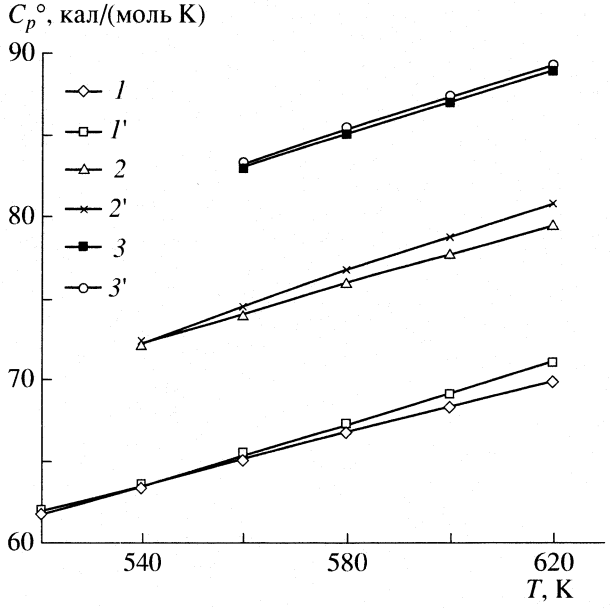


Рис. 2. Результаты сравнения рассчитанных по [18] (*1*–*3*) и экспериментальных (*1'*–*3'*) значений изобарной теплоемкости *н*-алканов в состоянии идеального газа: *1*, *1'* – *н*-C_7; *2*, *2'* – *н*-C_8; *3*, *3'* – *н*-C_9.

Некоторые докритические и сверхкритические экспериментальные изобары теплоемкости *н*-нонана представлены на рис. 3. Для остальных представителей гомологического ряда изобары расположены соответственно на термодинамической поверхности.

Методика расчета энтропии основывается на дифференциальных уравнениях термодинамики [11]:

$$S(p, T) = S_0(p_0, T_0) + \int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT. \quad (1)$$

Первый интеграл в правой части этого соотношения представляет собой изотермическое изменение энтропии при изменении давления от p_0 до p, а второй – изменение энтропии при изменении температуры от T_0 до T.

Поскольку по известным термодинамическим соотношениям

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \quad (2)$$

где v – удельный объем,

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \quad (3)$$

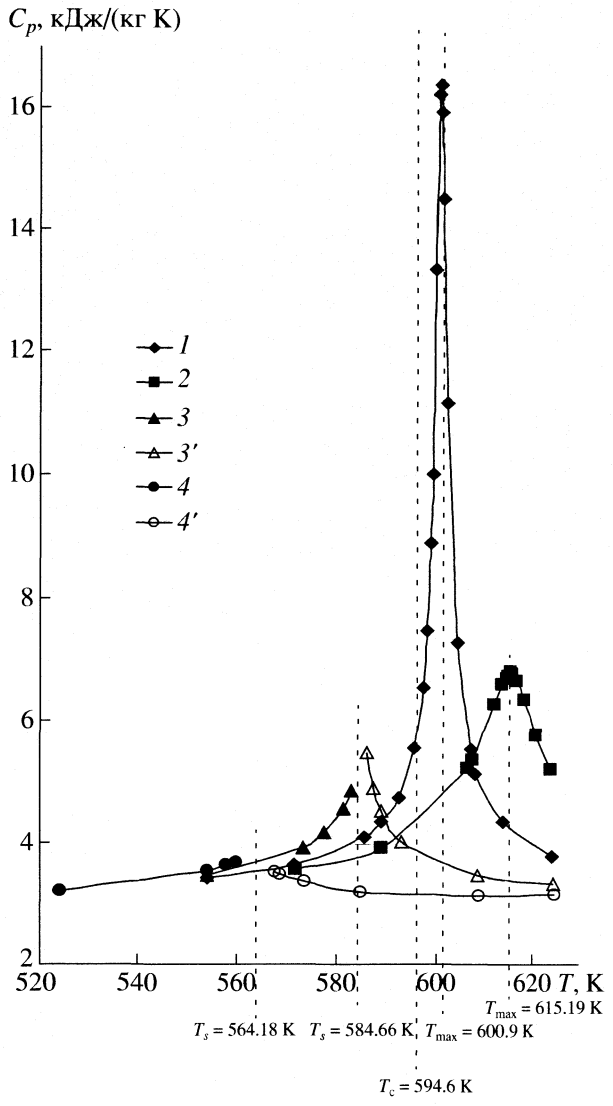


Рис. 3. Экспериментальные изобары C_p *н*-нонана в околокритической области при *p*, Мпа: *1* – 2.5; *2* – 3; *3* и *3'* – 2, жидкость и газ соответственно; *4* и *4'* – 1.5, жидкость и газ соответственно.

то (1) примет вид:

$$S(p, T) = S_0(p_0, T_0) - \int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT. \quad (4)$$

С помощью уравнения (4) относительное (без $S_0(p_0, T_0)$ значение энтропии может быть рассчитано непосредственно по экспериментальным p–v–T данным (или по уравнению состояния, разработанному на их основе) и экспериментальным данным о C_p рассматриваемых веществ. Подробные, метрологически оцененные экспериментальные данные о плотности (ρ) *н*-алканов C_5–C_{11} в жидкой и газовой областях параметров состояния при температурах от тройной точки до 650 K (начало термических превращений) и давлениях до 60 МПа представлены в [12–14].

Первое слагаемое в (4) представляет собой энтропию *S* жидкости при T_0 = 298.15 K и давлении насыщенных паров ($p_0 = p_s$). Ее значение для рассматриваемых алканов взято из работы [15]. Вообще же наибольший интерес представляет изменение энтропии в процессе, т.е. результаты интегрирования. Вычисление интегралов в правой части (4) может быть проведено двумя путями – пересекая пограничную кривую или минуя пограничную кривую (через сверхкритическую область параметров состояния). Результат от пути не зависит, так как энтропия является функцией состояния. Но уравнение (4) может быть непосредственно использовано для расчета $S(p, T)$ только в том случае, если все точки термодинамической поверхности находятся в одной фазе. Рассматриваемая же область параметров состояния включает жидкую, газовую фазы и сверхкритическую область. В этом случае уравнение (4) должно быть видоизменено, чтобы учесть изменение энтропии вещества при переходе через линию насыщения:

$$S'' - S' = r/T, \quad (5)$$

где S'' – энтропия сухого насыщенного пара, S' – энтропия насыщенной жидкости, *r* – теплота парообразования при температуре *T*.

Значения S' получали интегрируя экспериментальные докритические изобары C_p (рис. 3) от 298.15 K до T_s. Определенные трудности возникают при экстраполяции изобар теплоемкости на пограничную кривую жидкость–пар из-за резкого увеличения их кривизны. В этих случаях использовались различные линеаризующие координаты для осей *T* и C_p [16].

То обстоятельство, что ранее были получены экспериментальные данные о C_p в сверхкритической области [2], позволило непосредственно, без привлечения данных о *r*, определить величину S''–S', интегрируя сверхкритическую экспериментальную изобару C_p (например, изобару 2.5 МПа для *н*-нонана – рис. 3) от жидкого состояния при 298.15 K до температуры 620 K, т.е в область пара. Влияние давления на энтропию пара при T = = 620 K рассчитывалось по уравнению состояния и методике [17]. Таким образом определялись значения *S* пара *н*-алканов при 620 K и докритических давлениях. После этого докритические изобары C_p интегрировались от T = 620 K до T_s и определялись значения S''.

Первый интеграл в уравнениях (1) и (4) представляет собой влияние давления на энтропию жидкости – $\Delta S = S(p) - S(p_s)$ при T = 298.15 K. Величина ΔS рассчитывалась по термическому

Таблица 2. Энтропия *н*-гептана в широкой области параметров состояния

T, K	S, кДж/(кг K) при p, МПа											
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	15	60
300	3.292	3.291	3.390	3.289	3.289	3.288	3.287	3.286	3.285	3.284	3.268	3.209
320	3.439	3.439	3.437	3.436	3.436	3.435	3.434	3.432	3.431	3.430	3.413	3.352
340	3.583	3.583	3.580	3.579	3.579	3.578	3.577	3.575	3.574	3.573	3.553	3.491
360	3.723	3.723	3.721	3.719	3.719	3.718	3.716	3.715	3.714	3.713	3.691	3.626
380	3.861	3.862	3.858	3.857	3.856	3.855	3.854	3.852	3.851	3.850	3.825	3.758
400	3.997	3.997	3.994	3.992	3.992	3.990	3.988	3.987	3.985	3.985	3.956	3.886
420	4.131	4.131	4.127	4.126	4.125	4.123	4.121	4.120	4.118	4.116	4.085	4.012
440	4.868	4.264	4.260	4.258	4.256	4.254	4.252	4.251	4.249	4.247	4.212	4.135
460	4.980	4.397	4.392	4.389	4.388	4.385	4.383	4.380	4.378	4.376	4.336	4.256
480	5.093	5.003	4.525	4.521	4.519	4.516	4.512	4.510	4.507	4.505	4.459	4.375
500	5.197	5.113	4.661	4.656	4.652	4.647	4.643	4.639	4.636	4.632	4.581	4.492
520	5.299	5.219	5.167	5.086	4.791	4.783	4.776	4.770	4.765	4.761	4.701	4.607
540	5.400	5.330	5.277	5.217	5.145	4.948	4.911	4.907	4.899	4.891	4.819	4.720
550	5.450	5.381	5.331	5.275	5.217	5.139	5.003	4.981	4.969	4.959	4.878	4.775
560	5.499	5.426	5.383	5.330	5.289	5.236	5.124	5.064	5.042	5.029	4.937	4.831
580	5.597	5.536	5.486	5.437	5.396	5.358	5.303	5.253	5.207	5.176	5.052	4.940
600	5.694	5.636	5.586	5.541	5.510	5.476	5.429	5.395	5.360	5.327	5.166	5.047
620	5.791	5.736	5.682	5.641	5.609	5.585	5.556	5.515	5.479	5.440	5.278	5.150

Примечание. p_c = 2.736 МПа, T_c = 540.61 K [21].

Таблица 3. Энтропия *н*-октана в широкой области параметров состояния

T, K	S, кДж/(кг K) при p, МПа											
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.3	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	20	60
300	3.174	3.173	3.173	3.172	3.172	3.170	3.170	3.169	3.168	3.167	3.145	3.097
320	3.320	3.318	3.318	3.317	3.317	3.315	3.315	3.314	3.313	3.312	3.288	3.239
340	3.464	3.460	3.460	3.459	3.459	3.457	3.456	3.455	3.454	3.453	3.428	3.377
360	3.600	3.599	3.599	3.597	3.597	3.595	3.595	3.593	3.592	3.591	3.564	3.512
380	3.736	3.735	3.734	3.733	3.732	3.730	3.730	3.728	3.727	3.726	3.697	3.643
400	3.870	3.868	3.867	3.866	3.865	3.863	3.862	3.861	3.860	3.858	3.827	3.771
420	4.001	3.999	3.998	3.997	3.996	3.993	3.993	3.991	3.990	3.989	3.955	3.898
440	4.131	4.129	4.128	4.126	4.125	4.122	4.121	4.120	4.118	4.117	4.081	4.021
460	4.260	4.257	4.256	4.253	4.252	4.249	4.248	4.246	4.245	4.243	4.204	4.142
480	4.887	4.385	4.383	4.381	4.379	4.376	4.374	4.372	4.370	4.368	4.325	4.260
500	4.992	4.514	4.511	4.508	4.506	4.502	4.486	4.497	4.495	4.493	4.444	4.377
520	5.095	5.014	4.641	4.635	4.632	4.628	4.585	4.622	4.619	4.616	4.562	4.491
540	5.197	5.122	5.060	4.767	4.762	4.755	4.711	4.747	4.743	4.739	4.678	4.604
560	5.297	5.227	5.173	5.108	4.909	4.888	4.841	4.874	4.868	4.863	4.792	4.715
580	5.395	5.328	5.279	5.230	5.197	5.056	4.982	5.008	4.997	4.989	4.904	4.824
600	5.493	5.427	5.383	5.340	5.314	5.265	5.163	5.157	5.132	5.118	5.015	4.931
620	5.589	5.525	5.483	5.444	5.422	5.389	5.314	5.315	5.278	5.254	5.123	5.036

Примечание. p_c = 2.486 МПа, T_c = 568.80 K [21].

Таблица 4. Энтропия *н*-нонана в широкой области параметров состояния

T, K	S, кДж/(кг K) при p, МПа											
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	30	60
300	3.082	3.082	3.081	3.080	3.079	3.079	3.078	3.078	3.077	3.076	3.042	3.009
320	3.227	3.227	3.226	3.225	3.224	3.224	3.223	3.223	3.222	3.221	3.186	3.152
340	3.369	3.368	3.367	3.366	3.365	3.365	3.364	3.364	3.363	3.362	3.326	3.291
360	3.507	3.506	3.505	3.504	3.503	3.503	3.501	3.501	3.500	3.499	3.462	3.425
380	3.642	3.641	3.640	3.639	3.637	3.637	3.636	3.636	3.634	3.633	3.595	3.557
400	3.774	3.774	3.772	3.771	3.769	3.769	3.767	3.767	3.766	3.764	3.724	3.685
420	3.904	3.904	3.902	3.900	3.899	3.898	3.987	3.896	3.894	3.893	3.851	3.810
440	4.032	4.031	4.030	4.028	4.026	4.025	4.024	4.023	4.021	4.020	3.975	3.933
460	4.159	4.158	4.155	4.154	4.152	4.151	4.149	4.148	4.146	4.145	4.097	4.053
480	4.284	4.283	4.280	4.278	4.276	4.275	4.273	4.272	4.270	4.268	4.217	4.171
500	4.877	4.407	4.404	4.401	4.399	4.398	4.395	4.394	4.392	4.390	4.344	4.287
520	4.982	4.532	4.528	4.524	4.521	4.520	4.517	4.515	4.513	4.511	4.451	4.401
540	5.085	5.007	4.653	4.648	4.644	4.641	4.538	4.636	4.633	4.631	4.565	4.514
560	5.186	5.116	4.781	4.773	4.768	4.764	4.759	4.756	4.753	4.750	4.678	4.625
580	5.286	5.220	5.160	4.909	4.897	4.890	4.883	4.878	4.874	4.870	4.789	4.735
600	5.186	5.320	5.269	5.216	5.075	5.025	5.010	5.003	4.996	4.991	4.898	4.824
620	5.479	5.419	5.373	5.331	5.283	5.211	5.154	5.134	5.121	5.113	5.047	4.948

Примечание. p_c = 2.289 МПа, T_c = 594.63 K [21].

Таблица 5. Энтропия *н*-ундекана в широкой области параметров состояния

T, K	S, кДж/(кг K) при p, МПа						
	0.5	1.0	1.5	5.0	10	30	60
300	2.944	2.943	2.943	2.938	2.931	2.906	2.872
320	3.087	3.086	3.086	3.081	3.073	3.048	3.013
340	3.227	3.225	3.225	3.219	3.212	3.186	3.151
360	3.363	3.361	3.361	3.354	3.346	3.320	3.284
380	3.496	3.494	3.494	3.487	3.478	3.451	3.414
400	3.626	3.624	3.624	3.616	3.607	3.579	3.540
420	3.754	3.752	3.752	3.743	3.733	3.704	3.664
440	3.880	3.878	3.877	3.868	3.857	3.827	3.786
460	4.004	4.002	4.001	3.991	3.979	3.948	3.905
480	4.126	4.124	4.123	4.113	4.099	4.066	4.023
500	4.247	4.244	4.243	4.232	4.217	4.183	4.138
520	4.366	4.363	4.361	4.350	4.334	4.298	4.252
540	4.484	4.481	4.479	4.466	4.449	4.411	4.364
560	4.977	4.599	4.596	4.581	4.563	4.523	4.474
580	5.078	4.717	4.714	4.695	4.675	4.632	4.582
600	5.177	5.104	4.833	4.808	4.785	4.740	4.689
620	5.274	5.209	4.962	4.921	4.895	4.847	4.795

Примечание. p_c = 1.940 МПа, T_c = 638.80 K [19].

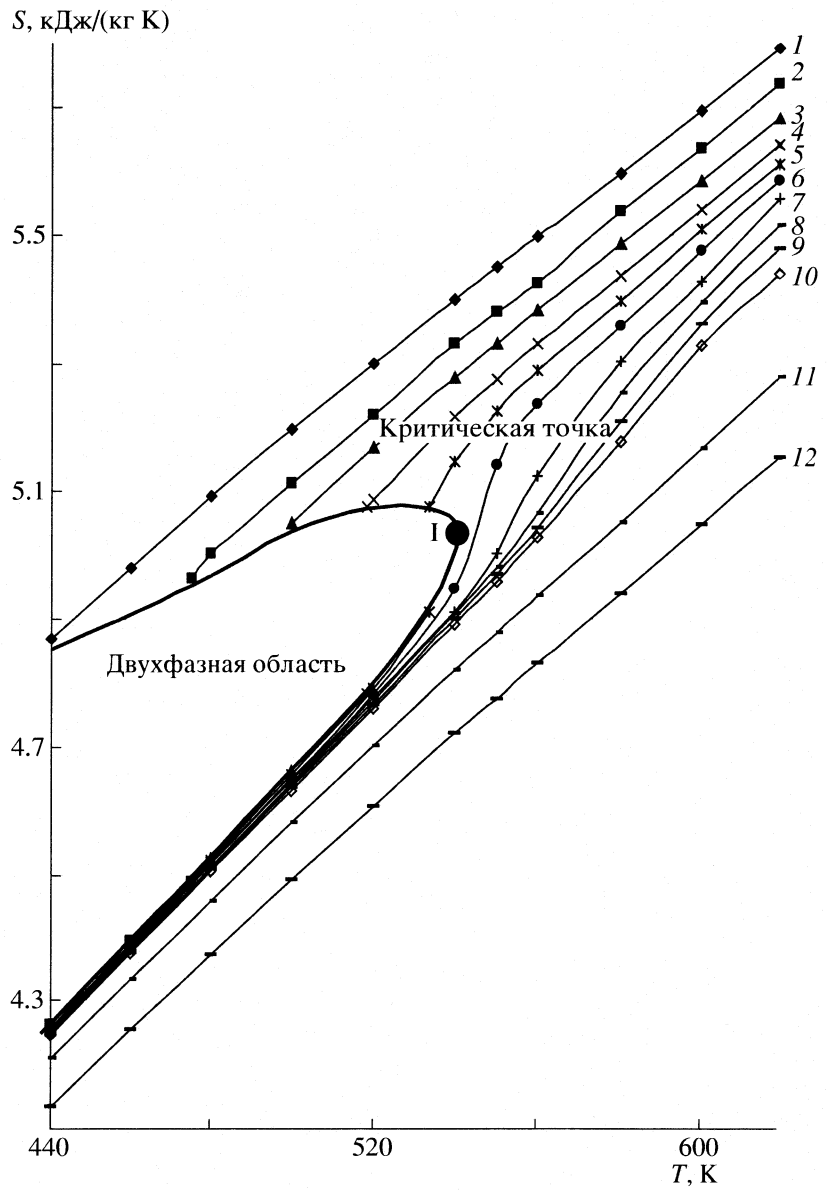


Рис. 4. Изобары энтропии *н*-гептана при *p*, Мпа: *1* – 0.5 (г), *2* – 1 (г), *3* – 1.5 (г), *4* – 2 (г), *5* – 2.5 (г), *6* – 3, *7* – 3.5, *8* – 4, *9* – 4.5, *10* – 5, *11* – 15, *12* – 60; I – критическая точка.

уравнению состояния в форме Ахундова–Иманова–Мамедова [18]:

$$pv^2 = K + L/v^6, \qquad (6)$$

где K и L – температурные функции уравнения состояния.

Используя известные термодинамические соотношения для термических и калорических свойств, имеем:

$$\Delta S = K'\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_s}\right) + \frac{L'}{7}\left(\frac{1}{v^7} - \frac{1}{v_s^7}\right) \qquad (7)$$

где K, K' и L, L' – соответственно температурные функции уравнения (6) и их первые производные (рассчитывались по рекомендациям [18]); v, v_s – удельные объемы при рассчитываемом давлении p и давлении насыщенных паров p_s [12–14].

Параметры пограничной кривой жидкость–пар для всех представителей *н*-алканов рассчитывались по интерполяционному уравнению Фроста–Колкуорфа (8) с набором констант Рида, Шервуда, Праусница [19].

$$\ln p_s = A + \frac{B}{T} + C\ln T + \frac{Dp_s}{T^2}. \qquad (8)$$

Качество этого уравнения подтвердилось экспериментально при проведении калориметрических опытов вблизи пограничной кривой при по-

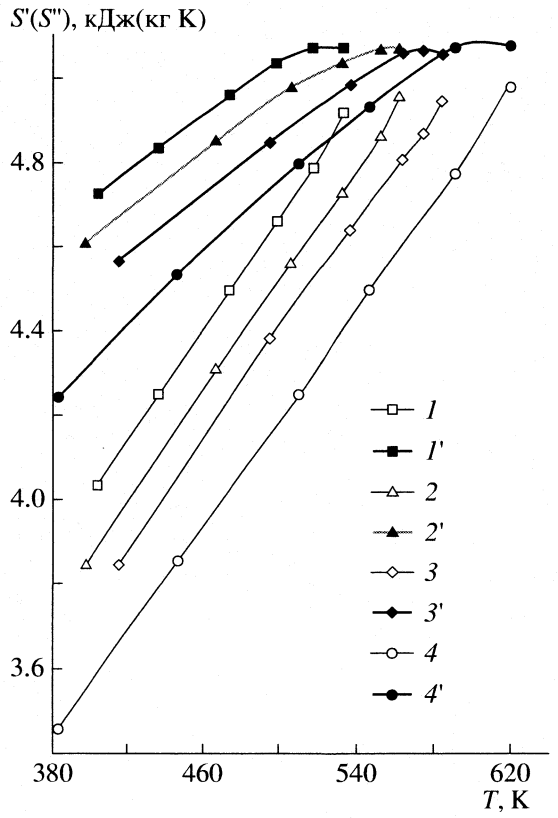


Рис. 5. Энтропия нормальных алканов на пограничной кривой жидкость–газ; S', S'': *н*-C_7 – *1*, *1'*; *н*-C_8 – *2*, *2'*; *н*-C_9 – *3*, *3'*; *н*-C_{11} – *4*, *4'*.

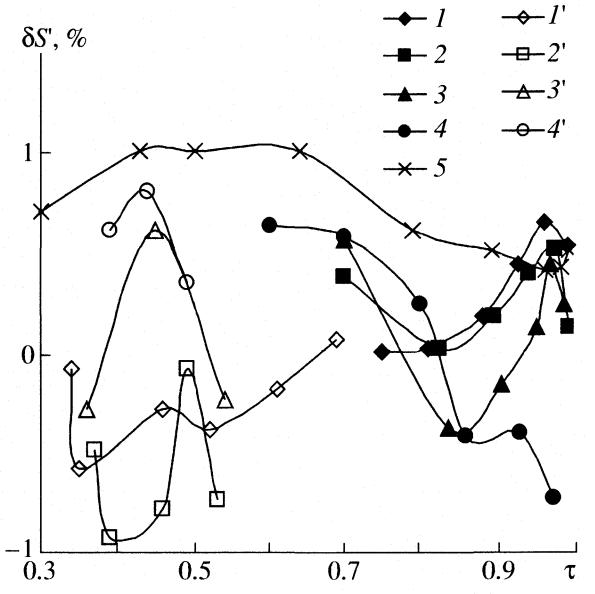


Рис. 6. Отклонения рассчитанных по (10) значений S' от полученных по экспериментальным данным C_p: *н*-C_7 – *1*, *1'*; C_8 – *2*, *2'*; *н*-C_9 – *3*, *3'*; *н*-C_{11} – *4*, *4'*; *1'*–*4'* – по данным [15]; *н*-C_5 – *5* по [20]; τ – приведенная температура.

стоянном давлении вначале со стороны жидкости, а потом со стороны пара до температуры 0.99 T_c. При приближении к рассчитанному по (8) значению T_s на 0.1…0.2 K наблюдалось резкое изменение давления в обоих случаях. Точность измерения температуры опыта образцовым термометром сопротивления ПТС-10 оценивается 0.01 K.

Таким образом, можно определить все три слагаемые в уравнении (4) и, следовательно, значение энтропии S в широкой области жидкого и газового состояний и на пограничной кривой со стороны жидкости S' и газа S''. Значения S в широкой области параметров состояния представлены в табл. 2–5 и на рис. 4 для *н*-гептана.

Значения энтропии S' и S'' *н*-алканов C_7–C_{11} представлены на рис. 5. Описания методов расчета этих свойств в литературе отсутствуют. Геометрически, зависимости S' и S'' от температуры и давления представляют собой пространственные кривые (3*D*-сплайны).

Анализ рис. 5 показывает подобие их ортогональных проекций на плоскость $S'^{(\prime\prime)}$–T. В связи с этим была предпринята попытка разработки обобщенной температурной зависимости энтропии на пограничной кривой с использованием в качестве коррелирующих параметров фактора Питцера (ω) [19] и приведенной температуры (τ)

$$\omega = \lg(\pi)_{\tau_s = 0.7} - 1.000, \qquad (9)$$

где ω – фактор ацентричности, предложенный Питцером в качестве коррелирующего параметра, характеризующего асимметрию молекулы, π_s – приведенное давление (p/p_c).

Полученное уравнение имеет вид:

$$S'^{(\prime\prime)} = \sum_{i=0}^{3} A_i \tau^i - 1.21(\omega - 0.251)(0.6 - \tau), \qquad (10)$$

где для S': $A_0 = -0.157$, $A_1 = 9.6817$, $A_2 = -8.1864$, $A_3 = 3.5987$; для S'': $A_0 = 0.504$, $A_1 = 9.0964$, $A_2 = -5.0571$, $A_3 = 0.4649$.

Уравнение (10) описывает полученные по экспериментальным данным о C_p данные о S' со среднеквадратичным отклонением 0.68% при максимальном 1.00%, а данные о S'' со среднеквадратичным отклонением 0.70% при максимальном 1.07%, что сопоставимо с погрешностью эксперимента. Характер отклонений представлен на рис. 6, 7. При разработке уравнения (10) кроме собственных данных использовались результаты работ [10, 20] и низкотемпературные данные [15]. Уравнение

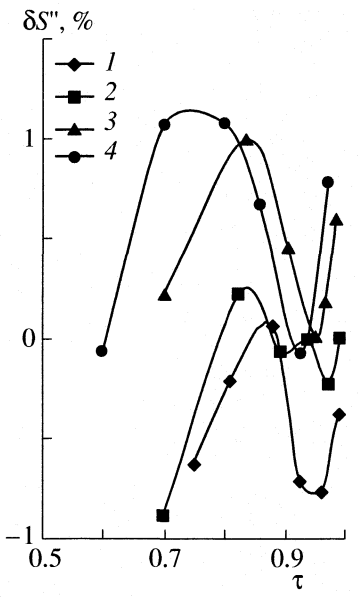


Рис. 7. Отклонения рассчитанных по (10) значений S'' от полученных по экспериментальным данным C_p: *н*-C_7 – *1*, C_8 – *2*, *н*-C_9 – *3*, *н*-C_{11} – *4*.

(10) применимо в температурном интервале от тройной точки до 0.99 T_c.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецов М.А., Харин В.Е., Григорьев Б.А., Герасимов А.А.* // Изв. вузов. "Нефть и газ". 1988. № 11.
2. *Кузнецов М.А., Герасимов А.А., Григорьев Б.А.* // Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. Вып. 7. С. 135.
3. *Кузнецов М.А., Ворожейкин Ю.А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 6. № 3. 2004. С. 242.
4. *Кузнецов М.А., Лазарев С.И.* // Измерительная техника. 2005. № 8. с. 43.
5. *Тимофеев А.В.* Исследование разделения мономеров в ректификационных аппаратах с регулярными пакетными насадками: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1974.
6. *Eucken A., Sarstedt B.* // Z. Phys. Chem. 1941. B. 50. S. 143.
7. *Waddington G., Todd S.S., Haffman H.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 22.
8. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. М.Д. Тиличеева: Вып. 1–6. М.: Гостоптехиздат, 1945–1957.
9. *Стал Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 806 с.
10. *Герасимов А.А.* Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости и расчет калорических свойств *н*-гексана в интервале температур 290–625 К и давлений 0.1–60 МПа: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Грозный: 1980. 24 с.
11. *Кириллин В.А.* Техническая термодинамика. М.: Энергоатомиздат, 1983. 416 с.
12. *Васильев Ю.Л.* Плотность *н*-пентана и *н*-гептана от тройной точки до температуры термических превращений: Дис. ... канд. техн. наук. Грозный: 1985. 151 с.
13. *Бадалян А.Г.* Плотность и вязкость *н*-октана от тройной точки до температуры термических превращений: Дис. ... канд. техн. наук. Грозный: 1987. 208 с.
14. *Топчиев С.А.* Плотность *н*-нонана, *н*-декана и *н*-ундекана от тройной точки до температуры термических превращений: Дис. ... канд. техн. наук. Грозный: 1990. 186 с.
15. *Messerly J.F., Guthrie G.B., Todd S.S., Finke H.L.* // J. Chem. And Eng. Data. 1967. V. 12. № 3. P. 338.
16. *Кузнецов М.А., Горбачев А.С.* // Теорет. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 4. С. 476.
17. *Lee B.I., Kesler M.G.A.* // AIChE J. 1975. V. 21. № 3. P. 510.
18. *Мамедов А.М.* // Теплофизические свойства веществ и материалов: Вып. 12. М.: Изд-во стандартов, 1978. С. 106.
19. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия. 1982. 592 с.
20. *Харин В.Е.* Калорические свойства *н*-пентана в жидкой и паровой фазах включая критическую область. Дис. ... канд. физ. мат. наук. Нальчик, 1988. 247 с.
21. Справочник по теплообменникам. В 2-х т. Т. 2. Пер. с англ. / Под ред. О.Г. Мартыненко. М.: Энергоатомиздат, 1987. 352 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 216–220

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.979.733

ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ И ИНДИЯ С ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОМ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2008 г. О. В. Стужина*, Т. Н. Ломова, О. В. Пелипец**, Г. В. Гиричев*****

**Ивановский институт ГПС МЧС России*

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

****Ивановский государственный химико-технологический университет*

E-mail: tnl@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 13.06.2006 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара изучена термодинамика процессов парообразования комплексов *мезо*-тетрафенилпорфина (X)MTPP (M = Al, In; X = Cl, OH; TPP – дианион *мезо*-тетрафенилпорфина H_2TPP). Установлено, что в интервале температур 480–590 K хлоридные комплексы сублимируют в мономерной форме. Показано, что гидроксо-комплекс алюминийтетрафенилпорфина при 658–719 K переходит в газовую фазу в виде μ-оксо-димера. Из температурных зависимостей давления насыщенного пара определены энтальпии сублимации металлопорфиринов, равные (203 ± 3.5) и (207 ± 6) для хлоридных комплексов In и Al и (206 ± 8) и (406 ± 40) кДж/моль для мономера и μ-оксо-димера (гидрокси)алюминий(III)порфирина соответственно, а также термодинамические параметры испарения и температура плавления (OH)AlTPP ($\Delta_{исп}H°$ = (116 ± 6) кДж/моль, $\Delta_{исп}S°$ = (72 ± 11) Дж/(моль K), $T_{пл}$ = 579 K). Приведен анализ корреляции "состав – термодинамические свойства" для металлопорфиринов.

Исследование процессов парообразования порфиринов и их комплексов представляет как теоретический, так и практический интерес. Первым важным вопросом, решаемым в рамках этих исследований, является установление степени чистоты веществ, полученных и очищенных разными способами. При кристаллизации из растворов после синтеза или хроматографической очистки в кристаллах металлопорфиринов содержится одна или несколько молекул растворителя на молекулу порфирина [1]. Даже координационно насыщенные металлфталоцианины образуют молекулярные комплексы с таким слабым донором электронов, как молекула этанола [2]. Свободные от подобных примесей образцы соединений получают обычно либо низкотемпературной обработкой веществ в вакууме, при которой из образца удаляются низкомолекулярные примеси, либо сублимацией самого порфирина при более высоких температурах. Высокая степень очистки порфиринов – необходимое условие при использовании их в медицине (например, фотодинамическая терапия рака [3]) или для получения тонких пленок в различных областях техники [4].

Вторая проблема, обусловливающая интерес к исследованию термодинамики сублимации порфиринов, связана с изучением процесса их растворения или формирования из них тонких пленок, поскольку при теоретическом описании этих процессов важную роль играет знание энергии кристаллической решетки той или иной кристаллической модификации порфиринов.

Несмотря на то, что многие порфирины и родственные им фталоцианины способны сублимировать при нагревании, число работ, посвященных исследованию термодинамики процессов их парообразования, весьма ограничено [5–12].

В [12] авторы определили энтальпию и энтропию парообразования тетрафенилпорфина и 15-ти его производных и обобщили всю совокупность имеющихся данных по давлению насыщенного пара и энтальпиям сублимации металлфталоцианинов, порфиринов и их комплексов преимущественно с двухзарядными катионами металлов. Сопоставление результатов для производных фталоцианина позволило авторам [12] сделать заключение, что надежно установленными можно считать значения энтальпии сублимации фталоцианина и его комплексов с медью и никелем. Для остальных соединений различия в величинах, приводимых разными авторами, достигают до 60–80 кДж/моль.

Отдельного внимания заслуживает работа [10], в которой термодинамика сублимации фталоцианина и его комплексов с алюминием(III) и медью(II) изучена эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара. Примечательно, что авторы определили энтальпию и энтропию процесса парообразования биядерного комплекса $(AlPc)_2O$ при разложении $(OH)AlPc \cdot H_2O$.

Таблица 1. Характеристики электронных и ИК-спектров поглощения комплексов алюминия(III) с *мезо*-тетрафенилпорфином

λ_{max}, нм (lgε) в $CHCl_3$		ν, $см^{-1}$ в KBr		λ_{max}, нм (lgε) в $CHCl_3$		ν, $см^{-1}$ в KBr	
Полосы	Параметры	Частота	Отнесение	Полоса	Параметры	Частота	Отнесение
(Cl)AlТФП				(OH)AlТФП			
I	592 (3.56)	459	ν(Al–N)	I	596 (3.45)	459	ν(Al–N)[a]
II	549 (4.2)	620	ν(Al–Cl)	II	556 (3.91)	648	ν(Al–O)
III	510 плечо	–		III	516 (2.77)	670	γ(O–H)
IV	466 (3.45)	703, 752	γ(C–H)[b]	IV	425 (5.44) 404 (4.28)	700, 780	γ(C–H)[b]
V	418 (4.58)	798	γ(C–H)[c]	I[d]	600	795	γ(C–H)[c]
I[d]	596 (3.89)	993, 1007	δ(C–H)[c]	II	560	986	δ(C–H)[c]
II	558 (4.23)	1067, 1152, 1174	δ(C–H)[b]	III	517	1068, 1148, 1180	δ(C–H)[b]
III	515 (3.53)	1348	ν(C–N)	IV	424	1355	ν(C–N)
IV	420 (5.46)	1438	ν(C=N)			1438	ν(C=N)
		–				1455	δ(O–H)
		1487, 1576, 1596	ν(C=C)[b]			1475, 1576, 1605	ν(C=C)[b]
		2870, 2958, 3050, 3083	ν(C–H)[b]			2920, 2960, 2975, 3030	ν(C–H)[b]

Примечание, [a] – Найдены также частоты ν(Al–N) 304 и ν(Al–O) 360 $см^{-1}$, [b] – бензольное кольцо, [c] – пиррольное кольцо, [d] – ЭСП в НОАс.

В настоящей работе эффузионный метод Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара применен для исследования процесса парообразования комплексов *мезо*-тетрафенилпорфина H_2TPP: (Cl)AlTPP, (OH)AlTPP, O(AlTPP)$_2$ и (Cl)InTPP.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препараты (OH)AlTPP, (Cl)AlTPP, (Cl)InTPP синтезировали по методикам, описанным в [13, 14].

(Cl)AlTPP получали по реакции H_2TPP с $AlCl_3$ в мольном соотношении 1 : 60 в среде пиридина (Py) (10 мл на 1 г $AlCl_3$) при температуре кипения смеси в течение 6 ч. После охлаждения реакционной смеси комплекс осаждали добавлением 100 мл H_2O и 30 мл уксусной кислоты (НОАс), отфильтровывали, промывали теплой H_2O, растворяли в минимальном количестве $CHCl_3$ и вносили на колонку с Al_2O_3 II степени активности по Брокману. Для разделения зон использовали хлороформ. Комплекс (Cl)AlTPP образует зону красного цвета. Сухой комплекс выделяли после повторной хроматографии вакуумной отгонкой $CHCl_3$, выход составил 61%. Ниже представлены данные элементного анализа:

Элемент	Al	Cl
Найдено, %	3.93	5.61
Для $C_{44}H_{28}N_4AlCl$ вычислено, %:	4.00	5.25

(OH)AlTPP получали по реакции H_2ТФП с $AlCl_3$ в мольном соотношении 1 : 6 в среде кипящего PhOH (T = 500 K) в течение 1 ч. Реакционную смесь охлаждали, растворяли в $CHCl_3$, многократно промывали теплой H_2O и вносили на колонку с Al_2O_3. Хроматографию и выделение комплекса (OH)AlTPP проводили, как описано в случае (Cl)AlTPP. Выход комплекса – 81%.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в $CHCl_3$ и ИК-спектр в KBr комплексов Al представлены в табл. 1.

(Cl)InTPP получали из H_2TPP и $InCl_3 \cdot 3H_2O$ (мольное соотношение 1 : 2.5) в среде кипящего фенола. Комплекс выделяли и очищали колоночной хроматографией, как описано выше для соответствующего комплекса Al. Отличие состоит в том, что при хроматографии вслед за целевым продуктом с колонки смесью этанол–хлороформ в объемном соотношении 1 : 10 смывается вторая зона, содержащая восстановленный комплекс (Cl)InTPC (TPC – дианион *мезо*-тетрафенилхлорина), который в данной работе не исследуется [14]. ЭСП (Cl)InTPP в $CHCl_3$, λ_{max} (lgε), нм: 628 (3.30), 599 (3.95), 559 (4.32), 520 (3.59), 420 (3.98). По данным элементного анализа содержание In составило 15.0%

Определение термодинамических параметров парообразования рассматриваемых комплексов проводили в рамках второго закона термодинамики с использованием эффузионного метода

Таблица 2. Относительная интенсивность пиков в масс-спектрах комплексов Al и In с тетрафенилпорфином

Соединение	*m/z*, (I%)			
	$[(X)MTPP]^+$	$[MTPP]^+$	$[MTPP]^{++}$	*m**
(Cl)AlTPP	674 (11)	639 (100)	319.5 (4.3)	605.8
(OH)AlTPP	656 (10)	639 (100)	319.5 (4.8)	–
(Cl)InTPP	762 (100)	727 (78)	363.5 (28)	693.6

Кнудсена и масс-спектрального контроля состава газовой фазы на приборе МИ-1201, переоборудованном для проведения термодинамических исследований в диапазоне температур 10–1300°C. Эффузионная ячейка выполнена из нержавеющей стали Х18Н10Т и имеет отношение "площадь испарения/площадь эффузионного отверстия", равное 1000. Температуру ячейки измеряли с погрешностью ±3°C при помощи вольфрам-рениевой термопары ВР 5/20, прокалиброванной по температуре плавления олова и алюминия. Энергия ионизирующих электронов составила 35 эВ.

Температурная зависимость давления паров (Cl)AlTPP, (OH)AlTPP, (Cl)InTPP и $(AlTPP)_2O$ исследована в диапазонах 524–579, 523–631, 482–550 и 658–719 K соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронные и ИК-спектры комплексов Al (табл. 1) аналогичны представленным ранее в работе [13], ЭСП (Cl)InTPP в $CHCl_3$ соответствует данным [9, 14], что свидетельствует о требуемой степени чистоты препаратов комплексов. Зарегистрированные масс-спектры свидетельствуют об отсутствии в образцах исследуемых металлопорфиринов летучих примесей. В табл. 2 приведены значения *m/z* и относительные интенсивности основных молекулярных и осколочных ионов в масс-спектрах комплексов. Эти данные находятся в согласии с масс-спектрами соединений (OH)AlTPP, (Cl)AlTPP, (Cl)InTPP, полученными в работе [7].

При испарении хлоридопорфириновых комплексов Al и In в указанных диапазонах температур наблюдалось сходство их масс-спектров. В качестве примера на рис. 1 представлен масс-спектр насыщенного пара (Cl)InTPP. Из рис. 1 видно, что наибольшей интенсивностью обладают токи молекулярного иона $[(Cl)InTPP]^+$, иона $[InTPP]^+$, образованного в результате диссоциативной ионизации с отрывом атома хлора, и двухзарядного иона $[InTPP]^{2+}$. Экспериментальная и расчетная картины изотопного распределения находятся в хорошем согласии друг с другом.

Элиминирование ацидолигандов из молекулярных ионов подтверждается также наличием в масс-спектрах кластеров пиков метастабильных ионов в области значений *m** (табл. 2), образующихся в бесполевой зоне.

Характерной особенностью процесса парообразования (OH)AlTPP является существование в парах μ-оксодимера $(AlTPP)_2O$. Последнее подтверждено наличием в масс-спектре (рис. 2) пика с *m/z* = 1294, а также идентичностью экспериментальной и расчетной картин изотопного распределения. Еще раз отметим, что образование аналогичного комплекса наблюдалось авторами [10] при исследовании процесса испарения гидроксокомплекса алюминийфталоцианина.

Как следует из анализа масс-спектров, комплексы (Cl)AlTPP, (Cl)InTPP в изученном интервале температур сублимируют в виде мономеров. Присутствие в масс-спектрах изученных металлопорфиринов пиков двухзарядных ионов $[MTPP]^{2+}$ может свидетельствовать о высокой прочности связывания катиона металла с макроциклом, что находится в полном соответствии с результатами количественного изучения реакционной способ-

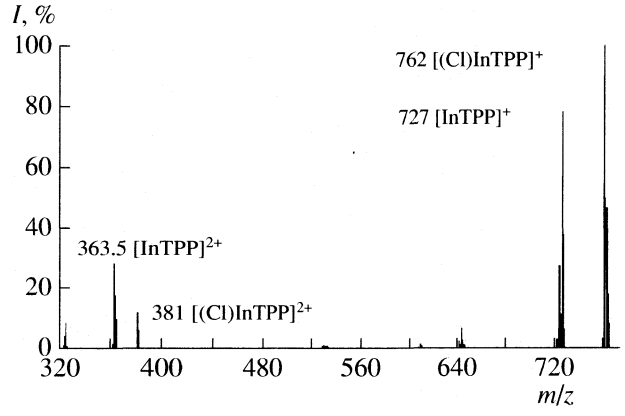


Рис. 1. Масс-спектр (Cl)InTPP; *I* – относительная интенсивность.

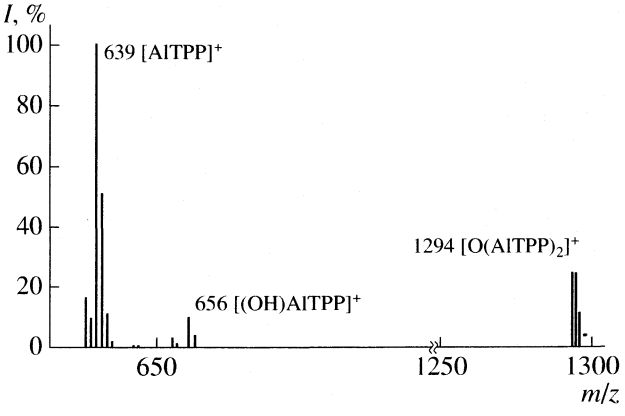


Рис. 2. Масс-спектр (OH)AlTPP. Обозначения см. на рис. 1.

ности при диссоциации координационного узла в этих комплексах [13–15].

Соединение (Cl)AlTPP относится к сверхстабильным и не подвергается диссоциации по связям Al–N в 100%-ной H_2SO_4. В то же время, комплекс (Cl)InTPP разрушается по координационному центру в концентрированной H_2SO_4 со скоростью 0.36×10^{-6}, $с^{-1}$ $моль^{-1}$ л. Уменьшение прочности донорно-акцепторных связей металл–азот при переходе от комплексов алюминия к комплексам индия сопровождается ростом прочности σ-связи металл–ацидолиганд из-за проявления эффекта *цис*-влияния координированного макроцикла на связи металл–ацидолиганд. Сравнение относительных интенсивностей молекулярных ионов в масс-спектрах алюминиевого и индиевого комплексов (табл. 2) подтверждает вывод о том, что более прочное связывание металл–ацидолиганд наблюдается в случае (Cl)InTPP.

Для нахождения термодинамических параметров процессов парообразования изучались температурные зависимости давления паров рассматриваемых комплексов алюминия и индия. Давление насыщенного пара исследуемого вещества в эффузионной ячейке может быть выражено через суммарный ионный ток I с помощью соотношения:

$$p = k_i IT, \qquad (1)$$

где k_i – константа чувствительности масс-спектрометра по исследуемому веществу. Численное значение k_i определялось двумя методами: а) с использованием стандартного вещества, в качестве которого взято серебро (99.999%) по уравнению

$$k_i = k_{st}/\sigma_{st}\sigma_i = k_0/\sigma_i, \qquad (2)$$

где k_0 – константа чувствительности масс-спектрометра, найденная по стандартному веществу – серебру металлическому, σ_i – сечение ионизации исследуемого вещества, $\sigma_i = 0.75\sigma_i^{ad}$ (σ_i^{ad} – полное сечение ионизации); б) с использованием уравнений Герца–Кнудсена:

$$k_i = \frac{\Delta m (2\pi R/M)^{1/2}}{S_{эфф}} \left(\int_0^t I_i T^{1/2} dt \right)^{-1}, \qquad (3)$$

где Δm – убыль массы вещества через эффузионное отверстие с эффективной площадью $S_{эфф}$, M – молекулярная масса вещества, R – универсальная газовая постоянная, t – время эффузии.

При расчете давления насыщенного пара по уравнению (1) использовано среднее арифметическое значение констант, рассчитанных по уравнениям (2) и (3).

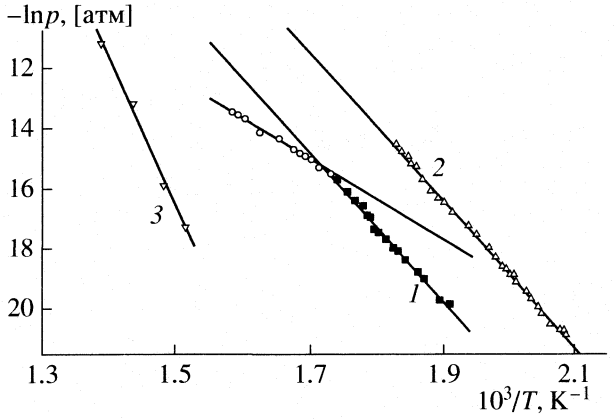


Рис. 3. Зависимости давления насыщенного пара от температуры для комплексов (OH)AlTPP (*1*), ClInTPP (*2*) и $O(AlTPP)_2$ (*3*).

В соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса

$$\ln p = -\Delta_{субл} H_T^\circ / RT + \Delta_{субл} S_T^\circ / R \qquad (4)$$

температурные зависимости давления паров тетрафенилпорфиновых комплексов алюминия и индия могут быть представлены в линеаризованном виде (рис. 3).

Энтальпии процессов парообразования этих комплексов, полученные линейной аппроксимацией экспериментальных точек на рис. 3 по методу наименьших квадратов, сведены в табл. 3. Для комплекса (OH)AlTPP линейная зависимость $\ln p(1/T)$ претерпевает излом (рис. 3), что свидетельствует о присутствии в изученном интервале температур фазового перехода первого рода. Последний можно рассматривать не только как переход твердое вещество – жидкость, но и как переход одной кристаллической модификации в другую с иными устойчивостью и упаковкой структуры, как это предполагают авторы [11] в случае некоординированного H_2TPP.

Как следует из табл. 3, значение $\Delta_{субл}H^\circ$ комплекса (OH)AlTPP, найденное по низкотемпературному участку, на (90 ± 7) кДж/моль выше, чем по высокотемпературному. Температура фазового перехода для (OH)AlTPP составляет (579 ± 10) K. Используя равенство свободных энергий сублимации фаз $\Delta_{субл}G^\circ$ при температуре $T_{ф.п}$ можно рассчитать изменение энтропии системы при фазовом переходе по уравнению

$$\Delta_{ф.п}S^\circ = \Delta_{ф.п}H^\circ / T_{ф.п}. \qquad (5)$$

В рассматриваемом случае $\Delta_{ф.п}S^\circ$ составляет (155 ± 12) Дж/(моль K). Таким образом, "высокотемпературная" форма комплекса (OH)AlTPP менее упорядочена, чем исходная кристаллическая форма, что позволяет предположить наличие фазового перехода твердое вещество – жидкость и трак-

Таблица 3. Термодинамические параметры сублимации и испарения комплексов

Соединение	T, K	B	A	$\Delta_{субл}H°$, кДж/моль	$\Delta_{субл}S°$, Дж/(моль K)
(Cl)AlTPP	480–580	30.5 ± 1	24904 ± 737	207 ± 6	254 ± 9
(OH)AlTPP	523.5–579.4	27.3 ± 0.9	24735 ± 473	206 ± 8	227 ± 15
(OH)AlTPP	579.4–630.9	8.7 ± 0.6	13952 ± 349	116 ± 6	72 ± 11
$(AlTPP)_2O$	658–719	57 ± 3	48810 ± 2300	406 ± 40	472 ± 58
(Cl)InTPP	481.9–550.5	30.1 ± 0.5	24441 ± 213	203 ± 3.5	250 ± 8

товать $T_{ф.п}$ как температуру плавления (OH)AlTPP ($T_{пл}$), а $\Delta H°$ на высокотемпературном участке как энтальпию испарения металлопорфирина.

В зависимости от природы металла в изученных к настоящему времени тетрафенилпорфиновых комплексах энтальпия сублимации уменьшается в ряду (табл. 3, [3]):

$$Al_2 > Cd > Zn > Pd > (OH)Al \geq (Cl)Al \geq \geq (Cl)In > Ag > Cu > Ni > Mg > Fe > Pd. \quad (6)$$

При анализе порядка чередования комплексов важно учитывать, что в ряду (6) кристаллические решетки комплексов относятся к различной пространственной группе [3], триклинной – у комплексов Ag, Zn и тетрагональной у комплексов Ni, Cu и Pd. Для изученных в настоящей работе пятикоординационных комплексов Al рентгеноструктурные данные отсутствуют, однако известно, что аналогичный комплекс (CH_3)AlOEP (OEP – дианион октаэтилпорфина) образует в твердой фазе триклинную кристаллическую структуру [12]. Последняя, по-видимому, характерна и для пятикоординационных комплексов тетрафенилпорфина.

Для подавляющего большинства таких комплексов реально существующей особенностью является выход атома металла из плоскости, в которой располагаются координированные атомы макроцикла, в сторону аксиального ацидолиганда [1]. Смещение в случае (Cl)InTPP составляет 0.71 Å, для (CH_3)AlOEP оно существенно меньше (0.53 Å) [13]. С учетом этих данных расположение комплексов с триклинной решеткой в ряду (6) можно объяснить действием двух факторов: возрастанием деформации ароматического макроцикла при переходе от 3*d*- к 4*d*-электронной конфигурации центрального атома (комплексы Zn и Ag) и большим расстоянием атома металла от упомянутой выше плоскости у комплекса In по сравнению с комплексом Al. Как показано выше, для комплекса In характерно прочное удерживание ацидолиганда Cl^- в координационной сфере, что в свою очередь определяет степень отклонения координационного узла от планарного.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы Президиума РАН № 8 "Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе" и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96343-р).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Senge M.O.* // The Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard. San Diego, San Francisco, N.Y., Boston, London, Sydney, Toronto: Academic Press, 2000. V. 10. 218 p.
2. *Петрова О.В., Лебедева Н.Ш., Вьюгин А.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 74. № 9. С. 1594.
3. *Pandey R.K., Zheng G.* // The Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego, San Francisco, N.Y., Boston, London, Sydney, Toronto: Academic Press, 1999. V. 6. P. 157.
4. *Malinski T.* // Ibid. 1999. V. 6. P. 231.
5. *Perlovich G.L., Golubchikov O.A., Klueva M.E.* // J. Porphyrins & Phthalocyanines. 2000. V. 4. P. 699.
6. *Curry J., Shaw R.W.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 344.
7. *Lomova T.N., Molodkina O.V., Pelipets O.V.* // Molecules. 2000. V. 5. P. 1500.
8. *Bonderman D., Cater T.D., Bennet W.F.* // J. Chem. Enging Data. 1970. V. 15. P. 396.
9. *Tabard A., Guilard R., Kadish K.M.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 23. P. 4277–4285.
10. *Semyannikov P.P., Basova T.V., Grankin V.M., Igumenov I.K.* // J. Porphyrins & Phthalocyanines. 2000. V. 4. P. 271.
11. *Нанеишвили Б.К.* Термодинамика сублимации порфиринов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Изд-во ИХР РАН, 1995. 24 с.
12. *Guilard R., Zrineh A., Tabard A. et al.* // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 4476.
13. *Зайцева С.В., Агеева Т.А., Молодкина О.В.* // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 6. С. 424.
14. *Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г., Шорманова Л.П., Березин Б.Д.* // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 10. С. 2317.
15. *Scheidt W.R.* // The Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego, San Francisco, N.Y., Boston, London, Sydney, Toronto: Academic Press, 2000. V. 3, P. 49.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 221–226

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3

ДАВЛЕНИЕ ПАРА НЕКОТОРЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ

© 2008 г. П. П. Семянников, Т. В. Басова, С. В. Трубин, Е. К. Кольцов, В. А. Пляшкевич, И. К. Игуменов

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

E-mail:Basova@che.nsk.su

Поступила в редакцию 06.09.2006 г.

Проведено исследование температурных зависимостей давления насыщенных паров гексадекафторзамещенных фталоцианинов цинка и ванадила ($MPcF_{16}$, M = Zn, VO), а также их незамещенных аналогов эффузионным методом Кнудсена. По данным температурной зависимости давления насыщенного пара рассчитаны термодинамические параметры парообразования фталоцианинов.

Соединения класса фталоцианинов являются предметом большого количества исследований, как теоретических, так и экспериментальных, благодаря уникальным физико-химическим свойствам [1–3]. Однако основное внимание в этих работах уделяется поведению фталоцианинов в растворах, исследованию структуры кристаллов и пленок.

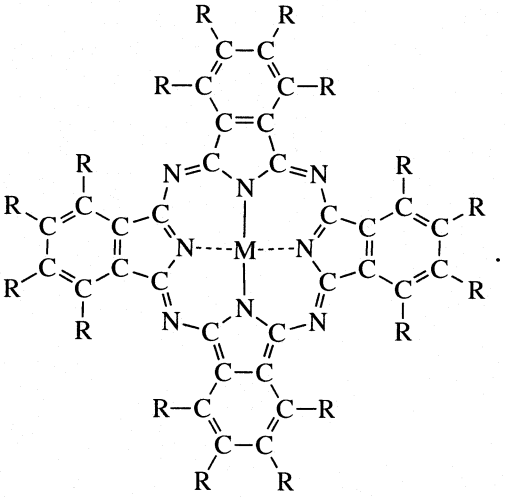
Одним из наиболее интересных и практически важных, хотя и малоизученных, свойств фталоцианинов является летучесть (способность вещества переходить в газовую фазу без разложения). О том, что незамещенные и некоторые галогензамещенные фталоцианины способны сублимироваться в вакууме, в основном можно узнать из описания способа очистки фталоцианинов в экспериментальной части ряда работ. Данные о поведении фталоцианинов в газовой фазе и работы, посвященные количественному изучению летучести фталоцианинов, немногочисленны.

Количественной характеристикой летучести является давление насыщенного пара соединения при определенной температуре. Известно всего несколько работ [4–8], в которых проводится измерение зависимости давления пара некоторых фталоцианинов. Так, температурная зависимость давления пара фталоцианина меди изучена в [4]. В работе [5] измерено давление пара фталоцианинов кобальта и олова, а также галогензамещенных фталоцианинов без металла. В [6] методом термогравиметрии в вакууме проведено исследование скорости испарения фталоцианинов CuPc, NiPc, PbPc и TiOPc и показано, что зависимости давления пара и термодинамические параметры сублимации для α и β-модификаций отличаются друг от друга.

В работе российских авторов [7] торсионным методом проведено измерение давления пара VOPc, H_2Pc, $GeCl_2Pc$ и NiPc. Результаты измерений этим методом хорошо согласуются с данными работы [8], в которой давление насыщенного пара $GeCl_2Pc$ и $SiCl_2Pc$ изучено методом Кнудсена. В [9] на основании анализа изменения спектров поглощения паров фталоцианинов Co, Ni, Cu, Zn с температурой сделана оценка давления насыщенного пара фталоцианинов. Для фталоцианина меди оно составляет ~0.1 Торр при 500°C, $\Delta H_{субл} = 64 \pm 10$ ккал/моль. Температурная зависимость состава газовой фазы над твердыми соединениями безметального фталоцианина (H_2Pc) и его комплексов с алюминием (AlClPc, AlFPc, $(AlPc)_2O$) и медью (CuPc), а также давление их насыщенных паров изучены в работе [10].

Если давление пара летучих незамещенных фталоцианинов представлено в некоторых работах, то данные по исследованию галогензамещенных фталоцианинов практически отсутствуют. Только в нашей предыдущей работе приводятся результаты измерения температурной зависимости давления пара гексадекафторзамещенного фталоцианина меди [11].

Цель данной работы – изучение температурных зависимостей давления насыщенных паров гексадекафторзамещенных фталоцианинов цинка и ванадила ($MPcF_{16}$, M = Zn, VO), а также из незамещенных аналогов (MPc) (рис. 1) эффузионным методом Кнудсена. Ниже приведена структурная формула молекулы $MPcR_{16}$ (R = H, F; M = Zn, VO):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексадекафторзамещенные фталоцианины $MPcF_{16}$, M = Zn, VO синтезированы по стандартным методикам, разработанным ранее для незамещенных фталоцианинов [12, 13]. Очистка фталоцианинов проводилась методом двухкратной вакуумной сублимации (5×10^{-5} Торр) с использованием установки, позволяющей регулировать градиент температуры.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследован состав газовой фазы над твердыми фталоцианинами в области температур до 600°C. Исследование проводили на масс-спектрометре МИ-1201, используя эффузионный метод Кнудсена с модулированием молекулярного пучка и масс-спектрометр высокого разрешения МХ-1310. Энергия ионизирующих электронов 35 эВ.

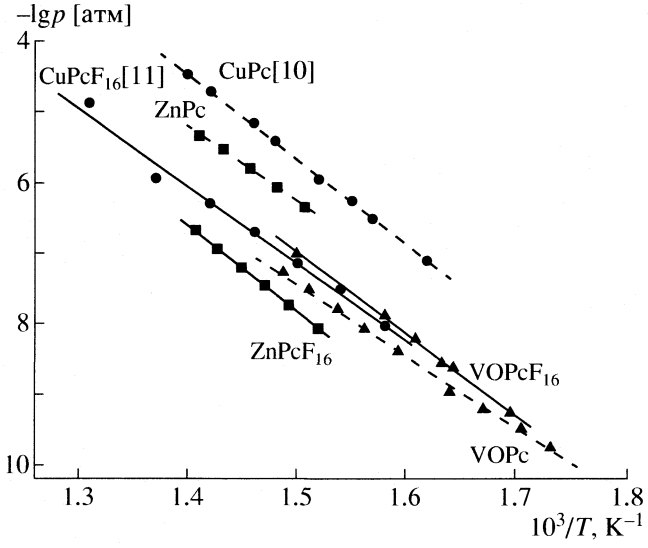


Рис. 1. Температурные зависимости давления насыщенного пара фталоцианинов.

Температуру испарителя задавали ступенчато с шагом 20–30°C. При каждой установившейся температуре регистрировали полный масс-спектр до 2000 массовых чисел. Навески образцов не превышали 2×10^{-3} г.

Температурные зависимости давления насыщенных паров полученных соединений измерены методом Кнудсена на масс-спектрометре МИ-1201 с использованием техники, описанной в [14]. Использовались камеры Кнудсена из молибдена, внутренняя полость которых диаметром 0.7 см и длиной 0.7 см, с диаметром эффузионного отверстия 0.020, 0.025, 0.030 см и длиной канала 0.02 см. Отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия ~1000. Температуру эффузионной камеры задавали ступенчато с шагом 5–10°C с помощью прецизионного терморегулятора и измеряли Pt/PtRh 10% термопарой. Время выхода температуры эффузионной камеры на стационарный режим составляло не более 1 мин. Измерения интенсивности ионного тока в стационарном режиме проводили в течение 25–40 мин. В эффузионную камеру загружали от 2 до 25 мг вещества. Экспериментальные результаты обработаны по специальной программе [14].

В расчет закладывали измеренные значения давления (p) и температуры (T), а также предельные ошибки измерения Δp и ΔT. Погрешность измерения давления составляет 10%. Для ΔT предельная ошибка составляет ±2°C и складывается из погрешностей калибровки и собственной ошибки термопары.

Измерение давления пара проводили по пикам молекулярных ионов. Давление пара в камере Кнудсена (p) связано с измеренной интенсивностью ионного тока известным соотношением

$$p = BIT, \qquad (1)$$

где I – измеренная интенсивность ионного тока соответствующего иона, T – температура испарения, B – константа, зависящая от чувствительности масс-спектрометра к данному сорту ионов [15].

Для определения B для каждого соединения использовали многотемпературный вариант метода полного испарения известного количества вещества [14]. Давление в объеме камеры Кнудсена при температуре T определяется потерей веса вещества w (г) за время t (с) уравнением Герца–Кнудсена

$$p = \frac{w}{KAt}\left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} = 0.02255\frac{w}{KAt}\left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad (2)$$

где A – площадь поверхности исследуемого материала, K – фактор Клаузинга, учитывающий конечную длину эффузионного канала, M – молекулярная масса соединения. При каждой температу-

Коэффициенты A и B уравнения температурной зависимости давления (атм) пара $\lg p = -A/T + B$ и термодинамические параметры парообразования фталоцианинов

Соединение	ΔT, K	B	A	ΔH_T°, ккал/моль	ΔS_T°, кал/(моль K)
ZnPc	664–709	9.52	10523	48.1 ± 1.8	43.5 ± 2.7
$ZnPcF_{16}$	658–711	10.69	12350	56.5 ± 0.4	48.9 ± 0.6
VOPc	578–672	7.80	10164	46.5 ± 0.7	35.7 ± 1.2
$VOPcF_{16}$	590–670	10.29	11528	52.7 ± 1.0	47.1 ± 1.7

ре T_i за время t удаляется количество вещества, определяемое с учетом (1) соотношением

$$w_i = \left(S_{ef} M^{\frac{1}{2}} B \int_0^t T_i^{\frac{1}{2}} I_i dt \right) / 0.02255, \qquad (3)$$

где $S_{ef} = KA$. Интеграл появляется в результате изменения давления с температурой в начальной стадии установления стационарного температурного режима. Общее количество испарившегося вещества w (г) равно сумме w_i. Коэффициент чувствительности B определяется уравнением

$$B = 0.02255 w / S_{ef} M^{\frac{1}{2}} \int_0^t T_i^{\frac{1}{2}} I_i dt. \qquad (4)$$

Подставляя (4) в (1) получаем уравнение, связывающее давление в эффузионной камере с измеряемыми в эксперименте величинами

$$p = 0.02255 w I T / S_{ef} M^{\frac{1}{2}} \int_0^t T_i^{\frac{1}{2}} I_i dt, \qquad (5)$$

где в числителе I – измеренная при установившейся температуре T интенсивность устойчивого во времени пика молекулярных ионов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Масс-спектрометрическое исследование фталоцианинов

Данные высокотемпературной масс-спектрометрии показывают, что, как и незамещенные фталоцианины [10], гексадеказамещенные фталоцианины сублимируются в виде мономеров и не разлагаются вплоть до температуры 600°C. Это свидетельствует о мономолекулярном процессе сублимации и преимущественно молекулярном строении кристаллов фталоцианинов или о слабом ассоциативном взаимодействии в твердой фазе. Это имеет важное значение при интерпретации результатов измерения температурной зависимости давления насыщенного пара.

В масс-спектрах наблюдаются молекулярные пики $[MPc]^+$ и $[MPcF_{16}]^+$ (ZnPc (m/e = 578), $ZnPcF_{16}^+$ (m/e = 865), VOPc (m/e = 580), $VOPcF_{16}^+$ (m/e = 867)), что подтверждает состав соединений. Кроме интенсивных пиков, принадлежащих молекулярным ионам, в масс-спектре фталоцианинов присутствуют пики двухзарядных ионов. Их присутствие подтверждает прочность молекул фталоцианинов.

Температурная зависимость давления насыщенного пара фталоцианинов

Экспериментальные данные по температурной зависимости давления пара фталоцианинов приведены на рис. 1. Коэффициенты A и B в уравнении зависимости давления насыщенного пара от температуры $\lg p = -A/T + B$, а также термодинамические параметры парообразования фталоцианинов, полученные в данной работе, представлены в таблице.

Хорошо известно, что фталоцианины могут кристаллизоваться в различных полиморфных модификациях [16]. В работе [6] показано, что кристаллическая структура исследуемого соединения оказывает существенное влияние на результаты. Если в качестве исходного соединения для измерения температурной зависимости давления насыщенного пара взять α-MPc или фталоцианин, представляющий собой смесь модификаций, то результаты будут искажены, поскольку в условиях эксперимента при нагревании фталоцианина протекает полиморфный переход α ⟶ β [10]. Поэтому в данной работе для исследования брались термически стабильные модификации фталоцианинов: β-модификации ZnPc [17] и триклинная модификация или так называемая фаза φ_{II} VOPc [18, 19].

Температурная зависимость давления пара и термодинамические параметры парообразования ZnPc, $ZnPcF_{16}$ и $VOPcF_{16}$ получены впервые. Температурная зависимость давления пара VOPc изучена в [7] торсионным методом, однако было целе-

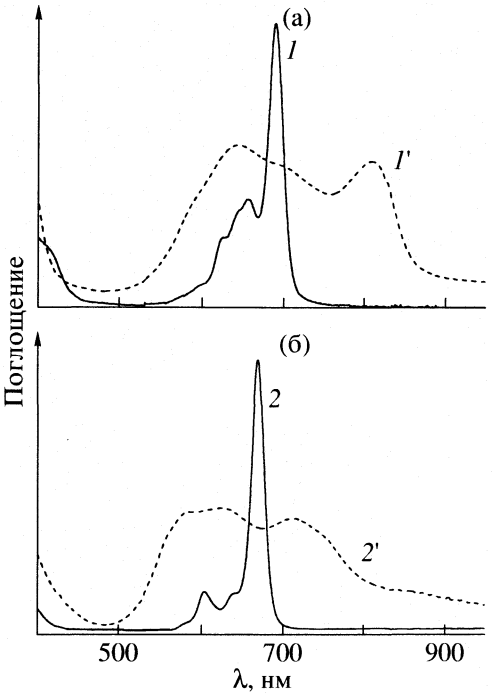


Рис. 2. Спектры поглощения: а – раствора $ZnPcF_{16}$ в пиридине (*1*) и пленки $ZnPcF_{16}$ (*1'*); б – раствора ZnPc в 1-хлорнафталине (*2*) и пленки ZnPc (*2'*).

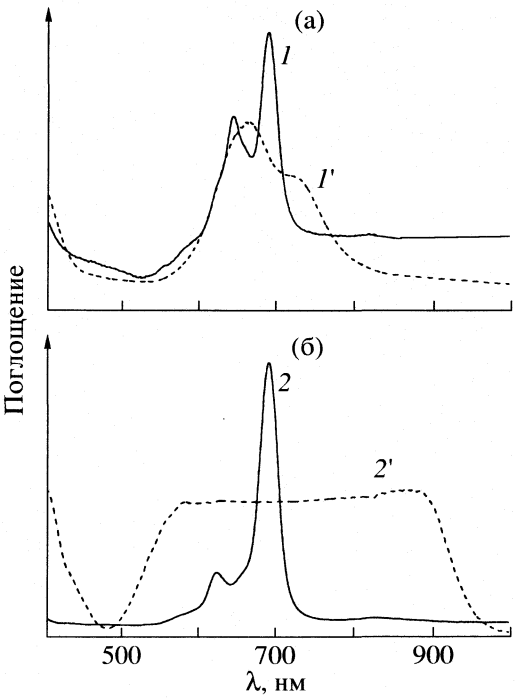


Рис. 3. Спектры поглощения: а – раствора $VOPcF_{16}$ в пиридине (*1*) и пленки $VOPcF_{16}$ (*1'*); б – раствора VOPc в 1-хлорнафталине (*2*) и пленки VOPc (*2'*).

сообразно повторить эти измерения, чтобы сопоставить данные для замещенных и незамещенных фталоцианинов в одинаковых экспериментальных условиях. Результаты, полученные в нашей работе и в [7], достаточно хорошо согласуются друг с другом. Энтальпия сублимации, рассчитанная по данным торсионного метода, составляет 44.8 ± 1.2 ккал/моль.

Незамещенный фталоцианин цинка характеризуется большей летучестью по сравнению с VOPc, в то время как для их фторированных аналогов наблюдается обратная картина. Введение шестнадцати электроноакцепторных заместителей во фталоцианиновое кольцо приводит к понижению летучести $ZnPcF_{16}$, но при этом к повышению летучести $VOPcF_{16}$ по сравнению с незамещенными производными (рис. 1). По данным работы [11] введение F-заместителей во фталоцианин меди также приводит к понижению летучести $CuPcF_{16}$ по сравнению с незамещенным CuPc.

Различное давление пара соединений определяется особенностями их кристаллического строения и межмолекулярного взаимодействия в кристалле. Основной вклад в энергию решетки кристалла вносят ван-дер-ваальсовы и электростатические контакты периферийных атомов соседних молекул, а также специфические взаимодействия, число и тип которых определяется способом упаковки молекул в кристалле.

Если структура монокристаллов незамещенных фталоцианинов описана в литературе [16], то, к сожалению, монокристаллы гексадекафторзамещенных фталоцианинов вырастить до сих пор не удалось, поэтому для интерпретации результатов использовались спектральные данные.

На рис. 2 и 3 представлены спектры поглощения растворов фталоцианинов, а также спектры пленок, полученных натиранием соответствующих порошков на кварцевые подложки. Q-полоса в спектрах поглощения фталоцианинов служит "индикатором" как агрегации молекул в растворах [20], так и структурного упорядочения в твердой фазе [21, 22]. Наиболее часто для описания структурного упорядочения молекул фталоцианинов в пленках пользуются экситонной теорией, которая изложена в работе [23] в применении к молекулярным кристаллам ароматических соединений. Спектр поглощения пленки незамещенного ZnPc характеризуется полосами поглощения с максимумами 604 и 713 нм. В спектрах пленок по сравнению со спектрами растворов относительно узкая полоса Q переходит в широкий пик с выраженным расщеплением [24].

В соответствии с теорией Давыдова степень расщепления характеризует энергию взаимодействия между молекулами, которые находятся в положе-

ниях с различной симметрией [25]. Спектр гексадекафторзамещенного фталоцианина $ZnPcF_{16}$ характеризуется еще более широкими полосами Q с максимумами 644 и 808 нм. Степень расщепления Q-полосы значительно больше, чем для незамещенных фталоцианинов. Согласно экситонной модели, представленной авторами [23] в применении к молекулярным кристаллам ароматических соединений, увеличение степени расщепления свидетельствует об увеличении взаимодействия между молекулами $ZnPcF_{16}$ в элементарной ячейке. Аналогичные результаты были получены при анализе спектров пленок $ZnPcF_{16}$ в работе [26].

В спектрах поглощения пленок фталоцианинов ванадила наблюдается противоположная картина (рис. 3). Асимметричная группа VO^{2+} выходит из плоскости и располагается перпендикулярно плоскости фталоцианинового кольца. Неплоское строение молекулы VOPc и ее дипольный характер приводят к формированию полиморфных фаз, отличных от монофталоцианинов, имеющих плоское строение. Для VOPc характерны три кристаллические модификации: моноклинная φ_I, триклинная φ_{II} и триклинная Y [27–30]. VOPc, исследуемый в данной работе, имеет структуру триклинной фазы φ_{II}, для которой характерен широкий спектр, представленный на рис. 3б [31, 32].

Однако, степень расщепления Q-полосы значительно меньше в спектре пленки замещенного $VOPcF_{16}$, что свидетельствует о более слабом взаимодействии между молекулами $VOPcF_{16}$ в элементарной ячейке и увеличении летучести этого соединения.

Таким образом, в данной работе проведено исследование температурных зависимостей давления насыщенных паров гексадекафторзамещенных фталоцианинов цинка и ванадила ($MPcF_{16}$, M = Zn, VO), а также их незамещенных аналогов эффузионным методом Кнудсена. Показано, что введение шестнадцати электроноакцепторных F-заместителей во фталоцианиновое кольцо приводит к понижению летучести $ZnPcF_{16}$, но при этом к повышению летучести $VOPcF_{16}$ по сравнению с соответствующими незамещенными аналогами.

Полученные данные позволяют определить возможность разделения летучих фталоцианинов методами сублимации. По диаграммам зависимости давления пара от температуры (p–T) могут быть установлены качественные закономерности, которые используются при выборе оптимальных условий напыления фталоцианиновых пленок.

На основе данных по температурной зависимости давления насыщенного пара были рассчитаны термодинамические параметры парообразования, которые являются справочными данными, используемыми в термохимических расчетах и для количественной оценки межмолекулярного взаимодействия во фталоцианинах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988.
2. The Porphyrin Handbook. Applications of Phthalocyanines / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, Guilard R. Academic Press, V. 19.
3. Phthalocyanines: Properties and Applications / Ed. by C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. Weinheim: VCH, 1993. V. 2. P. 163.
4. *Curry J., Shaw W.* // J. Phys. Chem. 1965. V.69. № 1. P. 344.
5. *Bonderman D., Cater E.D., Brnnet W.E.* // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. № 3. P. 396.
6. *Yase K., Takahashi Y., Ara-Kato N., Kawazu A.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V. 34. № 2A. P. 636.
7. *Шаулов Ю.Х., Лопаткина И.Л., Кирюхин И.А., Красулин Г.А.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 1. С. 252.
8. *Шаулов Ю.Х., Приселков Ю.А., Лопаткина И.Л., Маркова И.Я.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 4. С. 857.
9. *Edwards L., Gouterman M.* // J. Mol. Spectr. 1970. V. 33. № 1. P. 292.
10. *Semyannikov P.P., Basova T.V., Grankin V.M., Igumenov I.K.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2000. V. 4. № 3. P. 271.
11. *Kol'tsov E., Basova T., Semyannikov P., Igumenov I.* // Materials Chemistry and Physics. 2004. V. 86. № 1. P. 222.
12. *Birchall J.M., Haszeldine R.N., Morley J.O.* // J. Chem. Soc. C. 1970. P. 2667.
13. *Hiller S., Schlettwein D., Armstrong N.R., Wöhrle D.* // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. № 4. P. 945.
14. *Гранкин В.М., Семянников П.П.* // ПТЭ. 1991. № 4. С. 129.
15. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
16. *Engel M.K.* Single-Crystal Structures of Phthalocyanine Complexes and Related Macrocycles. In The Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard N.Y.: Acad. press. V. 20. P. 1.
17. *Mason R., Willams G.A., Fielding P.E.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. P. 676.
18. *Ziolo R., Griffiths C.H., Troup J.M.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. P. 2300.

19. *Даровских А.Н., Франк-Каменецкая О.В.* // Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1988.
20. *Schutte W.J., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6069.
21. *Hassan B.M., Li H., McKeown N.B.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 39.
22. *Schlettwein D., Tada H., Mashiko S.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 2872.
23. *Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi A.* // Pure Appl. Chem. 1965. V. 11. P. 371.
24. *Мешкова Г.Н., Вартанян А.Т., Сидоров А.Н.* // Оптика и спектроскопия. 1977. V. 43. № 2. P. 262.
25. Теория молекулярных экситонов/Под ред. А.С. Давыдова. М.: Наука, 1968.
26. *Hiller S., Schlettwein D., Armstrong N.R., Wöhrle D.* // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. № 4. P. 945.
27. *Ziolo R, Griffiths C.H, Troup J.M.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. P. 2300.
28. *Mizugushi Z., Rihs G., Karfunkel H.R.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 16217.
29. *Law K.Y.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 449.
30. *Oda K., Okada O., Nukada K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 2181.
31. *Brinkmann M., Wittmann J.-C., Barthel M. et al.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 904.
32. *Nanai N., Yudasaka M., Ohki Y., Yoshimura S.* // Thin Solid Films. 1997. V. 298. P. 83.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 227–235

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.32

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И ИОННОЙ СУБЛИМАЦИИ ТРИБРОМИДА ЛАНТАНА

© 2008 г. М. Ф. Бутман*, В. Б. Моталов*, Л. С. Кудин*, А. Е. Гришин*, А. С. Крючков*, К. В. Кремер**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Бернский университет, Швейцария

E-mail:butman@isuct.ru

Поступила в редакцию 03.10.2006 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен молекулярный и ионный состав пара над трибромидом лантана в условиях сублимации из эффузионной камеры Кнудсена и с открытой поверхности монокристалла. Определены парциальные давления молекул $LaBr_3$ и La_2Br_6 в насыщенном паре и соотношение их коэффициентов сублимации в условиях свободного испарения. С использованием II и III законов термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации $LaBr_3$ в виде мономеров и димеров. При исследовании ионной сублимации в обоих режимах зарегистрирована эмиссия отрицательных ионов Br^-, $LaBr_4^-$ и $La_2Br_7^-$. Показано, что изучение ионной сублимации монокристаллов LnX_3 позволяет получать надежные данные о термохимических свойствах отрицательных ионов.

На протяжении уже более 50 лет галогениды лантанидов привлекают неослабевающее внимание экспериментаторов и теоретиков. Первые исследования физико-химических свойств этих соединений были продиктованы запросами ядерной энергетики, цветной металлургии, технологии разделения и получения сверхчистых металлов и некоторых других практических приложений. Важный акцент в этих исследованиях был сделан на изучении закономерностей химической возгонки и определении давления насыщенного пара. Развитие и совершенствование масс-спектрометрических методик позволило установить сложный химический состав высокотемпературного пара, содержащего разнообразные молекулярные и ионные ассоциаты. Это стимулировало повторные исследования галогенидов лантанидов на современном этапе с целью получения термодинамических характеристик индивидуальных компонент пара.

Критический обзор по давлению пара мономерных молекул LnX_3 впервые был опубликован Мейерсом и Грейвс в 1977 году [1] и недавно – Опперманом и Шмидтом [2]. Анализ имеющихся данных свидетельствует, что статистический разброс в давлениях пара (p), измеренных различными методами, в ряде случаев достигает порядка величины или более и, в силу этого обстоятельства, очевидно, точность рекомендуемых для справочной литературы значений может быть увеличена лишь благодаря увеличению числа взаимно согласующихся результатов. Скомпилированные в [1, 2] термодинамические характеристики – энтальпии и энтропии сублимации LnX_3 – нельзя признать в высокой степени надежными ввиду оценочного характера использованных в оригинальных работах термодинамических функций (в частности, приведенных энергий Гиббса, используемых в расчетах по методике третьего начала термодинамики) как для газообразных молекул LnX_3, так и для конденсированного состояния LnX_3 (например, [3]). Первые из них требуют пересчета с учетом вновь полученных молекулярных постоянных, в частности, по приведенным в обзоре Ковача и Конингса [4] данным, рекомендованным авторами на основе критического анализа результатов экспериментальных – спектроскопических и электронографических – и теоретических исследований структуры и колебательных спектров этих молекул, выполненных за последнюю декаду. Функции же для конденсированного состояния должны быть рассчитаны вновь в связи с появлением результатов измерений низко- и высокотемпературных составляющих теплоемкости для ряда соединений LnX_3 с использованием современных калориметрических методов (см., например, [5]).

Более тонкие эффекты сублимации соединений LnX_3, связанные с определением парциальных давлений молекул олигомеров (димеров, тримеров и т.п.), также нуждаются в уточнении. Во-первых, масс-спектрометрические измерения были проведены лишь для ограниченного количества объектов (наиболее полная информация представлена в публикациях [6, 7]). Во-вторых,

термодинамические характеристики сублимации олигомеров должны быть подвергнуты ревизии по причинам, перечисленным выше.

В отличие от термодинамики кинетика сублимации кристаллов LnX_3, т.е. сублимация с открытой поверхности или "свободная" сублимация, совершенно не изучена, хотя с практической точки зрения именно кинетические аспекты парообразования могут представлять специальный интерес, в частности для выращивания чистых и допированных кристаллов LnX_3, широко используемых в качестве оптических [8] и сцинтилляционных устройств [9]. Для выявления и адекватного описания кинетических эффектов сублимации следует использовать в качестве исследуемых образцов монокристаллы LnX_3. С методической точки зрения кинетические исследования должны проводиться в комплексе с термодинамическими исследованиями с целью исключения аналитических артефактов, возможных при интерпретации результатов на основе лишь литературных сведений о термодинамике сублимации. Полученная нами ранее информация о кинетике сублимации кубических ионных кристаллов [10–13] может оказаться полезной с точки зрения развития представлений TLK модели (см, например, обзор Чернова [14]) о влиянии морфологических и электрических свойств поверхности, обусловленных протяженными и точечными дефектами, на скорость испарения, состав сублимационных потоков и состояние колебательно-вращательного возбуждения десорбирующихся молекул. Таким образом, совместные исследования термодинамики и кинетики сублимации LnX_3 позволят не только провести более полное физико-химическое описание процесса на феноменологическом уровне, но и привнести более ясное и глубокое понимание механизмов парообразования этой важной группы ионных кристаллов.

На основе вышеизложенного авторы настоящей работы поставили своей целью провести систематическое масс-спектрометрическое исследование закономерностей молекулярной и ионной сублимации трибромидов лантанидов как в равновесных условиях с использованием эффузионного метода Кнудсена, так и в условиях свободного испарения с открытой поверхности монокристаллов $LnBr_3$ (метод Ленгмюра). Выбор объектов исследования обусловлен тем обстоятельством, что сублимация бромидов лантанидов представляет в настоящее время значительный интерес для создания нового поколения высокоэффективных источников света – металл-галогенных ламп [15]. В данной статье представлены результаты, полученные для трибромида лантана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на серийном магнитном масс-спектрометре МИ 1201 ($\angle 90°$, радиус кривизны 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных исследований.

При изучении термодинамики сублимации испарение препарата $LaBr_3$ производилось из молибденовой эффузионной ячейки с отношением площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия (0.3 мм^2) ~400. Препарат загружался в ячейку из вакуумированных ампул при атмосферном давлении и с целью удаления сорбированной влаги обезвоживался в вакууме ~10^{-1} Па непосредственно в масс-спектрометре при температуре ~150°C в течение нескольких часов.

Температура ячейки, нагреваемой печью сопротивления, измерялась стандартной W-WRe термопарой. Показания термопары скорректированы введением поправки, определенной в точках плавления реперных веществ.

При изучении сублимации с открытой поверхности образцы монокристалла $LaBr_3$ размером 3 × × 3 × 10 мм укреплялись в цилиндрическом держателе, изготовленном из молибдена. Для сублимации экспонировалась (001) грань кристалла (3 × 3 мм), которая скалывалась непосредственно перед установкой испарителя в масс-спектрометр.

Испаритель и блок формирования ионного пучка оригинальной конструкции позволяли в одном эксперименте исследовать как нейтральную, так и ионную компоненту пара. Юстировка молекулярного пучка производилась перемещением ячейки-держателя в двух взаимно перпендикулярных направлениях при помощи сильфонного механизма.

Молекулярная компонента пара анализировалась при работе источника ионов в режиме электронного удара. Благодаря наличию коллиматора в ионизационную камеру попадала средняя часть молекулярного пучка. Ионизационная камера находилась под высоким потенциалом (3 кэВ). Образовавшиеся в ней ионы вытягивались и фокусировались в узкий пучок системой электростатических линз. Для отделения полезного сигнала от фона остаточных газов использовалась подвижная заслонка, расположенная между ячейкой и ионизационной камерой. Масс-спектры снимались при энергии ионизирующих электронов E_e = = 70 эВ и токе эмиссии с катода $I_э$ = 1 мА.

Действие прибора при исследовании ионной сублимации аналогично, с той лишь разницей, что высокий потенциал подавался непосредственно на ячейку или держатель кристалла. В этом случае ионы термического происхождения, образовавшиеся внутри эффузионной ячейки или на поверхности кристалла, вытягивались небольшим электрическим полем (с напряженностью 10^4–

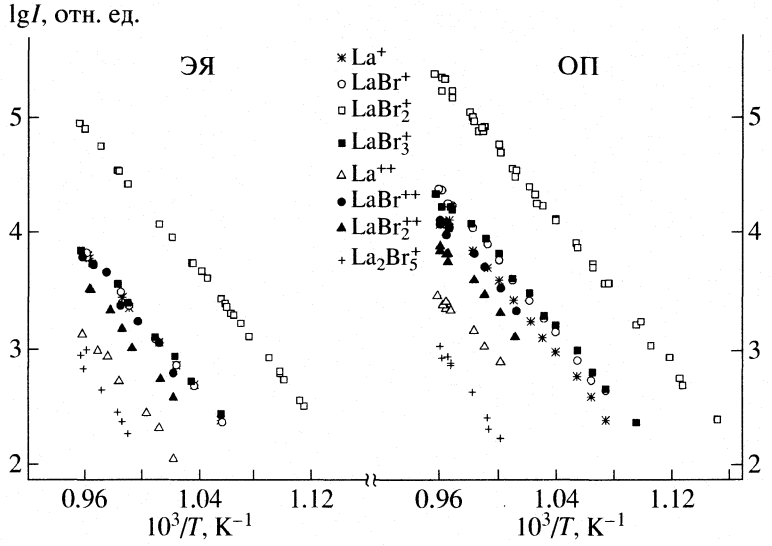


Рис. 1. Температурные зависимости ионных токов, измеренных в режимах исследования сублимации $LaBr_3$ из эффузионной ячейки (ЭЯ) и с открытой поверхности (ОП) монокристалла; I – ионный ток.

10^5 В/м), создаваемым между ячейкой и коллиматором. Установленный на выходе из источника ионов отклоняющий конденсатор позволял подобрать условия, обеспечивающие регистрацию ионов, вытягиваемых только из внутренней полости ячейки.

Для измерения в одном эксперименте как положительных, так и отрицательных ионов предусмотрена возможность изменения направления тока в анализирующем электромагните, а также полярности датчика Холла и потенциалов на ячейке и электродах ионно-оптической системы. Время переключения из одного режима в другой составляет ~1 мин.

После разделения по массам в магнитном поле ионы попадают на коллектор и регистрируются вторичным электронным умножителем (ВЭУ) в комбинации с электрометрическим усилителем. Чувствительность схемы регистрации в режиме измерения постоянного тока положительных ионов составляет 10^{-17} А. При регистрации отрицательных ионов данная чувствительность может несколько отличаться от этой величины ввиду другого механизма воздействия ионного пучка на входной динод ВЭУ. Высокий рабочий вакуум (до 10^{-5} Па) в масс-спектрометре обеспечивался тремя магниторазрядными насосами.

Исследованные препараты $LaBr_3$ со степенью чистоты 99.99% синтезированы по известной NH_4Br-методике [16, 17], включавшей следующие стадии: растворение оксида лантана в HBr, добавление бромистого аммония в пропорции La : NH_4Br, равной 1 : 3.5, с последующим выпариванием раствора, измельчением остатка и его нагреванием в потоке аргона до 150°C, а затем медленным нагревом в вакууме до температур разложения ~450°C. Брутто-реакции синтеза описываются уравнениями:

$$La_2O_3 + 6HBr + 6NH_4Br \longrightarrow 2(NH_4)_3LaBr_6 + 3H_2O, \quad (I)$$

$$(NH_4)_3LaBr_6 \longrightarrow LaBr_3 + 3NH_4Br. \quad (II)$$

Монокристалл $LaBr_3$ выращивался по вертикальной методике Бриджмана из порошка трибромида лантана, запаянного в кварцевые ампулы. Все манипуляции синтеза препарата и роста кристалла проводились в сухом шкафу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулярная сублимация

Масс-спектры. Качественный состав ионов зарегистрированных в масс-спектре электронного удара в интервале температур 848–1046 K как в условиях эффузионных измерений, так и при сублимации с открытой поверхности монокристалла оказался одинаковым, а именно: La^+, $LaBr^+$, $LaBr_2^+$, $LaBr_3^+$, La^{++}, $LaBr^{++}$, $LaBr_2^{++}$ и $La_2Br_5^+$. В отличие от работ [7,18], в которых не изучался эффект фрагментации с образованием двухзарядных ионов, нами обнаружен их достаточно существенный вклад в суммарный ток ионов, образующихся при взаимодействии сублимационного молекулярного пучка с пучком электронов. Температурные зависимости ионных токов приведены на рис. 1 в виде функции $\lg I - 1/T$.

Масс-спектр также представлен в качестве примера при $T = 954$ K в табл. 1, где для сравнения приведены масс-спектры из ранее проведенных исследований. Там же даны энергии появления AE ионов, полученные методом линейной экстра-

Таблица 1. Масс-спектры электронного удара в режимах исследования сублимации из эффузионной ячейки (ЭЯ) и с открытой поверхности (ОП) монокристалла и энергии появления ионов (*AE*)

Величина	*T*, K	E_e, эВ	La^+	$LaBr^+$	$LaBr_2^+$	$LaBr_3^+$	La^{++}	$LaBr^{++}$	$LaBr_2^{++}$	$La_2Br_5^+$	Ссылка
I, % (ЭЯ)	954	70	8.9	9.1	100	10.3	1.3	7.6	4.1	0.34	
	954	35	10.9	29.3	100	10.3				0.34	[7]
	986	?	20	20	100	6				0.7	[18]
I, % (ОП)	954	70	7.2	10.9	100	12.7	2.1	7.7	4.6	0.22	
AE, эВ			21.1	15.1	11.0	9.3	33.9	30.7	27.0	11.0	
			19.7	15.1	10.2	9.4					[18]

Примечание. Масс-спектры приведены с учетом изотопных разновидностей ионов. Погрешность в потенциалах появления оценивается в ±0.5 эВ; *I* – относительная величина ионного тока.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1)

Ион	*A*	*B*	Δ*T*, K	*N*	*A*	*B*	Δ*T*, K	*N*
	Режим ЭЯ				Режим ОП			
La^+	15.07 ± 0.12	18.30 ± 0.12	947–1040	8	15.52 ± 0.26	22.07 ± 0.27	931–1041	14
$LaBr^+$	15.16 ± 0.22	18.40 ± 0.22	946–1041	8	15.98 ± 0.16	22.73 ± 0.16	931–1043	14
$LaBr_2^+$	15.33 ± 0.07	19.62 ± 0.07	897–1046	25	15.95 ± 0.11	23.66 ± 0.11	868–1046	38
$LaBr_3^+$	14.50 ± 0.36	17.76 ± 0.36	947–1044	8	14.91 ± 0.27	21.67 ± 0.27	913–1044	15
La^{++}	16.66 ± 0.83	19.14 ± 0.83	978–1044	7	13.57 ± 0.59	19.48 ± 0.57	999–1044	8
$LaBr^{++}$	15.66 ± 1.02	18.85 ± 1.01	978–1044	7	14.81 ± 0.76	21.35 ± 0.74	988–1042	9

Обозначения: *N* – число измерений.

поляции припороговых участков КЭИ[1] с использованием Ag и H_2O в качестве стандартов для калибровки шкалы энергий ионизирующих электронов.

Анализ коэффициентов эмпирического линейного уравнения

$$\lg I = -A \times 10^3/T + B \qquad (1)$$

(табл. 2), величин *AE*, находящихся в хорошем согласии с результатами авторов [18], форм кривых эффективности ионизации, не содержащих выраженных изломов, позволяет заключить, что ионы La^+, $LaBr^+$, $LaBr_2^+$, $LaBr_3^+$, La^{++}, $LaBr^{++}$, $LaBr_2^{++}$ образуются преимущественно из мономерных молекул $LaBr_3$, с пренебрежимо малыми возможными фрагментационными вкладами из димерных молекул La_2Br_6, доминирующим продуктом ионизации которых являются ионы $La_2Br_5^+$. Это находится в согласии с выводами авторов [7,18]. Некоторое различие, наблюдаемое в масс-спектрах из разных работ в соотношении токов фрагментарных ионов, обладающих, как известно, избыточными кинетическими энергиями, по-видимому, может быть следствием различий в геометрии источников ионов, взаимной пространственной ориентации молекулярного, электронного и ионного пучков[2] и особенностей фокусировок ионно-оптической системы.

Термодинамика сублимации. Парциальные давления молекул в паре рассчитывались по стандартной масс-спектрометрической методике при ионизации электронным ударом с использованием соотношения

$$p_i = \frac{kT}{\sigma_i^{mol}} \sum_j \frac{I_{ij}}{\gamma_j a_j}, \qquad (2)$$

где k – константа чувствительности прибора (определена в отдельном эксперименте при испарении серебра), T – температура ячейки, σ^{mol} – полное сечение ионизации i-й молекулы при рабочей энергии ионизирующих электронов (рассчитано на основе сечений ионизации атомов σ^{at}

[1] Использование линейного закона для двухзарядных ионов, для которых вполне вероятен квадратичный или иной пороговый закон, является достаточно грубым приближением.

[2] В частности, в отличие от работы [7], где молекулярный и ионный пучки взаимно перпендикулярны, в нашей установке они соосны.

[19] по выражению $\sigma^{mol} = 0.75\sum_j \sigma_j^{at}$ [20]), $\sum_j I_{ij}/(a_j\gamma_j)$ – полный ионный ток всех типов ионов, образующихся из молекулы i, a – коэффициент, учитывающий природную распространенность изотопов измеренного иона, γ – коэффициент ионно-электронной конверсии (принято $\gamma \sim M^{-1/2}$ [21], M – молекулярная масса иона).

Температурные зависимости давления p (Па) насыщенного пара мономерных и димерных молекул аппроксимированы уравнениями:

$$\lg p(LaBr_3) = (-15.708 \pm 0.056) \times 10^3/T + (14.894 \pm 0.059), \quad T = 897\text{–}1046 \text{ K}, \tag{3}$$

$$\lg p(La_2Br_6) = (-20.702 \pm 1.948) \times 10^3/T + (17.364 \pm 1.895), \quad T = 1010\text{–}1044 \text{ K}. \tag{4}$$

Со знаком ± дано стандартное отклонение.

На рис. 2 парциальные давления молекул насыщенного пара над кристаллическим трибромидом лантана приведены вместе с результатами масс-спектрометрического исследования [7], а также данными [18, 22, 23] по общему давлению пара. Как видно из рис. 2, вся совокупность литературных данных демонстрирует разброс по давлению молекул $LaBr_3$, существенно превышающий порядок величины. Значительно лучшее согласие результатов данной работы наблюдается с результатами авторов [22] и наиболее поздней работы [18]. Различие в давлениях, полученных по масс-спектрометрическим методикам, обусловлено погрешностями в определении констант чувствительности. При этом следует отметить, что соотношения давлений мономерных и димерных молекул в данной работе и в [7] хорошо согласуются. Сходное значение данного соотношения, но лишь при одной температуре, получено и авторами [18] во вспомогательных исследованиях масс-спектрометрическим методом[3] (см. табл. 1).

Энтальпии сублимации кристалла $LaBr_3$ в виде мономерных и димерных молекул определены на основе температурных зависимостей парциальных давлений компонент насыщенного пара с использованием методики обработки экспериментальных данных по II и III законам термодинамики. Необходимые для вычислений термодинамические функции $LaBr_3$ в конденсированном состоянии рассчитаны Г.А. Бергманом (ОИВТ РАН) [24]. Термодинамические функции $LaBr_3$ и La_2Br_6 в газообразном состоянии рассчитаны нами в приближении "жесткий ротатор – гармонический осциллятор". Для $LaBr_3$ использованы молекулярные постоянные, рекомендованные авторами [4] на основе анализа имеющихся результатов экспериментальных и теоретических исследований. Для La_2Br_6 взяты молекулярные постоянные, рассчитанные *ab initio* Ковачем [25]. Использованные функции приведенной энергии Гиббса $\Phi°(T) = -(G°(T) - H°(0))/T$ аппроксимированы полиномом вида [20]

$$\Phi°(T) = a + b\ln x + c \times 10^{-4}x^{-2} + dx^{-1} + ex + fx^2 + gx^3 \quad (x = T \times 10^{-4}), \tag{5}$$

параметры которого приведены в табл. 3.

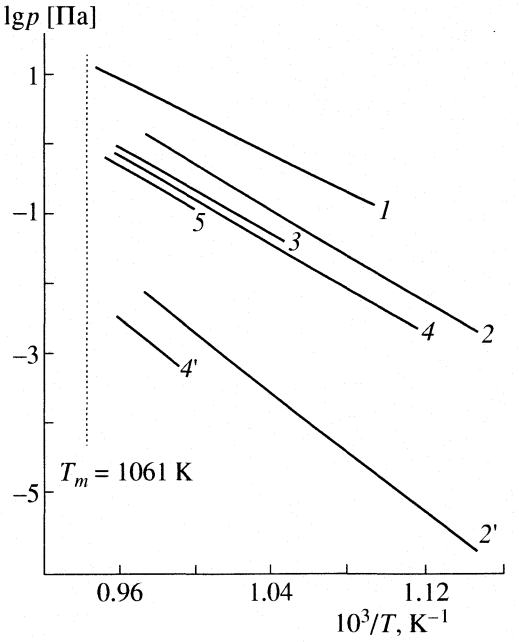


Рис. 2. Температурные зависимости давлений молекул насыщенного пара $LaBr_3$; $p(LaBr_3)$: *1* – [23], *2* – [7], *3* – [18], *4* – наши данные, *5* – [22]; $p(La_2Br_6)$: *2'* – [7], *4'* – наши данные.

Результаты обработки всей совокупности экспериментальных данных по давлению насыщенного пара, включая литературные, по методикам II и III законов термодинамики на основе единого набора термодинамических функций представлены в табл. 4.

При формальном анализе результатов наилучшее согласие величин, полученных по обоим законам, наблюдается в [22] и данной работе. Кроме того, хорошо согласуются значения данные в [18] и [26]. При рассмотрении энтальпий сублимации, определенных по III закону, величина, полученная в настоящей работе, очень хорошо согласуется с результатами работ [18, 22, 26], тогда как в [7] и особенно в [23] она оказывается существенно ниже. Более детальный анализ результатов основывается на выявлении температурного хода рассчитанных по III закону энтальпий, по которому можно судить о надежности исходных экспериментальных данных (при условии высо-

[3] Масс-спектр приведен без описания условий эксперимента.

Таблица 3. Значения параметров полинома (5)

Соединение	Ф°(*T*), Дж/(моль K)						
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
$LaBr_3$	599.938	81.8494	−8.28424	0.442156	16.8896	−50.0233	72.3556
La_2Br_6	1107.20	180.665	−17.1836	1.02650	29.3746	−86.8675	125.136
$LaBr_3$(кр.)	106.729	1.13524	134.937	−2.00437	1703.37	−6351.80	13150.3

Таблица 4. Энтальпии (в кДж/моль) и энтропии (в Дж/(моль K)) сублимации $LaBr_3$ в виде мономерных и димерных молекул

ΔT, K	*N*	$T_{ср}$	II закон			III закон	Ссылка
			$\Delta_s H°(T_{ср})$	$\Delta_s S°(T_{ср})$	$\Delta_s H°(298.15)$	$\Delta_s H°(298.15)$	
$LaBr_3$(кр.) = $LaBr_3$(г)							
897–1046	25	958	300.7 ± 1.1	189.5 ± 1.2	319.1 ± 1.1	320 ± 10	Данная работа
855–1045	41	1000	294.7 ± 2.9	185.8 ± 3.8	314.6 ± 2.9	318 ± 10	[18]
873–1029	66	952	309.1 ± 1.1	207.3 ± 1.1	327.2 ± 1.1	311 ± 10	[7]
1305–1526	?	1416	225.3	120.1	323.6	320 ± 10	[26]
1002–1052	6	1027	301.0 ± 4.4	186.6 ± 4.3	321.9 ± 4.5	323 ± 10	[22]
915–1057	3	984	260.8	172.4	280.1	296 ± 10	[23]
2$LaBr_3$(кр.) = La_2Br_6(г)							
1010–1044	7	1028	396 ± 37	236 ± 36	426 ± 37	451 ± 30	Данная работа
873–1029	66	952	409.9 ± 1.9	262.2 ± 1.6	435.3 ± 1.9	440 ± 30	[7]

Примечания. Для величин, рассчитанных по II закону, со знаком "±" приведено стандартное отклонение; по III закону – предельная погрешность, учитывающая статистическую погрешность и систематические погрешности в температуре, давлении и функциях приведенной энергии Гиббса. $T_{ср}$ – средняя гармоническая температура. В работе [26] давление насыщенного пара измерялось над жидким $LaBr_3$.

кой надежности используемых термодинамических функций), а также на сравнении энтропий сублимации, определенных экспериментально по II закону и вычисленных теоретически. Результаты такого анализа представлены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что подобный подход свидетельствует о более высокой надежности результатов настоящего исследования, так же как и результатов работ [18, 22] по сравнению с результатами [7, 23]. Для последних наблюдается как выраженный ход в величинах энтальпий сублимации, рассчитанных при разных температурах, так и наибольшее расхождение в энтропиях.

Величины энтальпии сублимации в виде димерных молекул, рассчитанные по II и III закону (табл. 4), согласуются друг с другом. Аналогичное согласие наблюдается для величин, приведенных в работе [7].

Свободная сублимация. Масс-спектр, зарегистрированный в режиме сублимации Ленгмюра, свидетельствует о том, что димерные молекулы La_2Br_6 также присутствуют в сублимационном потоке с открытой поверхности монокристалла $LaBr_3$. Однако соотношение концентраций "димер–мономер" больше в пучке из эффузионного отверстия, нежели при свободной сублимации. Например, при T = 1050 K значение $p(La_2Br_6)/p(LaBr_3)$ составляет 5.2×10^{-3} в первом случае и 2.4×10^{-3} – во втором. Иными словами, коэффициенты сублимации мономеров и димеров отличаются.

Методом молекулярных пучков установлено, что образование молекул олигомеров из молекул мономеров на террасах поверхности ионных кристаллов маловероятно [27]. Поэтому поверхностная олигомеризация должна быть локализована непосредственно у ступеней испарения в результате слияния мигрирующих вдоль ступеней мономеров. Другой механизм образования олигомеров подразумевает непосредственно их отрыв в "готовом" виде от кинков – изломов ступеней испарения. Ключевым параметром обоих механизмов является энергия отрыва молекул от кинка, которая, в основном, определяет и величину энергии активации сублимации.

Различие в энергиях отрыва от кинка на свободной поверхности при сублимации в условиях Ленгмюра и на поверхности, находящейся в динамическом равновесии с паровой фазой при субли-

мации в условиях Кнудсена, может быть вызвано особенностями морфологического развития поверхности и релаксации кристаллической решетки вблизи кинков. Однако нами такого различия в энергетических характеристиках не обнаружено. В частности, энергии активации сублимации кристалла трибромида лантана в виде мономеров и димеров, определенные по коэффициентам регрессии зависимостей

$$\lg\left(\sum_j I_j T/(a_j\gamma_j)\right) - 1/T$$

(j: La^+, $LaBr^+$, $LaBr_2^+$, $LaBr_3^+$, La^{++}, $LaBr^{++}$ и $LaBr_2^{++}$)

и

$$\lg I_{La_2Br_5^+} T - 1/T,$$

составили: $E_s(LaBr_3, 971\ K) = 300.6 \pm 1.8$ кДж/моль и $E_s(La_2Br_6, 1026\ K) = 381 \pm 15$ кДж/моль соответственно. Первая величина совпадает с энтальпией сублимации мономера $\Delta_s H°(958\ K) = 300.7 \pm \pm 1.1$ кДж/моль. Что касается второй величины, то низкие интенсивности сигнала ионов $La_2Br_5^+$, узкий температурный интервал регистрации и, соответственно, большая погрешность измерений не позволяют соотнести ее с такой же надежностью с энтальпией сублимации димера 396 ± 37 кДж/моль, хотя в пределах погрешностей их также можно принять равными.

С позиций TLK модели поверхности модель свободной сублимации [28] предсказывает, что концентрация сублимирующих частиц, локализованных у ступеней, практически не должна отличаться от равновесной, тогда как их концентрация на террасах будет определяться таким кинетическим параметром, как среднее смещение частицы при поверхностной самодиффузии d [29]:

$$d = r\exp\left(\frac{E_{des} - E_{diff}}{2kT}\right), \qquad (6)$$

где r – среднее расстояние диффузионного прыжка, E_{diff} и E_{des} – энергии активации поверхностной самодиффузии на террасе и десорбции с нее, соответственно. Именно параметр d при данном расстоянии между ступенями испарения λ определяет парциальные коэффициенты сублимации, как в [30, 31]

$$\alpha_s = \frac{d}{\lambda}\mathrm{th}\left(\left(\frac{\lambda}{d}\right).\right) \qquad (7)$$

Таким образом, меньшее значение α_s для димеров по сравнению с мономерами (различие приближенно оценивается фактором 2), по всей видимости, обусловлено закономерностями поверхностной диффузии, что может представлять интерес для изучения методом молекулярных пучков.

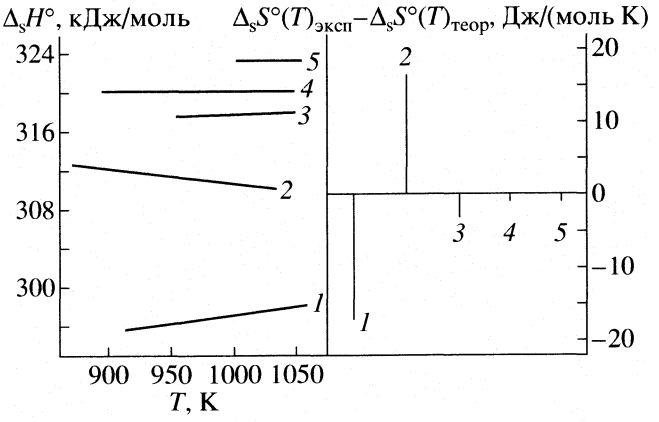


Рис. 3. Результаты анализа температурного хода в величинах $\Delta_s H°(LaBr_3, 298.15)$ и разности $\Delta_s S°(LaBr_3,T)_{эксп} - \Delta_s S°(LaBr_3,T)_{теор}$: *1* – [23], *2* – [7], *3* – [18], *4* – наши данные, 5 – [22].

Ионная сублимация

В данной работе впервые изучена сублимация ионов с поверхности $LaBr_3$. Как и в предыдущих работах при изучении термической эмиссии ионов трифторидом [32] и трихлоридом [33] лантана, нами было обнаружено, что трибромид лантана сублимирует только в виде отрицательных ионов вида Br^-, $LaBr_4^-$ и $La_2Br_7^-$. (Здесь не принимается во внимание всегда наблюдаемая эмиссия положительных ионов щелочных металлов, присутствующих в препарате как примесь.) Принципиальная новизна настоящего исследования заключается в проведении измерений ионной сублимации $LaBr_3$ как из эффузионной камеры, так и с поверхности монокристалла. Количественный состав ионных пучков в двух режимах измерений представлен в табл. 5. Как видно из табл. 5, основное различие масс-спектров состоит в том, что сигнал атомарных ионов Br^- существенно ниже в случае режима ОП. Этот результат сразу привлек внимание по следующей методической причине.

Таблица 5. Масс-спектры ионной сублимации в режимах измерений ЭЯ и ОП

Величина	T, K	Br^-	$LaBr_4^-$	$La_2Br_7^-$
I, % (ЭЯ)	1048	0.022	100	2.9
I, % (ОП)	1048	0.0054	100	2.9

Примечание. Масс-спектры приведены с учетом изотопных разновидностей ионов.

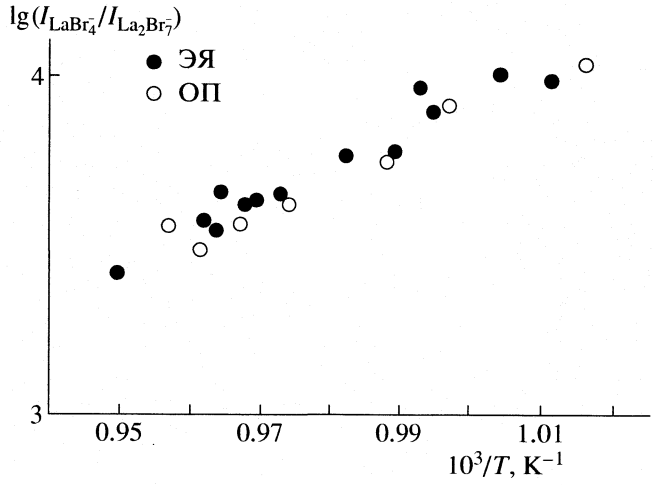


Рис. 4. Зависимости отношения токов $I(LaBr_4^-)/I(La_2Br_7^-)$ от обратной температуры в режимах ЭЯ и ОП.

Одним из важных применений метода высокотемпературной масс-спектрометрии является определение термохимических характеристик газообразных молекулярных ионов, образующихся на поверхности ионных кристаллов в условиях термодинамического равновесия [34]. Например, энтальпия образования ионов $LaBr_4^-$ может быть определена при изучении гетерофазной ионно-молекулярной реакции вида

$$LaBr_4^- = LaBr_{3(кр)} + Br^-. \qquad (III)$$

Систематическая погрешность в определении константы равновесия данной реакции, рассчитываемой по отношению ионных токов $I(Br^-)$ и $I(LaBr_4^-)$, связана с проблемой вероятной регистрации галоген-анионов, образующихся на наружной поверхности эффузионной ячейки [32, 33]. Изучение ионной сублимации с поверхности монокристалла с использованием вытягивающего электрода-коллиматора позволяет полностью избавиться от этой проблемы. В этом случае, однако, возникает вопрос другого характера: обоснован ли расчет константы равновесия реакции (III) по токам, регистрируемым в режиме ОП или, иными словами, насколько правомерно использование в данном случае квазиравновесного подхода?

Прежде всего здесь уместно отметить, что применение методики обращения полярности вытягивающего электрического поля [35] продемонстрировало, что за время обращения накопления ионов на поверхности не происходит, что, в частности, исключает рассмотрение дислокаций, выходящих на поверхность кристалла [36], в роли источников бром-анионов. Поэтому, по всей вероятности, адионы Br^- продуцируются непосредственно на поверхности при отрыве от кинков.

Если представить, что ионы $LaBr_4^-$ и $La_2Br_7^-$ образуются путем последовательного присоединения адмолекул $LaBr_3$ к адиону Br^-, т.е. представляют гомологи ряда $La_nBr_{3n+1}^-$, то обоснованием справедливости расчета K_p реакции типа (III) по данным, полученным в режиме ОП, может служить одинаковое соотношение токов $I(LaBr_4^-)/I(La_2Br_7^-)$ при разных температурах в режимах равновесной и свободной сублимации. Температурная зависимость данного соотношения приведена на рис. 4. Из рисунка видно, что в пределах погрешности измерений величина $I(LaBr_4^-)/I(La_2Br_7^-)$ практически неизменна при переходе от режима ЭЯ к режиму ОП.

Другим убедительным аргументом может служить сравнение результатов расчета термодинамической стабильности газообразных ионов $LaBr_4^-$ по экспериментальным данным и современными квантово-химическими методами[4]. Энергия отрыва бром-аниона от иона $LaBr_4^-$ по нашим экспериментальным данным составила (0 K): 302 ± ± 10 кДж/моль. Теоретический расчет, выполненный методом функционала плотности, приводит к величине 303 кДж/моль. Такое совпадение результатов свидетельствует о том, что изучение ионной сублимации монокристаллов LnX_3 позволяет получать надежные данные о термохимических свойствах отрицательных ионов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32496).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myers C.E., Graves D.T.* // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. P. 440.
2. *Oppermann H., Schmidt P.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. B. 631. S. 1309.
3. *Pankratz L.B.* Thermodynamic Properties of Halides, Bulletin / U.S. Department Int., Bureau of Mines 674: Washingtom, DC, 1984.
4. *Kovacs A., Konings R.G.M.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2004. V. 33. P. 377.
5. *Rycerz L., Ingier-Stocka E., Ziolek B. et al.* // Naturforsch. 2004. V. 59a. P. 825.
6. *Кудин Л.С., Воробьев Д.Е.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1395.
7. *Gietmann Cl., Hilpert K., Nickel H.* Thermodynamische Eigenschaften von Halogeniden der Lanthaniden. Forschungszentrum Julich, 1997.
8. *Oczko G., Macalik L., Legendziewicz Ja., Hanuza J. J.* // J. Alloys Comp. 2006. V. 380. P. 327.
9. *Krämer K.W., Dorenbos P., Güdel H.U., van Eijk C.W.E.* // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 2773.

[4] Данный материал находится в процессе подготовки к публикации.

10. *Butman M.F., Kudin L.S., Smirnov A.A., Munir Z.A.* // Int. J. Mass Spectrom. 2000. V. 202. P. 121.
11. *Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A.* // Ibid. 2000. V. 194. P. 69.
12. *Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A.* // J. Mater. Synthesis Processing. 2000. V. 8. P. 93.
13. *Butman M.F., Kudin L.S., Smirnov A.A., Munir Z.A.* // Ibid. 1999. V. 7. P. 115.
14. *Chernov A.A.* // J. Cryst. Growth. 2004. V. 264. P. 499.
15. *Markus T., Niemann U., Hilpert K.* // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 372.
16. *Meyer G., Wickleder M.S.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. by K.A. Gschneidner and L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 2000. V. 28. Ch. 177. P. 53.
17. *Meyer G.* // Inorg. Synth. 1989. V. 25. P. 146.
18. *Brunetti B., Villani A.R., Piacente V., Scardala P.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 231.
19. *Mann J.B.* // Recent Developments in Mass Spectrometry / Ed. by K. Ogata, T. Haykawa. University of Tokyo Press, 1970. P. 814.
20. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. /Под ред. В.П. Глушко М.: Наука, 1978–1984.
21. *Gilles P.W., Conard B.R., Sheldon R.I., Bennet J.E.* // Thermodynamics of Nuclear Materials. IAEA, Vienna, 1975. V. 2. P. 499.
22. *Shimazaki V.E., Niwa K.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1962. B. 314. S. 21.
23. *Harrison E.R.* // J. Appl. Chem. 1952. V. 2. P. 601.
24. База данных ИВТАНТЕРМО – 2006.
25. *Kovác A.* // Chem. Phys. Letters. 2000. V. 319. P. 238.
26. *Махмадмуродов А., Темурова М., Шарипов А.* // Изв. АН Таджикской ССР, Отд. физ.-мат., хим. и геолог. наук. 1989. Т. 111. № 1. С. 39.
27. *Dabringhaus H., Meyer H.J.* // J. Crystal Growth. 1983. V. 61. P. 91, 95.
28. *Hirth J.P., Pound G.M.* Condensation and Evaporation. Oxford: Pergamon Press, 1963.
29. *Meyer H.J., Dabringhaus H.* // Current Topics in Material Science / Ed. by E. Kaldis. North-Holland, Amsterdam, 1978. V. 1. P. 47.
30. *Hirth J.P., Pound G.M.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1216.
31. *Surek T., Pound G.M., Hirth J.P.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 5157.
32. *Пятенко А.Т., Гусаров А.В., Горохов Л.Н.* // ТВТ. 1981. Т. 19. № 2. С. 329.
33. *Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 2880.
34. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
35. *Butman M.F., Dabringhaus H.* // Surf. Sci. 2003. V. 540. P. 313.
36. *Dabringhaus H., Butman M.F.* // Ibid. 2004. V. 560. P. 167.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 236–240

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.1'173

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (α,α'-ДИПИРИДИЛ)*бис*(4-МЕТОКСИ-3,6-ДИ-*трет*-БУТИЛ-*о*-БЕНЗОСЕМИХИНОН)КОБАЛЬТА МЕЖДУ $T \longrightarrow 0$ И 320 K

© 2008 г. Г. А. Абакумов*, М. П. Бубнов*, В. К. Черкасов*, Н. А. Скородумова*, А. В. Арапова*, Н. Н. Смирнова**

**Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород,*

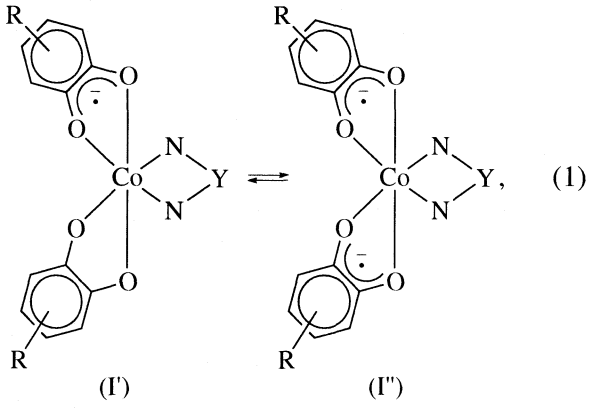
***Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского*

E-mail: smirnova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 01.11.2006 г.

Методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии изучена теплоемкость (α,α'-дипиридил)*бис*(4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта в области 7–320 K. В интервале 134–222 K выявлено физическое превращение, сопровождающее обратимый переход семихинон-катехолатного комплекса низкоспинового кобальта в *бис*-семихиноновый аддукт высокоспинового кобальта. Определены энтальпия и энтропия этого редокс-изомерного превращения. По полученным данным вычислены стандартные термодинамические функции комплекса $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T)–H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T)–H^\circ(0)$ в области от $T \longrightarrow 0$ до 320 K. На основании анализа низкотемпературной теплоемкости с использованием теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального обобщения сделан вывод о преимущественно цепочечной структуре комплекса.

В девяностые годы двадцатого века появился ряд публикаций, посвященных редокс-изомерии в кристаллической фазе. Редокс-изомерия – это обратимый внутримолекулярный перенос электрона металл–лиганд. Редокс-изомерный переход, происходящий в кристаллической фазе, сопровождается изменением спинового состояния металла (spin-crossover). Большинство работ, посвященных редокс-изомерии в твердой фазе, рассматривают комплексы кобальта [1–4] или марганца [5] состава (N–N)M(*о*-diox)$_2$ (где M – кобальт или марганец; diox = моно- и/или дианион пространственно-замещенного *о*-хинона)



(1)

где I' – низкоспиновая форма (α,α'-bpy)Co(SQ)(Cat); Co(III), d6, low spin, S = 0; DBSQ, S = 1/2; DBCat, S = 0; где I'' – высокоспиновая форма (α,α'-bpy)Co(SQ)$_2$; Co(II), d7, high spin, S = 3/2; DBSQ, S = 1/2; R – заместитель; SQ – анион-радикал *о*-хинона, Cat – дианион соответствующего *о*-хинона; Y – органический или элементоорганический мостик.

Ранее нами сообщалось, что редокс-изомерное превращение (α,α'-bpy)(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat)Co(III) (I') в (α,α'-bpy)(3,6-DBSQ)$_2$Co(II) (I'') сопровождается физическим переходом [6] (где 3,6-DBSQ и 3,6-DBCat – анион-радикал и дианион 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона). При нагревании низкоспиновая форма I' переходит в высокоспиновую форму I'', а при охлаждении, наоборот, I'' в I', что хорошо иллюстрируется кривой $C_p^\circ = f(T)$ (рис. 1) (приводится из [6]), полученной для интервала температур 5–350 K.

Энергия (а соответственно, и температура) перехода одной формы комплекса в другую зависит от ряда факторов. В первую очередь, это энергия групповых орбиталей катехолатного и *о*-семихинонового лигандов относительно низших вакантных орбиталей комплекса, носящих преимущественно металлический характер (рис. 2). Второй фактор – природа нейтрального N-донорного лиганда [2]. Относительная энергия $\pi^*_{Cat} + \pi^*_{SQ}$, в свою очередь, зависит от окислительно-восстановительного потенциала катехолатного лиганда.

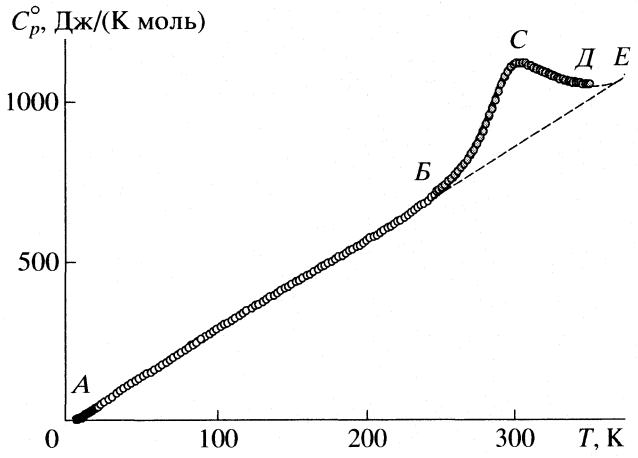


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости *бис-о*-семихинонового комплекса кобальта с α,α'-дипиридилом: *АБ* – редокс-изомера I' – семихинон-катехолатного комплекса Co^{3+}; *БСД* – кажущаяся теплоемкость смеси редокс-изомеров: семихинон-катехолатного комплекса Co^{3+} (I') и *бис*-семихинонового комплекса Co^{2+} (I") в интервале превращения I' ⟶ I"; *БЕ* (пунктир) – теплоемкость смеси изомеров I' и I" приводится из [6].

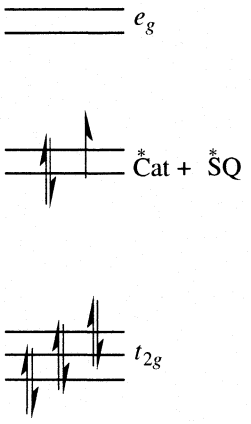


Рис. 2. Качественная диаграмма энергий молекулярных орбиталей комплекса I'.

Известно, что введение дополнительных донорных заместителей в 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинон изменяет его потенциал восстановления [7]. Полагая, что первый потенциал восстановления *о*-хинона коррелирует со вторым, можно считать, что замена протона в 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хиноне на метокси-группу должна понизить энергию $\pi^*_{Cat} + \pi^*_{SQ}$ в соответствии с $E_{1/2} = -0.39$ и -0.48 В для заместителя R = H и OCH_3 в четвертом положении 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинона. Следует подчеркнуть, что введение заместителя в положение 4 не влияет на стерическую загруженность *о*-хинонового лиганда, а следовательно, не должно вызывать сильного возмущения во внутренней координационной сфере комплекса.

Комплекс (α,α'-bpy)Co(4-MeO-3,6-DBSQ)$_2$ (II), в котором 4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон (4-MeO-3,6-DBSQ) имеет более отрицательный потенциал восстановления по сравнению с потенциалом восстановления незамещенного 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинона, был получен по реакции замещения *о*-хинона на α,α'-дипиридил [8]. Комплекс охарактеризован методами магнетохимии, ИК- и ЭПР-спектроскопии [8]. S-образный перегиб на кривой температурной зависимости магнитного момента лежит в области 150–190 K.

Цель настоящей работы – изучение теплоемкости этого комплекса в области 7–320 K, выявление физических превращений, определение их температур и термодинамических характеристик, расчет термодинамических функций для широкой области температур; оценка фрактальной размерности D при $T < 50$ K для выяснения характера гетеродинамичности [9, 10] исследуемого соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца. Образец, использованный для калориметрических измерений, был синтезирован по реакции замещения α,α'-дипиридилом одного хинонового фрагмента в *трис*(4-MeO-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальте в гексане при 333 K [4]. Получен чистый комплекс в виде серо-зеленых игл. По данным элементного анализа найдено (мас. %): C 66.73, H 7.14, Co 7.80; вычислено для $C_{40}H_{52}N_2O_6Co$: C 67.11, H 7.32, Co 8.23. Молекулярная масса исследованного комплекса была рассчитана по таблице стандартных атомных масс ИЮПАК [11].

Аппаратура и методика измерений. Для изучения температурной зависимости теплоемкости и температуры физического превращения исследуемого комплекса в области 7–320 K применяли полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр, сконструированный и изготовленный в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской области). Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в [12, 13]. Поверку надежности работы калориметра осуществляли измерениями C_p° эталонных образцов синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-1. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать значения C_p° веществ с погрешностью ±2% до 15 K, ±0.5% в интервале 15–40 K и ±0.2% в области 40–320 K.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) (α,α'-дипиридил)*бис*(4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта (M = 715.80 г/моль)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		218.67	761.6	317.94	990.5
91.48	331.4	221.10	767.4	320.91	997.7
93.83	340.6	223.53	772.0	Серия 4	
96.32	350.4	225.95	774.8	7.59	11.7
98.80	360.9	Серия 2		7.96	13.2
101.28	370.9	154.70	583.6	8.32	14.3
103.75	380.6	157.87	597.8	8.69	15.6
106.22	389.6	161.27	615.3	9.08	17.1
108.69	399.0	164.66	631.2	9.49	18.6
111.16	409.5	168.04	648.0	9.92	20.2
113.62	420.0	Серия 3		10.4	22.0
116.10	428.6	180.09	692.8	10.9	23.8
118.57	437.9	183.48	701.6	11.4	25.8
121.04	447.6	186.87	709.7	11.9	27.9
123.50	457.4	190.25	714.3	12.6	30.7
125.97	466.0	193.62	720.7	13.3	33.3
128.43	476.2	197.00	726.7	14.0	36.0
130.94	486.1	200.38	731.6	14.8	39.0
133.40	495.1	203.76	737.9	15.71	42.64
135.86	506.4	207.13	742.7	16.53	45.97
138.32	515.5	210.50	748.3	17.38	49.29
140.77	526.1	213.87	755.6	18.25	53.17
143.22	537.2	217.23	759.6	19.14	57.41
145.67	547.6	220.61	764.2	20.06	61.18
148.12	557.1	223.98	771.4	22.24	69.67
150.57	567.1	227.34	777.4	24.88	80.60
153.02	578.5	230.69	783.7	27.47	91.70
155.47	588.8	234.09	789.0	30.05	102.9
157.92	599.2	237.45	796.6	32.62	112.6
160.37	610.5	240.80	802.2	35.18	121.8
162.82	623.3	244.14	807.6	37.73	131.5
165.27	634.2	247.48	815.2	40.28	140.7
167.71	645.8	250.81	822.5	42.82	150.3
170.20	658.8	254.13	829.7	45.35	159.5
172.64	667.9	257.45	837.1	47.89	168.2
175.08	678.7	260.76	843.8	50.43	178.8
177.53	687.4	264.06	852.8	52.96	190.4
179.97	693.9	267.35	861.9	55.48	199.2
182.41	701.2	270.63	869.0	58.01	209.3
184.85	706.9	273.91	875.0	60.54	219.7
187.29	712.8	277.16	882.4	63.13	227.5
189.73	716.2	280.40	889.1	65.66	236.9
192.18	720.0	283.63	897.9	68.15	247.7
194.62	724.4	286.80	904.7	70.65	256.5
197.07	727.6	289.99	911.5	73.17	265.6
199.51	733.0	293.18	919.7	75.69	273.7
201.78	735.8	296.36	930.1	78.20	281.5
204.05	740.2	299.50	939.0	80.71	289.8
206.49	743.1	302.64	944.7	83.22	298.9
208.93	747.2	305.75	954.3	85.73	307.1
211.37	751.7	308.84	962.0	88.23	318.0
213.80	756.4	311.90	972.2	90.73	327.1
216.23	758.4	314.94	981.2		

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Теплоемкость комплекса изучена в интервале от 7 до 320 K. Масса его, помещенная в ампулу адиабатического вакуумного калориметра, составляла 0.2095×10^{-3} кг. В четырех сериях, отражающих последовательность измерений C_p°, получено 154 экспериментальных значения теплоемкости (табл. 1). Величина C_p° исследуемого образца всюду составляла 30–40% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Сглаживание экспериментальных точек C_p° проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов с помощью специальных компьютерных программ. Экспериментальные точки C_p° и сглаженная кривая $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рис. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 3, в интервале от 7 до 134 K (участок *АБ*) кривая $C_p^\circ = f(T)$ не имеет каких-либо особенностей: теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры. В интервале 134–222 K теплоемкость сначала более резко увеличивается от 497.2 Дж/(К моль) при 134 K до 694.0 Дж/(К моль) при 180 K, затем ее рост существенно замедляется (участок *СД*) и выше 222 K (участок *ДЕ*) теплоемкость вновь плавно изменяется с ростом температуры. В области 134–222 K зависимость $C_p^\circ = f(T)$ описывается кривой *БСД*. Температура 180 K, соответствующая максимальному отклонению C_p° от нормального хода кривой *БД* (пунктир), принята за температуру перехода. Энтальпия (2.14 кДж/моль) и энтропия (11.9 Дж/(К моль)) перехода были определены графически как разность интегралов по кривой кажущейся теплоемкости (*БСД*) и нормальной кривой (*БД*) в интервале перехода.

Аналогичный физический переход авторы наблюдали у комплекса I [6] в интервале 270–375 K с максимумом теплоемкости при 296.6 K (рис. 1). На основании полученных ранее данных [14] такой характер температурной зависимости теплоемкости в интервале 270–375 K объяснен переходом семихинон-катехолатного комплекса Co^{3+} (редокс-изомера I') в *бис*-семихиноновый комплекс Co^{2+} (редокс-изомер I''). Наблюдаемый переход был неизотермичен и обратим – он воспроизводился при охлаждении и нагревании исследуемого вещества. За температуру перехода принята температура, соответствующая максимальному значению кажущейся теплоемкости в интервале перехода. Энтальпия перехода найдена равной 15.0 кДж/моль, а энтропия перехода 48.2 Дж/(К моль). Авторы [6] полагают, что избыточная теп-

лоемкость (кривая *БСД*) в рассматриваемом интервале температуры обусловлена соответствующими вкладами в теплоемкость энергии переноса электрона, изменения спинового состояния, деформации молекул и кристаллической решетки I при превращении I' в I".

Полученные нами для комплекса II значения энтальпии и энтропии перехода много меньше, чем для I. Это находит свое отражение и в данных магнетохимии. Температурная зависимость магнитного момента для II имеет более пологий вид по сравнению с аналогичной кривой для I [8].

Представлялось интересным оценить значение фрактальной размерности D – важнейшего параметра фрактального варианта теории теплоемкости Дебая [9, 10]. Согласно [10], его можно получить по экспериментальным данным о теплоемкости как наклон прямолинейного участка зависимости $\ln C_V$ от $\ln T$. Без существенной погрешности можно принять, что для $T < (50–60)$ K значение $C_p^\circ = C_V$. При указанных температурах

$$C_V = 3D(D-1)kN\Gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\Theta_{max})^D, \quad (2)$$

где N – число атомов в молекуле соединения, k – постоянная Больцмана, $\Gamma(D+1)$ – γ-функция, $\xi(D+1)$ – *пси*-функция Римана, Θ_{max} – характеристическая температура. Обозначив в (2) $3D(D-1)kN\Gamma(D+1)\xi(D+1)/\Theta_{max}^D$ как A и прологарифмировав приведенное выражение, получим

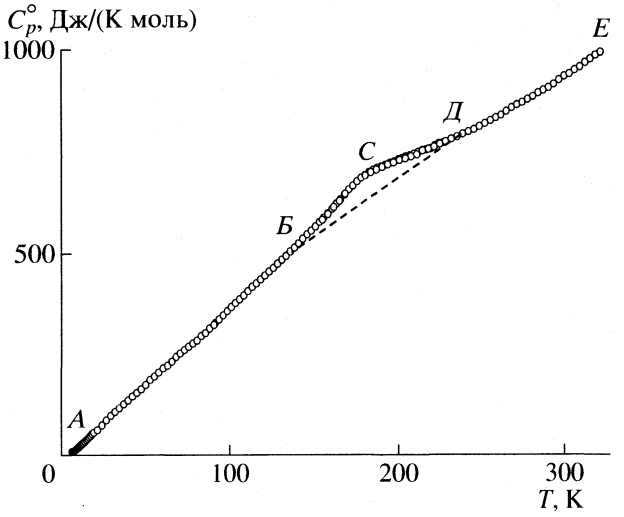


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости (α,α'-дипиридил)*бис*(4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта: *АБ* – смесь редокс-изомеров II' и II" с преобладанием II'; *БСД* – кажущаяся теплоемкость смеси редокс-изомеров в интервале превращения II' ⟶ II"; *БД* (пунктир) – нормальный ход теплоемкости в интервале превращения; *ДЕ* – смесь редокс-изомеров с преобладанием II".

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции (α,α'-дипиридил)*бис*(4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта (M = 715.80 г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
5	4.54	0.00687	1.95	0.00293
10	20.5	0.0660	9.54	0.0294
15	39.76	0.2171	21.53	0.1059
20	61.11	0.4863	35.84	0.2484
25	81.20	0.8250	51.66	0.4665
30	102.6	1.284	68.33	0.7658
40	139.6	2.502	103.1	1.624
50	177.2	4.082	138.2	2.830
60	216.5	6.056	174.1	4.391
80	288.0	11.12	246.4	8.597
100	365.0	17.62	318.6	14.24
120	444.2	25.71	392.2	21.35
140	522.8	35.35	466.4	29.93
160	608.2	46.66	541.7	40.01
180	694.0	59.74	618.7	51.62
200	733.6	74.05	694.0	64.75
220	764.6	89.04	765.4	79.35
240	800.0	104.7	833.4	95.34
260	843.0	121.1	899.1	112.7
280	889.8	138.4	963.3	131.3
298.15	933.8	155.0	1020	149.3
300	939.0	156.7	1026	151.2
320	995.8	176.0	1088	172.3

$$\ln C_V = \ln A + D \ln T. \quad (3)$$

Из уравнения (3) по графику $\ln C_V$ от $\ln T$ нашли, что в интервале 20–50 K величина D = 1.3 и Θ_{max} = 247.8 K. С найденными значениями параметров D и Θ_{max} уравнение (3) воспроизводит экспериментальные значения C_p° в указанном интервале температуры с погрешностью в пределах 0.5%. В работе [10] показано, что D = 1 соответствует цепочечной структуре, D = 2 – слоистой и D = 3 – пространственной. Дробные значения D указывают на наличие смешанных структур. Найденное нами для исследуемого комплекса значение D = 1.3 свидетельствует о его преимущественно цепочечной структуре.

Для расчета термодинамических функций (табл. 2) температурную зависимость C_p° экстраполировали от 8 до 0 K по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \quad (4)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, n = = 10, Θ_D = 68.89 – специально подобранные параметры, с которыми уравнение (4) описывает экспериментальные значения C_p° в интервале 8–12 K с погрешностью ~1.2%. При расчете функций принимали, что при T < 8 K это уравнение воспроизводит значения C_p° приблизительно с той же погрешностью. Функции вычислены по данным о $C_p^\circ = f(T)$ по известным методикам [15]. Полагаем, что погрешность вычисленных значений функций составляет от 2 до 1% при T < 30 K, 0.5% – в интервале 30–80 K, 0.3% – в интервале 80–320 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-32409 и № 05-03-32363), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ – 4947.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shultz D.A.* // Magnetism: Molecules to Materials. II. Molecular-based Materials/Ed. by J.S. Miller, M. Drillon, N.Y.: Wiley-VCH, 2001. P. 281.
2. *Hendrickson D. N., Pierpont C. G.* // Top Curr Chem. 2004. V. 234. P. 63.
3. *Sato O.* // J. Photochemistry and Photobiology. 2004. V. 5. P. 203.
4. *Gutlich P., Dei A.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. B. 37. S. 2734.
5. *Attia A.S., Pierpont C.G.* // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 1172.
6. *Lebedev B.V., Smirnova N.N., Abakumov G.A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 2093.
7. *Абакумов Г.А., Шурыгина М.П., Чесноков С.А. и др.* // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. С. 348.
8. *Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Бубнов М.П. и др.* // Докл. РАН. 1993. Т. 328. С. 332.
9. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 145.
10. *Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С.* // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
11. Atomic Weights of the Elements 1993, IUPAC Commision on Atomic Weights and Isotopic Abundances // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1995. V. 24. P. 1561.
12. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
13. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
14. *Абакумов Г.А., Неводчиков В.И., Черкасов В.К.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. С. 641.
15. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 241–244

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1-38-143:532.14

ПЛОТНОСТЬ ФТОРИДНО-ИОДИДНЫХ РАСПЛАВОВ С ОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ

© 2008 г. В. Н. Локетт, И. В. Рукавишникова, В. П. Степанов

Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург
E-mail: I.Rukavishnikova@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 10.11.06 г.

Измерены плотности фаз в расслаивающихся ионных расплавах фторида лития с иодидами калия, рубидия и цезия. Обсуждена роль размерного и температурного факторов в явлении расслаивания систем с преимущественно кулоновским взаимодействием частиц.

Галогениды щелочных металлов, будучи радиационно и химически устойчивыми при высоких температурах, являются основой целого ряда рабочих сред для осуществления многих практически важных процессов. В них удачно сочетаются такие ценные технологические свойства, как широкий температурный интервал существования в жидком состоянии при нормальном давлении, низкая упругость паров и вязкость, высокие тепло- и электропроводность, в подавляющем большинстве случаев прекрасная взаимная растворимость солей, что дает возможность тонко регулировать окислительно-восстановительный потенциал среды. Именно поэтому галогенидные расплавы уже стали основой электролитов для получения и рафинирования металлов, открываются широкие перспективы их использования в химических источниках тока, в качестве теплоносителей и горючего ядерных реакторов-размножителей, а также других устройствах, где применение водных растворов принципиально невозможно.

Фундаментальной базой для полного раскрытия возможностей этого класса жидкостей являются результаты всестороннего изучения таких важных характеристик расплавов, как плотность, электропроводность, напряжение разложения, вязкость и т.п. К настоящему времени в научной литературе накоплен огромный массив экспериментальных данных по этим свойствам. Наиболее достоверные из них приводятся в виде температурных зависимостей в справочных изданиях [1]. Целый ряд теоретических исследований посвящен описанию строения расплавов галогенидов щелочных металлов и ионного взаимодействия в этих системах [2, 3]. Касается это, однако, только расплавов индивидуальных солей и их однофазных смесей.

Вместе с тем имеется семейство смесей галогенидов щелочных металлов, компоненты которых ограниченно растворяются друг в друге в широком интервале температур. Оно включает в себя смеси без общих ионов, размеры которых существенно различаются. Их диаграммы состояния в координатах состав–температура при постоянном давлении [4] демонстрируют сосуществование двух жидких фаз с верхней критической точкой смешивания. Как оказалось, положение этой точки определяется параметрами смешиваемых ионов: купол расслаивания смещается в сторону компонента с меньшими размерами ионов, а критическая температура смешивания существенно увеличивается с ростом разности в размерах ионов.

Теоретическая интерпретация экспериментальных диаграмм с жидкофазным куполом несмешиваемости дана в рамках модели заряженных твердых сфер [5]. Специфика галогенидных расплавов здесь рассмотрена на примере смеси примитивных электролитов, в которых ионы имеют одинаковые заряды, но различаются размерами. Кулоновский характер взаимодействия частиц в этих системах позволяет применить для описания спинодального и бинодального распада в расплаве дебай-хюккелевское приближение с учетом сил исключенного объема. Анализ вкладов этих составляющих в обменный химический потенциал позволил установить природу расслаивания ионных расплавов. Она, как оказалось, связана с различной экранирующей способностью ионов: чем меньше радиус иона, тем лучше он экранирует электростатическое взаимодействие. Результатом этого является стремление катиона и аниона с маленькими размерами к сегрегации, приводящей к расслаиванию системы на две фазы с разной концентрацией компонентов.

Такие теоретические представления хорошо описывают зависимость критических температу-

ры и концентрации от разности в размерах ионов, передаваемую диаграммами состояния [4]. Сведениями из этих работ, собственно говоря, и ограничивается все известное к настоящему времени о поведении ионных расслаивающихся расплавов. Что касается экспериментальных исследований других важнейших физико-химических свойств ионных расплавов с ограниченной взаимной растворимостью компонентов, то они совершенно не отражены в научной литературе. Отсутствие данных о плотности, межфазном натяжении, вязкости и других свойствах таких систем существенно сдерживает дальнейшее развитие наших представлений о природе несмешиваемости и не позволяет в полной мере раскрыть практические возможности этой формы существования жидкостей в качестве экстрагентов, теплоносителей и т.п.

В опубликованной нами ранее работе [6] приведены экспериментальные данные о плотностях фаз расплавленных расслаивающихся смесей фторида лития с бромидами щелочных металлов и межфазных натяжениях на границах сосуществующих жидких фаз этих расплавов. Настоящее исследование ставит своей целью установление влияния температуры и соотношения размеров ионов на плотность расплавов фторида лития с иодидами калия, рубидия и цезия в области расслаивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения плотности выбран метод Архимеда, заключающийся в определении разности весов поплавка, висящего в воздухе и погруженного в жидкую фазу. Отношение этой разности к объему поплавка при данной температуре дает величину плотности жидкости. Методика измерений и соответствующая аппаратура для ее реализации применительно к расслаивающимся высокотемпературным системам подробно описана в работе [7]. Основное внимание при измерении плотности уделено минимизации ошибок измерений, связанных с натеканием жидкости на нить подвеса поплавка к коромыслу весов под действием сил поверхностного натяжения, конденсацией на ней паров соли при высоких температурах эксперимента, тепловым расширением поплавка. Определенные усилия были направлены на защиту расплавов от действия кислорода и влаги воздуха, а также поддержание постоянства температуры по высоте расслаивающихся фаз.

Эти проблемы в настоящем исследовании решены следующим образом. Рабочая ячейка и измерительный блок имели единое газовое пространство, что позволяло создавать подходящую атмосферу. Все части установки, контактирующие с исследуемым расплавом, в том числе и поплавок, изготовлены из платины. Для предотвращения оседания соли на платиновой проволоке ее помещали внутрь кварцевой трубки, через которую с небольшой скоростью продували чистый аргон. Ячейку помещали в печь, нагрев которой контролировали терморегулятором "Proterm", позволяющим поддерживать температуру с точностью 0.1°C. Между ячейкой и печью находился стакан из нержавеющей стали, обеспечивающий равномерное распределение температуры по объему ячейки. Температуру измеряли платино-платинородиевой (ПП) термопарой, которую погружали в середину расплава вблизи границы раздела расслоившихся фаз. Регистрацию температуры производили с помощью аналого-цифрового преобразователя "Е-24" с точностью 0.5°C.

Соли готовили следующим образом. Фторид лития сушили под вакуумом при 673 K в течение 6 ч, затем в атмосфере аргона медленно доводили до температуры на 50 K выше точки плавления $T_{пл}$ (1118 K), медленно охлаждали и загружали в ячейку. Остальные соли сушили, переплавляли под атмосферой аргона, а затем подвергали шестикратной зонной чистке в токе аргона.

Перед проведением всех экспериментов систему вакуумировали, затем заполняли ее аргоном, который пропускали через циркониевую стружку, нагретую до 800 K, чтобы удалить примеси кислорода.

Объем поплавка находили по разности показаний весов при взвешивании его на воздухе, в дистиллированной воде, а также в расплавах хлоридов натрия и цезия и хорошо известным величинам плотностей этих сред при фиксированных температурах. Такая калибровка поплавка автоматически учитывала температурное его расширение и нивелировала влияние смачивания нити подвеса расплавом.

Погрешность определения плотности оценивается нами в 0.05%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерены плотности солевых композиций 80%LiF + 20%KI, 80%LiF + 20%RbI, 80%LiF + + 20%CsI. Состав их предположительно соответствовал составу критической точки смешивания, которая, к сожалению, точно не установлена [4]. На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости плотностей сосуществующих фаз от температуры для смесей фторида лития с иодидом цезия. Здесь же нанесены политермы плотностей расплавов индивидуальных компонентов систем [8]. Нижняя линия двухфазной системы во всех случаях отвечает плотности легкой фазы, обогащенной фторидом лития, тогда как верхняя линия характеризует плотность фазы, в которой преобладает более тяжелый щелочной галогенид.

Анализ этих первичных экспериментальных данных позволяет выявить ряд особенностей в

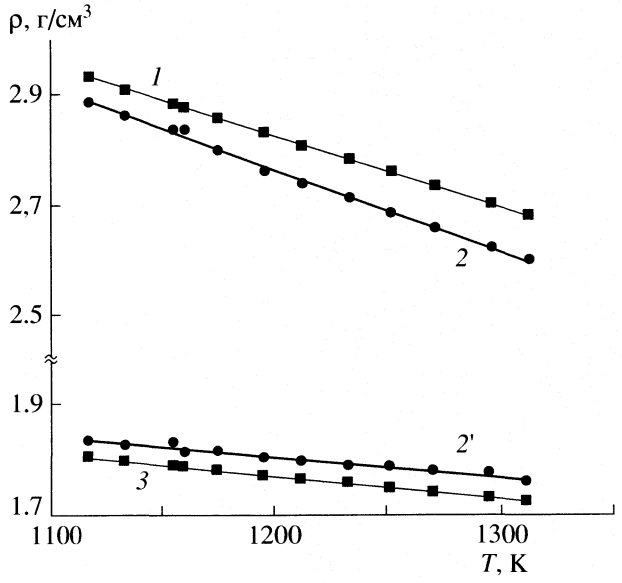


Рис. 1. Зависимости от температуры плотностей расплавов CsI – *1*, расслаивающейся смеси 80%LiF – 20%CsI (тяжелой фазы – *2*, легкой фазы – *2'*), LiF – *3*.

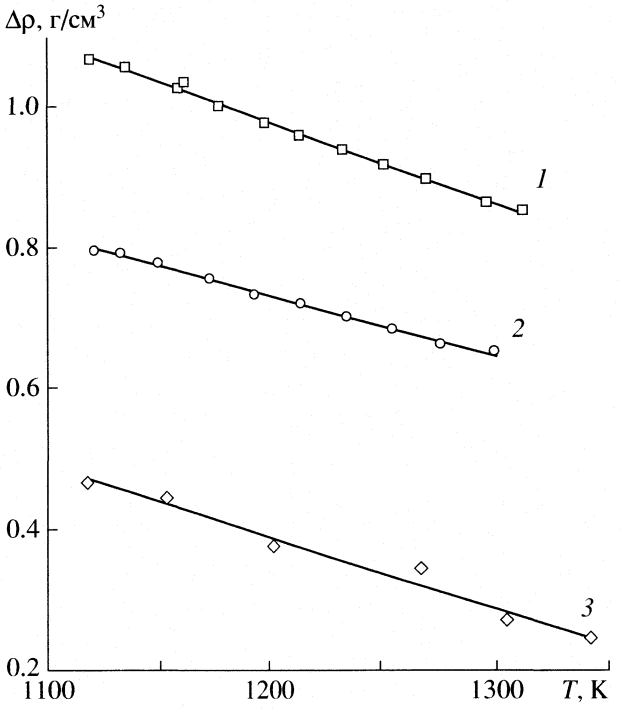


Рис. 2. Температурные зависимости разности плотностей фаз в расслаивающихся ионных системах: *1* – CsI–LiF, *2* – RbI–LiF, *3* – KI–LiF.

поведении систем. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что величины плотностей обеих фаз расположены между значениями, характерными для расплавов их индивидуальных компонентов, что свидетельствует о взаимной растворимости составляющих систему галогенидных солей.

Из графиков рис.1 видно, что плотности как верхней, так и нижней фазы в системе LiF–CsI убывают с увеличением температуры, что обусловлено температурным расширением расплава. Плотность тяжелой фазы, как видно, уменьшается с увеличением температуры более резко, чем в случае легкой фазы. Интересно также, что при одной и той же температуре плотность легкой фазы меньше отличается от плотности расплава чистого фторида лития, чем плотность тяжелой фазы от ее значения для соответствующего иодида щелочного металла. Это косвенно свидетельствует о меньшей растворимости тяжелого компонента системы в легком и лучшей растворимости легкого галогенида в тяжелом при одинаковом смещении температуры. Подобное смещение купола несмешиваемости в сторону компонента с меньшим ионом обусловлено, по-видимому, большей экранирующей способностью иона меньшего радиуса и подтверждается результатами как экспериментальных [4], так и теоретических [5] исследований.

Для двух других исследованных смесей отмеченная температурная зависимость характерна только для тяжелой фазы, как можно видеть из данных таблицы, где приведены коэффициенты уравнения

$$\rho = \rho_0 - aT. \qquad (1)$$

Плотность легкой фазы в системах, содержащих иодиды рубидия и калия, незначительно увеличивается с ростом температуры, что является результатом увеличения концентрации тяжелого компонента (KI , RbI) в легкой фазе. Этот процесс для систем LiF–KI и LiF–RbI увеличивает плотность легкой фазы в большей степени, чем уменьшает ее термическое расширение расплава.

По мере возрастания температуры плотности расслоившихся фаз сближаются. На рис. 2 приведены температурные зависимости разности плотностей нижней и верхней фаз для всех изученных систем. Как видно, для одной и той же температуры имеется явно выраженная тенденция к увеличению разности плотностей взаимно насыщенных фаз по мере увеличения суммы радиусов

Коэффициенты температурных зависимостей плотностей фаз (г/см^3) расплавленных смесей галогенидов щелочных металлов без общих ионов в области расслаивания (1)

Расплав	ΔT, K	ρ_0	$a \times 10^4$	ρ_0	$a \times 10^4$
		легкая фаза		тяжелая фаза	
LiF–CsI	1115–1310	2.2295	3.549	4.5635	15.011
LiF–RbI	1165–1315	1.7721	–0.257	4.1332	13.222
LiF–KI	1115–1340	1.7717	–0.231	3.3626	9.765

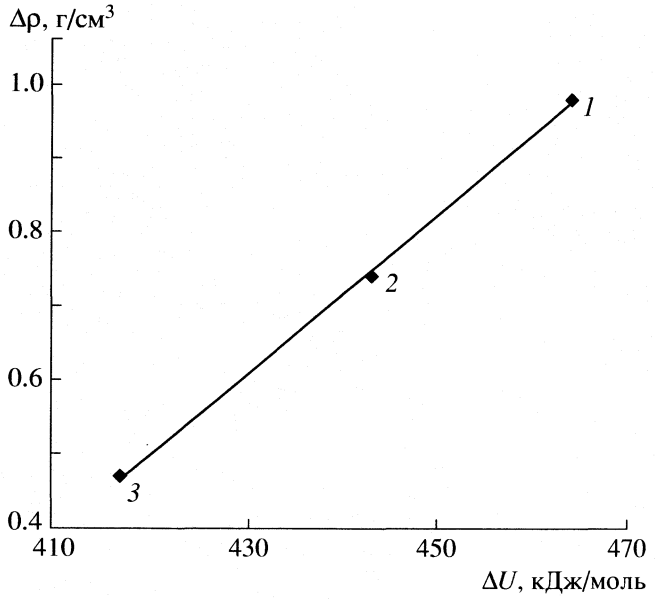


Рис. 3. Соотношение между разностями плотностей легкой и тяжелой фаз и энергиями связи частиц компонентов при 1200 K для смесей LiF–CsI (*1*), LiF–RbI (*2*), LiF–KI (*3*).

ионов соли, смешиваемой с фторидом лития. В этом ряду, по-видимому, снижается взаимная растворимость компонентов смеси. В основе этого явления, как показано в рамках модели заряженных твердых сфер [5], лежит разная экранирующая способность ионов, формирующих систему. Если рассмотреть эту проблему с точки зрения протекания обменных процессов в рассматриваемых взаимных системах

$$\mathrm{LiF + (K, Rb, Cs)I \longleftrightarrow LiI + (K, Rb, Cs)F},$$

то можно констатировать, что равновесие это смещено в сторону образования соединения с наибольшей энергией связи частиц, причем тем больше, чем значительнее разнятся энергии связи компонентов стабильной диагонали системы. Это четко просматривается на зависимости разности плотностей легкой и тяжелой фаз Δρ от разности энергий связи

$$\Delta U = U_{(\mathrm{K, Rb, Cs})\mathrm{I}} - U_{\mathrm{LiF}},$$

изображенной на рис. 3. Энергии связи в галогенидах щелочных металлов взяты из работы [9]. Как и следовало ожидать, разность плотностей наибольшая в расплавах фторида лития с иодидом цезия, самая маленькая она в смеси фторида лития с иодидом калия. Существует, по-видимому, критическая разность энергий связи частиц во взаимных системах, когда расслоение становится невозможным в области температур существования в расплавленном состоянии.

Технические возможности используемой в работе установки для измерения плотности, к сожалению, не позволили достигнуть критических температур в настоящем исследовании, так что критические показатели параметра порядка для фторидно-иодидных ионных расплавов остаются не известными.

Таким образом, получены величины плотностей сосуществующих фаз в расплавленных смесях фторида лития с иодидами калия, рубидия и цезия. Экспериментально установлено, что взаимная растворимость компонентов увеличивается по мере сближения энергий связи частиц компонентов стабильной диагонали.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаметальных исследований (коды проектов № 06-03-32539-а, 06-03-32439-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Janz G.J., Tomkins R.P.T., Allen C.B. et al.* // J. Phys. Chem., Ref. Data. 1979. V. 8. P. 125.
2. *Pelton A.D*// CALPHAD.1988. V.12 (2). P. 127.
3. *Galwey A.K.* // J. Thermal Analysis and Calometry. 2005. V. 82(1). P. 23.
4. *Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C.* // Z. Naturforsch. 1973. B. 28a. S. 1329.
5. *Ткачев Н.К.* // Расплавы. 1999. № 4. С. 90.
6. *Рукавишникова И.В., Локетт В.Н., Бурухин А.С., Степанов В.П.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2139.
7. *Баталова В.Н., Рукавишникова И.В., Степанов В.П.* // Расплавы. 2005. № 2. С. 35.
8. *Smirnov M.V., Stepanov V.P.* // Electrochimica Acta. 1982. V. 27. P.1551.
9. *Смирнов М.В., Минченко В.И., Степанов В.П., Хайменов А.П.* // Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. № 23. С. 6.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 245–247

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123:546.656'711'21

ГРАНИЦЫ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ МАНГАНИТА ПРАЗЕОДИМА $Pr_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ НА ВОЗДУХЕ

© 2008 г. О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев, С. Х. Эстемирова, Ю. В. Голиков

Российская академия наук, Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail:fom55@mail.ru

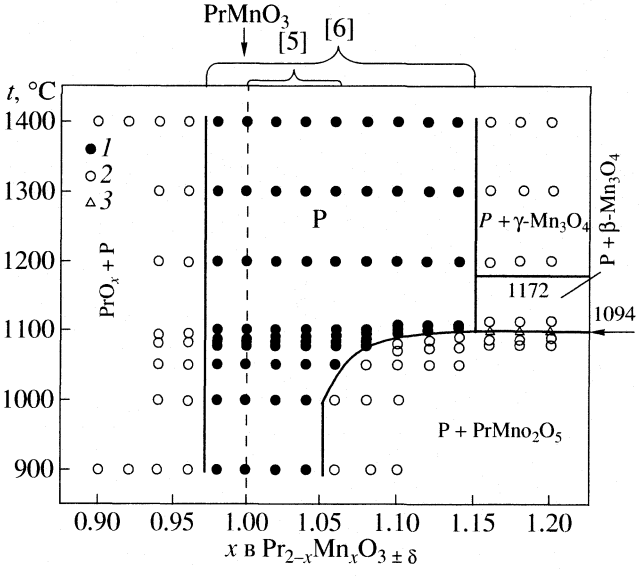
Поступила в редакцию 10.11.2006 г.

На основе рентгенофазового анализа гомогенных фаз и гетерогенных композиций с общей формулой $Pr_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ ($0.90 \le x \le 1.20$; $\Delta x = 0.02$), полученных керамическим синтезом из оксидов на воздухе в температурном интервале 900–1400°C, определены границы растворимости простых оксидов празеодима и марганца, а также двойного оксида $PrMn_2O_5$ в $PrMnO_3$. Результаты представлены в виде фрагмента фазовой диаграммы системы Pr–Mn–O на воздухе. Высказано предположение, что растворимость оксида празеодима в $PrMnO_3$ обусловлена дефектами кристаллической структуры, а оксидов марганца – наряду с этой причиной – частичной заменой катионов празеодима ионами марганца в кубооктаэдрических позициях перовскитоподобной кристаллической решетки. Отмечено, что для проверки выдвинутых предположений требуется систематическое исследование кислородной нестехиометрии манганита $Pr_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в зависимости от величины x и температуры синтеза.

Растворимость оксида марганца в манганитах редкоземельных элементов $LnMnO_3$ (Ln = La, … Dy) с перовскитоподобной кристаллической структурой вызывает интерес в связи с явлением самолегирования [1] или самодопирования [2], когда растворение оксида марганца приводит к тем же последствиям, что и легирование манганитов редкоземельных элементов манганитами щелочноземельных элементов, т.е. к эффекту гигантского магнитосопротивления [1–4]. Настоящая работа посвящена определению границ области гомогенности манганита празеодима $Pr_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ по металлическим компонентам на воздухе в зависимости от температуры. Обширность этой области зафиксирована в [5] при 1400°C и в [6] при 1094 ± ± 5°C. Авторы [5, 6] почему-то не сделали следующего, казалось бы, очевидного и простого шага. Они не стали определять границы растворимости оксидов празеодима и марганца в зависимости от температуры. Вот этот шаг и решили сделать мы.

Объектами настоящего исследования стали гомогенные твердые растворы и гетерогенные композиции с общей формулой $Pr_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ ($0.9 \le x \le 1.2$; $\Delta x = 0.02$). Логика выбора конкретных составов и температур их синтеза становится очевидной при рассмотрении рисунка. Синтез образцов для исследования проведен по керамической методике из оксидов Mn_2O_3 квалификации "ос.ч." и Pr_6O_{11}. Последний получен прокаливанием на воздухе при 900°C оксида празеодима марки ПрО-Л. Порошки оксидов перемешивались и измельчались в среде этилового спирта в течение 30 мин в планетарной мельнице FRITSCH с контейнерами и шарами из оксида циркония. Смеси прессовались в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 2–3 мм под давлением 100 МПа.

Обжиг таблеток проводился в муфельной печи Nabertherm HT 04/16 при точности поддержания температуры ±2°C. Во избежание получения



Фрагмент фазовой диаграммы системы Pr–Mn–O на воздухе. Точки: *1* – одна твердая фаза, *2* – две, *3* – три. P – область гомогенности твердого раствора $Pr_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ с орторомбической перовскитоподобной кристаллической структурой, β-Mn_3O_4 – гаусманит (кристаллическая структура тетрагонально искаженной шпинели), γ-Mn_3O_4 – шпинель. Штриховая вертикаль обозначает стехиометрический состав $PrMnO_3$. Фигурные скобки показывают ширину области P при 1094 ± 5°C согласно [6] и 1400°C согласно [5].

метастабильных состояний образцов использованы приемы подхода к состоянию равновесия различными путями, описанные в [7]. Это обусловило увеличение длительности обжига образцов в сравнении с достаточным для их синтеза [8] на два порядка. Именно длительность обжига (до 1500 ч с промежуточным перемолом и перемешиванием образцов при описанных выше условиях через каждые 90 ч обжига) ограничила нижний температурный предел проведенного исследования в 900°C. Верхний температурный предел (1400°C) ограничен техническими возможностями, которыми располагали авторы. Синтез завершался охлаждением до комнатной температуры обожженных образцов внутри печи со скоростью 15 K/мин. Рентгенофазовый анализ полученных веществ выполнен на дифрактометре АДП2-01 в CuK_α-излучении. Съемка осуществлялась с использованием внешнего стандарта (кварца) с накоплением импульсов в течение 2 с через 0.03 углового градуса. Программа "Index", позволяющая проводить автоматическое измерение относительных интенсивностей рефлексов I/I_0, брэгговских углов отражения 2θ и межплоскостных расстояний d, использовалась для первичной обработки рентгенодифракционных данных, при этом положение максимума определялось с точностью $\Delta 2\theta = 0.001$. Параметры элементарной ячейки образцов рассчитывались с помощью программы "Krist1".

Результаты исследования приведены на рисунке в виде укрупненного и дополненного в сравнении с [6, 9] фрагмента фазовой диаграммы системы Pr–Mn–O на воздухе. Область P представляет собой интересующую нас область гомогенности манганита празеодима, обладающего перовскитоподобной орторомбической кристаллической структурой, относящейся к пространственной группе Pbnm [6, 9]. На рисунке обращает на себя внимание совпадение результатов настоящей работы с данными по растворимости оксидов празеодима и марганца в манганите празеодима, полученными в [6] для температуры обжига на воздухе 1094 ± 5°C.

На рисунке горизонтали, разграничивающие фазовые области диаграммы, нанесены в соответствии с [6, 7, 9]. Числа, находящиеся над или под этими линиями, обозначают температуры моновариантных равновесий в системе. В частности, согласно [6, 9] при 1094 ± 5°C в системе на воздухе реализуется равновесие между манганитом празеодима (фаза P), бинарным оксидом $PrMn_2O_5$ и простым оксидом β-Mn_3O_4. Точками на рисунке обозначены результаты настоящей работы. Границы области гомогенности манганита празеодима на рисунке проведены посередине между составами, в которых рентгенографически фиксируется либо одна фаза (P), либо, наряду с ней, на рентгенограммах появляются следы оксидов празеодима, марганца или $PrMn_2O_5$. Наши надежды на уточнение этих границ на основе анализа концентрационных зависимостей параметров кристаллической решетки манганита празеодима в одно- и двухфазных областях не оправдались. Мы не приводим этих зависимостей, дабы чрезмерно не увеличивать объем публикации. Отметим лишь, что на них не удается зафиксировать точки перегиба. Не выявлены такие точки и в [6]. Следует заметить, что при комнатной температуре, независимо от величины x и температуры синтеза, фаза P характеризуется соотношением параметров элементарной ячейки $c/\sqrt{2} < a < b$ (орбитально упорядоченная фаза в соответствии с [10]). Между тем, согласно [10], при температурах свыше 672°C наблюдается ее орбитальное разупорядочение и она превращается в фазу с соотношением параметров решетки $a < c/\sqrt{2} < b$, т.е. на рисунке область P реально описывает высокотемпературную орбитально разупорядоченную фазу.

На рисунке наблюдается незначительная, хотя и превышающая ошибку эксперимента, растворимость оксида празеодима в стехиометрическом $PrMnO_3$. Учитывая, что манганит празеодима обладает перовскитоподобной кристаллической структурой, легко понять, что для катиона Pr^{3+} запрещено расположение в октаэдрических позициях решетки. Следовательно, растворимость PrO_x в $PrMnO_{3\pm\delta}$ может быть обусловлена главным образом вакансиями в октаэдрической подрешетке манганита празеодима, а из этого с неизбежностью следует и возникновение кислородной нестехиометрии в нем.

Гораздо существенней растворимость Mn_3O_4 ($Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$) в $PrMnO_{3\pm\delta}$ (границы областей P и P + β-Mn_3O_4, P + γ-Mn_3O_4 на рисунке), причем она остается в пределах экспериментальной точности неизменной при изменениях температуры синтеза. Не сказывается на растворимости и полиморфное превращение Mn_3O_4, происходящее при 1172°C [9]. Растворимость Mn_3O_4 в $PrMnO_{3\pm\delta}$ столь существенна, что уже не может быть интерпретирована с позиций дефектности кристаллической решетки последнего. Некоторый свет на это проливает исследование [5], где на основе рентгенографии, нейтронографии и магнитных измерений установлено, что в орторомбическом перовскитоподобном твердом растворе $Pr_{1-c}Mn_{1+c}O_3$, синтезированном на воздухе при 1400°C, катионы двухвалентного марганца замещают часть катионов трехвалентного празеодима в кубооктаэдрических кристаллографических позициях перовскитоподобной структуры, при этом последняя описывается кристаллохимической формулой $(Pr^{3+}_{1-c}Mn^{2+}_c)[Mn^{3+}_{1-c}Mn^{4+}_c]O^{2-}_3$, где в круглых скобках указаны катионы, расположенные в кубооктаэдрических позициях перовскитоподобной кристал-

лической структуры, а в квадратных – в октаэдрических [5]. Таким образом, причиной широкой области гомогенности $Pr_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ при сосуществовании с Mn_3O_4 является известная реакция диспропорционирования $2Mn^{3+} = Mn^{2+} + Mn^{4+}$ [7] с последующим замещением части катионов Pr^{3+} двухвалентным марганцем в кубооктаэдрических кристаллографических позициях перовскитоподобной решетки. Следует отметить, что существует и иная гипотеза механизма реализации растворимости оксида марганца в манганите празеодима [11]. Согласно ей небольшая часть (~5%) катионов празеодима в кубокотаэдрических позициях перовскитоподобной кристаллической решетки может замещаться ионами трехвалентного марганца. Так, например, манганит $Pr_{0.9}MnO_{2.85}$ по [11] приблизительно описывается кристаллохимической формулой $[Pr^{3+}_{0.95}Mn^{3+}_{0.05}]Mn^{3+}O_3$. Ни объем, ни цели настоящей публикации не дают возможности сделать сопоставление двух альтернативных моделей, тем более что этому во многом посвящена работа [11]. Мы лишь экспериментально фиксируем границы области гомогенности манганита празеодима по металлическим компонентам на воздухе и сообщаем читателю о возможных причинах возникновения такой области.

Гораздо трудней объяснить резкое расширение с ростом температуры синтеза области гомогенности манганита $Pr_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ при его сосуществовании с бинарным оксидом $PrMn_2O_5$ ($Pr^{3+}Mn^{3+}Mn^{4+}O_5$). Это расширение на рисунке описывается границей фазовых областей P и P + $PrMn_2O_5$. Вероятно, тут сказываются все перечисленные факторы, т.е. при относительно низких температурах (~ до 1050°C) растворимость $PrMn_2O_5$ в $PrMnO_{3\pm\delta}$ обусловлена дефектами кристаллической решетки последнего, а вблизи температуры четырехфазного (с учетом газовой фазы) равновесия существенную роль играет появление катионов марганца в кубооктаэдрических позициях перовскитоподобной кристаллической решетки [5, 11]. Не стоит сбрасывать со счетов и кислородную нестехиометрию, которая экспериментально зафиксирована для манганита празеодима в [11, 12].

Таким образом, интерпретация полученных результатов требует проведения исследования кислородной нестехиометрии манганита $Pr_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в зависимости от его состава по металлическим компонентам (величины x) и температуры синтеза, а также проведения структурных исследований для различных температур синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00130 а) и гранта Президента Российской Федерации молодым российским ученым и поддержке ведущих научных школ НШ-5566.2006.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xianyu Wen-Xu, Quan Zheng-Nan, Li Bao-He et al.* // Chem. J. Chim. Univ. 1998. V. 19. № 6. P.1304.
2. *Manoharan S.S., Kumar D., Hegde M.S. et al.* // J. Solid State Chem. 1995. V. 177. P. 420.
3. *Хомченко В.А., Троянчук И.О., Чобот А.Н., Шимчак Г.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 3. С. 434.
4. *Suryanarayanan R., Gasumyants V., Ageev N.* // J. Magn. and Magn. Mater. 2000. V. 211. № 1–3. P. 226.
5. *Pollert E., Jirak Z.* // J. Solid State Chem. 1980. V. 35. № 2. P. 262.
6. *Черепанов В.А.* Фазовые равновесия и реальная структура сложных оксидов в системах Ln(La,Pr,Nd) – Me(Ca,Sr,Ba) – T(Mn,Co,Ni) – O. Дис. … докт. хим. наук. Екатеринбург, 2001. 242 с.
7. *Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г.* Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000, 398 с.
8. *Недилько С.А., Павлищук В.В., Ермакова М.Н.* // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. № 10. С. 1044.
9. *Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Petrov A.N.* // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 3. P. 229.
10. *Pollert E., Krupicka S., Kuzmicova E.* // Ibid. 1982. V. 43. № 12. P. 1137.
11. *Мантыцкая О.С., Колесова И.М., Троянчук И.О. и др.* // ФНТ. 2006. Т. 32. № 7. С. 872.
12. *T. Atsumi, T. Ohgushi, H. Namikata, N. Kamegashira* // J. Alloys and Compounds. 1997. V. 252. № 1. P. 67.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 248–257

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.74

СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИХЛОРИДОВ 4*f*-ЭЛЕМЕНТОВ

© 2008 г. А. Д. Червонный, Н. А. Червонная

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Московская область

E-mail: chad@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 10.02.2005 г.

С помощью описанных ранее термодинамических функций газообразного и конденсированного состояний дихлоридов 4*f*-элементов $LnCl_2$ (где Ln – La, ..., Lu) проведен анализ экспериментальных результатов изучения гетерогенных и гомогенных равновесий с участием рассматриваемых молекул. На основании этих данных, а также результатов измерения потенциалов появления $AP(Ln^+/LnCl_2)$ проведен расчет энтальпий сублимации $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$. Рассчитаны также энтальпии атомизации этих соединений при стандартных условиях. Описаны корреляции между энтальпиями сублимации и строением кристаллической решетки для трифторидов, трихлоридов и дихлоридов 4*f*-элементов.

Последовательное описание термодинамических функций трифторидов и трихлоридов 4*f*-элементов в газообразном [1, 2] и конденсированном [1, 3] состояниях и сравнение их с наиболее цитируемыми в литературе данными [4, 5] показывает, что во всех случаях в значения приведенной энергии Гиббса внесены заметные коррективы. Они обусловлены, главным образом, двумя обстоятельствами. Во-первых, в [1–3] за счет учета расщепления основного состояния в поле лигандов более точно рассчитана составляющая, обусловленная возбуждением электронов 4*f*-оболочки. Кроме того, поскольку эта составляющая носит строго индивидуальный характер для каждого из 4*f*-элементов, то был учтен ее вклад и при расчете термодинамических функций конденсированного состояния. Во-вторых, заметному изменению подверглись другие составляющие приведенной энергии Гиббса: в случае газообразных молекул – за счет изменения в расчетах с применением модели жесткий ротатор–гармонический осциллятор числа симметрии ($\sigma = 3$ вместо 6), а для конденсированного состояния – за счет ввода при расчете решеточной составляющей теплоемкости в квазигармоническом приближении таких значений характеристических параметров, которые соответствуют установленным корреляционным зависимостям и не согласуются в ряде случаев с полученными из экспериментальных данных.

В последующих анализах [1, 6] гетерогенных (сублимация/испарение) и гомогенных (газофазные реакции) равновесий показано, что приведенные энергии Гиббса, обеспечивая достаточно высокую сходимость результатов расчета энтальпий сублимации при стандартных условиях, имеют относительно низкую погрешность, не превышающую 2–3 Дж/(К моль). Определяющим фактором для такого согласия оказалось то обстоятельство, что при максимально возможном использовании экспериментальных данных в необходимых случаях на базе дополнительных данных устанавливались корреляционные зависимости, позволявшие либо оценивать достоверность самих экспериментальных данных и корректировать их, либо определять отсутствующие характеристики.

Выявленные на примерах трифторидов и трихлоридов 4*f*-элементов закономерности впоследствии использовались при описании термодинамических функций газообразного [7] и конденсированного [8] состояний дихлоридов этих же элементов. Однако в этом случае малый объем необходимых экспериментальных данных, обусловленный низкой устойчивостью двухвалентного состояния 4*f*-элементов, сильно усложнял задачу выбора исходных параметров, необходимых для расчета приведенной энергии Гиббса. Доля оцененных параметров, необходимых для таких расчетов, сильно выросла. Следовательно, представляет интерес использовать данные [7, 8] для расчетов стандартных термодинамических характеристик (энтальпий сублимации $\Delta_{sub}H^\circ_{298}(LnCl_2)$ и энтальпий атомизации $\Delta_{at}H^\circ_{298}(LnCl_2)$) на основании обработки экспериментальных результатов изучения гетерогенных и гомогенных равновесий с участием рассматриваемых молекул, преследуя при этом решение трех задач. Во-первых, посредством такого рода расчета установить надежность термодинамических функций. Во-вторых, определить рекомендуемые значения $\Delta_{sub}H^\circ_{298}(LnCl_2)$ и $\Delta_{at}H^\circ_{298}(LnCl_2)$ для всего ряда дихлоридов 4*f*-элементов. В-третьих, убедиться в том, что уже описанные ранее [9] значения энтальпий образования для

конденсированного состояния $\Delta_f H^\circ_{298}(LnCl_2, кр.)$ могут использоваться для адекватных расчетов соответствующих термодинамических равновесий. Частично подобного рода анализ уже выполнен для дихлоридов самария, европия и иттербия [10–13], но последовавшие за ним уточнения термодинамических функций для $LnCl_2$ в конденсированном состоянии [8], а также выявленные на примере LnF_3 [1] и $LnCl_3$ [6] закономерности изменения $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ в зависимости от порядкового номера 4*f*-элемента потребовали дополнительного анализа и этих соединений.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Схема анализа. Значения энтальпии сублимации при стандартных условиях в [10–13] рассчитывали по II и III законам термодинамики из экспериментально измеренных давлений насыщенного пара. Для расчета энтальпии сублимации по II закону значение $\Delta_{sub}H^\circ(T)$ определяли из тангенса угла наклона полулогарифмической анаморфозы, при этом значение T выбирали равным средней температуре интервала измерений. Затем из этих данных рассчитывали энтальпии атомизации. И уже далее анализировали последовательность их значений, которая значительно шире за счет привлечения дополнительных данных по определению этой характеристики из измерения констант равновесия газофазных реакций в системах Ln + MCl_2 и потенциалов появления $AP(Ln^+/LnCl_2)$.

Такой подход оказался весьма плодотворным. Он позволил увидеть несогласованность экспериментальных измерений ряда термодинамических параметров. В первую очередь это касается имеющихся данных по теплоемкости при низких температурах конденсированного состояния рассматриваемых соединений и расчета на их основе стандартных значений энтропии. Кроме того, в этом анализе представилась возможность выбора подходящих значений энтальпий образования рассматриваемых соединений в кристаллическом виде при стандартных условиях $\Delta_f H^\circ_{298}$(кр). Все это в конечном итоге позволило определить рекомендуемые значения энтальпий атомизации, а уже затем рассчитать из них рекомендуемые значения энтальпий сублимации $SmCl_2$, $EuCl_2$ и $YbCl_2$.

Однако применительно к другим соединениям дихлоридов 4*f*-элементов эта процедура становится малоэффективной. Среди дихлоридов 4*f*-элементов только для $SmCl_2$, $EuCl_2$ и $YbCl_2$ в литературе описаны измерения давления насыщенного пара, позволяющие провести прямой расчет энтальпий их сублимации по II и III законам[1]. В свою очередь, имеющиеся экспериментальные измерения упомянутых выше констант равновесия [10–15] и потенциалов появления [16–19] позволяют определить энтальпии атомизации практически всех дихлоридов (исключая $PmCl_2$), но анализ надежности этих данных затруднителен. Обычно рассматривается закономерность изменения $\Delta_{at}H^\circ_{298}$ в зависимости от порядкового номера 4*f*-элемента. Но она имеет вид ломаной кривой с максимумами у соединений лантана, гадолиния и лютеция и минимумами – у соединений европия и иттербия. Кроме того, как правило, на ней наблюдается рост $\Delta_{at}H^\circ_{298}$ при переходе от соединений диспрозия к соединениям эрбия. В отличие от этого на примерах трифторидов и трихлоридов 4*f*-элементов [1, 6] отмечено проявление более гладкой зависимости от порядкового номера 4*f*-элемента величины их энтальпии сублимации. Мы предполагаем, что зависимость указанной характеристики позволяет с более высокой точностью прогнозировать значения $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ для отдельных дихлоридов 4*f*-элементов и соответственно оценивать надежность всех термодинамических данных.

Энтальпии образования кристаллов. Необходимым параметром при расчете энтальпий сублимации из значений энтальпий атомизации является энтальпия образования рассматриваемых соединений в кристаллической форме при стандартных условиях. Эта характеристика описана нами в [9] для всего ряда $LnCl_2$. С использованием ранее предложенной схемы [21] учета энергий электронного перехода $4f^n d^1 6s^2 \longrightarrow 4f^{n+1} d^0 6s^2$ в атоме 4*f*-элемента при образовании им дихлорида проведен расчет $\Delta_f H^\circ_0(LnCl_2, кр.)$ для Ln = Pr, Nd, Pm, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm на основании выбранных значений энтальпий образования $BaCl_2$ [22], $EuCl_2$ [23] и $YbCl_2$ [13] и энтальпий образования Ba и Ln [22]. Энтальпии образования $LaCl_2$, $CeCl_2$, $GdCl_2$ и $LuCl_2$ рассчитаны по циклу Борна–Габера. Необходимые для этого значения энергии кристаллической решетки найдены по уравнению Капустинского.

Но здесь следует упомянуть о том, что пересчет значений энтальпий образования для реперных соединений ($EuCl_2$ и $YbCl_2$) от одной стандартной температуры к другой в [9] проводился с использованием величин $H^\circ(298)–H^\circ(0)$ из [24, 25]. По результатам настоящей работы, величина $H^\circ(298)–H^\circ(0)$ для $EuCl_2$ заметно отличается от результатов [24]. В связи с этим мы внесли коррективы в значения энтальпий образования, приведенные в [9], и пересчитали их к стандартной температуре 298 K с использованием значений $H^\circ(298)–H^\circ(0)$, полученных в [8]. Необходимые значения $H^\circ(298)–H^\circ(0)$ для Ln и Cl_2 взяты из [22]. В результате этой корректирующей процедуры значения энтальпий образования для $LnCl_2$ изме-

[1] Результаты измерения давления насыщенного пара $NdCl_2$ [20] будут рассмотрены ниже.

Таблица 1. Энтальпии сублимации $LnCl_2$ ($\Delta_{sub}H^\circ_{298}$, кДж/моль), определенные по II и III законам термодинамики

II закон			III закон			Ссылка
1	2	3	1	2	3	
Ln = Sm						
–	–	331.5	–	–	335.0	[26]
–	–	331.2	–	–	339.9	[27]
–	321.4	315.1	–	–	–	[28]
266.6	257.8	368.5	330.6	334.8	336.6	[29]
–	345.0	338.8	–	–	–	[30]
–	329.0	343.9	–	341.2	341.6	[31, 32]
–	312.1	321.2	–	337.7	338.5	[33]
–	–	343.5	–	–	338.2	[10]
Ln = Eu						
–	–	330.3	–	–	350.5	[26]
–	–	324.2	–	–	–	[34]
–	–	370.0	–	–	357.9	[35]
–	–	330.2	–	–	–	[28]
–	–	332.9	–	–	–	[28]
369.5	289.0	–	338.2	336.7	–	[11, 29]
–	–	349.3	–	–	–	[30]
–	–	357.0	–	–	–	[30]
–	–	346.2	–	–	345.3	[36]
–	361.6	373.0	–	352.9	349.8	[37]
Ln = Yb						
–	–	322.6	–	–	328.2	[26]
–	–	337.0	–	–	334.7	[27]
–	–	364.3	–	–	342.8	[38]
–	281.0	308.2	–	324.0	328.0	[29]
–	–	335.4	–	–	–	[30]
–	–	365.9	–	–	337.2	[39]
–	–	364.3	–	–	339.1	[31]
–	–	359.3	–	–	337.5	[33]
–	–	310.9	–	–	330.0	[13]

Примечание. Приведены результаты расчета из давлений насыщенного пара над β-фазой (1), над α-фазой (2) и над расплавом (3). Значения $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$, рассчитанные из рекомендуемых в [10–13] значений энтальпий атомизации при использовании энтальпии образования Ln и Cl из [22], для Ln = Sm, Eu и Yb соответственно равны 338.7 ± 2.5 [10], 343.7 ± 1.8 [11, 12] и 326.4 ± 3.2 кДж/моль [13].

нились в пределах 0–1 кДж/моль по сравнению с данными [9].

Энтальпии сублимации при стандартных условиях, рассчитанные из измеренных в [10–13, 26–39] значений давления насыщенного пара, приведены в табл. 1. В этом расчете использованы термодинамические функции [7, 8]. В табл. 2 представлены результаты расчета энтальпий сублимации из энтальпий атомизации, определенных, в свою очередь, на основании измерения констант равновесия ($K^\circ_p(T)$) газофазных реакций, регистрируемых при испарении в кнудсеновском режиме смеси Ln + MCl_2 (M = Ba, Eu) [10–15], а также из измерений потенциалов появления AP($Ln^+/LnCl_2$) в [10, 11, 13, 16–19, 34, 38]. Там же приведены значения $\Delta_f H^\circ_{298}$(кр.), применяемые в этих расчетах. Кроме того, необходимый набор дополнительных характеристик выбран следующим образом.

В расчете $\Delta_{at}H^\circ_{298}(LnCl_2)$ из констант равновесия газофазных реакций использованы термодинамические функции газообразных $BaCl_2$, Ba и Ln из [22]. Термодинамические функции газообразных моно- и дихлоридов 4*f*-элементов взяты из [7, 40]. В этих расчетах на основании данных [22] принято, что $\Delta_{at}H^\circ_{298}(BaCl_2)$ равна 926.905 кДж/моль, а $\Delta_{at}H^\circ_{298}$(BaCl) = 442.592 кДж/моль. По данным [11, 12], аналогичная характеристика для $EuCl_2$ принята равной 899.3 кДж/моль.

При расчете энтальпий атомизации из значений AP($Ln^+/LnCl_2$) использованы значения потенциалов ионизации 4*f*-элементов, рекомендуемые Национальным институтом стандартов США (NIST) [41]. Дальнейший их пересчет от 0 к 298 K, а также расчет из энтальпий атомизации значений $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ (см. табл. 2) осуществлен с привлечением необходимых вспомогательных характеристик из [7, 22].

Для систем Ln + MCl_2 (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) в табл. 2 приведены в отдельных колонках два ряда значений энтальпий сублимации: 1 – расчет на основании $K^\circ_p(T)$ из [15], а 2 – обработка экспериментальных данных [15] с использованием усредненных масс-спектров трихлоридов и дихлоридов 4*f*-элементов. Последняя процедура детально описана в [6]. На наш взгляд, внесенные таким образом уточняющие коррективы в расчет констант равновесия реакций с участием $LnCl_2$ приводят к более надежным результатам.

Для аргументации надежности термодинамических функций конденсированного состояния обратим внимание на ряд полученных значений энтальпий сублимации $SmCl_2$, $EuCl_2$ и $YbCl_2$ (см. табл. 1). Описанные в настоящей работе термодинамические функции использовались при обработке значений давления насыщенного пара в очень широком интервале температур (от ~900 до ~1700 K), в котором дихлориды этих элементов существуют и в твердом состоянии (α- и β-полиморфы), и в расплаве. Несмотря на сложность их

Таблица 2. Значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ (кр.) (пересчет данных [9]), $\Delta_{sub} H^\circ_{298}$ и $\Delta_{at} H^\circ_{298}$ $LnCl_2$ (кДж/моль)

Ln	$-\Delta_f H^\circ_{298}$ (кр.)	$\Delta_{sub} H^\circ_{298}$			$\Delta_{sub} H^\circ_{298}$	$\Delta_{at} H^\circ_{298}$
		1	2	3	рекомендуемые значения	
La	502.0	175.4 [14]	–	189.8	175.4	999.2
Ce	554.8	262.3	233.8	234.8	234.3	980.2
Pr	669.6	331.4	312.1	319.6	315.8	952.2
Nd	693.5	329.0	337.8	332.8	338.3	924.9
		(346.6)	(338.8)			
Pm	755.8	–	–	–	338.5	919.1
Sm	804.5	340.0	–	358.1, 343.6 [10]	338.7	912.0
	802.5 [44]	338.9 [10]	–			
Eu	824.2 [23]	342.2	–	352.9, 338.5 [34],	343.7	899.3
		346.7 [11, 12]	–	348.1 [11, 12]		
Gd	489.7	(193.6)	(215.0)	174.0	174.0	956.8
Tb	597.8	289.4	292.5	282.8	287.6	938.9
Dy	687.4	331.9	325.3	323.0	325.7	889.6
		(327.4)	(326.0)			
Ho	663.9	311.0	303.6	303.1	303.3	903.4
Er	640.7	282.5	278.6	–	278.6	918.5
Tm	711.4	321.3	–	319.0	325.1	861.7
		(325.1)	–			
Yb	782.0 [13]	321.4	–	338.5, 324.0 [38],	328.4	848.7
		327.3 [13]	–	328.8 [13]		
Lu	430.9	157.6	149.5	–	149.5	951.9

Обозначения: 1 – значения, рассчитанные из $K_p^\circ(T)$ в системе Ln + MCl_2 (M = Eu (значения в скобках) и Ba) [15], 2 – полученные при обработке экспериментальных данных [15] с использованием усредненных масс-спектров трихлоридов и дихлоридов 4*f*-элементов и 3 – рассчитанные из измерения АР ($Ln^+/LnCl_2$) [16–19].

поведения при высоких температурах, энтальпии сублимации, рассчитанные по III закону, лежат в достаточно узком интервале значений: для $SmCl_2$ – ±5.5 кДж/моль, $EuCl_2$ – ±10.6 кДж/моль и $YbCl_2$ – ±9.4 кДж/моль. Необходимо отметить, что если исключить из рассмотрения завышенные значения $\Delta_{sub} H^\circ_{298}$, полученные на основании экспериментальных данных [35, 38], то указанные выше интервалы для $EuCl_2$ и $YbCl_2$ будут еще у́же. В каждом из рассматриваемых случаев среди значений энтальпий сублимации не наблюдается упорядоченного температурного хода. Таким образом, отмеченные особенности дают возможность предполагать отсутствие систематических погрешностей при описании термодинамических функций для рассматриваемых соединений.

Уточнение термодинамических функций $SmCl_2$, $EuCl_2$ и $YbCl_2$ по сравнению с данными [10–13], более заметное в случае первых двух из них, позволило сузить совокупный разброс энтальпий сублимации, найденных по II и III законам из давлений насыщенного пара. Найденные по III закону энтальпии сублимации, которые были ранее, как правило выше рекомендуемого значения, уменьшились.

В случае $EuCl_2$ среднее значение $\Delta_{sub} H^\circ_{298}$ (при исключении из рассмотрения данных [35]) равно 344.2 ± 2.3 кДж/моль, оно всего на 0.5 кДж/моль выше рекомендуемого в [11, 12] на основании анализа значений энтальпий атомизации. Надежность же величины $\Delta_{at} H^\circ_{298}$ ($EuCl_2$) подтверждается дополнительно тем обстоятельством, что в двух случаях из трех энтальпии сублимации, определенные по результатам изучения газофазных реакций (Nd + $BaCl_2$ и Nd + $EuCl_2$, а также Dy + $BaCl_2$ и Dy + $EuCl_2$), согласуются в пределах 1 кДж/моль (см. табл. 2). Лишь в третьем случае (Tm + $BaCl_2$ и Tm + $EuCl_2$) разность энтальпий сублимации $TmCl_2$ составляет 3.8 кДж/моль. Учитывая все это, мы полагаем, что не имеется достаточных оснований для уточнения энтальпий атомизации и сублимации дихлорида европия, рекомендуемых в [11, 12]

в связи с применением рассчитанных в настоящей работе термодинамических функций из [8].

В случае $SmCl_2$ рекомендуемое в [10] значение $\Delta_{at}H^\circ_{298}$ равно 912.0 ± 4.0 кДж/моль. Оно фактически было предопределено средним значением найденных по III закону энтальпий сублимации (338.7 ± 2.5 кДж/моль) при принятом значении $\Delta_f H^\circ_{298}$ ($SmCl_2$, кр.) = –802.5 ± 2.2 кДж/моль [42]. Близкие к указанному выше значению энтальпии атомизации получаются по результатам измерения $K^\circ_p(T)$ в системе Sm + $BaCl_2$: из обработки данных [15] (910.7 ± 10 кДж/моль) и данных [10] (911.8 ± 1.8 кДж/моль). Расчет из АР($Sm^+/SmCl_2$) [10] приводит[2] к величине, равной 907.1 ± 10 кДж/моль.

Однако уточнение в [8] термодинамических функций $SmCl_2$ привело к необходимости нового расчета энтальпий сублимации с использованием уже и данных [8], и аналогичных данных из [10]. При этом была обнаружена погрешность в расчете энтальпии сублимации по III закону из давлений насыщенного пара над расплавом, которая исказила результат усреднения значений $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ ($SmCl_2$) в [10]. На самом деле, при использовании коэффициентов полинома, описывающего приведенную энергию Гиббса для жидкого дихлорида самария в [10], среднее значение $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ ($SmCl_2$) составляет 340.7 ± 1.0 кДж/моль.

Тем не менее, расчет среднего значения энтальпии сублимации $SmCl_2$ из данных табл. 1 с учетом только тех результатов измерения, в которых разногласия в определениях по II и III законам не превышают 10 кДж/моль, приводит к значению 338.7 ± 2.5 кДж/моль. В пределах заявленной погрешности оно согласуется с аналогичной характеристикой, найденной из измерения констант равновесия газофазной реакции в системе Sm + $BaCl_2$ (340.0 кДж/моль [15] и 338.9 кДж/моль [10]). Разногласие с данными, полученными из измерения АР($Sm^+/SmCl_2$), несколько больше (см. табл. 2). Энтальпии сублимации, приведенные для $SmCl_2$ в табл. 2, получены с использованием значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ ($SmCl_2$, кр.) из [42], хотя описанная в [9] схема приводит к величине, отличающейся на 2 кДж/моль.

Определение рекомендуемого значения энтальпии сублимации $YbCl_2$ в [13] основано на сопоставлении величин $\Delta_{at}H^\circ_{298}$, полученных из измерений давления насыщенного пара над твердыми и жидкими образцами, констант равновесия газофазных реакций в системе Yb + $BaCl_2$, а также потенциалов появления АР($Yb^+/YbCl_2$). Найденная таким способом энтальпия атомизации (850.7 ± ± 2.8 кДж/моль) в конечном итоге и привела к значению $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ ($YbCl_2$) = 326.4 ± 2.5 кДж/моль. Мы были вынуждены не учитывать результаты измерения давления насыщенного пара [31, 33, 38, 39], которые отличало то обстоятельство, что найденное по II закону значение энтальпии сублимации было существенно выше рассчитанного по III закону. Этого не должно наблюдаться для соединений, которые склонны к реакциям диспропорционирования. Необходимо отметить, что в упомянутых выше исследованиях величина $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ (III закон) близка к найденной из измерения АР($Yb^+/YbCl_2$) [16, 19]. Для другой группы измерений, среди которых данные по давлению насыщенного пара [13, 26, 27, 29], измерения констант равновесия [13, 15] и потенциалов появления [13, 38], характерно то, что величины $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ группируются вокруг значения, которое на ~10 кДж/моль ниже, чем в предыдущем случае.

Внесенные в [8] уточнения в термодинамические функции дихлорида иттербия незначительным образом повлияли на их величины. Отсюда среднее из всех найденных по III закону значений энтальпий сублимации (см. табл. 1) выросло всего на 0.5 кДж/моль. Однако упомянутая выше тенденция превышения значений $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ (II закон) над $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ (III закон) при обработке результатов [31, 33, 38, 39] усилилась. В противопоставление этому при обработке результатов [13, 26, 27, 29] сходимость значений $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ (II закон) и $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ (III закон) улучшилась.

Таким образом, среднее значение энтальпий сублимации, найденное из измерения давления насыщенного пара в [13, 26, 27, 29], составляет 329.0 кДж/моль. Оно всего на 0.2 кДж/моль выше полученного из данных изучения процессов ионизации [13] и на 1.7 кДж/моль выше определенного из измерений константы равновесия газофазной реакции в системе Yb + $BaCl_2$ [13]. В связи с этим будет более правильным скорректировать рекомендуемое в [13] значение $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ ($YbCl_2$) и принять его равным 328.4 ± 2.5 кДж/моль.

Как следует из изложенного выше, надежность термодинамических функций соединений в конденсированном состоянии, проверенная лишь на примере трех соединений ($SmCl_2$, $EuCl_2$ и $YbCl_2$),

[2] В [10, 13] значения АР($Ln^+/LnCl_2$) не измерялись, они найдены по соотношению АР($Ln^+/LnCl_2$) = АР($Ln^+/LnCl_3$) + + АР($LnCl^+/LnCl_2$) – АР($LnCl^+/LnCl_3$) из измеренных в этих работах значений потенциалов появления ионов Ln^- и $LnCl^+$ при ионизации $LnCl_3$, а также потенциала появления $LnCl^+$ при ионизации $LnCl_2$; и АР($Sm^+/SmCl_2$), и АР($Yb^+/YbCl_2$) – оба равны 15.0 ± 0.1 эВ.

достаточна высока, несмотря на широкое использование корреляционных соотношений при их описании. В [8] удалось получить данные, которые позволяют проводить высокотемпературные термодинамические расчеты с приемлемой точностью. Судя по сходимости значений энтальпий сублимации, полученных при обработке экспериментальных данных различными методами, эти функции имеют погрешность ~2–3 Дж/(К моль) при температурах, близких к температурам плавления индивидуальных соединений.

Выбор рекомендумых значений $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ для других дихлоридов 4*f*-элементов основан на использовании величин, полученных из измерения констант равновесия и потенциалов появления. Как следует из данных табл. 2, только в случае $GdCl_2$ рекомендуемое значение энтальпии сублимации принято на основании измерения $AP(Gd^+/GdCl_2)$ [18, 19], и наоборот, результаты измерения $AP(Ln^+/LnCl_2)$ [18, 19, 38] не учитывались в рекомендациях для $NdCl_2$, $SmCl_2$, $EuCl_2$, $DyCl_2$, $TmCl_2$ и $YbCl_2$. Во всех остальных случаях производилось усреднение значений, найденных по результатам двух указанных методов измерения.

Среди рекомендуемых значений $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ есть примеры их расчета только по результатам измерения $K_p^\circ(T)$ соответствующей газофазной реакции: $LaCl_2$, $NdCl_2$, $DyCl_2$, $HoCl_2$, $ErCl_2$, $TmCl_2$ и $LuCl_2$. В трех случаях ($NdCl_2$, $DyCl_2$ и $TmCl_2$) константы равновесия измерялись в реакциях соответствующего Ln с $BaCl_2$ и $EuCl_2$. В случаях $NdCl_2$ и $DyCl_2$ в качестве рекомендуемых приняты средние значения $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$, полученные в обеих реакциях. Для $\Delta_{sub}H^\circ_{298}(TmCl_2)$ рекомендуется значение, полученное из измерения $K_p^\circ(T)$ в реакции Tm с $EuCl_2$, которое лучшим образом укладывается в закономерность изменения $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ от положения Ln (см. рис. 1). В табл. 2 включены также рекомендуемые значения энтальпий атомизации $LnCl_2$, которые рассчитаны после определения аналогичного ряда значений $\Delta_{sub}H^\circ_{298}(LnCl_2)$. Значение $\Delta_{at}H^\circ_{298}(PmCl_2)$ рассчитано из величины $\Delta_{sub}H^\circ_{298}(PmCl_2)$, оцененного при рассмотрении закономерности ее изменения для всего ряда соединений $LnCl_2$.

В работе [20] приводится следующий вид полулогарифмической анаморфозы для зависимости давления насыщенного пара $NdCl_2$: $\lg p$ [Па] = $= 10.037–13780/T$ (T = 1000–1400 K). В нем можно усмотреть две погрешности. Во-первых, указанный интервал температур должен охватывать и сублимацию, и испарение дихлорида неодима, следовательно, для этого интервала температур существуют две различные анаморфозы. Во-вторых, с указанными значениями коэффициентов расчетные значения давления могут привести к реалистическим результатам только в случае, если зависимость отражает не десятичный, а натуральный логарифм давления пара. По крайней мере, в таком рассмотрении вблизи оцениваемой точки плавления (1098 K) $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ ($NdCl_2$, III закон) = 337.3 кДж/моль, а $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ ($NdCl_2$, II закон) = = 286.7 кДж/моль (если анаморфоза описывает сублимацию) или 325.7 кДж/моль (если анаморфоза описывает испарение). Если наши предположения об источнике погрешностей в [20] правильные, то термодинамические функции $NdCl_2$ обеспечивают такой расчет энтальпии сублимации по III закону, который совпадает с данными, полученными из измерения константы равновесия (см. табл. 2) в пределах ~1 кДж/моль.

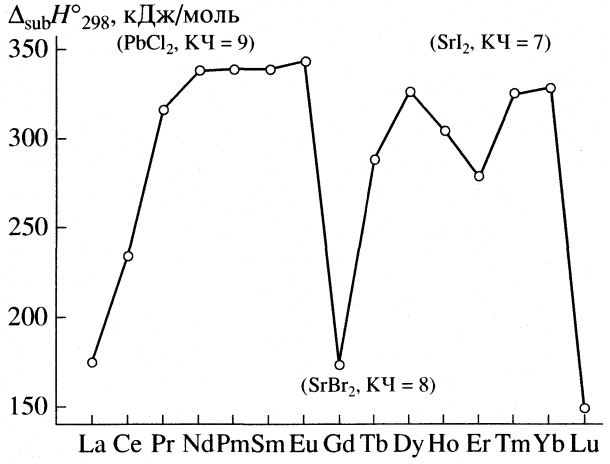


Рис. 1. Стандартные энтальпии сублимации дихлоридов 4*f*-элементов.

Корреляция термодинамических свойств галогенидов 4f-элементов. Описанные в [1, 3, 6, 8] и настоящей работе термодинамические свойства трифторидов, трихлоридов и дихлоридов 4*f*-элементов позволяют сделать выводы относительно корреляции термодинамических свойств этих соединений. Некоторые особенности изменения энтальпий сублимации в ряду однотипных соединений отчетливо проявляются в зависимости $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$ от положения 4*f*-элемента в собственном ряду (см. рис. 1–3).

Во-первых, понижение координационного числа (КЧ) 4*f*-элемента в кристаллической решетке соответствующего соединения приводит к более низкому значению $\Delta_{sub}H^\circ_{298}$. Это наблюдается (рис. 2) при переходе от структуры типа β-YF_3 (КЧ = 9) к структуре типа LaF_3 (КЧ = 6) среди трифторидов [1]. Такое же явление (см. рис. 3) отмечается и у трихлоридов [6] при переходе от струк-

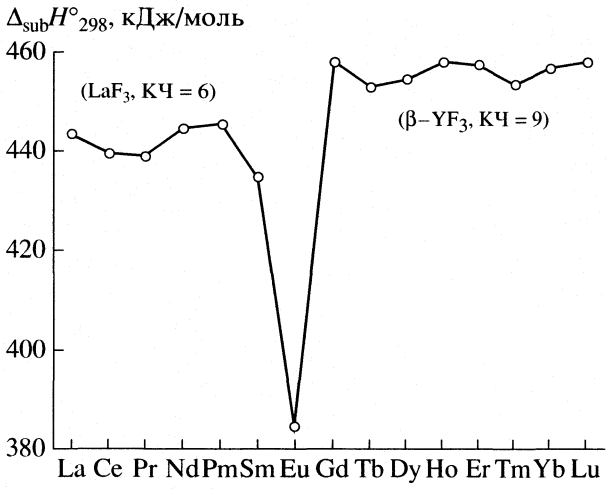


Рис. 2. Стандартные энтальпии сублимации трифторидов 4*f*-элементов.

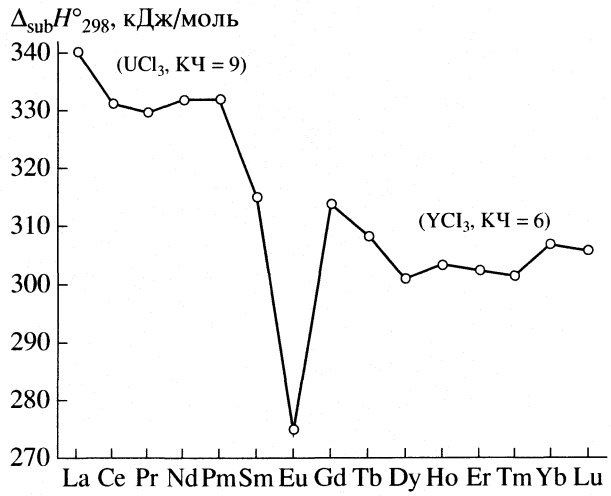


Рис. 3. Стандартные энтальпии сублимации трихлоридов 4*f*-элементов.

туры типа UCl_3 (КЧ = 9) к структуре типа YCl_3 (КЧ = 6). Как следует из рис. 1, энтальпии сублимации $NdCl_2$, $PmCl_2$, $SmCl_2$ и $EuCl_2$, кристаллизующихся в решетке типа $PbCl_2$ (КЧ = 9), выше, чем энтальпии сублимации $DyCl_2$, $TmCl_2$ и $YbCl_2$, имеющих кристаллическую решетку типа SrI_2 (КЧ = 7).

Во-вторых, абсолютная величина энтальпии сублимации отражает стабильность соединения и устойчивость к термическому воздействию. Действительно, как уже отмечалось в [1], в ряду трифторидов 4*f*-элементов трифториды самария и европия, имеющие более низкие значения энтальпии сублимации, проявляют склонность к разложению при высоких температурах. Такая же тенденция отмечается и среди трихлоридов 4*f*-элементов [6]. Трихлориды самария и европия, у которых отмечается понижение $\Delta_{sub}H°_{298}$, начинают заметно разлагаться при нагревании. Это явление более явно выражено у трихлорида европия [11, 12].

Аналогичная картина характерна и для дихлоридов 4*f*-элементов, но наблюдается в инвертированном виде относительно самого 4*f*-элемента. Представители этого ряда, наименее устойчивые в трехвалентном состоянии, обладают самой высокой устойчивостью в двухвалентном состоянии. Например, у дихлоридов самария, европия и иттербия в широких интервалах температур зафиксировано конгруэнтное испарение, в процессе которого могут наблюдаться продукты диспропорционирования, но их парциальные давления на 4 и более порядков ниже парциального давления основного компонента пара [10–13]. В противоположность этому у трихлорида европия, например, парциальное давление хлора вблизи температуры плавления выше в ~10 раз [11].

В соответствии с видом кривой на рис. 1, относительно высокой устойчивостью должны обладать дихлориды неодима и прометия среди соединений с КЧ = 9 и дихлориды диспрозия и тулия в группе соединений с КЧ = 7, т.е. за исключением $PmCl_2$, как раз те дихлориды, которые в настоящее время не только удалось синтезировать, но и у которых определены некоторые физико-химические характеристики, в том числе и те, измерение которых потребовало нагрева до высоких температур. А в [20], например, измерено давление насыщенного пара дихлорида неодима, хотя конгруэнтность испарения (или сублимации!) его вызывает сомнение. У дихлоридов эрбия и гольмия отмечается понижение энтальпии сублимации, что должно привести к падению их стабильности. Действительно, в [43–45] при попытке синтеза $HoCl_2$ установлено, что это соединение имеет структуру, подобную структуре дихлоридов диспрозия, тулия и иттербия, но выделить его в чистом виде не удалось. Полученный препарат при высоких температурах плавится инконгруэнтно с появлением в расплаве металлического гольмия. А синтез дихлорида эрбия пока еще безуспешен.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [1, 3, 8] нами описаны термодинамические функции конденсированного состояния для трех классов соединений лантана и лантанидов, отличающихся друг от друга как химической природой лигандов, так и валентным состоянием 4*f*-элемента. Надежность полученных результатов доказана путем использования их в расчетах гетерогенных термодинамических равновесий с привлечением к доказательству данных о гомогенных равновесиях (в случаях с $LnCl_3$ и $LnCl_2$). В связи с тем, что исходные экспериментальные данные для расчета приведенной энергии Гиббса у трифторидов 4*f*-элементов оказались более надежными, мы огра-

ничились рассмотрением лишь гетерогенных равновесий для них. Тем более, что среди них очевидным образом выделяются данные МакКриэри и Торна [46–49]. Их точность обеспечивалась благодаря разработанной Торном [50] методики оценки адекватности определений величины давления насыщенного пара из сравнений $\Delta_{sub}H°(T)$ (или $\Delta_{vap}H°(T)$) и $\Delta_{sub}S°(T)$ (или $\Delta_{vap}S°(T)$), рассчитанных по II закону термодинамики. Фактически данные [46–49] были опорными в наших анализах. Хорошее совпадение значений $\Delta_{sub}H°_{298}$ (III закон) и $\Delta_{sub}H°_{298}$ (II закон), полученное из этих данных, уже является признаком удовлетворительной точности предлагаемых термодинамических функций.

Как оказалось, для ди- и трихлоридов 4*f*-элементов надежность исходных данных значительно ниже. Это объясняется, во-первых, более низкой их стабильностью, во-вторых, трудностью синтеза чистых препаратов с необходимой стехиометрией и, в-третьих, ярко выраженной склонностью указанных соединений к гидролизу. Учитывая все эти факторы, мы отказались в своих анализах от использования методики Торна [50], проводя расчет, используя практически все экспериментальные данные. Мы полагали, что наличие малых количеств либо легколетучих, либо, наоборот, труднолетучих компонентов, приводящее к искажению значений тангенса угла наклона соответствующей полулогарифмической анаморфозы не повлияет существенным образом на величину $\Delta_{sub}H°_{298}$ (III закон). В действительности, небольшое количество данных было отвергнуто в процессе анализа как в [6], так и в настоящей работе.

Описание температурной зависимости теплоемкости в квазигармоническом приближении – мера вынужденная. Еще до проведения расчетов было понятно, что аппроксимацию экспериментальных данных, часть из которых не отличается высокой точностью, необходимо проводить в приближении с варьированием минимального количества характеристических параметров с предсказуемым поведением. И в этом отношении используемое приближение оптимально, хотя оно обеспечивает достоверное описание теплоемкости лишь в интервале температур, не превышающих ~$0.5T_m$ [51]. Для обеспечения достоверности во всем интервале температур нам пришлось ввести корректирующую добавку $C°_{d,\,cor}(T)$, определяемую из измерений высокотемпературных инкрементов энтальпий или теплоемкости при $T >$ > ~$0.5T_m$. Таким образом удалось обеспечить адекватное описание теплоемкости вплоть до фазового перехода.

Как известно, предложенная Вествумом и др. [52] модель объемно-взвешенной интерполяции решеточных вкладов нашла в дальнейшем подтверждение в многочисленных экспериментальных исследованиях, ссылки на которые даны в [1, 3]. На примерах проведения аппроксимации решеточных вкладов в теплоемкость трифторидов [1] и первой половины трихлоридов [3] 4*f*-элементов показана применимость этой модели для описания зависимости характеристических параметров от величины мольного объема и КЧ катиона 4*f*-элемента. Это, в свою очередь, помогло отыскать погрешности в ряде экспериментальных данных и предложить вместо них хотя и оценочный, но тем не менее надежный способ расчета.

Установленная в [1, 3] линейная зависимость характеристических параметров квазигармонического приближения от мольного объема для соединений с одним и тем же типом кристаллической решетки и переходящая скачкообразно в другую линейную зависимость при изменении типа кристаллической решетки может быть применена при аналогичной обработке экспериментальных данных других классов соединений 4*f*-элементов.

Следует также подчеркнуть, что сформулированные выше закономерности в характеристических параметрах удалось выявить при вычитании вклада, вносимого возбуждением электронов 4*f*-оболочки, который влияет заметным образом на теплофизические свойства соединений 4*f*-элементов в конденсированном состоянии. Так как абсолютная величина этого вклада в теплоемкость при заданной температуре определяется химической природой лигандов и выражается через изменение положения уровней энергий (и возможного изменения их статистического веса) у 4*f*-элемента в соответствующем валентном состоянии, то это приводит, по крайней мере, к локальному изменению температурной зависимости теплоемкости при переходе от одного лиганда к другому, что отражается на изменении как теплосодержания, так и приведенной энергии Гиббса, несмотря на их интегральный характер.

В связи с этим, учитывая индивидуальный характер зависимости избыточного электронного вклада в теплоемкость соединений 4*f*-элементов от температуры, следует относиться с большой осторожностью к тем оценкам, при которых корреляция свойств одного из соединений делается на основании известных экспериментальных результатов для другого без учета возбужденных электронных состояний 4*f*-оболочки. Такого рода подход просматривается, например, среди данных, включенных в справочник [5].

В [1–3, 6–9] и настоящей работе выполнено полное и согласованное описание термодинамических свойств трифторидов, трихлоридов и дихлоридов 4*f*-элементов. Представленные в компактной форме термодинамические функции конденсированного (до 2000 K) и газообразного (до 3000 K)

состояний могут быть включены в соответствующие базы данных или отдельные программы для проведения в электронном виде необходимых термодинамических расчетов с участием рассматриваемых соединений. Мы предполагаем, что, несмотря на ряд приближений, рассчитанные нами термодинамические функции более надежны, чем [5]. Это доказывается достаточно широким набором обработанных экспериментальных данных, для которых наблюдается хорошая сходимость значений $\Delta_{sub}H^{\circ}_{298}$ (III закон) и $\Delta_{sub}H^{\circ}_{298}$ (II закон). А как следует из сравнения либо энтальпий атомизации, либо энтальпий сублимации, сопоставляемые данные удовлетворительно согласуются с найденными независимыми методами.

Авторы выражают благодарность Л.Н. Горохову за полезные критические замечания по обсуждаемым вопросам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1735.
2. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // Там же. 2004. Т. 78. С. 389.
3. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // Там же. 2007. Т. 81. № 11.
4. *Myers C.E., Graves D.T.* // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 4. P. 436.
5. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances, Part I and II, 3rd edition, N.Y.: VCH, 1995.
6. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 12.
7. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // Там же. 2004. Т. 78. № 4. С. 491.
8. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.*// Там же. В печати.
9. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // Russ. J. Inorganic Chem. 2005. V. 50. № 2. P. 225.
10. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // Ibid. 2004. V. 49. № 12. P. 1881.
11. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2004. V. 78. Supplement. P. S1.
12. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // Ibd. 2005. V. 79. № 1. P. 125.
13. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // Russ. J. Inorganic Chem. 2004. V. 49. № 12. P. 1889.
14. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // Inorganic Materials. 2004. V. 40. № 10. P. 1097.
15. *Chervonnyi A.D.* // Russ. J. Phys. Chem. 1977. V. 51. № 5. P. 672.
16. *Sapegin A.M., Baluev A.V., Evdokimov V.I.* // Teplophys. Vysokikh Temp. 1982. V. 20. № 1. P. 197.
17. *Sapegin A.M., Baluev A.V., Evdokimov V.I.* // Zh. Fiz. Khim. 1982. V. 56. № 1. P. 212.
18. *Sapegin A.M., Baluev A.V., Evdokimov V.I.* // Ibid. 1984. V. 58. № 12. P. 2055.
19. *Sapegin. A.M.* Ionization Processes and Thermochemical Properties of Rare-Earth Chlorides / Candidate's Dissertation in Physics and Mathematics. Chernogolovka, 1984.
20. *Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Burdukovskaya G.G.* // Zh. Fiz. Khim. 1993. V. 67. № 5. P. 905.
21. *Kim Y.-C., Oishi J.* // J. Less-Common Metals. 1979. V. 65. P. 199.
22. Thermodynamic Properties of Individual Substances // Bank dannykh "IVTANTERMO" (IVTANTERMO Database), Moscow: Termotsentr Ross. Akad. Nauk im. V.P. Glushko, 2002.
23. *Morss L.R., Haug H.O.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 513.
24. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Goryushkin V.F.* // Russ. J. Phys. Chem. 1986. V. 60. № 6. P. 1556.
25. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Goryushkin V.F.* // Ibid. 1987. V. 61. № 3. P. 826.
26. *Polyachenok O.G., Novikov G.I.* // Zh. Neorgan. Khim. 1963. V. 8. № 4. P. 2631.
27. *Frid S.A., Polyachenok O.G., Novikov G.I.* // Zh. Neorg. Khim. 1964. V. 9. P. 1017.
28. *Chevonnyi A.D., Baluev A.V., Evdokimov V.I.* Proc. All-Union Conference "Chemistry of Vapors of Inorganic Compounds and Vaporization Processes". Minsk, 1973. P. 214.
29. *Il'in V.K., Chervonnyi A.D., Baluev A.V. et al.* Saturated Vapor Pressure of Samarium, Europium, and Ytterbium Dichlorides", Available from VINITI, № 5688–73. Moscow, 1973.
30. *Chervonnyi A.D., Il'in V.K., Krenev V.A.* Proc. II All-Union Meeting "Alloys of Rare Metals with Peculiar Physicochemical Properties". Moscow, Nauka, 1975. P. 133.
31. *Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Kuznetsov A.Yu. et al.* // High. Temp. Mater. Chem. 1997. V. 39. P. 704.
32. *Khasanshin I.V., Pogrebnoi A.M., Kudin L.S. et al.* // High Temp. 1998. V. 36. № 5. P. 687.
33. *Pogrebnoi A.M., Kudin L.S.* Proc. II Intern. Symp. on High Temperature Mass Spectrometry. Plyos, 2003. P. 110.
34. *Hastie J.W., Ficalora P., Margrave J.L.* // J. Less–Common Metals. 1968. V. 14. № 1. P. 83.
35. *Hariharan A.V., Eick H.A.* // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 91.
36. *Pogrebnoi A.M., Kudin L.S.* // Russ. J. Phys. Chem. 2003. V. 77. № 1. P. 17.
37. *Pelipets O.V., Shlykov S.A., Girichev G.V., Girichева N.I.* Proc. II Intern. Symp. on High-Temrerature Mass Srectrometry. Plyos, 2003. P. 140.
38. *Hariharan A.V., Fishel N.A., Eick H.A.* // High Temp. Sci. 1972. V. 4. № 5. P. 405.
39. *Kuznetsov A.Yu., Kudin L.S., Pogrebnoi A.M. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 1997. V. 71. № 2. P. 160.
40. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // Ibid. 2004. V. 78. № 5. P. 690.

41. NIST Ground levels and ionization energies for the neutral atoms, Data file on the site http://physics.nist.gov/PhysRefData/IonEnergy/tblNew.html.
42. *Morss L.R., Fahey J.A.* Proc. 12th Rare Earth Reserch Conference. Vail. V. 1. Colorado, 1976. P. 443.
43. *Goryushkin V.F., Poshevneva A.I., Astakhova I.S., Zalymova S.A.* // Zh. Neorgan. Khim. 1989. V. 34. № 10. P. 2469.
44. *Goryushkin V.F., Podsevalov V.P., Poshevneva A.I., Zalymova S.A.* // Zh. Fiz. Khim. 1990. V. 64. № 1. P. 172.
45. *Goryushkin V.F., Poshevneva A.I., Astakhova I.S.* // Zh. Neorgan. Khim. 1992. V. 37. № 11. P. 2430.
46. *McCreary J.R., Thorn R.J.* // High Temp. Sci. 1973. V. 5. P. 365.
47. *McCreary J.R., Thorn R.J.* // Ibid. 1974. V. 6. P. 205.
48. *McCreary J.R., Thorn R.J.* // Ibid. 1973. V. 5. P. 97.
49. *McCreary J.R., Thorn R.J.* Proc. 11th Rare Earth Reserch Conference. Traverse City. Michigan, 1974. P. 1039.
50. *Thorn R.J.* // High Temp. Sci. 1971. V. 3. P. 197.
51. *Oganov A.R., Brodholt J.P., Price G.D.* // EMU Notes in Mineralogy, 2002. V. 4. Ch. 5. P. 83.
52. *Westrum E.F.(Jr), Burriel R., Gruber J.B. et al.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 8. P. 4838.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 258–265

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124;541.128.12

ГИДРОГЕНОЛИЗ И ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ НЕОПЕНТАНА НА ГИДРИДАХ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ SiO_2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2008 г. Д. В. Беседин, Л. Ю. Устынюк, Ю. А. Устынюк, В. В. Лунин

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

E-mail: leila@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 06.11.2006 г.

Методом функционала плотности (DFT) исследованы модельные реакции гидрогенолиза и гидроизомеризации неопентана на гидридах переходных металлов ($\equiv Si–O)_3M^{IV}H$ (**1**), ($\equiv Si–O)_2M^{IV}H_2$ (**2**) и ($\equiv Si–O)_2M^{III}H$ (**3**) (M = Zr, Ti), иммобилизованных на поверхности кремнезема. Показано, что гидрогенолиз неопентана может протекать на всех трех типах гидридов металлов, причем каталитическая активность центров увеличивается в ряду моногидриды M(IV) **1** < дигидриды M(IV) **2** < гидриды M(III) **3**. В то же время, протекание изомеризации углеводородного скелета неопентана, экспериментально наблюдавшейся в системах на основе титана, может быть объяснено участием только гидридов Ti(III).

Гидриды ранних переходных металлов (M = Zr, Ti), стабилизированные на поверхности кремнезема, привлекают внимание исследователей благодаря своей уникальной способности катализировать не только полимеризацию олефинов [1–8], но и расщепление линейных и разветвленных алканов и полиолефинов в присутствии водорода в мягких условиях [9–21]. Катализатор обычно получают нанесением металлорганического соединения MR_4 (M = Zr, Ti; R = аллил [1–8], неопентил [9–22]) на поверхность частично дегидроксилированного кремнезема с последующим прогревом в атмосфере водорода. В этих условиях образуется смесь поверхностных гидридов соответствующего металла [2–4, 12–13, 15–19]. Методом ИК-спектроскопии установлено присутствие смеси моногидридов [12, 15] и дигидридов четырехвалентного металла [4, 12, 13], первые из которых являются преобладающими. Кроме того, согласно данным ЭПР, в системе установлено присутствие соединений трехвалентных металлов, содержание которых составляет в среднем до 3–5% в случае циркония [6, 8] и до 30% в случае титана [7, 8, 18]. Среди них предполагается наличие гидридов [6–8].

Ранее нами были изучены модельные реакции активации C–H-связей в метане [23] и пропане [24], полимеризации этилена [25], гидрогенолиза бутана [26] и ряда других линейных алканов [27, 28] на всех трех возможных типах гидридов циркония и титана ($\equiv Si–O)_3M^{IV}H$ (**1**), ($\equiv Si–O)_2M^{IV}H_2$ (**2**) и ($\equiv Si–O)_2M^{III}H$ (**3**) (M = Zr, Ti). Нами показано [26–28], что процессы полимеризации олефинов и гидрогенолиза алканов, которые принято считать взаимообратными [18, 20], не являются таковыми и требуют участия разных типов гидридов циркония. Полимеризация этилена может протекать только на гидридах четырехвалентного металла, в то время как для успешного протекания гидрогенолиза алканов необходимо участие центров, характеризующихся более высокой степенью координационной ненасыщенности, – дигидридов Zr(IV) или гидридов Zr(III). Недавно Бассе и соавт. подтвердили сделанные нами ранее выводы о природе активного центра [29], а также экспериментально обнаружили присутствие дигидридов Zr(IV) [30].

В настоящей работе мы приводим результаты теоретического исследования гидрогенолиза неопентана с участием всех трех типов гидридов циркония и титана (**1**, **2**, **3**). Интерес к этому процессу вызван следующими причинами. Во-первых, гидрогенолиз неопентана, который наблюдался в ходе приготовления катализатора из тетранеопентильного производного металла, является первым описанным процессом каталитического расщепления C–C-связей в алканах в этой системе [15]. Во-вторых, данный процесс протекает с заметными скоростями в гораздо более мягких условиях (298–343 K), чем аналогичный процесс с участием линейных алканов [13, 15]. В-третьих, установлено, что конечные продукты гидрогенолиза неопентана на гидридах циркония, метан и этан, образуются в соотношении 3 : 1, что полностью соответствует имеющимся представлениям о механизме процесса. В то же время обнаружено, что соответствующее соотношение продуктов реакции на гидридах титана составляет величину, близкую к 1 : 1, что

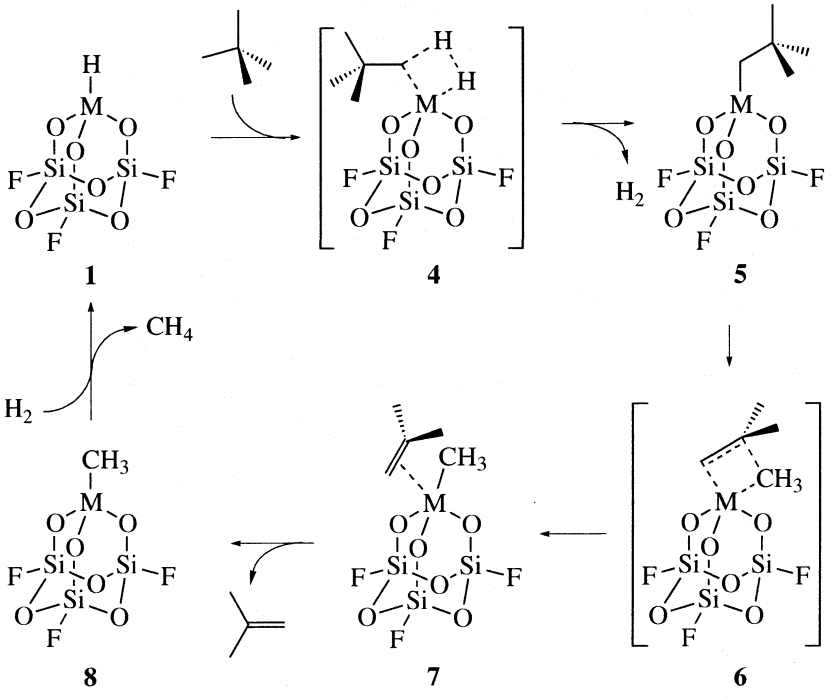


Схема 1.

свидетельствует о параллельном протекании процессов скелетной изомеризации [16, 18].

Таким образом, проводимое нами исследование позволяет выявить отличия в механизме, термодинамических и кинетических характеристиках процесса гидрогенолиза между линейными и разветвленными алканами, с одной стороны, и между гидридами циркония и титана, с другой стороны, с целью объяснения экспериментально наблюдаемых фактов.

МЕТОД РАСЧЕТА

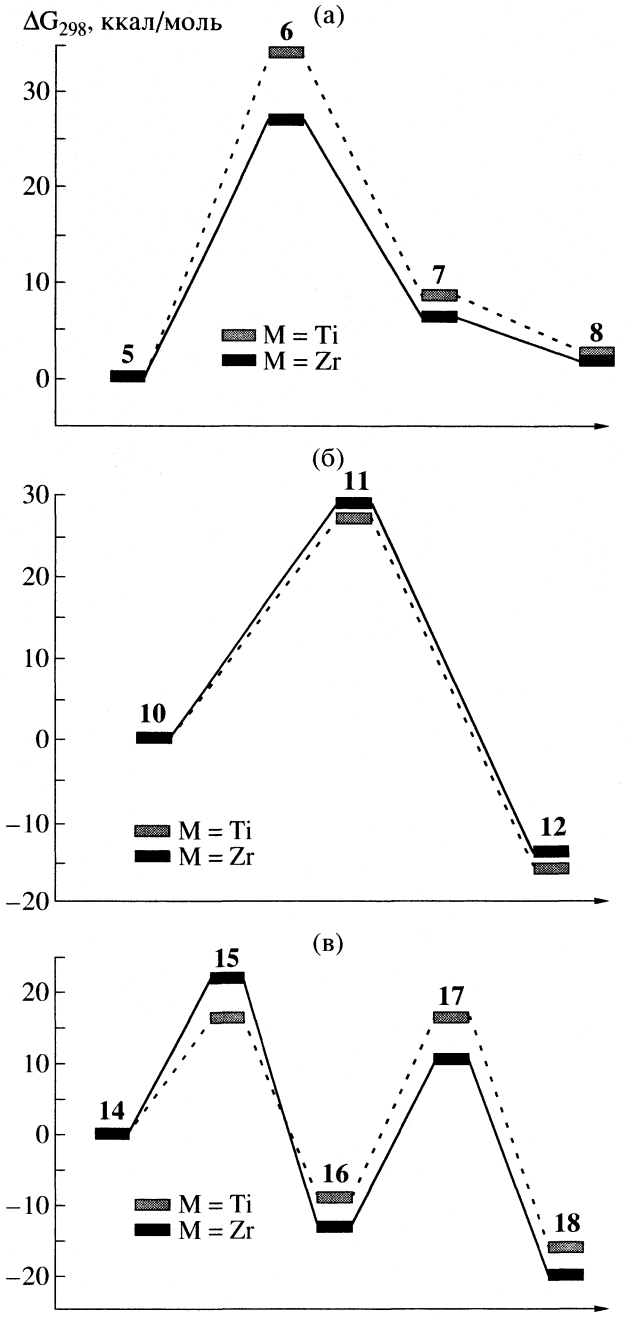
Все расчеты выполнены методом функционала плотности в рамках того же подхода, что и в [23–28]. Использована оригинальная программа PRIRODA [31], функционал PBE [32], включающий градиент электронной плотности и расширенные базисные наборы функций гауссова типа. Выбор модельных соединений обоснован в работе [23]. Использованные в настоящей работе орбитальные базисы имеют следующие образцы сжатия: (5*s*1*p*)/[3*s*1*p*] для H, (11*s*6*p*2*d*)/[6*s*3*p*2*d*] для C, O и F, (15*s*11*p*2*d*)/[10*s*6*p*2*d*] для Si, (17*s*13*p*8*d*)/[12*s*9*p*4*d*] для Ti и (21*s*16*p*12*d*)/[15*s*12*p*7*d*] для Zr. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые наборы гауссовых функций размера (5*s*2*p*) для H, (10*s*3*p*3*d*1*f*) для C, O и F, (14*s*3*p*3*d*1*f*1*g*) для Si, (18*s*6*p*6*d*5*f*5*g*) для Ti и (22*s*5*p*5*d*4*f*4*g*) для Zr.

Для соединений M(III) с открытой оболочкой проводился спин-неограниченный расчет. Оптимизация геометрии выполнена без ограничений на симметрию молекулы и с использованием аналитических градиентов. Характер найденных стационарных точек определен на основе аналитического расчета вторых производных энергии по координатам. Представленные в работе термодинамические характеристики рассчитаны с использованием приближений идеального газа, жесткого ротатора и гармонического осциллятора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм гидрогенолиза неопентана на моногидридах Zr(IV) и Ti(IV) впервые предложен Бассе и соавт. [13, 15, 18]. На схеме 1 представлен установленный нами механизм взаимодействия неопентана с моногидридами циркония и титана **1**, аналогичный механизму Бассе и соавт. и предложенному нами ранее [27, 28] механизму гидрогенолиза линейных алканов на этом типе центров (см. схему 1).

Первой стадией процесса является обмен гидридного лиганда на алкильный. Как и в случае гидрогенолиза линейных алканов [23–24, 26–28], он протекает без образования пред- и постреакционных комплексов через четырехцентровое переходное состояние **4**. Превращение **1** + NpH ⟶ **5** + H_2 связано с увеличением энергии (ΔE = 5.8 ккал/моль, ΔG_{298} = 4.6 ккал/моль, M = Zr; ΔE = 3.1 ккал/моль, ΔG_{298} = 1.3 ккал/моль, M = Ti) и преодолением энергетического барьера ($\Delta E^{\neq}$ = 19.4 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = = 28.7 ккал/моль, M = Zr; $\Delta E^{\neq}$ = 21.1 ккал/моль,



Энергетическая диаграмма процесса расщепления C–C-связи в неопентильном производном моногидридов M(IV) **5** – а, дигидридов M(IV) **10** – б, гидридов M(III) **14** – в.

$\Delta G^{\neq}_{298}$ = 29.2 ккал/моль, M = Ti). Энергетические характеристики этой стадии являются близкими для гидридов циркония и титана и сопоставимы с рассчитанными нами ранее величинами для аналогичного превращения с участием линейных алканов [27, 28].

Ключевой стадией процесса является миграция β-алкильного фрагмента (в данном случае – метильной группы) в интермедиате **5** (энергетическая диаграмма этой стадии процесса приведена на рисунке, а), которая приводит к образованию слабого олефинового комплекса **7** через переходное состояние **6**. Энергетические барьеры превращения **5** ⟶ **6** ⟶ **7** с участием циркониевого центра ($\Delta E^{\neq}$ = 28.6 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 27.0 ккал/моль) оказываются меньшими, чем барьеры аналогичного превращения первичных и вторичных цирконийалкильных производных ($\Delta E^{\neq}$ = 29.5–31.4 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 28.4–30.9 ккал/моль), исследованного нами ранее [27, 28]. В то же время, миграция β-Me-фрагмента в неопентильном производном титана связана с преодолением существенно более высокого энергетического барьера ($\Delta E^{\neq}$ = 35.0 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 34.1 ккал/моль) по сравнению с превращениями неопентильного производного циркония.

По-видимому, это связано с меньшим размером координационной сферы титана. Образование изобутиленового комплекса **7** сопровождается увеличением энергии системы (ΔE = 10.2 ккал/моль, ΔG_{298} = 6.4 ккал/моль для M = Zr; ΔE = = 14.9 ккал/моль, ΔG_{298} = 8.6 ккал/моль для M = Ti). Превращение **5** ⟶ **7** оказывается заметно менее эндотермичным по сравнению с образованием этиленовых и пропиленовых комплексов при расщеплении первичных и вторичных цирконийалкильных производных [27, 28]. Таким образом, расщепление связи C–C в неопентане на моногидридах M(IV) должно быть облегчено по сравнению с расщеплением C–C связи в линейных алканах на этом типе центров.

В результате диссоциации комплекса **7** освобождается молекула изобутилена. Хотя это связано с некоторым увеличением энергии системы (ΔE = 6.6 ккал/моль, M = Zr; ΔE = 2.3 ккал/моль, M = Ti), энтропия системы заметно увеличивается (ΔG_{298} = –4.5 ккал/моль, M = Zr; ΔG_{298} = = –5.8 ккал/моль, M = Ti). Таким образом, суммарный энергетический эффект реакции расщепления неопентильного производного (**5** ⟶ **8**) составляет ΔE = 16.9 ккал/моль для M = Zr и ΔE = = 17.2 ккал/моль для M = Ti. Значительное увеличение энтропии при расщеплении неопентильного производного приводит к тому, что соответствующее превращение оказывается практически равновесным (величины ΔG_{298} составляют 1.9 ккал/моль для M = Zr и 2.8 ккал/моль для M = Ti), что должно быть особенно заметно при повышенных температурах. Иными словами, гидрогенолиз неопентана на моногидридах циркония и титана является термодинамически разрешенным процессом. С этой точки зрения, гидрогенолиз неопентана заметно отличается от гидрогенолиза линейных алканов на моногидридах циркония, который, как было показано нами ранее,

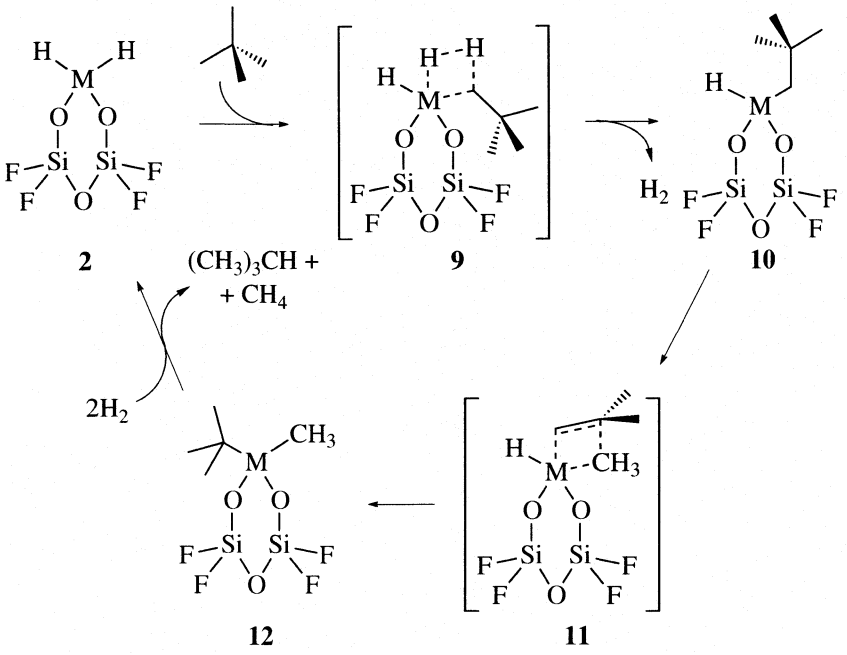


Схема 2.

является термодинамически невыгодным процессом [26–28].

По-видимому, это связано с большей термодинамической устойчивостью образующейся молекулы изобутилена по сравнению с этиленом и пропиленом, образующимися при расщеплении линейных алканов. Сопоставление кинетических характеристик процесса на моногидридах циркония и титана показывает, что он действительно может протекать на первых с отличными от нуля скоростями в мягких условиях ($k \sim 10^{-4}$ с$^{-1}$ при 343 K, $k \sim 10^{-1}$ с$^{-1}$ при 423 K), в то время как протекание процесса на последних возможно лишь при повышенной температуре ($k \sim 10^{-5}$ с$^{-1}$ при 423 K).

Учитывая, что в экспериментальных работах Бассе и соавт. моногидриды M(IV) являлись преобладающим типом гидридов, полученный вывод является хорошим объяснением экспериментально наблюдаемой возможности осуществления данного процесса на цирконийгидридном катализаторе при значительно более низких температурах (~343 K) по сравнению с гидрогенолизом линейных алканов и полиолефинов (373–423 K) [13, 15, 18]. В то же время, рассмотренный механизм не может объяснить образование конечных продуктов реакции (метана и этана) на титангидридном катализаторе в аномальном соотношении (примерно 1 : 1). Действительно, предложенный Бассе и соавт. [16, 18] механизм изомеризации углеводородного скелета предполагает вращение координированной молекулы олефина в соответствующем комплексе, время жизни которого считается более продолжительным в случае титана. В противоположность этому утверждению, в реальных каталитических условиях следует ожидать весьма малую концентрацию комплексов **7**, поскольку их диссоциация приводит к понижению энергии Гиббса системы. Кроме того, не следует исключать возможность адсорбции образующихся молекул олефина на поверхности носителя, которая также может способствовать диссоциации комплексов **7**.

На схеме 2 представлен механизм гидрогенолиза неопентана с участием дигидридов рассматриваемых металлов (**2**), аналогичный предложенному нами ранее механизму гидрогенолиза линейных алканов на этом типе центров. Первой стадией процесса является образование алкилгидридного производного **10** через четырехцентровое переходное состояние **9** по реакции **2** + NpH ⟶ ⟶ **10** + H_2. Оно протекает аналогично на дигидридах обоих металлов и сопровождается некоторым увеличением энергии системы (ΔE = = 4.7 ккал/моль, ΔG_{298} = 3.9 ккал/моль, M = Zr; ΔE = = 3.1 ккал/моль, ΔG_{298} = 1.5 ккал/моль, M = Ti). Энергетические барьеры данного превращения на дигидридах циркония являются более выраженными ($\Delta E^{\neq}$ = 13.4 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 23.3 ккал/моль) по сравнению с дигидридами титана ($\Delta E^{\neq}$ = = 8.7 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 17.9 ккал/моль). Тем не менее, в обоих случаях величины этих барьеров меньше, чем для аналогичных превращений моногидридов металлов, что согласуется с полученными нами ранее данными для метана [23], пропа-

на [24], бутана [26] и других линейных алканов [27–28].

Ключевая стадия процесса – β-метильный сдвиг в интермедиате **10** через переходное состояние **11** обнаруживает некоторые различия в механизме для двух рассматриваемых металлов. А именно, релаксация переходного состояния **11** в случае дигидридов титана приводит непосредственно к образованию титандиалкильного производного **12**, что полностью соответствует установленному нами ранее механизму гидрогенолиза линейных алканов на дигидридах циркония [27, 28]. В то же время, релаксация переходного состояния **11** в случае дигидридов циркония протекает более сложно: на поверхности потенциальной энергии системы удается локализовать еще один энергетический минимум, соответствующий цирконийалкилгидрид-олефиновому комплексу, который далее способен претерпевать внедрение координированной молекулы олефина по связи Zr–H с образованием цирконийдиалкильного производного **12**. Поскольку эта стадия процесса отсутствует в случае M = Ti, а в случае M = Zr сопряжена с преодолением незначительного энергетического барьера, она не представлена на схеме 2 для единообразия. Превращение **10** ⟶ **11** ⟶ **12** (энергетическая диаграмма этого превращения представлена на рисунке, б) в случае обоих металлов сопровождается выигрышем в энергии (ΔE = = –11.6 ккал/моль, ΔG_{298} = –13.8 ккал/моль, M = Zr; ΔE = –14.7 ккал/моль, ΔG_{298} = –15.6 ккал/моль, M = Ti) и связано с преодолением энергетического барьера ($\Delta E^{\neq}$ = 29.6 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = = 29.1 ккал/моль, M = Zr; $\Delta E^{\neq}$ = 27.1 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 27.4 ккал/моль, M = Ti), значительно меньшего, чем для аналогичного превращения с участием моногидридов M(IV) **1**.

Рассмотренный механизм гидрогенолиза неопентана на дигидридах циркония и титана вновь не позволяет объяснить различия в соотношении конечных продуктов гидрогенолиза неопентана в этих системах, поскольку непосредственным продуктом β-алкильной миграции в неопентильном производном **10** является диалкильное производное **12**, образующееся необратимо. Более того, учитывая легкость восстановления соединений Ti(IV) до соединений Ti(III) [7, 8], следует ожидать относительно малое содержание дигидридов титана, что подтверждается фактом образования значительных количеств гидридов Ti(III) в рассматриваемой каталитической системе.

Учитывая это обстоятельство, мы рассмотрели механизм гидрогенолиза неопентана на гидридах M(III) **3** (см. схему 3).

Он полностью соответствует предложенному нами ранее механизму гидрогенолиза линейных алканов на гидридах Zr(III) [27, 28]. Первая стадия процесса (обмен гидридного лиганда на алкильный), аналогично изученным нами ранее превращениям с участием линейных алканов [27, 28], протекает с образованием пред- и постреакционных комплексов через переходное состояние **13**. Поскольку образование этих комплексов связано с незначительными изменениями энергии системы, мы опускаем их рассмотрение для упрощения понимания механизма процесса. Превращение **3** + + NpH ⟶ **14** + H_2 сопровождается минимальным увеличением энергии системы (ΔE = 3.6 ккал/моль, ΔG_{298} = 2.0 ккал/моль, M = Zr; ΔE = 3.4 ккал/моль, ΔG_{298} = 2.1 ккал/моль, M = Ti) и связано с преодолением наименьших энергетических барьеров ($\Delta E^{\neq}$ = 7.9 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 17.7 ккал/моль, M = Zr; $\Delta E^{\neq}$ = 6.2 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 15.0 ккал/моль, M = Ti) по сравнению с рассмотренными выше гидридами M(IV) **1** и **2**. Таким образом, установленная нами ранее закономерность уменьшения величин энергетических барьеров реакции активации C–H связей линейных алканов при переходе от моногидридов M(IV) к дигидридам M(IV) и гидридам M(III) [27, 28] распространяется и на случай разветвленного алкана – неопентана.

Аналогичный вывод можно сделать относительно энергетических барьеров стадии миграции β-алкильного фрагмента (Me) в неопентильном производном **14** через переходное состояние **15** ($\Delta E^{\neq}$ = 22.4 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 22.1 ккал/моль, M = = Zr; $\Delta E^{\neq}$ = 17.1 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 16.2 ккал/моль, M = Ti). При этом видно (см. рисунок, в), что данная стадия с точки зрения кинетики должна протекать легче на гидридах Ti(III), чем на гидридах Zr(III). В связи с этим можно предположить, что увеличение степени координационной ненасыщенности металла (при переходе от **1** к **3**) приводит к более выраженному увеличению активности титангидридного центра по сравнению с цирконийгидридным центром. В то же время, результирующий олефиновый комплекс **16** (M = Ti) оказывается менее прочным (энергии превращения **14** ⟶ **16** составляют ΔE = –5.3 ккал/моль, ΔG_{298} = = –9.0 ккал/моль), чем **16** (M = Zr) (ΔE = = –9.7 ккал/моль, ΔG_{298} = –13.3 ккал/моль). Это обстоятельство имеет важные последствия по отношению к возможности дальнейших превращений комплексов **16**. В связи с этим, рассмотрим эти превращения более подробно.

Для начала отметим, что диссоциация изобутиленовых комплексов **16** в случае соединений M(III), как и диссоциация аналогичных этиленовых и пропиленовых комплексов [27, 28], является термодинамически невыгодной (ΔE = 26.8 ккал/моль, ΔG_{298} = 16.2 ккал/моль, M = Zr; ΔE = 22.5 ккал/моль, ΔG_{298} = 10.4 ккал/моль, M = Ti). В связи с этим мы

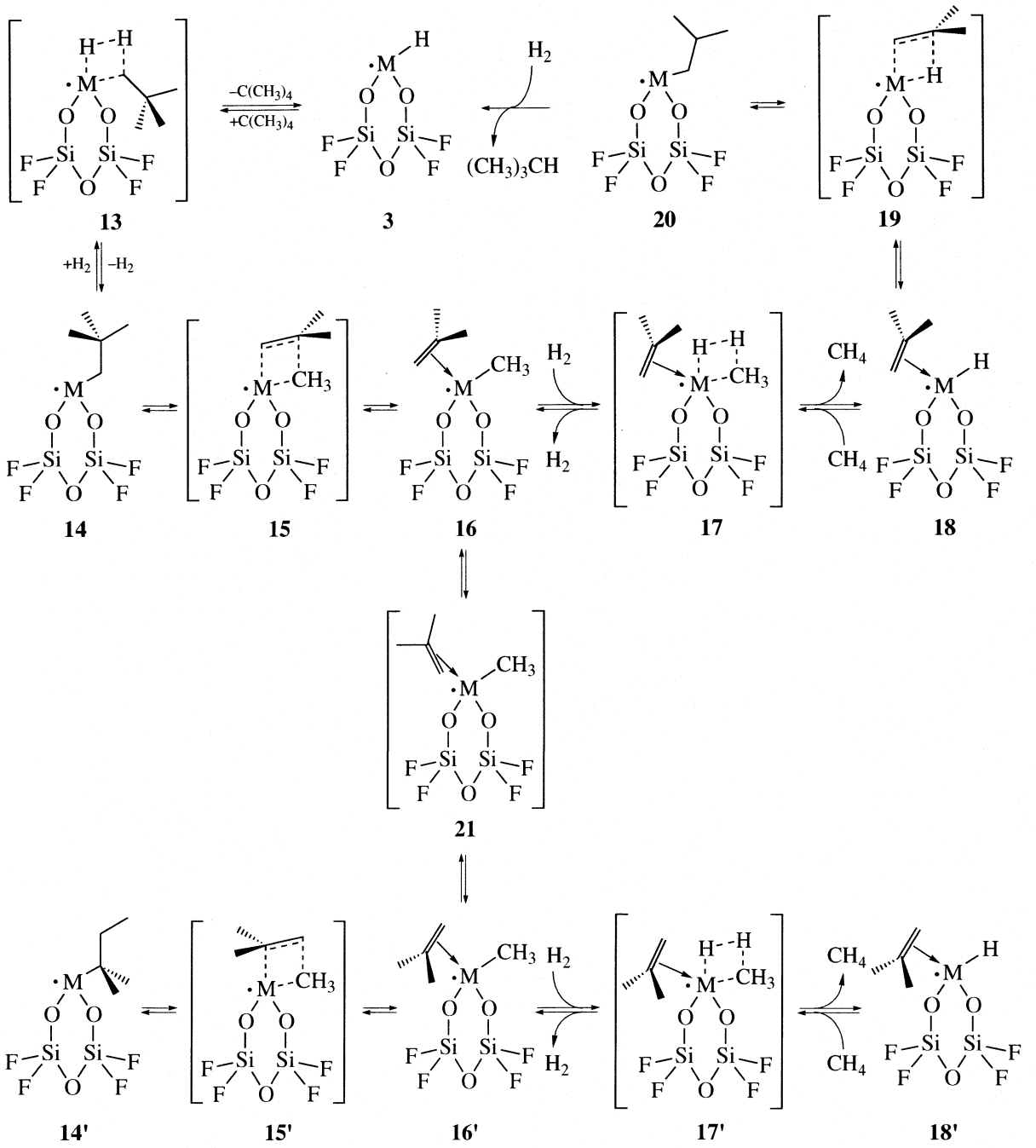


Схема 3.

не будем рассматривать ее в числе возможных превращений этих комплексов.

Первым из возможных дальнейших превращений **16** является обмен метильного лиганда на гидридный с сохранением молекулы изобутилена в координационной сфере металла через переходное состояние **17**. Оно приводит к образованию металлгидрид-олефинового комплекса **18**, что в свою очередь ведет к образованию главного первичного продукта гидрогенолиза – изобутана. В то же время, в принципе возможен и обратный процесс – внедрение координированной молекулы изобутилена по связи $Zr–CH_3$, которое может сопровождаться предварительным вращением олефина в комплексе **16** или протекать без такового. Вероятность протекания каждого из превращений будет определяться соотношением величин энергетических барьеров прямого и обратного превращений.

В случае гидридов Zr(III) высота энергетического барьера прямого превращения **16** ⟶ ⟶ **17** ⟶ **18** (см. схему 3) значительно ниже ($\Delta G^{\neq}_{298}$ = 23.9 ккал/моль), чем для обратного превращения **16** ⟶ **15** ⟶ **14** ($\Delta G^{\neq}_{298}$ = 35.4 ккал/моль). Образование интермедиата **18** из **16** является экзотермическим процессом (ΔE = –8.6 ккал/моль, ΔG_{298} = –7.1 ккал/моль), в то время как образование исходного алкильного производного **14** сопровождается увеличением энергии системы (ΔE = 9.7 ккал/моль, ΔG_{298} = 13.3 ккал/моль). Полученные данные говорят о том, что протекание обратного процесса с участием соединений Zr(III) крайне затруднено как по кинетическим, так и по термодинамическим причинам.

Рассмотрим теперь превращения **16** ⟶ **17** ⟶ ⟶ **18** и **16** ⟶ **15** ⟶ **14** с участием соединений Ti(III). В то время как образование интермедиата **18** является экзотермическим процессом (ΔE = = –9.0 ккал/моль, ΔG_{298} = –7.2 ккал/моль), а образование производного **14** – эндотермическим (ΔE = 5.3 ккал/моль, ΔG_{298} = 9.0 ккал/моль), увеличение энергии системы при образовании **14** из **16** (M = Ti) оказывается менее выраженным, чем при образовании **14** из **16** (M = Zr). Прямое и обратное превращения с участием соединений Ti(III) характеризуются очень близкими величинами $\Delta G^{\neq}_{298}$ (25.4 и 25.2 ккал/моль соответственно), что говорит о практически равной вероятности протекания прямого и обратного превращения с точки зрения кинетики. Более того, оценки величин энергетических барьеров превращений **16** ⟶ **18** и **16** ⟶ **14** при повышенных температурах (~373–423 K, при которых экспериментально наблюдалась гидроизомеризация неопентана [16]), показали, что увеличение температуры приводит к увеличению высоты энергетического барьера ($\Delta G^{\neq}$) прямого превращения и практически не влияет на энергетические характеристики обратного превращения. Таким образом, обратное превращение при повышенных температурах становится еще более благоприятным с точки зрения кинетики.

Комплекс **16** способен легко претерпевать вращение координированной молекулы олефина с образованием изомерного комплекса **16'** через переходное состояние **21**. Превращение **16** в **16'** связано с преодолением очень малого энергетического барьера ($\Delta E^{\neq}$ = 1.4 ккал/моль, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 2.9 ккал/моль) и является практически термонейтральным (ΔE = = –0.5 ккал/моль, ΔG_{298} = –0.3 ккал/моль), т.е. комплексы **16** и **16'** должны находиться в равновесии друг с другом. Термодинамические и кинетические характеристики прямого (**16'** ⟶ **17'** ⟶ **18'**) и обратного (**16'** ⟶ **15'** ⟶ **14'**) превращений изомерного комплекса **16'** сопоставимы с таковыми для аналогичных превращений комплекса **16**. Так, образование **18'** из **16'** сопровождается уменьшением энергии системы (ΔE = -6.2 ккал/моль, ΔG_{298} = = –4.6 ккал/моль), а образование **14'** из **16'** – ее некоторым увеличением (ΔE = 3.8 ккал/моль, ΔG_{298} = = 7.6 ккал/моль). Величины энергетических барьеров ($\Delta G^{\neq}_{298}$) прямого и обратного превращений с участием изомерного комплекса **16'** оказываются весьма близкими (25.0 и 25.8 ккал/моль соответственно).

Следовательно, сделанные выше выводы переносятся и на случай изомерного комплекса **16'**, что, в свою очередь, объясняет возможность протекания изомеризации углеводородного скелета неопентана на гидридах Ti(III). При этом обратное превращение комплекса **16'** приводит к образованию изопентильного производного **14'** и, далее, изопентана, расщепление которого дает соотношение конечных продуктов гидрогенолиза $CH_4 : C_2H_6$ = 1 : 2. Таким образом, предложенная нами схема объясняет аномальное соотношение продуктов на титангидридном катализаторе, отличное от 3 : 1.

В настоящей работе нами показано, что гидрогенолиз неопентана, в отличие от гидрогенолиза линейных алканов, может протекать на всех трех известных типах гидридов циркония и титана, причем каталитическая активность центров увеличивается в ряду: моногидриды M(IV) < дигидриды M(IV) < гидриды M(III). Такая закономерность увеличения активности катализатора оказывается заметно более выраженной в случае гидридов титана, обладающего меньшим размером координационной сферы. С одной стороны, это объясняет возможность эффективного протекания гидрогенолиза неопентана на цирконийгидридных центрах в гораздо более мягких условиях по сравнению с другими алканами, учитывая, что моногидриды Zr(IV) составляют большинство поверхностных центров [15, 18]. С другой стороны, возможность протекания изомеризации углеводородного скелета неопентана, приводящей к аномальному распределению конечных продуктов реакции (метана и этана) на титангидридных центрах, может быть объяснена участием только гидридов Ti(III). Ранее гидриды Ti(III) было принято считать неактивными в реакциях гидрогенолиза алканов [18]. В противоположность этому утверждению, данные наших исследований [27, 28] и результаты настоящей работы показывают, что этот тип центров должен обладать наибольшей активностью, в связи с чем гидриды Ti(IV) не могут конкурировать с гидридами Ti(III) в реакции гидрогенолиза алканов. К тому же содержание гидридов Ti(III) в титангидридном катализаторе (до 30% по данным [7, 8]) сопоставимо с содержанием гидридов Ti(IV). В связи с этим мы считаем, что необходи-

мы дополнительные экспериментальные исследования, позволяющие выявить зависимость активности катализатора и соотношения продуктов реакции гидрогенолиза неопентана и других разветвленных алканов от содержания в нем соединений M(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33114).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Захаров В.А., Дудченко В.К., Миньков А.И. и др.* // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 738.
2. *Захаров В.А., Дудченко В.К., Колчин А.М., Ермаков Ю.И.* // Там же. 1975. Т. 16. № 3. С. 808.
3. *Дудченко В.К., Захаров В.А., Ечевская Л.Г. и др.* // Там же. 1978. Т. 19. № 2. С. 354.
4. *Zakharov V.A., Dudchenko V.K., Paukshtis E.A. et al.* // J. Mol. Catal. 1977. V. 2. P. 421.
5. *Дудченко В.К., Захаров В.А., Букатова З.К., Ермаков Ю.И.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 3. С. 584.
6. *Максимов Н.Г., Дудченко В.К., Ануфриенко В.Ф. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 14. № 1. С. 53.
7. *Maksimov N.G., Nesterov G.A., Zakharov V.A. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 8. № 1. P. 81.
8. *Zakharov V.A., Yermakov Yu.I.* // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1979. V. 19. № 1. P. 67.
9. *Quignard F., Choplin A., Basset J.-M.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991. P. 1589.
10. *Quignard F., Lecuyer C., Bougault C. et al.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 928.
11. *Lecuyer C., Quignard F., Choplin A. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991. V. 30. P. 1660.
12. *Quignard F., Lecuyer C., Choplin A. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. P. 1153.
13. *Quignard F., Lecuyer C., Choplin A. et al.* // J. Mol. Catal. 1992. V. 74. P. 353.
14. *Scott S.L., Basset J.-M.* // Ibid. 1994. V. 86. P. 5.
15. *Corker J., Lefebvre F., Lecuyer C. et al.* // Science. 1996. V. 271. P. 966.
16. *Rosier C., Niccolai G., Basset J.-M.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 12408.
17. *Basset J.-M., Lefebvre F., Santini C.* // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178–180. P. 1703.
18. *Lefebvre F., Basset J.-M.* // J. Mol. Catal. A: Chemical. 1999. V. 146. P. 3.
19. *Niccolai G.P., Basset J.-M.* // Appl. Catal. A: General. 1996. V. 146. P. 145.
20. *Dufaud V., Basset J.-M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 6. P. 806.
21. *Coperet C., Chabanas M., Saint-Arroman R.P., Basset J.-M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 2. P. 156.
22. *Casty G.L., Matturro M.G., Myers G.R. et al.* // Organometallics. 2001. V. 20. P. 2246.
23. *Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 11. С. 1959.
24. *Устынюк Л.Ю., Алешкин И.А., Сулейманов Ю.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. В печати.
25. *Устынюк Л.Ю., Беседин Д.В., Лунин В.В., Устынюк Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 823.
26. *Besedin D.V., Ustynyuk L.Yu., Ustynyuk Yu.A., Lunin V.V.* // Mend. commun. 2002. № 5. P. 173.
27. *Устынюк Л.Ю., Беседин Д.В., Лунин В.В., Устынюк Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1269.
28. *Besedin D.V., Ustynyuk L.Yu., Ustynyuk Yu.A., Lunin V.V.* // Topics in Catalysis. 2005. V. 32. № 1–2. P. 47.
29. *Coperet C., Grouiller A., Basset J.-M., Chermette H.* // Chem. Phys. Chem. 2003. V. 4. P. 608.
30. *Rataboul F., Baudouin A., Thieuleux C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 12541.
31. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
32. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 266–270

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.572.128

КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ОКТАФЕНИЛТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА В СИСТЕМЕ АЗОТИСТОЕ ОСНОВАНИЕ – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

© 2008 г. О. А. Петров, П. А. Стужин, Ю. Б. Иванова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

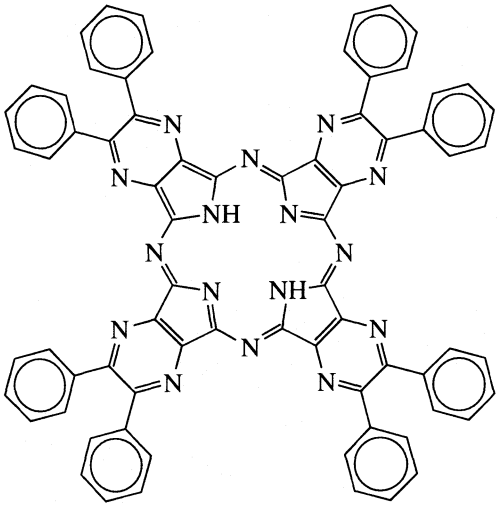
E-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 10.11.2006 г.

Исследовано состояние октафенилтетрапиразинопорфиразина в среде диметилсульфоксида. Обнаружена достаточно высокая устойчивость образующегося комплекса с переносом протонов и предложено его строение. Показано, что в сильноосновных средах этот комплекс кинетически неустойчив. Установлено влияние природы циклических и ациклических азотистых оснований на скорость и активационные параметры деструкции комплекса с переносом протонов октафенилтетрапиразинопорфиразина.

Устойчивость циклических ароматических полиаминов в растворе – важнейшее свойство, которое во многом определяет более или менее жесткие ограничения на их практическое использование. В связи с этим пристальное внимание исследователей в последнее время в основном было сосредоточено на вопросах, связанных с изучением стабильности порфиринов и порфиразинов в сильно протонодонорных средах [1, 2]. Количественные данные об их устойчивости в протоноакцепторных средах существенно беднее. Наиболее полная информация была получена лишь для некоторых β-замещенных порфиразинов [3–5]. Оказалось, что в системе азотистое основание–диметилсульфоксид (бензол) они ведут себя как двухосновные NH-кислоты и образуют комплексы с переносом протонов, которые в подавляющем большинстве случаев подвергаются распаду с течением времени. При этом процесс деструкции подчиняется сложным кинетическим законам, а его скорость во многом зависит от особенностей электронного и геометрического строения протоноакцепторных молекул.

С целью дальнейшего выявления факторов, влияющих на устойчивость комплексов с переносом протонов порфиразинов, впервые изучено состояние октафенилтетрапиразинопорфиразина ($H_2PA(Ph_2Pyz)_4$)



в системе азотистое основание (B) – диметилсульфоксид (ДМСО). В качестве B были взяты пиридин (Py), 2-метилпиридин (MePy), морфолин (Mor), бензиламин ($BzNH_2$), *н*-бутиламин ($BuNH_2$), диэтиламин (Et_2NH), циклогексиламин ($C_6H_{11}NH_2$) и пиперидин (Pip) с pK_a = 5.23, 5.97, 8.70, 9.34, 10.60, 10.93, 10.64 и 11.23 соответственно [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Октафенилтетрапиразинопорфиразин синтезировали по методике [7]. Диметилсульфоксид и азотистые основания подвергали двукратной очистке [8]. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофото-

метра Lambda-20 помещали свежеприготовленный раствор $H_2PA(Ph_2Pyz)_4$ с постоянной концентрацией в ДМСО и азотистое основание с переменной концентрацией. Скорость деструкции комплекса с переносом протонов $H_2PA(Ph_2Pyz)_4$ определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны $\lambda = 662$ нм. Текущую и конечную концентрации комплекса определяли по формуле:

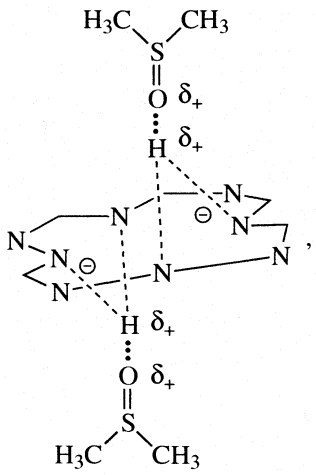
$$c = c^0(A_\tau - A_\infty)/(A_0 - A_\infty), \qquad (1)$$

где A_0, A_τ и A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции; c^0 и c – начальная и текущая концентрации комплекса. Значения эффективной константы скорости деструкции ($k_{эф}$) рассчитывали по формуле:

$$k_{эф} = (1/\tau)\ln[(A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty)]. \qquad (2)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предварительных опытах было установлено, что в ДМСО электронный спектр поглощения (ЭСП) $H_2PA(Ph_2Pyz)_4$ идентичен спектру тетрагалогенпорфиразинов (H_2PAHal_4; Hal = Br,Cl) [5, 9], а также окта(*n*-нитрофенил)порфиразина ($H_2PA(PhNO_2)_8$) [5]. Он содержит в видимой области нерасщепленную *Q*-полосу с $\lambda = 662$ нм (рис. 1), характерную для D_{4h}-симметрии π-хромофора, в отличие от расщепленной *Q*-полосы в нейтральных растворителях (D_{2h} – симметрия π-хромофора) [10]. Повышение эффективной симметрии порфиразинового макроцикла от D_{2h} до D_{4h}, происходящее в результате изменения энергии граничных π-молекулярных орбиталей [11], означает, что $H_2PA(Ph_2Pyz)_4$ проявляет свойства двухосновной NH-кислоты по отношению к ДМСО и указывает на образование в растворе комплекса с переносом протонов октафенилтетрапиразинопорфиразина – $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$. Согласно [3, 5], в комплексах $H_2PAHal_4 \cdot 2ДМСО$ и $H_2PA(PhNO_2)_8 \cdot 2ДМСО$ протоны от NH-групп, связанные с ДМСО и внутрициклическими атомами азота посредством водородных связей, располагаются над и под плоскостью макроцикла на оси симметрии четвертого порядка, что обеспечивает соблюдение высокой симметрии распределения зарядов. Следует ожидать, что аналогичное строение имеет комплекс $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$



который обладает достаточно высокой кинетической устойчивостью. Его ЭСП в среде ДМСО не претерпевает изменений в течение ~68 ч ($T = 333$ K) (рис. 1).

Дальнейшие исследования показали, что если в диметилсульфоксидный раствор вводить достаточно слабые азотистые основания (пиридин, 2-метилпиридин), то комплекс $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ сохраняет ЭСП с $\lambda = 662$ нм в интервале концентраций [Py] = [MePy] = 0.31–9.93 моль/л. Напротив,

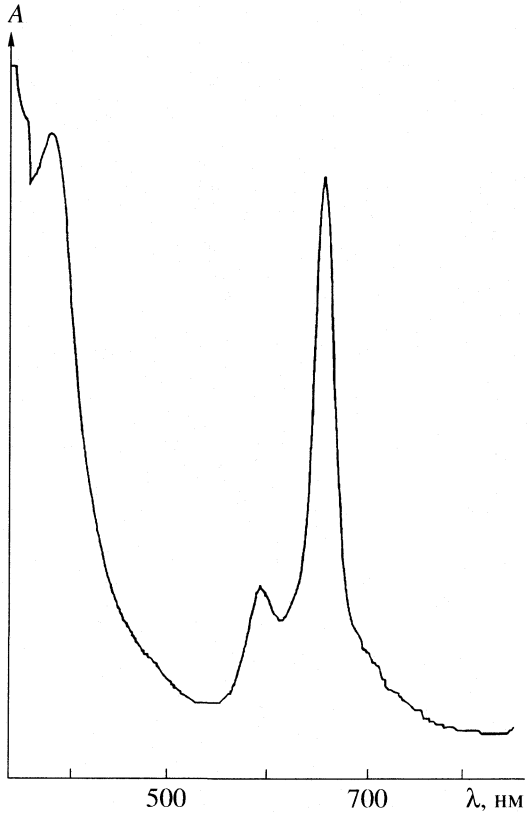


Рис. 1. Электронный спектр поглощения $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ в ДМСО при 298 K.

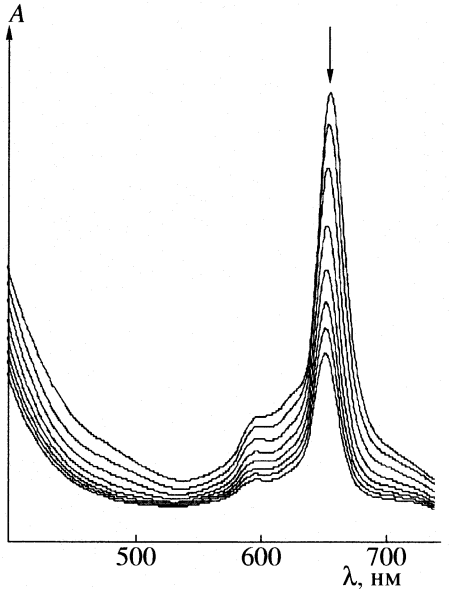


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ в системе бензиламин – ДМСО в течение 40 мин при 323 K и $[BzNH_2]$ = = 2.29 моль/л.

добавки более сильных оснований (морфолин, бензиламин, *н*-бутиламин, диэтиламин, циклогексиламин, пиперидин) приводят к дестабилизации $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$. Независимо от природы B с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности полосы поглощения с λ = 662 нм (рис. 2) и полосы Соре, характеризующей наличие пиррольных фрагментов в макроцикле. Одновременно с этим наблюдается изменение зеленой окраски раствора до бесцветной. При [Mor] > > 6.42 моль/л, $[BzNH_2]$ > 4.58 моль/л, $[BuNH_2]$ > > 5.07 моль/л, $[Et_2NH]$ > 4.82 моль/л, $[C_6H_{11}NH_2]$ > > 4.38 моль/л, [Pip] > 5.07 моль/л в ДМСО процесс значительно ускоряется и проходит со скоростями, не позволяющими измерить их обычными кинетическими методами.

Реакция деструкции $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ описывается уравнением первого порядка по комплексу с переносом протонов (рис. 3). При этом в интервале температур от 303 до 333 K соблюдается линейная зависимость между $\lg k_{эф}$ и $\lg c_B^0$ (рис. 4). Порядок реакции по B, численно равный тангенсу угла наклона прямых, представленных на рис. 4, близок к единице. Следовательно,

$$k_{эф} = k\,[B], \tag{3}$$

$$-d[H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО]/d\tau = k[H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО]\,[B], \tag{4}$$

где k – истинная константа скорости деструкции. На основании полученных данных возможный

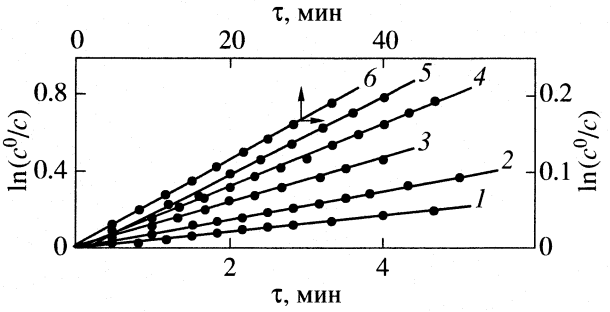


Рис. 3. Зависимости $\ln(c^0/c)$ от времени реакции деструкции $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ при концентрациях (моль/л): $[BzNH_2]$ = 2.29 (*1*), $[C_6H_{11}NH_2]$ = 4.38 (*2*), [Mor] = 3.21 (*3*), $[BuNH_2]$ = 0.63 (*4*), [Pip] = 1.26 (*5*) и $[Et_2NH]$ = 4.82 (*6*) в ДМСО при 303 (*1*), 313 (*2*, *5*), 323 (*3*, *6*) и 333 K (*4*).

механизм распада $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ может быть представлен следующей схемой:

$$H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО + B \xrightarrow{k_1} [HPA(Ph_2Pyz)_4 \cdot ДМСО]^- + HB^+ + ДМСО, \tag{5}$$

$$[HPA(Ph_2Pyz)_4 \cdot ДМСО]^- + B \xrightarrow{k_2} [PA(Ph_2Pyz)_4]^{2-} + HB^+ + ДМСО, \tag{6}$$

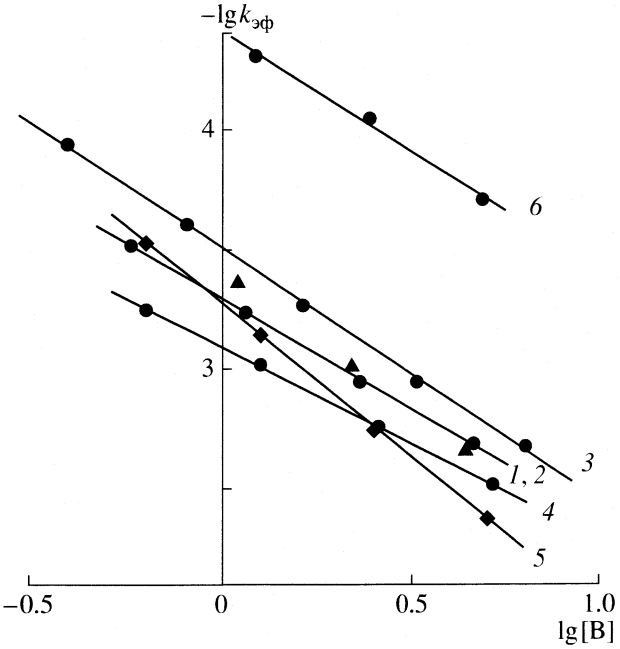


Рис. 4. Зависимости $\lg k_{эф}$ от $\lg [B]$ для реакции деструкции $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ в присутствии бензиламина (*1*), циклогексиламина (*2*), морфолина (*3*), *н*-бутиламина (*4*), пиперидина (*5*) и диэтиламина (*6*) в ДМСО при 313 (*1*, *5*), 323 (*2*, *3*, *6*) и 333 K (*4*).

Кинетические параметры реакции деструкции комплекса $H_2(Ph_2Pyz)_4PA \cdot 2ДМСО$ в системе азотистое основание–ДМСО $[H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО]_0 = 1.2 \times 10^{-5}$ моль/л

Основание (В)	c_B^0, моль/л	T, К	$k_{эф} \times 10^4$, $с^{-1}$	$k \times 10^4$, л/(моль с)	E_a, кДж/моль	$-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль К)
Морфолин	3.21	298	2.58	0.75	47	322
		303	3.53	1.03		
		313	6.32	1.84		
		323	11.18	3.25		
Бензиламин	2.29	298	3.21	1.47	70	320
		303	5.13	2.35		
		313	11.52	5.29		
		323	28.75	13.19		
н-Бутиламин	0.63	298	1.71	2.48	28	325
		313	2.97	4.30		
		323	3.95	5.72		
		333	5.62	8.13		
Циклогексиламин	4.38	298	4.72	0.84	49	317
		303	6.54	1.16		
		313	11.89	2.11		
		323	21.80	3.87		
Диэтиламин	4.82	298	0.28	0.04	62	340
		303	0.42	0.05		
		313	0.92	0.12		
		323	1.94	0.25		
Пиперидин	1.26	298	3.14	2.32	44	320
		303	4.22	3.12		
		313	7.23	5.34		
		323	12.54	9.26		

Примечание. Параметры при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса. Погрешность в определении $k_{эф}$ не превышает 5%, E_a и $\Delta S^{\neq}$ – 14%.

$$[PA(Ph_2Pyz)_4]^{2-} \xrightarrow{k_3} \text{продукты распада.} \quad (7)$$

На первой и второй стадиях процесса молекулы азотистого основания вступают во взаимодействие с атомами водорода $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ и вследствие более выраженной протоноакцепторной способности вытесняют молекулы ДМСО. При этом высокая основность и диэлектрическая проницаемость среды благоприятствует образованию дианионной формы октафенилтетрапиразинопорфиразина, которая относится к группе симметрии D_{4h} и спектрально не отличается от комплекса с переносом протонов. Вследствие отсутствия эффективной компенсации избыточного отрицательного заряда в порфиразиновом макроцикле анион $[PA(Ph_2Pyz)_4]^{2-}$ становится кинетически неустойчивым и подвергается самопроизвольному распаду с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов. Показательно, что уменьшение концентрации комплекса с переносом протонов в присутствии чрезвычайно большого избытка В проходит без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы: $[HPA(Ph_2Pyz)_4 \cdot ДМСО]^-$ (рис. 2). Этот факт дает основание полагать , что $k_1 < k_2$.

Результаты эксперимента (таблица) показывают, что среди циклических оснований максимальная скорость распада $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ наблюдается в присутствии пиперидина, который обладает высокой протоноакцепторной способностью и имеет стерически доступный атом азота в составе молекулы [12]. Введение в четвертое положение цикла дополнительного гетероатома кислорода не влияет на пространственное строение амина [13], однако приводит к понижению pK_a на ~2.5 порядка, в результате чего скорость деструкции $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ в системе морфолин–ДМСО, судя по величинам k_{298}, уменьшается в ~3 раза.

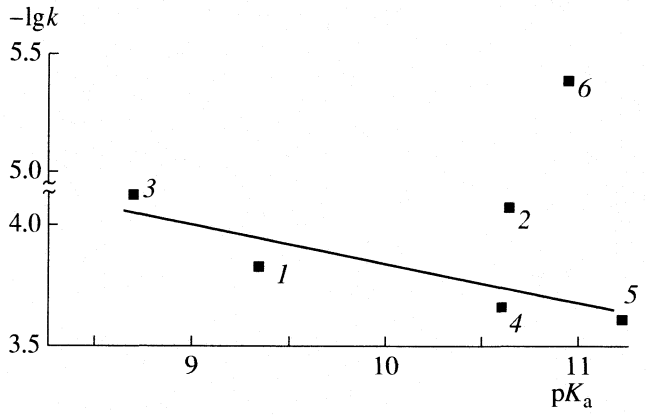


Рис. 5. Зависимость lg$k$ от pK_a для реакции деструкции $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ при T = 298 K; *1–6* – см. рис. 4.

Подобное, но менее сильное изменение значений k_{298} имеет место при переходе от *н*-бутиламина к бензиламину. Однако в этом случае энергия активации процесса существенно возрастает на фоне постоянства величин $S^{\neq}$. Необычно высокие различия в скоростях деструкции $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ наблюдаются при замене пиперидина и *н*-бутиламина на близкий по основности диэтиламин, который в отличие от циклогексиламина полностью выпадает из корреляционной зависимости $\lg k_{298} = f(pK_a)$ (рис. 5). Представляется вполне вероятным, что пониженная реакционная способность диэтиламина обусловлена эффектом пространственного экранирования неподеленной электронной пары атома азота объемными алкильными заместителями, вследствие чего взаимодействие между $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$ и Et_2NH, происходящее согласно (5) и (6), существенно затрудняется, а кинетическая устойчивость комплекса с переносом протонов возрастает.

В отличие от Et_2NH добавки слабых азотистых оснований (Py, MePy) в диметилсульфоксидный раствор не оказывают дестабилизирующего влияния на $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$, поскольку слабовыраженная протоноакцепторная способность и высокая конформационная жесткость пиридина и 2-метилпиридина, а также возможность электростатического отталкивания π-электронных систем взаимодействующих молекул не позволяют им конкурировать с ДМСО за протон.

Ранее [5] сообщалось, что с усилением кислотных свойств макроцикла, лежащего в основе комплекса с переносом протонов, образование неустойчивой во времени дианионной формы порфиразина облегчается. Аналогичный факт имеет место для $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$, который в отличие от комплекса тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианина с диметилсульфоксидом ($H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4 \cdot 2ДМСО$) [14, 15] более лабилен. Так, в системе пиперидин–ДМСО величина k_{298} возрастает в ~500 раз, а энергия активации процесса уменьшается на 25 кДж/моль при переходе от $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4 \cdot 2ДМСО$ к $H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО$.

Дальнейшее уменьшение устойчивости комплексов наблюдается в ряду $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4 \cdot 2ДМСО \longrightarrow H_2PA(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2ДМСО \longrightarrow H_2PA(PhNO_2)_8) \cdot 2ДМСО$. При этом $H_2PA(PhNO_2)_8) \cdot 2ДМСО$ разрушается под влиянием пиперидина в среде диметилсульфоксида практически мгновенно, сразу же при сливании свежеприготовленных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96327 р-центр-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
2. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н. С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. 333 с.
3. *Petrov O.A.* // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 3. P. 454.
4. *Петров О.А.* // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 483.
5. *Петров О.А.* Реакционная способность тетраазапорфиринов в процессах кислотно-основного взаимодействия и образования молекулярных комплексов. Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2004. 264 с.
6. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.
7. *Bauer E.M., Ercolani C., Galli P. et al.* // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 1999. V. 3. № 5. P. 371.
8. *Титце Л., Айхер Г.* Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.
9. *Петров О.А., Хелевина О.Г.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 751.
10. Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений / Под ред. Е.А. Лукьянца. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1989. 74 с.
11. Phthalocyanines: Properties and Applications / Ed. by C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. V. 4. N.Y.: VCH Publ. Inc., 1996. 404 p.
12. *Crowley P.J., Morris G.A., Robinson M.J.T.* // Tetrahedron Lett. 1976. V. 36. P. 3575.
13. *Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y.* // Acc. Chem. Res. 1975. V. 8. № 9. P. 300.
14. *Петров О.А., Глазунов А.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1.
15. *Осипова Г.В.* Реакционная способность β-замещенных и β,β-аннелированных порфиразинов в процессах кислотно-основного взаимодействия. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2005. 16 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 271–275

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13

Fe-СОДЕРЖАЩИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

© 2008 г. Л. В. Галактионова*, Л. А. Аркатова*, Л. Н. Курина*, Е. И. Горбунова*, В. Н. Белоусова*, Ю. С. Найбороденко, Н. Г. Касацкий**, Н. Н. Голобоков****

**Томский государственный университет*

**Российская академия наук, Сибирское отделение,*

Томский научный центр, Отдел структурной макрокинетики

E-mail: galaktlv@mail.ru

Поступила в редакцию 26.12.2006 г.

Исследованы системы на основе железа и алюминия в реакции углекислотной конверсии метана, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Установлено, что массивное железо не проявило заметной каталитической активности в реакции углекислотной конверсии метана. Доказано, что дезактивация железосодержащих интерметаллидов происходит вследствие образования фаз FeC и FeO, экранирующих активные центры поверхности катализатора. Сделано предположение о том, что активными центрами диссоциативной адсорбции метана является фаза γ-Fe, существующая при рабочей температуре процесса углекислотной конверсии метана.

Использование диметилового эфира в качестве альтернативного экологически чистого топлива ставит вопрос о необходимости получения синтез-газа с соотношением $CO:H_2 = 1:1$, как исходного сырья для его синтеза. Для получения ДМЭ может быть использована углекислотная конверсия метана (УКМ):

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2,$$

в ходе которой получается синтез-газ с эквимолярным соотношением компонентов.

Главным препятствием на пути широкой реализации данного процесса является отсутствие активных, стабильных, резистентных к углеотложению, недорогих катализаторов УКМ. Среди большого числа исследованных каталитических систем реакции УКМ известны нанесенные на оксидную керамику металлы семейства железа [1, 2]. Контактные массы, содержащие в качестве активного компонента Fe, Co, Ni, обладают высокой каталитической активностью в процессе УКМ и стойкостью к зауглероживанию, а с экономической точки зрения превосходят известные активные катализаторы на основе металлов подгруппы Pt.

Целью данной работы является синтез и физико-химическое изучение каталитических систем на основе интерметаллида Fe_3Al, а также массивного железа в процессе углекислотной конверсии метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), согласно диаграмме состояния двухкомпонентной системы Fe–Al, синтезирована серия образцов интерметаллидов в области, обогащенной железом [3]. Температурному интервалу, в котором протекает реакция УКМ (873–1223 K), отвечает область существования неупорядоченного твердого раствора, представляющего собой гетерогенную систему Fe_3Al + + α-Fe. Синтезированные катализаторы имели следующий состав: образец 1 – Fe (массивное) марки "ос.ч"; образец 2 – Fe_3Al, полученный при соотношении компонентов 13.4 мас. % Al, 86.6 мас. % Fe; образец 3 – Fe_3Al с соотношением компонентов 15 мас. % Al и 85 мас. % Fe.

Образцы получены механическим смешением с последующей сушкой при температуре 393 K в течение 2 ч. СВС образцов осуществляли в режиме теплового взрыва, предварительно нагревая образец до температуры 823–873 K. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов проведен до и после каталитических экспериментов на дифрактометре ДРОН-2 с излучением CoK_α.

Каталитические испытания проведены на проточно-каталитической установке с хроматографическим анализом продуктов. До проведения реакции образец нагревали в токе азота до 873 K, при скорости нагрева 25 K/мин. Реакцию проводили в потоке смеси метана с углекислым газом со скоростью потока 100 мл/мин (время контакта 0.01 мин) и мольным соотношением компонентов $CH_4/CO_2 =$ = 1:1 в интервале температур 873–1223 K.

Исследование морфологических особенностей наиболее информативных в каталитическом плане систем, образцов 1 и 2, проведены методом

Характеристики активности катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана

T, K	Конверсия, %		Выход, %	
	CO_2	CH_4	CO	H_2
	Образец 1			
873	2	4	4	0
973	2	5	3	0
1073	6	5	3	1
1123	13	11	5	3
1173	35	15	25	4
1223	9	16	6	7
	Образец 2			
873	8	0	0	0
973	19	4	12	0
1073	29	2	12	5
1123	35	2	15	4
1173	55	5	24	7
1223	96	94	44	52
	Образец 3			
873	2	0	1	0
973	11	0	5	0
1073	20	0	7	0
1123	22	0	9	2
1173	32	7	13	6
1223	79	43	36	25

растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Philips-515 с ускоряющим напряжением первичного электронного пучка 30 кВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый состав образцов. По данным РФА образцы имели следующий состав: образец 1 представлял собой фазу α-Fe (рис. 1а, I); образец 2 содержал фазы Fe_3Al, α-Fe и следовые количества Fe_2Al_5 (рис. 1б, I); образец 3 содержал фазы Fe_3Al с незначительным количеством железа (рис. 1в, I).

После проведения каталитических экспериментов произошло изменение фазового состава образцов. Изначально однофазный, образец 1 после катализа содержал в основном фазу оксида железа FeO, карбида железа FeC, а также незначительное количество α-Fe (рис. 1а, II).

Фазовый состав образца 2 также значительно изменился после проведения реакции УКМ: произошло окисление железа до оксида FeO и алюмината железа $FeAl_2O_4$, кроме того произошла карбонизация образца до FeC, а также сильное разрушение рабочей фазы Fe_3Al, поскольку на рентгенограмме фиксируются незначительные рефлексы. После катализа появились следовые количества железа.

Содержащий сверхстехиометрическое количество алюминия, по сравнению с образцом 2, образец 3 после каталитических исследований имел значительное количество FeO, $FeAl_2O_4$, FeC, при этом произошел практически полный распад фазы Fe_3Al, осталось небольшое количество фазы железа. Рефлексы последних двух фаз совпадают, следовательно, сделать однозначный вывод о конечном составе продукта не представляется возможным.

Каталитическая активность образцов в реакции углекислотной конверсии метана

В таблице приведены результаты изучения зависимости степеней превращения исходных веществ, метана и углекислого газа, а также значений выходов целевых продуктов реакции – водорода и монооксида углерода от температуры.

Образец 2, представляющий собой интерметаллид стехиометрического состава Fe_3Al показал наивысшую каталитическую активность при температуре 1223 K среди исследуемых железосодержащих образцов. Анализируя полученные данные и учитывая диаграмму состояния системы Fe–Al, можно предположить, что в условиях высоких температур процесса УКМ происходит разложение фазы Fe_3Al с выделением фазы α-Fe до температуры 1173 K, при этом алюминий переходит в состав алюмината Fe. При температуре свыше 1173 K происходит фазовый переход железа α-формы с объемноцентрированной структурой в железо γ-формы с гранецентрированной структурой, который вероятно и является активным центром катализатора в данном процессе.

Образец 1 проявил самую низкую каталитическую активность среди исследованных образцов. Из анализа данных рентгенофазового анализа можно сделать вывод об интенсивном окислении железа до оксида FeO, а также образовании карбида FeC, вследствие чего происходит снижение каталитической активности железного образца.

Образец 3 показал средние значения конверсий и выходов целевых продуктов среди исследованных систем. Следует особо заметить, что в данном образце, содержащем сверхстехиометрическое количество алюминия, происходит интенсивная карбидизация с образованием Fe_3C, который, вероятно, блокирует активную поверхность катализатора, тем самым дезактивируя ее. Можно предположить, что при избытке содержания металлического алюминия в системе, происходит его сегрегация на поверхности контакта и быстрое оплавление, а также дополнительное экранирование активных центров катализатора, вследствие его окисления до алюмината $FeAl_2O_4$.

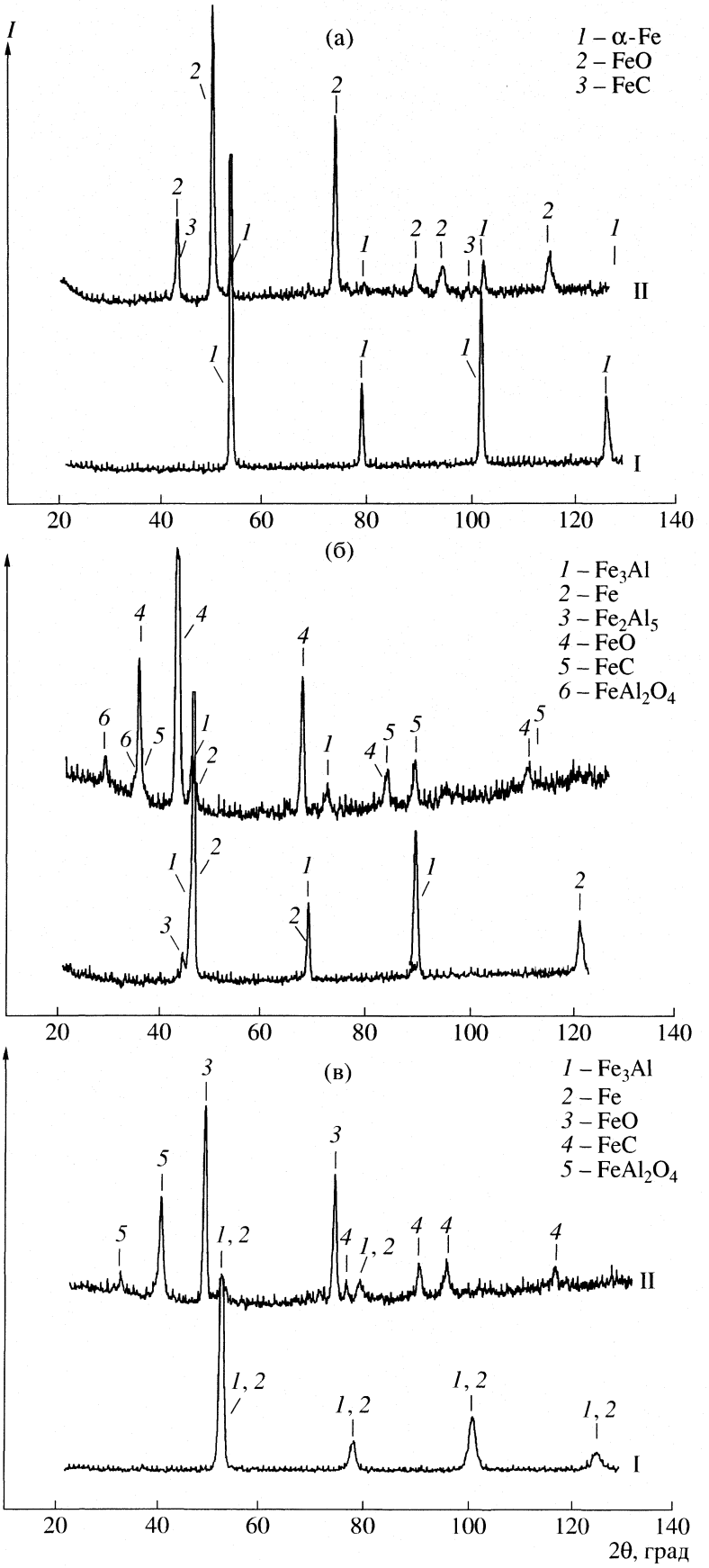


Рис. 1. Дифрактограмма образца 1 (а), 2 (б) и 3 (в) до (I) и после (II) каталитических исследований; *I* – относительная интенсивность.

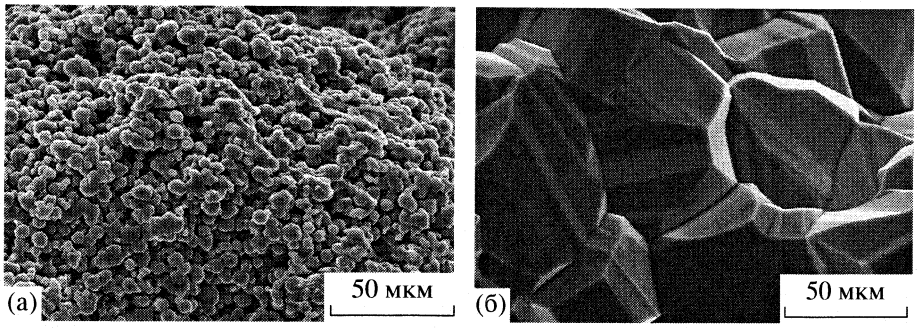


Рис. 2. Морфология исходного (а) и отработанного (б) образца 1.

Морфологические особенности железосодержащих систем

Исследование структуры поверхности проводилось для двух образцов 1 и 2, проявивших наибольшую и наименьшую каталитическую активность среди исследованных железосодержащих систем.

Из рис. 2а видно, что образец 1 представлял собой совокупность частиц глобулярной структуры, диаметр которых колебался в пределах 0.1–5 мкм. Между отдельными глобулами наблюдаются пустоты, которые лежат в диапазоне от 2 до 5 мкм. Поверхность образца не содержит каких-либо изломов или ступенек, а имеет ярко выраженную гладкую структуру.

После обработки данного образца в жестких условиях окислительно-восстановительной среды его поверхность кардинально изменилась (рис. 2б). Поверхность "зачехляется" практически полностью новой фазой, представляющей собой очень плотное образование с четкой огранкой. Геометрически эта поверхность является совокупностью плоскостей, расположенных под разным углом друг к другу. Отдельные фрагменты представляют собой правильные пирамиды (рис. 3) с большим количеством параллельных ступенек между верхним и нижним основаниями.

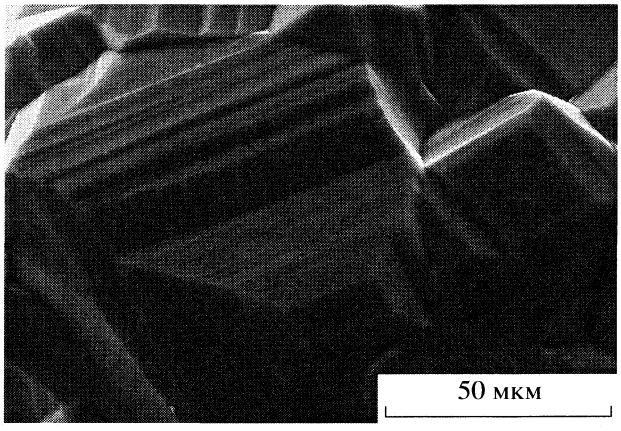


Рис. 3. Фрагмент структуры образца 1 после каталитических экспериментов.

Размеры отдельных пирамид следующие: верхнее основание 5 × 24 мкм, нижнее 20 × 60 мкм. Необходимо отметить тот факт, что на поверхности данного образца остались единичные фрагменты, со структурой, напоминающей первоначальную. Размеры данных участков колебались в пределах от 30–150 мкм. На данных участках не наблюдается частиц с ярко выраженной глобулярной структурой, а видны тенденции к образованию новой фазы, так как первоначальные глобулы изменили структуру с образованием частиц почти правильной формы, напоминающей гексагоны. Таким образом, практически вся поверхность покрыта (с учетом РФА) фазами оксида и карбида железа, что обуславливает падение каталитической активности образца. Активность не приблизилась к нулю в силу того, что остаются участки фазы металлического железа.

Микрофотографии наиболее активного исходного образца 2 на основе Fe_3Al представлены на рис. 4. Данные микроскопического исследования образца 2 до каталитических испытаний (рис. 4а) свидетельствуют о наличии почти глобулярных структур в катализаторе.

Размер глобул составил диапазон от 2.5 до 5 мкм. Отдельные участки поверхности представляют собой агломераты, состоящие из десятка глобул. Следует отметить, что отдельные образования близки к глобулярной форме, однако имеют различные выступы и неровности, а также искажения (отклонение от сферальных форм). После каталитических испытаний (рис. 4б) образец подвергается морфологическим изменениям.

Очевидным представляется агломерирование отдельных глобул в структурные фрагменты размером до 15 мкм, кроме того поверхность становится более разрыхленной, с большим количеством шероховатостей. В отработанном образце не фиксируются отдельные глобулярные образования, но присутствуют укрупненные частицы неправильной формы. Стоит отметить, что на рисунке просматриваются объекты, напоминающие глобулы, но их

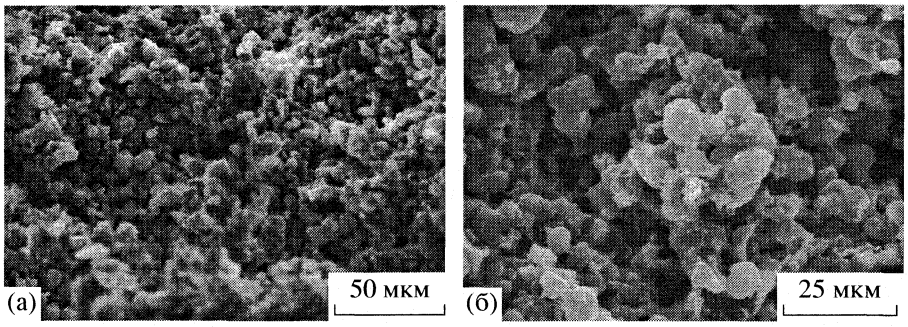


Рис. 4. Морфология исходного (а) и отработанного (б) образца 2.

поверхность деформирована и разрыхлена. При более детальном рассмотрении образца 2, можно заметить, что отчетливо просматриваются два процесса: 1) агломерация частиц, вероятно обусловленная спеканием образца; 2) разрыхление частиц отдельных участков поверхности, вероятно связанное с образованием оксидной структуры и алюмината железа.

Таким образом, анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что активным центром катализа является фаза γ-железа, и, вероятно, наибольшим количеством дефектных мест обладает образец 2, так как хемосорбция CO_2 протекает на них [4]. Дезактивация же катализатора Fe_3Al (образец 2) обусловлена образованием фаз FeO, Fe_3C, которые экранируют активные центры поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 353 с.
2. *Richardson J.T., Garriat M., Hung J.-K.* // Appl. Catal. 2003. V. 255. P. 69.
3. *Лякишев М.П.* Диаграмма состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 991 с.
4. *Bradford M.C.J., Vannice M.A.* //Catal. Rev. 1999. V. 41. № 1. P. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 276–281

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 661.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2008 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого

E-mail: shablov@gstu.gomel.by, shabl@gstu.gomel.by

Поступила в редакцию 10.10.2005 г.

Предложена феноменологическая модель мицеллообразования в водных растворах поверхностно-активных веществ, в основе которой лежит гипотеза: переход "молекулярный раствор ⟷ мицеллярный раствор" есть фазовый переход III рода. Установлен аналитический вид взаимосвязей между характеристиками мицеллярного раствора, получено выражение для его термодинамического потенциала. Предложено аналитическое описание влияния мицеллообразования на скорость звука в растворе.

Возникновение мицелл в растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) обнаруживает три черты формального сходства с фазовым переходом (ФП) [1]. Мицеллообразование, во-первых, обратимо, во-вторых, охватывает весь объем раствора, а в-третьих, происходит в узкой окрестности некоторой концентрации $c = c_*$, принимаемой за критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), т.е. имеет пороговый характер: при $c > c_*$ практически все поступающие в раствор мономеры ПАВ объединяются в мицеллы, тогда как при $c < c_*$ мицеллы не образуются.

Указанное сходство позволяет рассматривать мицеллообразование как ФП "молекулярный раствор ⟷ мицеллярный раствор", считая фазой весь объем раствора [2]. Эта идея, оказавшаяся весьма плодотворной (см. [3–5]), является отправной точкой нашего исследования.

При обсуждении перехода "молекулярный раствор ⟷ мицеллярный раствор" движущей силой этого перехода традиционно считается изменение концентрации (c). Между тем, зависимость ККМ от температуры (T) и давления (p) позволяет перевести раствор ПАВ из молекулярного состояния в мицеллярное состояние (и обратно) посредством изменения T или p при c = const. С учетом этого здесь ФП мицеллообразования в водных растворах ПАВ изучается не на оси концентраций (как это делалось в работах [2–5]), а в плоскости "температура – давление" при заданной концентрации.

Рассмотрим наиболее распространенный случай, когда в растворе присутствует только одно ПАВ. Пусть $\varphi'(T, c)$ и $\varphi''(T, c)$ – термодинамические потенциалы "фаз" раствора, соответствующие его молекулярному и мицеллярному состояниям при заданном давлении. При изменении температуры раствора с концентрацией $c = c_*$ ФП в нем возможен только в случае пересечения профилей $\varphi'(T; c = c_*)$ и $\varphi''(T; c = c_*)$ сечений поверхностей $\varphi'(T, c)$ и $\varphi''(T, c)$ плоскостью $c = c_*$. Аналогично, при температуре $T = T_*$ изменение концентрации приведет к фазовому превращению лишь при условии пересечения профилей $\varphi'(c; T = T_*)$ и $\varphi''(c; T = T_*)$ сечений поверхностей $\varphi'(T, c)$ и $\varphi''(T, c)$ плоскостью $T = T_*$. Так как при нечетном порядке касания кривые не пересекаются, в точке ФП (T_*, c_*) поверхности $\varphi'(T, c)$ и $\varphi''(T, c)$ должны иметь касание четного порядка.

В духе классификации Эренфеста [6] условимся относить к ФП N-го рода фазовое превращение системы, при котором в точке ФП непрерывны все частные производные ее термодинамического потенциала (ТДП) от нулевого до $(N – 1)$-го порядка включительно. Тогда упомянутое требование четности порядка касания поверхностей ТДП равносильно требованию нечетности N. Другими словами, возможны только ФП нечетного рода.

ФП I-го рода не требует комментариев. ФП III-го рода испытывают некоторые полиморфные вещества. При $N \geq 5$ экспериментальная идентификация рода ФП затруднительна. В этом случае граничащие фазы различаются свойствами, соответствующими эффектам высших порядков, и на опыте в точке ФП можно наблюдать лишь экстремумы (обычно максимумы) зависимостей характеристик вещества от температуры и давления, причем эти экстремумы тем более размыты, чем больше N. По этой причине ФП пятого и более высокого рода относят к размытым переходам.[1]

[1] Например, дигидрофосфат калия KH_2PO_4, имеющий орторомбическую и тетрагональную модификации (см. [7]), при $p < 0.264$ ГПа, $T > 110$ K испытывает ФП I-го рода, а при $p > 0.264$ ГПа, $T < 110$ K – ФП III-го рода; при воздействии электрического поля полиморфный переход в этом кристалле становится размытым ($N \geq 5$).

В основе дальнейшего рассмотрения лежит гипотеза: переход "молекулярный раствор $\rightleftharpoons$ мицеллярный раствор" есть ФП III-го рода, причем молекулярный раствор содержит ПАВ в виде мономеров, а мицеллярный раствор – в виде мицелл.

Выдвинутая гипотеза включает два положения. Первое из них – отождествление мицеллообразования с ФП III-го рода – продиктовано следующими соображениями. Равновесие (точнее, сосуществование) молекулярной и мицеллярной фаз раствора ПАВ невозможно, поэтому ФП мицеллообразования нельзя рассматривать как ФП I-го рода. ФП мицеллообразования также не может быть отнесен к размытым переходам: такое допущение противоречило бы наблюдению метастабильных состояний мицеллярных систем – молекулярного раствора ПАВ, переохлажденного по отношению к мицеллообразованию, и мицеллярного раствора, переохлажденного по отношению к осаждению твердой фазы вследствие пересыщения. В то же время, в области ФП III-го рода возникновение метастабильных фаз возможно, поскольку поверхности ТДП граничащих (но не сосуществующих) фаз пересекаются по линии ФП с касанием второго порядка, что обеспечивает возможность гистерезиса вторых частных производных ТДП.

Второе положение нашей гипотезы выражает допущение, что мицеллы существуют при неизменном числе агрегации, а вкладом всех прочих форм молекулярной агрегации в мицеллярном растворе ПАВ можно пренебречь. Хорошо известно, что мицелла – подвижное образование, непрерывно изменяющееся в ходе агрегативно-дезагрегативного процесса

$$\mathrm{M} \rightleftharpoons \sum_j n_j \mathrm{A}_j,$$

где суммирование формально проводится по всем сортам частиц A_j, находящихся в растворе, так как для частиц, не участвующих в образовании мицеллы M, числа агрегации n_j равны нулю. В растворе ПАВ одновременно и независимо протекает много подобных процессов с различными числами агрегации и константами равновесия, однако существенно преобладающими являются процессы, соответствующие образованию наиболее вероятных (т.е. мицеллярных) агрегатов (см. [8]). Прямым мицеллам в большинстве случаев свойственна плотная упаковка молекул, поэтому увеличение концентрации в области $c > c_*$ обычно не оказывает заметного влияния на размер мицелл. Таким образом, зависимость числа агрегации от концентрации раствора, содержащего одно ПАВ, должна быть очень слабой, а присутствие в таком растворе немицеллярных агрегатов несущественно.

Сказанное выше относится к концентрационному интервалу $c_* \le c < c_{\mathrm{II}}$, где c_{II} – вторая ККМ. Область $c \ge c_{\mathrm{II}}$ здесь исключается из рассмотрения, поскольку исследование полиморфизма мицелл выходит за рамки нашей задачи.

Ввиду того, что мицеллы значительно устойчивее прочих молекулярных агрегатов, мицеллообразование можно рассматривать как возникновение в растворе упорядоченных молекулярных структур, появление которых тем более выгодно энергетически, чем ниже температура раствора и чем выше внешнее давление [9, 10]. Тогда для раствора ПАВ

$$(\partial T_*/\partial p_*)_c < 0, \qquad (1)$$

где p_* – давление, при котором температура мицеллообразования в растворе с концентрацией c равна T_*. Наряду с этим, ККМ не может монотонно убывать с понижением температуры, поскольку в сильно разбавленных растворах молекулярная агрегация отсутствует. Следовательно, при заданном давлении p существует такая пороговая концентрация $c_- = c_-(p)$, что при $c < c_-$ мицеллы не образуются ни при каких значениях T:

$$c_* \ge c_-. \qquad (2)$$

С учетом (1) отсюда вытекает существование такой пороговой концентрации $c_{**} = c_{**}(T)$, что при $c > c_{**}$ раствор ПАВ при любых давлениях существует только в мицеллярном состоянии:

$$c_* \le c_{**}. \qquad (3)$$

Обозначим

$$q = (c - c_*)/c_r,$$

где c_r – реперная концентрация: для изобарического ФП $c_r \equiv c_-$, для изотермического ФП $c_r \equiv c_{**}$. При $c = \mathrm{const}$ раствор ПАВ может быть переведен из молекулярного ($q < 0$) в критическое ($q = 0$) либо мицеллярное ($q > 0$) состояние посредством изменения T и (или) p. С другой стороны, если состояние раствора, соответствующее некоторому значению параметра q, изменяется вследствие варьирования T и (или) p, то такое изменение можно компенсировать адекватным изменением концентрации до значения c_q, определяемого равенством

$$c_q = -(\partial \Psi/\partial \mu)_{p,T,q}, \qquad (4)$$

где μ – химический потенциал ПАВ, Ψ – характеристическая функция раствора, в набор независимых переменных которой не входит концентрация. Такую характеристическую функцию нетрудно получить с помощью известных приемов [11]:

$$\Psi = \phi - \varphi,$$

где ϕ – энергия Гельмгольца. При этом, поскольку при $N > 1$ в точке ФП N-го рода непрерывны все частные производные энергии Гельмгольца от ну-

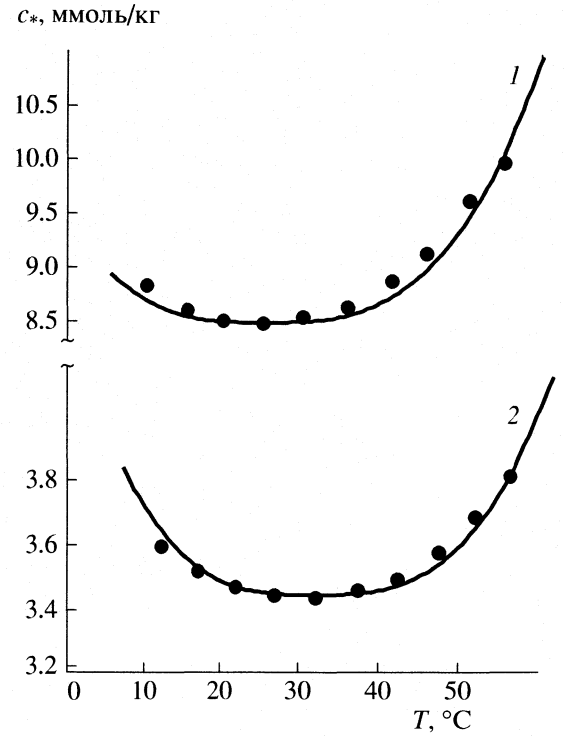


Рис. 1. Зависимости ККМ в водных растворах додецилсульфата (*1*) и децилсульфата натрия (*2*) от температуры: сплошная линия – расчет по (8), точки – экспериментальные данные [12].

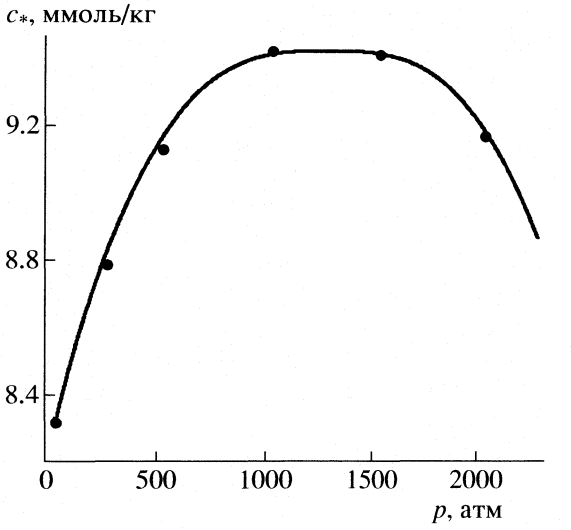


Рис. 2. Зависимость ККМ в водных растворах додецилсульфата натрия от давления: сплошная линия – расчет по (9), точки – экспериментальные данные [13].

левого до (N – 1)-го порядка включительно, в окрестности точки перехода "молекулярный раствор $\rightleftharpoons$ мицеллярный раствор" должны выполняться требования

$$\delta^m\Psi = 0,\ m = 1, 2, 3; \quad \delta^m\Psi > 0,\ m = 4, 5, \ldots, \qquad (5)$$

где $\delta^m\Psi$ – m-я вариация потенциала Ψ.

Величину c_* можно формально разложить в ряды Тейлора в окрестности точек (T_-, c_-) и (p_{**}, c_{**}), подразумевая, что

$$c_*\big|_{T=T_-} = c_-, \quad c_*\big|_{p=p_{**}} = c_{**}.$$

Окрестности пороговых концентраций c_- и c_{**} являются односторонними [см. (2) и (3)], поэтому упомянутые разложения могут содержать либо только четные степени разностей $T - T_-$ и $p - p_{**}$, либо модули этих разностей. Принятой нами гипотезе удовлетворяет вторая из названных возможностей: допущение, что обсуждаемые разложения не содержат нечетных степеней, означало бы, что в каждом из них отсутствует слагаемое третьей степени, которое в силу (5) несет основную информацию об изучаемом ФП.

Исходя из (4) и (5), для процессов изобарического и изотермического мицеллообразования соответственно будем иметь такие выражения:

$$c_* = c_- - \frac{1}{3!}\frac{\partial^4\Psi}{\partial\mu\partial T^3}\bigg|_{T=T_-}\left|\frac{T-T_-}{T_-}\right|^3 + \ldots, \qquad (6)$$

$$c_* = c_{**} - \frac{1}{3!}\frac{\partial^4\Psi}{\partial\mu\partial p^3}\bigg|_{p=p_{**}}\left|\frac{p-p_{**}}{p_{**}}\right|^3 + \ldots. \qquad (7)$$

Обозначив

$$\psi_T = -\frac{1}{3!(T_-)^3}\frac{\partial^4\Psi}{\partial\mu\partial T^3}\bigg|_{T=T_-} > 0,$$

$$\psi_p = \frac{1}{3!(p_{**})^3}\frac{\partial^4\Psi}{\partial\mu\partial p^3}\bigg|_{p=p_{**}} > 0$$

(положительность этих величин продиктована ограничениями (2) и (3)), из (6) и (7) получим приближенные зависимости ККМ от температуры и от давления:

$$c_* \approx c_- + \psi_T|T - T_-|^3, \qquad (8)$$

$$c_* \approx c_{**} - \psi_p|p - p_{**}|^3. \qquad (9)$$

На рис. 1 в сравнении с данными измерений [12] представлены результаты расчета по формуле (8) температурных зависимостей ККМ водных растворов двух ионогенных ПАВ – децилсульфата натрия $C_{10}H_{21}SO_4Na$ (T_- = 30.02°C, c_- = 3.396 ммоль/кг, $\psi_T = 2.532 \times 10^{-5}$ ммоль/(кг K^3)) и додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (T_- = 24.99°C, c_- = = 8.4865 ммоль/кг, $\psi_T = 5.793 \times 10^{-5}$ ммоль/(кг K^3)). На рис. 2 с экспериментальными данными [13] сопоставлена рассчитанная по формуле (9) зависи-

мость ККМ водного раствора додецилсульфата натрия от давления (p_{**} = 138.8 МПа, c_{**} = = 9.394 ммоль/кг, $\psi_p = 5.735 \times 10^{-10}$ ммоль/(кг МПа^3), T = 25°C).

Проанализируем взаимосвязь между характеристиками мицеллярного раствора. Введем вспомогательный параметр

$$R = T_*(p) - T$$

(где $T_*(p)$ – температура мицеллообразования при заданном давлении) и рассмотрим величину $\beta_* = (\partial c_*/\partial p)_T$. Известные свойства якобианов позволяют формально записать:

$$\beta_* = \frac{\partial(c_*, T)}{\partial(p, T)} = \frac{\partial(c_*, T)}{\partial(p, R)}\frac{\partial(p, R)}{\partial(p, T)} = \beta_R - \alpha_*\gamma_R,$$

где $\alpha_* = (\partial c_*/\partial T)_p$, $\beta_R = (\partial c_*/\partial p)_R$, $\gamma_R = (\partial T/\partial p)_R$. Специальный выбор параметра R обеспечивает выполнение равенств

$$\beta_R = (\partial c_*/\partial p)_{c_*} \equiv 0, \quad \gamma_R = \gamma,$$

где $\gamma = \partial T_*/\partial p$. Следовательно,

$$\beta_* = -\gamma\alpha_*. \qquad (10)$$

Поскольку концентрация раствора считается заданной, моделью множества его возможных фазовых состояний может служить трехмерная поверхность $\varphi(T, p)$. Линия $T_*(p)$ фазовой диаграммы раствора ПАВ заданной концентрации, далее называемая $\bar{\lambda}$-линией, есть проекция на (T, p)-плоскость λ-линии – трехмерной кривой пересечения поверхностей $\varphi'(T, p)$ и $\varphi''(T, p)$ ТДП фаз этого раствора. В точках ФП III-го рода по определению имеет место совпадение первых и вторых производных ТДП, и равновесие фаз является безразличным, так что в каждой точке λ-линии III-го рода существует асимптотическое направление ФП, а собственное направление этой линии совпадает с главным направлением поверхности ТДП в данной точке. Сказанное означает, что λ-линия III-го рода образована параболическими точками и притом является линией кривизны. А поскольку линии, состоящие из параболических точек, по сути геодезические, то $\bar{\lambda}$-линия III-го рода – плоская кривая. Так как асимптотическое направление ФП перпендикулярно оси λ, плоскость λ-линии III-го рода параллельна этой оси. Следовательно, $\bar{\lambda}$-линия III-го рода – прямая, т.е.

$$\gamma = \text{const}. \qquad (11)$$

Параболичность точек λ-линии III рода позволяет с точностью до бесконечно малых третьего порядка аппроксимировать поверхность ТДП параболическим цилиндром с образующей, параллельной $\bar{\lambda}$-линии. С учетом (11) это означает, что в области ФП функция $\varphi = \varphi(T, p)$ имеет вид $\varphi = f(g)$, где $g = T - \gamma p$. Такой вывод имеет нетривиальное следствие: применяя известные математические приемы [14], нетрудно доказать, что в обсуждаемом случае верны равенства

$$\upsilon = \gamma S, \quad \alpha = \gamma C_p/T = \beta/\gamma. \qquad (12)$$

Здесь υ – удельный объем, S – удельная энтропия, C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении; $\alpha = (\partial\upsilon/\partial T)_{p,c}$; $\beta = -(\partial\upsilon/\partial p)_{T,c}$.

Из выражений (10)–(12) следует, что у раствора ПАВ заданной концентрации c в окрестности точки мицеллообразования температурные зависимости величин υ и S, α_* и β_*, а также C_p/T, α и β должны совпадать с точностью до множителя $\gamma = \gamma(c)$. Это может оказаться полезным для обработки, анализа и прогнозирования результатов измерения температурных зависимостей термодинамических характеристик растворов ПАВ в области мицеллообразования. Наряду с этим, во многих случаях требуется знание явных аналитических выражений зависимостей теплоемкости, коэффициента теплового расширения и сжимаемости раствора ПАВ от температуры, давления и концентрации. Эти зависимости легко получить, располагая выражением для функции $\varphi(T, p, c)$.

В окрестности точки ФП (т.е. при малых q) можно формально записать:

$$\varphi = [\varphi] + a^{(1)}q + a^{(2)}q^2/2! + a^{(3)}q^3/3! + \\ + a^{(4)}q^4/4! + \ldots, \qquad (13)$$

где $[\varphi]$ – регулярная составляющая φ, т.е. ТДП раствора той же концентрации при той же температуре в отсутствие мицеллообразования. В используемом разложении (13) мы учитываем только выписанные слагаемые, поэтому, чтобы описать таким разложением ФП III-го рода, принимаем $a^{(1)} \equiv 0$, $a^{(2)} \equiv 0$ (сравнить с (5)). При смене фазового состояния путем ФП III-го рода должно изменяться только положение единственного минимума зависимости $\varphi(q)$, достигаемого в молекулярном растворе при $q < 0$, а в мицеллярном растворе – при $q > 0$. Направление выпуклости профиля $\varphi(q)$ при этом неизменно и определяется величиной $\chi = (\partial^2\varphi/\partial q^2)_{T,p}$, у которой в точке ФП должны иметь место скачки первых производных по температуре и по давлению. Поскольку

$$\chi = a^{(3)}q + a^{(4)}q^2/2!,$$

с учетом (8) и (11)

$$a^{(3)} = \tilde{a}(T - T_*(p))^3,$$

$$\tilde{a} = \begin{cases} \tilde{a}^-, & T < T_*(p), \\ \tilde{a}^+, & T > T_*(p), \end{cases}$$

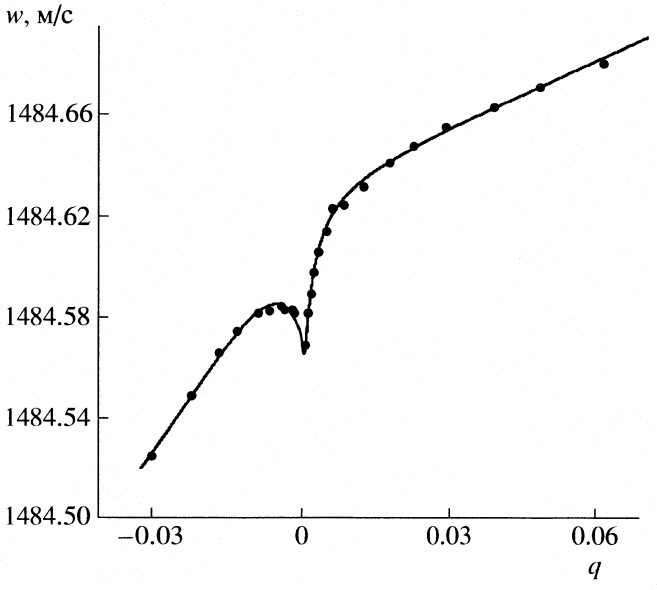


Рис. 3. Зависимость скорости звука (Ω = 2 МГц, T = = 393 K) в водном растворе додецилсульфата натрия от параметра q: сплошная линия – расчет по (19), точки – экспериментальные данные [16].

$\tilde{a}^-$, $\tilde{a}^+$, $a^{(4)}$ – положительные константы. Итоговое приближенное выражение для термодинамического потенциала раствора ПАВ в окрестности точки мицеллообразования имеет вид:

$$\varphi \approx [\varphi] + \tilde{a}(T - T_*(p))^3 q^3/3! + a^{(4)} q^4/4!. \qquad (14)$$

Выражение для термодинамического потенциала раствора ПАВ ранее предлагалось в работах [3, 4]. Однако при этом раствор рассматривался как "испытывающая ФП система, где роль температуры играет концентрация", независимыми переменными служили концентрация ПАВ и концентрация мицелл, а влияние температуры и давления не учитывалось в явном виде.

Формула (14) позволяет получить аналитические выражения для теплоемкости, коэффициента теплового расширения и сжимаемости раствора ПАВ в области мицеллообразования (при малых q) в зависимости от температуры, давления и концентрации. Здесь эти выражения не приводятся, так как их легко воспроизвести стандартными приемами химической термодинамики. При изучении растворов ПАВ в первую очередь исследуются их динамические и кинетические свойства, поэтому далее рассмотрим влияние мицеллообразования на скорость звука в растворе.

Волна звуковых колебаний частоты Ω распространяется в жидкости со скоростью [15]

$$w_s = (\kappa/\beta(\Omega))^{1/2}, \qquad (15)$$

где $\kappa = C_p/(\rho C_\upsilon)$, C_υ – теплоемкость при постоянном удельном объеме, ρ – плотность. Распространение такой волны – осцилляция давления δp – приводит к периодическим отклонениям величины удельного объема υ от его равновесного значения, т.е. к осцилляции $\delta\upsilon$. В растворе ПАВ осцилляция $\delta\upsilon$ определяется не только осцилляцией δp как таковой, но и вызванной прохождением волны осцилляцией δq значения параметра q. Поэтому в линейном приближении мы запишем

$$\delta\upsilon = \left(\frac{\partial\upsilon}{\partial p}\right)_{(0)} \delta p + \left(\frac{\partial\upsilon}{\partial q}\right)_{(0)} \delta q, \qquad (16)$$

где индекс (0) обозначает равновесное значение соответствующей величины (Ω = 0). Естественно считать, что осцилляции δq следуют за гармоническими осцилляциями $\delta p \sim \exp(i\Omega t)$ с релаксационным запаздыванием по фазе, т.е. подчиняются уравнению Ландау–Халатникова

$$\frac{\partial(\delta q)}{\partial t} = -L^{-1}\frac{\partial\varphi}{\partial q}, \qquad (17)$$

где t – время, L – положительный кинетический коэффициент. Записав в линейном приближении

$$\frac{\delta\varphi}{\partial q} = \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial q\partial p}\right)_{(0)} \delta p + \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial q^2}\right)_{(0)} \delta q$$

и подставив это выражение в (17), получим:

$$w_s = w + i\tilde{w}, \qquad (18)$$

$$w = (\kappa/2)^{1/2}\left(\frac{\beta_{(0)} + \varsigma + ((\beta_{(0)} + \varsigma)^2 + \varsigma^2\Omega^2 t_r^2)^{1/2}}{(\beta_{(0)} + \varsigma)^2 + \varsigma^2\Omega^2 t_r^2}\right)^{1/2}, \qquad (19)$$

$$\tilde{w} = (\kappa/2)^{1/2}\left(\frac{-(\beta_{(0)} + \varsigma) + ((\beta_{(0)} + \varsigma)^2 + \varsigma^2\Omega^2 t_r^2)^{1/2}}{(\beta_{(0)} + \varsigma)^2 + \varsigma^2\Omega^2 t_r^2}\right)^{1/2}, \qquad (20)$$

где $\varsigma = \dfrac{h}{\chi(1 + \Omega^2 t_r^2)}$; $h = (\partial^2\varphi/\partial p\partial q)_T^2$; $t_r = L\chi$ – время релаксации параметра q.

Для оценки работоспособности предложенного подхода был проведен расчет зависимости скорости звука от параметра q. Результаты расчета $w(q)$ для водного раствора додецилсульфата натрия представлены на рис. 3 в сравнении с экспериментальными данными [16]. Расчет проводился по формуле (19) с использованием выражения (14) отдельно для молекулярной ($q < 0$) и для мицеллярной ($q > 0$) фаз, после чего было произведено "сшивание" двух полученных ветвей изучаемой зависимости в соответствии с требованием

$$w(q = -0) = w(q = +0).$$

Такой путь расчета обусловлен особенностью ФП мицеллообразования (а точнее, ФП III-го рода). При ФП III-го рода у смежных фаз по определению совпадают вторые и различаются третьи про-

изводные ТДП. Вследствие этого зависимость от концентрации (или, что равносильно, от q) всякой характеристики раствора, выражающейся через вторые производные его ТДП (сравнить с (15)), имеет излом в точке ФП, т.е. при $q = 0$.

Таким образом, проведенное исследование опиралось на гипотезу: переход "молекулярный раствор $\rightleftharpoons$ мицеллярный раствор" есть ФП III-го рода, причем молекулярный раствор содержит ПАВ в виде мономеров, а мицеллярный раствор – в виде мицелл. При этом подразумевалось, что фазой является весь объем раствора. Получены следующие результаты. 1. Найдены приближенные выражения зависимости ККМ от температуры и давления (формулы (8) и (9)). 2. Установлен аналитический вид взаимосвязей между характеристиками мицеллярного раствора (формулы (10) и (12)). 3. Предложено выражение (14) для термодинамического потенциала раствора ПАВ в области мицеллообразования, позволяющее рассчитать в этой области теплоемкость, коэффициент теплового расширения и сжимаемость раствора в зависимости от температуры, давления и концентрации. С помощью этого выражения дано аналитическое описание влияния мицеллообразования на скорость звука в растворе (формулы (18)–(20)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. С. 11.
2. *Hall D.G.* // J. Chem. Soc. Faraday Transactions. II. 1972. V. 68. № 4. P. 668.
3. *Анисимов М.А., Казакова Н.Ф., Курляндский А.С.* // Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 3. С. 424.
4. *Анисимов М.А., Казакова Н.Ф., Курляндский А.С., Пикин С.А.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 5. С. 1100.
5. *Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Давыдов А.Я. и др.* // Успехи коллоидн. химии. 1991. Л.: Химия, 1991. С. 15.
6. *Ehrenfest P.* // Proc. Koninkl. Acad. van Wetenschappen te Amsterdam. 1933. V. 36. № 2. P. 153.
7. *Тонков Е.Ю.* Фазовые превращения соединений при высоком давлении. М.: Наука, 1983. С. 86.
8. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. С. 126.
9. *Скрипов В.П., Галашев А.Е.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 2. С. 177.
10. *Хрипун М.К., Червоненко К.Ю., Киселев А.А.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 1. С. 25.
11. *Сычев В.В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Высшая школа, 1991. С. 33.
12. *Goddard E., Benson G.* // Canad. J. Chem. 1957. V. 35. № 9. P. 986.
13. *Hamann D.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 7. P. 1359.
14. *Aczel J.* Applications and theory of functional equations. N.Y.: Acad. press, 1969.
15. *Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А.* Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. С. 50.
16. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 168.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 282–286

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.979.733:548.8:541.11

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ АЛКИЛ- И ГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ЦИНКОМ

© 2008 г. М. Б. Березин*, А. С. Семейкин, Б. Д. Березин***

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

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

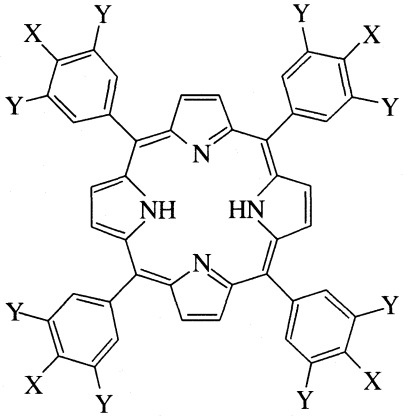
E-mail: mbb@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 15.09.2006 г.

Методами электронной спектроскопии и термохимии растворения изучены растворы тетрафенилпорфинов (H_2TPhP), замещенных в одном и в четырех фенильных остатках алкильными (CH_3–, $-C(CH_3)_3$) и гидроксигруппами. Порфирины-лиганды и их Zn-комплексы изучены в растворах электрононейтральных (бензол, хлороформ) и электронодонорных (N,N-диметилформамид, пиридин и пиперидин растворителей). Выявлено влияние электронных эффектов алкильных и HO-групп на электронные спектры поглощения и экстракоординацию молекул растворителя на центральном атоме цинка.

Тетра-*мезо*-фенилпорфин или просто тетрафенилпорфин (H_2TPhP) представляет собой сложный хромофор, состоящий из главного 16-членного ароматического хромофора с умеренно сильным поглощением света в видимой и ближней УФ-области спектра и четырех слабых бензольных хромофоров *мезо*-фенильных групп. Бензольные хромофоры автономны и находятся в состоянии заторможенного вращения. Плоскости их и макроциклического хромофора находятся под углом 40–60°, поэтому хромофоры не сопряжены. Исследование кинетики комплексообразования H_2TPhP и его замещенных в фенильной группе [1–3], устойчивости их комплексов в протонодонорных средах [4–6], а также протонирования и кислотной диссоциации тетрафенилпорфинов [7–9], экстракоординации на металлокомплексах [10–12] позволили выявить особенности поведения H_2TPhP в перечисленных реакциях. Из работ [1–12] следует, что характер электронного взаимодействия фенильных и макроциклического хромофоров сложен и зависит от условий протекания химических реакций или физико-химических процессов, от природы растворителя, заместителей в фенильных остатках, исходного или переходного состояния реагентов, основного или фотовозбужденного состояния. В зависимости от этого фенильные остатки могут быть либо σ-донорами, либо σ-акцепторами ($\pm I$-эффект) по отношению к макрокольцу и реакционным центрам H_2N_4 и MN_4. Естественно, что в комплексах *s*-, *p*-, *d*- или *f*-металлов воздействие условий, перечисленных выше, на взаимное влияние хромофоров будет еще сильнее.

Немалый интерес для исследования этих вопросов представляют фенилзамещенные H_2ThP с фенольной HO-группой и с заместителями смешанного типа: алкил – группа OH. Нами синтезированы и исследованы такие соединения:



X = H, Y = CH_3 (**I**); X = OH, Y = $C(CH_3)_3$ (**II**), X = = OH, Y = H (**III**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Замещенные тетрафенилпорфина получали, очищали и выделяли по методикам, изложенным в [13–15]. Измерение энтальпий растворения проводили на прецизионном калориметре с изотермической оболочкой переменной температуры [16]. Исследуемые соединения перед проведением эксперимента измельчали и высушивали в вакууме при 350 K до постоянной массы. Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре Specord M40. Органические

Таблица 1. Зависимость положения и интенсивности первой полосы (I) поглощения и полосы Соре в ЭСП от природы заместителей в тетрафенилпорфинах и их Zn-комплексах (λ, нм/lgε) в пиридине и уксусной кислоте

Порфирин	Пиридин		Уксусная кислота	
	I	Соре	I	Соре
Тетрафенилпорфин (H_2TPhP*)	648/3.715	421/5.640		
Тетра(3,5-диметилфенил)порфин (I)	650/3.743	422/5.668	657/4.601	443/5.559
Тетра(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)порфин (II)	655/4.055	430/5.878	717/4.851	459/5.515
Тетра(4-гидроксифенил)порфин (III)	655/3.774	427/5.621	694/4.802	451/5.503
(*Мета*-моногидрокси)TPhO (IV)	652/3.723	421/5.619	655/4.563	441/5.465
(*Пара*-моногидрокси)TPhP (V)	652/3.670	422/5.387	663/4.366	443/5.176
Zn–I	605/4.070	432/5.813	656/4.538	442/5.495
Zn–II	612/4.357	437/5.773	719/4.842	460/5.461
Zn–III	611/5.135	434/5.637	694/4.702	451/5.378
Zn–IV	602/3.926	431/5.721	655/4.299	440/5.185
Zn–V	605/4.047	431/5.735	665/4.560	421/5.127

Таблица 2. Энтальпии растворения ($\Delta_{sol}H°$, кДж/моль (±5%) и переноса ($\Delta_{tr}H°$, кДж/моль) производных тетрафенилпорфина и их Zn-комплексов

Порфирин	Бензол	Хлороформ		ДМФА		Пиридин		Пиперидин	
	$\Delta_{sol}H°$	$\Delta_{sol}H°$	$-\Delta_{tr}H°$	$-\Delta_{sol}H°$	$-\Delta_{tr}H°$	$-\Delta_{sol}H°$	$-\Delta_{tr}H°$	$-\Delta_{sol}H°$	$-\Delta_{tr}H°$
H_2TPhP*	20.7	9.9	10.8	−10.3	10.4	−19.2	1.5	−21.9	−1.2
I	13.7	−3.6	17.3	1.8	15.5	−8.3	5.4	−6.8	6.9
II	40.5	19.6	20.9	−14.7	25.8	31.1	71.6	41.5	82.0
III	61.2	78.1	−16.9	60.5	121.7	59.5	120.7	110.2	171.4
IV	7.9	14.3	−6.4	0	7.9	−3.2	4.7	6.1	14.0
V	13.1	−5.1	18.2	16.1	29.2	18.6	31.7	25.3	38.4
ZnTPhP*	22.9	10.2	12.7	21.8	44.7	25.9	48.8	53.2	76.1
Zn–I	−1.6	−12.6	11.0	25.2	23.6	34.9	33.3	49.9	48.3
Zn–II	−49.3	−55.2	5.9	100.6	51.3	124.0	74.7	158.2	108.9
Zn–III	29.0	–	–	62.0	91.0	66.3	95.3	161.8	190.8
Zn–IV	23.6	19.9	3.7	35.9	59.5	47.4	71.0	77.3	100.9
Zn–V	17.8	−8.1	25.9	43.9	61.7	49.9	67.7	80.4	98.2

* Данные [26].

растворители подготавливали по известным методикам [17]. Экспериментальные и расчетные данные приведены в табл. 1, 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены длины волн в первой полосе поглощения (λ_1) и в полосе Соре (λ_c), а также интенсивность в максимумах этих полос ($\lg\varepsilon_1$ и $\lg\varepsilon_c$) для тетра(3,5-диметилфенил)порфина (I), тетра(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)порфина (II), тетра(4-гидроксифенил)порфина (III) и их Zn-комплексов в пиридине и уксусной кислоте. Аналогичные данные получены в бензоле, толуоле, хлороформе, диметилформамиде и пиперидине.

Из данных табл. 1 видно, что в пиридине наблюдается существенный батохромный (длинноволновый) сдвиг $\Delta\lambda_1 = 5$ нм у порфиринов II и III по сравнению с I. Это смещение обусловлено электронными эффектами четырех фрагментов $-C_6H_4OH$ и не зависит от наличия алкильных групп в 3,5-положениях. Четыре фенольных гидроксила существенно увеличивают (у порфирина II в 2 раза) вероятность электронных переходов. Таким образом, фенольные HO-группы усиливают хромофорные свойства H_2TPhP. Однако π-система 16-членного хромофора сильно стабилизи-

руется при наличии одновременно и HO-, и алкильных заместителей.

Замещение в фенилах одновременно алкилами и гидроксилом сильно увеличивает батохромный сдвиг полосы Соре, мало изменяя ее интенсивность. Предполагается [18], что полоса Соре обусловлена смещением π-электронов из пиррольных ядер в макрокольцо и определяется электронным состоянием обоих этих фрагментов в молекулах порфиринов.

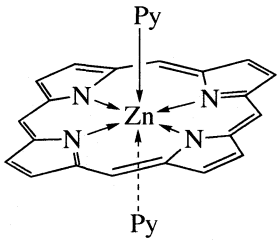
Введение Zn^{2+} (так же как и всех других ионов металлов) в порфирины вызывает сильный гипсохромный сдвиг первой полосы поглощения. Для порфиринов I, II и III он составляет ~50 нм. В полосе Соре сдвиг также велик и составляет ~10 нм. Однако сдвиг полосы Соре уже батохромный, что обусловлено, по всей вероятности, появлением в центре симметрии π-хромофора положительного заряда.

Большой интерес представляет зависимость ЭСП замещенных H_2TPhP от природы растворителя. Наши исследования ЭСП показали, что в ряду бензол – пиридин – пиперидин – ДМФА – ДМСО – тетрахлорметан – хлороформ значение λ_1 порфирина I мало изменяется, так же как и ее интенсивность (в бензоле и пиперидине $\lambda_1 = 650$ нм и $\lg\varepsilon_1 = 3.70$). В протонодонорной уксусной кислоте исчезают полосы II, III, IV и остаются две полосы поглощения протонированной формы H_4TPhP^{2+} замещенного I: $\lambda_1 = 657$ нм, $\lg\varepsilon_1 = 4.601$ и $\lambda_c = 443$ нм, $\lg\varepsilon_c = 5.56$. В уксусной кислоте комплекс Zn – I быстро диссоциирует с отщеплением Zn^{2+} и образует протонированный замещенный H_4TPhP^{2+} с теми же значениями λ_1 и λ_c. Аналогично ведут себя в уксусной кислоте комплексы Zn – II и Zn – III, однако сдвиг полос I и Соре еще более батохромный. Сдвиг $\Delta\lambda_1$ составляет 63 нм, а ε_1 возрастает в 10 раз у H_4TPhP^{2+} (II). При этом полоса Соре сдвигается батохромно на $\Delta\lambda_c = 29$ нм. Батохромный сдвиг у порфирина III в CH_3COOH меньше: $\Delta\lambda_1 = 39$ нм ($\lg\varepsilon_1 = 4.80$), $\Delta\lambda_c = 24$ нм ($\lg\varepsilon_c = 5.50$).

Из этих данных следует два важных вывода. Во-первых, в отличие от всех других порфиринов, тетрафенилпорфин и особенно его алкил- и гидроксилзамещенные в фенильных остатках при протонировании дают не гипсохромный сдвиг λ_1, обусловленный вырождением первого и второго чисто электронных переходов, а батохромный сдвиг за счет π,π-взаимодействия макроциклического и бензольных хромофоров в H_4TPhP^{2+} и его замещенных, которое приводит к резкому снижению энергии возбуждения в первой полосе поглощения электронного спектра. Предполагается, что в синглетных и триплетных возбужденных состояниях [19] также возможно сопряжение π-систем фенильных групп и макроцикла. Во-вторых, наличие гидроксильных групп в фенильных остатках способствует π,π-взаимодействию сильного и четырех слабых хромофоров. Это означает, что возможно растяжение связи $C_{мезо} - C_{фенил}$ и сближение плоскостей фенилов и макроцикла в указанных выше случаях.

В отличие от ЭСП самих лигандов порфиринов, ЭСП их цинковых комплексов сильно зависят от электронной природы растворителей. При этом электронейтральные растворители (бензол, толуол, CCl_4, $CHCl_3$) вступают с лигандами и комплексами только в универсальное взаимодействие (универсальная сольватация) за счет сил Ван-дер-Ваальса или слабых водородных связей (с $CHCl_3$). Предполагается, что ароматические растворители вступают также в π,π-взаимодействие с π-системами порфиринов. Эти растворители вызывают в ЭСП порфиринов слабый сольватохромный эффект [12, 20].

Электронодонорные растворители сильно сольватируют центральный атом Zn, образуя экстракомплексы со смешанной координационной сферой [21–24]. Экстракоординация стабилизирует координационную сферу Zn^{2+} за счет перехода не свойственной плоско-квадратной dsp^2-гибридизации [25] в Zn-порфиринах в более устойчивую d^2sp^3-гибридизацию:



(экстракоординация пиридина на Zn-порфиринах).

Эта особенность электронной структуры Zn^{2+} вызывает его координационную ненасыщенность в Zn-порфиринах. Как и у лигандов I, II, III, у Zn-комплексов наибольшую стабилизацию π-системы макроциклического хромофора вызывает 3,5-диалкил-4-гидроксизамещение в фенильных кольцах. Поэтому энергия $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов в первой полосе и в полосе Соре понижается за счет сближения ВЗМО и НВМО. Искажения плоского хромофора $C_{12}N_4$ не происходит, что следует из больших значений $\lg\varepsilon$.

В табл. 2 приведены энтальпии переноса ($\Delta_{tr}H°$) порфиринов и их комплексов из наиболее инертного бензола (вступает с порфиринами только в неспецифическую сольватацию [26]) в протонодонорные и протоноакцепторные растворители. Величины $\Delta_{sol}H°$ характеризуют изменение сольватации в растворителях по сравнению с бензолом. Энтальпии переноса рассчитаны из энталь-

пий растворения ($\Delta_{sol}H°$) порфиринов и их комплексов в органических растворителях. Как следует из данных табл. 2, энтальпии растворения порфиринов I–III в бензоле сильно эндотермичны, причем эндотермичность растворения возрастает с введением НО-группы. Ее рост от I к II и от I к III составляет 17 и 47 кДж/моль соответственно. Можно полагать, что НО-группы, сильно поляризуя бензольное ядро, значительно упрочняют кристаллическую решетку. Очевидна также роль стерических препятствий при сольватации порфиринов за счет π,π-взаимодействия бензола с I–III.

Алкилы $-C(CH_3)_3$ сильнее экранируют молекулу в процессе сольватации, чем CH_3. Низкое сродство бензола к объемным алкильным остаткам, установленное в [25], здесь также проявляется, однако главным фактором остается разрыхление кристаллической решетки алкилами и упрочение НО-группой. Из данных табл. 2 следует, что к хлороформу наиболее инертен порфирин III. Таким образом, сродство хлороформа к фенильным гидроксилам ничтожно мало. Оно увеличивается при одновременном введении алкилов, а при отсутствии НО-группы растворение I уже экзотермично. Нет оснований полагать, что $CHCl_3$ сольватирует третичные атомы азота реакционного центра H_2N_4, что также следует из результатов [26] и сильного влияния макроциклического эффекта [27].

В основных растворителях (ДМФА, пиридине, пиперидине) порфирин I сольватируется почти так же, как в бензоле. Сильный рост экзотермичности растворения порфиринов II и III (до –110 кДж/моль) можно объяснить только высокой электронодонорностью растворителей, заметной сольватацией связей N–H и сильной сольватацией фенольных гидроксилов по типу –OH···solv. Наличие $-CH_3$ и $-C(CH_3)_3$ не способствует сольватации этими растворителями. Различие в $\Delta_{tr}H°$ (табл. 2) для I и II составляет в пиперидине ~100 кДж/моль.

У Zn-комплексов кристаллическая решетка разрыхлена, поэтому они даже в бензоле растворяются с выделением энергии, кроме комплекса Zn – III. Бензол структурирован сильнее, чем хлороформ, и не диполярен, поэтому в $CHCl_3$ энтальпии переноса отрицательны, перенос энергетически выгоден. Следует отметить, что бензол и $CHCl_3$ не способны к сольватации Zn за счет экстракоординации. С ростом донорных чисел (*DN*) растворителей в ряду ДМФА < пиридин < пиперидин сильно увеличивается их способность к экстракоординации цинком в ZnP, и поэтому экзотермичность растворения комплексов порфиринов I–III стремительно возрастает в этом ряду растворителей (табл. 2).

Полученные нами энтальпии переноса тетра(3,5-диметилфенил)порфина и тетра(3,5-дитретбутилфенил)порфина свидетельствуют о том, что оба алкильных заместителя идентично и не сильно влияют на состояние химических связей H_2THhP. Поэтому так близки в пиридине (–5 и 0) и одинаковы в хлороформе (–17.3 кДж/моль) их энтальпии переноса. Различие в геометрической структуре этих двух порфиринов может проявляться лишь в кинетике реакций комплексообразования [18, 28, 29]. Поэтому проводимое в работе сравнение порфиринов I–III вполне оправданно.

Наличие четырех НО-групп в *пара*-положении фенилов H_2TPhP понижает σ-электронную и повышает π-электронную плотность в них. Реакционная способность этих остатков существенно изменяется. В обычном, низкоэнергетическом состоянии гидроксизамещенных тетрафенилпорфина фенильные группы, как упоминалось выше, лежат вне плоскости макроцикла, и поэтому их сопряжение с π-системой макроцикла отсутствует. Однако связь $C_{мезо} - C_{бензол}$ растянута, т.е. напряжена. Вполне естественно, что ее состояние, а следовательно, состояние химических связей всей молекулы будет зависеть от заместителей в фенилах. Не изменяя полярности всей молекулы (в H_2TPhP и I–III она равна нулю), они в какой-то степени поляризуют или деполяризуют связи N–H и N–Zn.

Представляет интерес выяснить, как влияет на свойства H_2TPhP и ZnTPhP введение одной НО-группы, способное вызвать поляризацию всей молекулы. Нами установлено, что действие единичных НО-групп, введенных в *мета*- (IV) или *пара*-положение (V) одного из бензольных колец, не проявляется в ЭСП (табл. 1).

Практически отсутствует поляризация основного хромофора ($\Delta\lambda_1 = 0$). Следовательно, *пара*- и *мета*-C_6H_4OH являются чрезвычайно слабыми ауксохромами по отношению к порфириновому макроциклу. Однако их влияние на сольватацию существенно. Из данных табл. 2 следует, что сольватационные характеристики очень чувствительны даже к небольшому изменению строения молекулы порфирина и его комплексов. Изменения в параметрах сольватации макроцикла и центрального атома обусловлены не сольватацией функциональной группы. Вероятно, главной причиной является воздействие НО-группы на реакционный центр MN_4, изменяющее эффективный заряд на Zn. В результате изменяется сольватация Zn за счет экстракоординации. По этой причине энтальпии переноса из бензола в электронодонорные растворители больше у НО-замещенных порфиринов цинка по сравнению с ZnTPhP на 15–25 кДж/моль. Упрочение экстракомплексов ZnTPhP(OH) происходит в результате действия отрицательного индукционного эффекта (*–I*-эффект) фенольного гидроксила, оттягивающего электронную плотность со связей Zn–N. Наличие

не одной, а четырех НО-групп в Zn III увеличивает энергию связывания ДМФА, пиридина и пиперидина еще на 30–90 кДж/моль (табл. 2) за счет дальнейшего роста эффективного заряда на Zn. Введение в фенильные кольца кроме НО-групп еще алкильных групп сильно гасит *–I*-эффект гидроксилов. Поэтому, вероятно, значения $\Delta_{tr}H°$ у порфирина II и монооксифенилпроизводного H_2TPhP V (табл. 2) очень близки. Отчетливо проявляется *+I*-эффект *трет*-бутильных групп в соединении II.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32653).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Голубчиков О.А., Клопова Л.В., Свиридов А.В., Березин Б.Д.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 603.
2. *Кувшинова Е.М., Голубчиков О.А., Семейкин А.С., Березин Б.Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 10. С. 58.
3. *Сырбу С.А., Семейкин А.С., Березин Б.Д., Койфман З.Ц.* // Там же. 1990. Т. 33. № 5. С. 29.
4. *Березин Б.Д., Цветков Г.А., Шорманова Л.П.* // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 10. С. 2645.
5. *Цветков Г.А., Шорманова Л.П., Березин Б.Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 6. С. 68.
6. *Ломова Т.Н., Волкова Н.И., Березин Б.Д.* // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 10. С. 2514.
7. *Шейнин В.Б., Андрианов В.Г., Березин Б.Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. № 1. С. 47.
8. *Малкова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. и др.* // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. № 7. С. 1546.
9. *Малкова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 11. С. 36.
10. *Карманова Т.В., Койфман О.И., Березин Б.Д.* // Координац. химия. 1983. Т. 9. № 7. С. 919.
11. *Березин Б.Д., Карманова Т.В., Койфман О.И.* // Там же. 1986. Т. 12. № 9. С. 1199.
12. *Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б., Вьюгин А.И.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1633.
13. *Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д., Сырбу С.А.* // Химия гетероцикл. соединений. 1983. № 10. С. 1359.
14. *Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д.* // Там же. 1986. № 6. С. 798.
15. *Сырбу С.А., Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д.* // Органические полупроводниковые материалы (Пермь). 1986. № 9. С. 81.
16. *Абросимов В.К., Королев В.В.* Калориметрия растворения / Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия. М.: Наука, 1995. С. 239–287.
17. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Мир, 1976. 447 с.
18. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
19. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 518 с.
20. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных соединений. Л.: Наука, 1967. 670 с.
21. *Березин Б.Д., Койфман О.И.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 12. С. 2389.
22. *Койфман О.И., Королева Т.А., Березин Б.Д.* // Координац. химия. 1978. Т. 4. № 9. С. 1339.
23. *Койфман О.И., Королева Т.А., Березин Б.Д.* // Там же. 1977. Т. 3. № 12. С. 1811.
24. *Королева Т.А., Койфман О.И., Березин Б.Д.* // Там же. 1981. Т. 7. № 11. С. 1642.
25. *Березин М.Б.* // Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. Т. 1. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1997. С. 246.
26. *Вьюгин А.И., Крестов Г.А.* // Растворы неэлектролитов в жидкостях / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. С. 137.
27. *Березин Б.Д., Березин М.Б.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3166.
28. Порфирины: Структура, свойства, синтез / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. 334 с.
29. *Березин Б.Д.* // Порфирины: Спектроскопия. Электрохимия. Применение / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1987. С. 182.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 287–292

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК. 541.8

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ *н*-НОНАНА С ПРОПАН-1-ОЛОМ, БУТАН-1-ОЛОМ И ПЕНТАН-1-ОЛОМ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 293.15–313.15 K

© 2008 г. Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: myn@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 02.11.2006 г.

Измерена кинематическая вязкость смесей *н*-нонана с пропан-1-олом, бутан-1-олом и пентан-1-олом в интервале температур 293.15–313.15 K. Для всех систем обнаружены отрицательные отклонения вязкости от аддитивных значений, причем эти отклонения по абсолютной величине растут с увеличением температуры и длины углеводородного радикала алкан-1-ола. Проведены расчеты энергии активации вязкого течения на основе теории Эйринга, теории свободного объема в обычном и расширенном (с учетом молекулярной ассоциации) варианте при эквимолярном составе смесей. Показано, что поведение концентрационных зависимостей вязкости и энергии активации вязкого течения в смесях алкан-1-ол – *н*-алкан контролируется процессами молекулярной ассоциации.

Экспериментальные исследования вязкости жидких систем служат важным источником информации о структуре растворов неэлектролитов. В различных теориях растворов широкое применение в качестве модельных объектов находят смеси алкан-1-олов с *н*-алканами [1], являющиеся классическим примером систем ассоциированный компонент–инертный растворитель. Несмотря на относительную простоту строения молекул компонентов, системы алкан-1-ол + + *н*-алкан способны проявлять большие и сильно асимметричные избыточные термодинамические функции, особенности на изотермах физико-химических свойств и т.п. [2].

В настоящей работе продолжено проводимое нами систематическое изучение бинарных смесей алкан-1-ол–*н*-алкан методом вискозиметрии [3–5]. Измерена кинематическая вязкость ν смесей *н*-нонана с пропан-1-олом, бутан-1-олом и пентан-1-олом в интервале температур 293.15–313.15 K (данные по ν для этих систем в литературе отсутствуют). Эти системы, как и смеси метанола с некоторыми *н*-алканами (где обнаруживаются особенности на изотермах вязкости [4]), характеризуются большими различиями в размерах между молекулами компонентов бинарной смеси. Однако, в отличие от систем с метанолом, для изученных в работе систем алкан-1-ол–*н*-нонан во всем диапазоне составов и исследованном диапазоне температур явлений расслаивания не наблюдается. Представляет интерес проследить влияние длины углеводородного радикала алкан-1-ола на поведение концентрационных зависимостей вязкости в подобных системах. Политермическое исследование этих смесей дает возможность получения дополнительной информации об общей картине вязкого течения и особенностях межмолекулярных взаимодействий в ассоциированных растворах неэлектролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинематическая вязкость ν указанных смесей в интервале температур 293.15–313.15 K и во всем диапазоне концентраций измерена на вискозиметре Уббелоде с фотоэлектронной фиксацией времени истечения жидкости [3]. Точность поддержания температуры составляла 0.01 K. Относительная погрешность измерений – 0.05%. Очистка растворителей производилась по обычным методикам [6, 7]. Остаточное содержание воды определяли потенциометрически по методу Фишера, оно не превышало 0.04% для всех веществ.

Сравнение измеренных значений ν чистых растворителей с аналогичными данными, приводимыми в литературе [8–17], дано в табл. 1. Результаты измерений кинематической вязкости смесей *н*-нонана с алкан-1-олами представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ межмолекулярных взаимодействий в бинарных неэлектролитных системах на основе полученных вискозиметрических данных проводится обычно с помощью построения диаграмм состав–свойство, причем по оси ординат откла-

Таблица 1. Кинематическая вязкость ($\nu \times 10^6$, $м^2/с$) чистых растворителей при различных температурах

T, K	Эксперимент	Литературные данные
пропан-1-ол		
293.15	2.721	2.719 [14]
298.15	2.417	2.374 [15], 2.429 [14]
303.15	2.154	2.162 [14], 2.170 [15]
313.15	1.772	1.740 [14]
бутан-1-ол		
293.15	3.633	3.540 [8]
298.15	3.200	3.224 [12], 3.199 [13]
303.15	2.836	2.832 [11]
пентан-1-ол		
298.15	4.146	4.300 [10]
303.15	3.609	3.604 [9]
313.15	2.870	2.875 [8]
н-нонан		
293.15	0.9646	0.9640 [16]
298.15	0.9065	0.9167 [17]
303.15	0.8528	0.8464 [16]

дывают функции смешения (ν^m) в обычном либо, как в данной работе, логарифмическом виде:

$$\ln\nu^m = \ln\nu - x_A \ln\nu_A - x_B \ln\nu_B, \qquad (1)$$

где x_A и x_B – мольные доли компонентов систем. Здесь и далее индекс А относится к алкан-1-олу, а индекс В – к *н*-алкану.

Концентрационные зависимости $\ln\nu^m$ от x_A для системы пропан-1-ол–*н*-нонан при 293.15, 298.15, 303.15 и 313.15 K представлены на рис. 1. Величины $\ln\nu^m$ всюду отрицательны, достигая минимума при содержании пропан-1-ола в смеси ~0.5 мол. доли. Отрицательные отклонения вязкости от аддитивности связаны с разрушением ассоциатов алкан-1-ола при смешении с инертным растворителем – *н*-нонаном. С ростом температуры значения $\ln\nu^m$ уменьшаются по абсолютной величине, что объясняется понижением степени ассоциации алкан-1-ола.

Для смесей бутан-1-ол – *н*-нонан и пентан-1-ол – *н*-нонан зависимости $\ln\nu^m$ от состава и температуры имеют аналогичный характер, причем отклонения от аддитивности увеличиваются в ряду пропан-1-ол – бутан-1-ол – пентан-1-ол (рис. 2). Такое поведение, на первый взгляд, противоречит поведению термодинамических свойств (G^E, H^E, V^E) и не согласуется с представлениями об уменьшении степени ассоциации алкан-1-олов при увеличении углеводородного радикала в их ряду. Тщательный анализ и объяснение закономерностей изменения $\ln\nu^m$ для смесей алкан-1-олов $C_nH_{2n+1}OH$ (n = 1–10) с *н*-алканами C_nH_{2n+2} (n = 6–10) проведены в [18]. Здесь лишь отметим, что нетривиальное поведение вязкости в смесях низших спиртов с *н*-алканами в конечном счете связано с большими различиями в размерах молекул компонентов.

Температурная зависимость вязкости жидкостей в широком диапазоне температур (исключая области температур вблизи фазовых переходов) хорошо описывается экспоненциальной функцией:

$$\nu \sim \exp(E^{\#}/RT). \qquad (2)$$

Величину $E^{\#}$, следуя Эйрингу [19], часто называют энергией активации вязкого течения. Выполненные в данной работе измерения кинематиче-

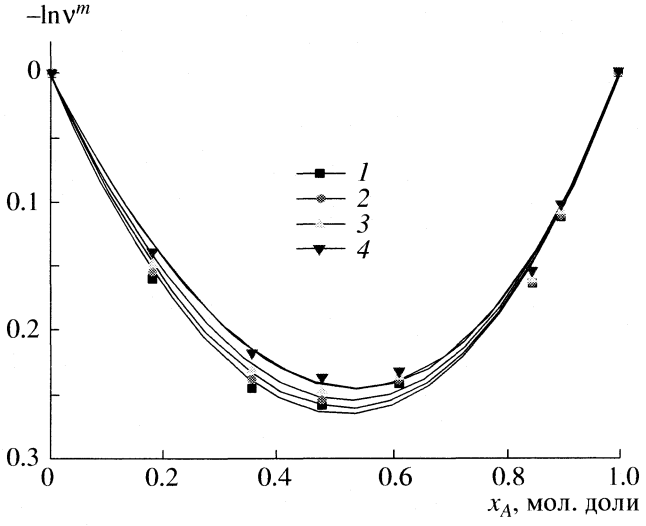


Рис. 1. Зависимости $\ln\nu^m$ от x_A для системы пропан-1-ол–*н*-нонан при различных температурах *1* – 313.15, *2* – 303.15, *3* – 298.15, *4* – 293.15 K.

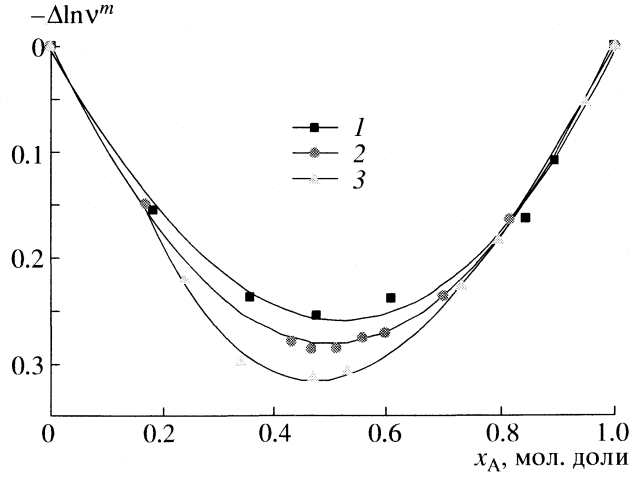


Рис. 2. Зависимости $\ln\nu^m$ от x_A для систем алкан-1-ол–*н*-нонан при T = 298.15 K: *1* – пропан-1-ол, *2* – бутан-1-ол, *3* – пентан-1-ол.

Таблица 2. Кинематическая вязкость ($\nu \times 10^6$, $м^2/с$) систем алкан-1-ол (А) – *н*-нонан (В) при различных температурах

x_A, мол. доли	293.15 K	298.15 K	303.15 K	313.15 K
пропан-1-ол–*н*-нонан				
0.000	0.9646	0.9065	0.8528	0.7709
0.182	0.9927	0.9279	0.8694	0.7789
0.358	1.094	1.015	0.9435	0.8348
0.478	1.223	1.122	1.037	0.9058
0.609	1.424	1.297	1.184	1.014
0.845	1.965	1.762	1.589	1.332
0.898	2.188	1.960	1.761	1.468
1.000	2.721	2.417	2.154	1.772
бутан-1-ол–*н*-нонан				
0.169	1.035	0.9669	0.9060	0.8116
0.432	1.284	1.183	1.089	0.9574
0.469	1.344	1.231	1.135	0.9864
0.513	1.425	1.301	1.195	1.035
0.559	1.523	1.391	1.270	1.091
0.599	1.616	1.471	1.343	1.143
0.700	1.923	1.729	1.562	1.468
0.817	2.418	2.155	1.926	1.594
1.000	3.633	3.200	2.836	2.299
пентан-1-ол–*н*-нонан				
0.239	1.126	1.045	0.9755	0.8676
0.340	1.216	1.127	1.048	0.9251
0.471	1.486	1.355	1.243	1.076
0.533	1.646	1.498	1.367	1.173
0.731	2.449	2.192	1.957	1.621
0.796	2.844	2.529	2.248	1.846
0.949	4.134	3.634	3.202	2.548
1.000	4.762	4.146	3.609	2.870

ской вязкости смесей при различных температурах позволяют определять энергию активации $E^{\#}$, дающую ценную информацию о характере вязкого течения в ассоциированных растворах.

Энергия активации вязкого течения в интервале температур 293.15–313.15, рассчитанная для изученных систем по формуле

$$E^{\#} = R\frac{\partial \ln \nu}{\partial(1/T)}, \qquad (3)$$

представлена на рис. 3. Значения $E^{\#}$ возрастают от 8.55 кДж/моль в чистом *н*-нонане до 16.3, 17.4, 19.3 кДж/моль в пропан-1-оле, бутан-1-оле и пентан-1-оле соответственно. Отклонения $E^{\#}$ от аддитивности $\Delta E^{\#} = E^{\#} - x_A E^{\#}_A - x_B E^{\#}_B$ описаны полиномом четвертой степени:

$$\Delta E^{\#} = a_0 + a_1 x_A + a_2 x_A^2 + a_3 x_A^3 + a_4 x_A^4. \qquad (4)$$

Коэффициенты полинома даны в табл. 3. Величины $E^{\#}$ отрицательны, за исключением области вблизи чистого алкан-1-ола, где такие отклонения близки к нулю. Аналогичный эффект был получен в [10] для системы пентан-1-ол–*н*-октан и объяснен встраиванием молекул *н*-октана в структуру, образованную цепочками молекул алкан-1-ола с водородными связями.

Существуют два основных полуэмпирических подхода к расчету энергии активации вязкого течения – теория Эйринга и теория свободного объема. Эвел и Эйринг [20] предположили, что энергия активации вязкого течения составляет некоторую долю (1/*n*) теплоты испарения (ΔH^V):

$$E_1^{\#} = \Delta H^V/n, \qquad (5)$$

где *n* характеризует размер вакансии, необходимый для вязкого течения жидкости.

Принимая, что величина ΔH^V близка к энергии (энтальпии) межмолекулярного взаимодействия в жидкой среде, получим для смеси:

$$E_1^{\#} = (\Delta H_A^V x_A + \Delta H_B^V x_B - H^E)/n_{AB}, \qquad (6)$$

где H^E – энтальпия смешения, $n_{AB} = n_A x_A + n_B x_B$ – средняя величина *n* в смеси А + В.

В теории свободного объема [21, 22] энергия активации вязкого течения выражается соотношением:

$$E_2^{\#} = RT\frac{\gamma V^*}{V_f}, \qquad (7)$$

где γ – безразмерная величина порядка единицы; V_f – так называемый свободный объем, а V^* – занятый объем, определяемый как разность между молярным объемом (V) жидкости и ее свободным объемом (V_f):

Таблица 3. Коэффициенты полинома $\Delta E^{\#} = a_0 + a_1 x_A + a_2 x_A^2 + a_3 x_A^3 + a_4 x_A^4$

Система	$a_0 \times 10^3$	$-a_1 \times 10^3$	$a_2 \times 10^3$	$a_3 \times 10^3$	$a_4 \times 10^3$
Пропан-1-ол – *н*-нонан	0.029	8.384	24.08	–25.32	9.545
Бутан-1-ол – *н*-нонан	0.003	5.558	2.327	16.50	–13.28
Пентан-1-ол – *н*-нонан	0.017	9.698	18.03	–8.880	0.434

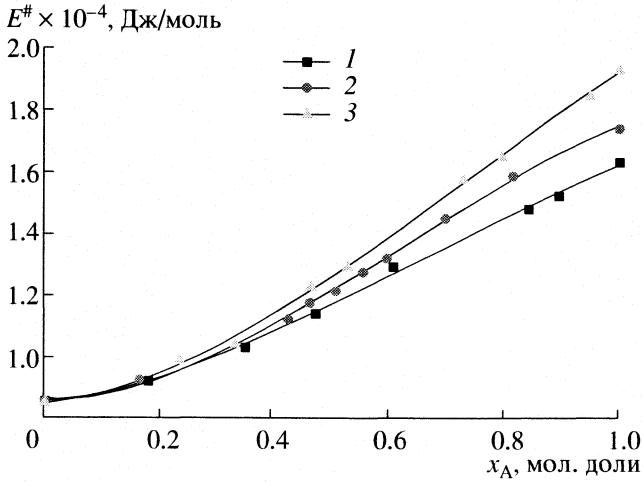


Рис. 3. Энергия активации вязкого течения ($E^{\#}$) систем алкан-1-ол – *н*-нонан. Обозначения см. на рис. 2.

$$V^* = V - V_f. \quad (8)$$

Свободный объем жидкости относится к числу так называемых нестрого определенных понятий. Для вычисления V_f используются различные способы, дающие несколько отличающиеся в количественном отношении результаты. В термодинамике жидких смесей наибольшее распространение получила концепция Флори [23], в рамках которой отношение молярного объема к занятому (приведенный объем $\tilde{V} = V/V^*$) определяется соотношением:

$$\tilde{V} = \left[\frac{\alpha T}{3(1+\alpha T)} + 1\right]^3, \quad (9)$$

где α – коэффициент объемного расширения жидкости. Поскольку занятый объем по своему физическому смыслу величина аддитивная, то из соотношений (7), (8) следует:

$$E_2^{\#} = RT\frac{\gamma_{AB}(V_A^* x_A + V_B^* x_B)}{V_A x_A + V_B x_B + V^E - V_A^* x_A - V_B^* x_B}, \quad (10)$$

где V^E – избыточный молярный объем, $\gamma_{AB} = \gamma_A x_A + \gamma_B x_B$ – средняя величина γ в смеси.

В настоящей работе мы применили еще один, третий метод расчета энергии активации вязкого течения. Он также основывается на концепции свободного объема, но с учетом молекулярной ассоциации в рамках модели ERAS (расширенная модель реального ассоциированного раствора) [24]. Если теория Флори [23] в явном виде не учитывает присутствия молекулярных ассоциатов в растворах неэлектролитов, то в модели ERAS, предложенной Хайнцем [24] для расчета термодинамических свойств смесей алкан-1-ол – *н*-алкан (G^E, H^E, V^E), приведенный объем ассоциированного компонента вычисляется по соотношению:

$$\tilde{V}_{A,\,assoc} = \left[\frac{(\alpha_{A,\,assoc})T}{3(1+(\alpha_{A,\,assoc})T)} + 1\right]^3, \quad (11)$$

где $\alpha_{A,\,assoc} = \alpha_A - \alpha'_A$ – коэффициент объемного расширения алкан-1-ола с учетом молекулярной ассоциации; величина α'_A представляет собой поправку к α_A, обусловленную молекулярной ассоциацией:

$$\alpha'_A = \frac{\Delta V^0}{V_A^*}\frac{\Delta H^0}{RT^2}\left[\frac{(4K+1)^{1/2} - 2K(4K+1)^{-1/2} - 1}{2K}\right]. \quad (12)$$

В соотношении (12) $\Delta V^0 = -5.6$ см^3/моль – изменение объема в реакции ассоциации [24], $\Delta H^0 = -25.1$ кДж/моль – стандартная энтальпия ассоциации для алкан-1-олов [24], K – константа ассоциации алкан-1-ола в модели непрерывной ассоциации Кретчмера–Вибе [25]. Согласно этой модели [25], молекулы алкан-1-олов образуют цепочки ассоциатов любой длины (n–∞): $A_n + A_1 \rightleftharpoons A_{n+1}$, причем константа ассоциации удовлетворяет соотношению: $K_i = [(i + 1/i)K]$.

Рассчитываемые по описываемой выше процедуре $V^*_{A,\,assoc} = V_A/\tilde{V}_{A,\,assoc}$ использованы для вычисления $E^{\#}$ из соотношения, аналогичного соотношению (10):

$$E_3^{\#} = RT\frac{\gamma_{AB,\,assoc}(V^*_{A,\,assoc} x_A + V_B^* x_B)}{V_A x_A + V_B x_B + V^E - V^*_{A,\,assoc} x_A - V_B^* x_B}. \quad (13)$$

Расчеты выполнены для смесей эквимолярного состава ($x_A = x_B = 0.5$ мол. доли) на основе теории Эйринга ($\Delta E_1^{\#}$), теории свободного объема в обычном ($\Delta E_2^{\#}$) и расширенном (с учетом молекулярной ассоциации) варианте ($\Delta E_3^{\#}$). Необходимые для расчетов параметры взяты из работ [8, 10, 15, 24, 26] и даны в табл. 4. Энтальпии смешения (298.15 K) и избыточные молярные объемы ($T = 303.15$ K) при эквимолярном составе для систем алкан-1-ол–*н*-нонан взяты из [27] и составили: $H^E = 713$, 699 и 664 Дж/моль, $V^E \times 10^6 = 0.449$, 0.385 и 0.269 м^3/моль для смесей *н*-нонана с пропан-1-олом, бутан-1-олом и пентан-1-олом соответственно.

Для изученных систем в табл. 5 приведены результаты расчетов отклонения от аддитивности величины энергии активации вязкого течения $\Delta E^{\#}$. Значения $\Delta E^{\#}$ отрицательны, причем $\Delta E^{\#}$ по абсолютной величине возрастает с увеличением углеводородного радикала алкан-1-ола. Все три теоретических метода расчета также дают отрицательные значения $\Delta E^{\#}$ и верно передают тенден-

Таблица 4. Свойства и параметры чистых компонентов при температуре 303.15 K (ΔH^V и n при 298.15 K)

Компонент	K [24]	$\alpha \times 10^4$, K	V, см^3/моль	V^*, см^3/моль [24]	V^*_{assoc}, см^3/моль	γ	γ_{assoc}	ΔH^V, кДж/моль [26]	n
Пропан-1-ол	167	10.00 [15]	75.50 [15]	60.34	61.46	1.63	1.48	47.05	2.88
Бутан-1-ол	148	9.13 [8]	92.41 [8]	74.72	75.94	1.64	1.50	51.65	2.96
Пентан-1-ол	130	9.07 [10]	109.19 [10]	88.66	89.96	1.78	1.64	56.90	2.94
н-Нонан	–	10.83 [24]	179.85 [24]	141.8	–	0.91	–	39.30	4.60

Таблица 5. Расчетные ($\Delta E_1^{\#}$ – по теории Эйринга, $\Delta E_2^{\#}$ – по теории свободного объема, $\Delta E_3^{\#}$ – по теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации) и экспериментальные значения ($\Delta E_{эксп}^{\#}$) энергии активации вязкого течения систем алкан-1-ол–*н*-нонан при эквимолярном соотношении компонентов

Система	$-\Delta E_1^{\#}$, кДж/моль	$-\Delta E_2^{\#}$, кДж/моль	$-\Delta E_3^{\#}$, кДж/моль	$-\Delta E_{эксп}^{\#}$, кДж/моль
Пропан-1-ол–*н*-нонан	1.08	0.49	0.88	0.71
Бутан-1-ол–*н*-нонан	1.14	0.69	1.03	0.96
Пентан–1-ол–*н*-нонан	1.36	0.74	1.06	1.41

цию к увеличению $|\Delta E^{\#}|$ при переходе от пропан-1-ола к пентан-1-олу. В количественном отношении лучшее согласие с экспериментом обеспечивают теория Эйринга ($\Delta E_1^{\#}$) и теория свободного объема с учетом молекулярной ассоциации ($\Delta E_3^{\#}$), тогда как теория свободного объема в обычном варианте ($\Delta E_2^{\#}$) приводит к несколько заниженным значениям $|\Delta E^{\#}|$.

Известно, что для неассоциированных жидкостей типа *н*-алканов основная часть энергии активации затрачивается на образование вакансий [28, 29]. С другой стороны, для ассоциированных жидкостей (в частности, алкан-1-олов) существенным оказывается не только процесс образования вакансий, но и в большей степени процесс перехода в образующуюся вакансию, который требует, по Эйрингу, разрыва водородных связей между молекулами [30]. Таким образом, модель Эйринга ($\Delta E_1^{\#}$) и расширенная модель свободного объема с учетом молекулярной ассоциации ($\Delta E_3^{\#}$) непосредственно связывают величину $E^{\#}$ с явлениями образования – разрушения ассоциатов в жидких системах. Сравнение полученных в работе экспериментальных значений $\Delta E_{эксп}^{\#}$ с результатами расчетов, выполненных в рамках трех теоретических моделей (хорошее согласие с $\Delta E_{эксп}^{\#}$ для $\Delta E_1^{\#}$ и $\Delta E_3^{\#}$), свидетельствует о том, что поведение концентрационных зависимостей энергии активации вязкого течения в смесях алкан-1-ол–*н*-алкан контролируется процессами молекулярной ассоциации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kehiaian H.V., Renon H.* Measurement, Evaluation and Prediction of Phase Equlibria. Studies in modern thermodynamics, 6. Amsterdam: Elsevier, 1986.
2. *Альпер Г.А., Никифоров М.Ю., Тотчасов Е.Д. и др.* // Сб. науч. трудов. ИХР РАН. 2006. Иваново. С. 130.
3. *Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Лукьянчикова И.А., Альпер Г.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 247.
4. *Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Елисеева О.В., Альпер Г.А.* // Там же. 2006. Т. 80. № 10. С. 1676.
5. *Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 1588.
6. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
7. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 542 с.
8. *Indraswati N., Mudjijati K., Wicaksana F., Hindarso H.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. № 3. P. 696.
9. *Riddic J.A., Bunger W.B., Sakano T.K.* // Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. 4 th ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 1986.
10. *D'Arpano A., Donato I.D., Liveri V.T.* // J. Solution Chemistry. 1990. V. 19. № 7. P. 711.
11. *Nikam P.S., Shirsat L. N., Hasan M.* // J. Chem. Eng. Data. 1998. V. 43. № 5. P. 732.
12. *Nath J., Pandey J.G.* // Ibid. 1997. V. 42. № 6. P. 1133.
13. *Papaioannou D., Panayiotou C.* // Ibid. 1995. V. 40. № 1. P. 202.

14. *Tu C.-H., Lee S.-L., Peng I.-H.* // Ibid. 2001. V. 46. № 1. P. 151.
15. *Jimenes E., Segade L., Franjo C. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 149. P. 339.
16. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
17. *Aminabhavi T.M., Gopalkrishna B.* // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 3. P. 151.
18. *Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1174.
19. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит. 1948. 583 с.
20. *Ewell R.H., Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. № 9. P. 726.
21. *Doolittle A.K., Doolittle D.B.* // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 901.
22. *Cohen M.H., Turnbull D.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
23. *Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A.* // J. Amer. Chem. Sos. 1964. V. 86. № 17. P. 3507.
24. *Heintz A.* // Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 1985. B. 89. № 2. S. 172.
25. *Kretschmer C.B., Wiebe R.* // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 6. P. 1697.
26. *Bender M., Heintz A.* // Fluid Phase Equilibria. 1991. V. 67. P. 241.
27. *Fernandes J., Legido J.L., Paz Andrade and Pias L.* // Ibid. 1990. V. 55. P. 293.
28. *Hogenboom D.L., Webb W., Dixon S.A.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 7. P. 2586.
29. *Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1022.
30. *Powell E.R., Roseveare W.E., Eyring H.* // Ind. Eng. Chem. 1941. V. 33. P. 430.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 293–298

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.35+547.458.68

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2008 г. Л. А. Белякова, А. М. Варварин, О. В. Хора, Е. И. Оранская

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: v-bel@mail.kar.net

Поступила в редакцию 20.11.2006 г.

С помощью УФ- и ИК-спектроскопии, а также рентгенофазового и термогравиметрического анализа изучено взаимодействие β-циклодекстрина с бензойной кислотой. Установлено образование аксиальных комплексов включения типа "хозяин – гость" состава 1 : 1 в результате вхождения молекулы бензойной кислоты во внутреннюю гидрофобную полость β-циклодекстрина и дополнительной стабилизации посредством слабых водородных связей. Показано, что степень кристалличности комплексов включения по сравнению с индивидуальными соединениями понижается, а их термостабильность возрастает.

Циклодекстрины образуют комплексы включения типа "хозяин – гость" со многими органическими соединениями [1–4]. Это свойство циклодекстринов используют для создания разнообразных супрамолекулярных структур, обладающих необычными адсорбционными, сенсорными и каталитическими свойствами [5–8], а также для увеличения растворимости, биодоступности и стабильности биологически активных и лекарственных соединений [2, 9–11]. Комплексы включения циклодекстринов с лекарствами представляют собой наноразмерные капсулы, которые могут быть использованы для пролонгирования действия медицинских препаратов. В настоящее время лекарственные соединения с пролонгированным действием получают путем капсулирования их в водо- и жирорастворимые полимеры [12].

В работе изучено взаимодействие β-циклодекстрина (β-CD) с бензойной кислотой (HBA), применяемой в медицине как антисептическое и противоревматическое средство [12, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Циклодекстрин (Fluka, содержание основного вещества не менее 99%) и бензойную кислоту (Реахим, "ч.д.а.", $pK_a = 4.2$, $t_{пл} = 122°C$) использовали без дополнительной очистки.

УФ-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 в интервале 200–350 нм в кварцевых кюветах с $l = 0.1$ см. Раствором сравнения служил растворитель (вода или *н*-гексан). ИК-спектры записывали на однолучевом ИК-спектрометре с фурье-преобразованием Thermo Nicolet NEXUS с использованием приставки диффузного отражения NEXUS Smart Collector в виде спрессованных дисков с KBr (соотношение 1 : 1).

Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 (излучение CuK_α с никелевым фильтром). Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе Q-1500 D в интервале 20–1000°C на воздухе. Скорость нагрева 10 K/мин. Чувствительность ДТА = 250, ДТГ = = 500, ТГ = 500.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В УФ-спектре бензойной кислоты (рис. 1а) в *н*-гексане (0.1–10.0 ммоль/л) присутствуют две полосы $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов бензола, смещенные в длинноволновую область ($\lambda_1 = 232$ нм, $\lg\varepsilon_1 = 4.20$ и $\lambda_2 = 275$ нм, $\lg\varepsilon_2 = 3.18$) в результате введения в ароматическое кольцо карбоксильной группы [14, 15], и полоса $n \longrightarrow \pi^*$ перехода хромофора C=O ($\lambda_3 = 283$ нм, $\lg\varepsilon_3 = 3.12$). В водном растворе HBA (рис. 1б) наблюдается гипсохромный сдвиг обеих полос бензола ($\lambda_1 = 224$ нм и $\lambda_2 = 273$ нм), а полоса карбонильной группы полностью маскируется длинноволновой бензольной полосой. Эти изменения УФ-спектра HBA указывают на образование водородных связей в полярном растворителе [15].

При добавлении к 1 мМ водному раствору бензойной кислоты увеличивающихся количеств β-CD (рис. 2) наблюдается батохромный сдвиг обеих полос поглощения бензола ($\lambda_1 = 229$ нм и $\lambda_2 =$ $= 275$ нм) и уменьшение их интенсивности ($\lg\varepsilon_1 =$ $= 3.02$, $\lg\varepsilon_2 = 2.98$) по сравнению со спектром HBA в неполярном растворителе. β-CD не имеет характеристических полос поглощения в УФ-об-

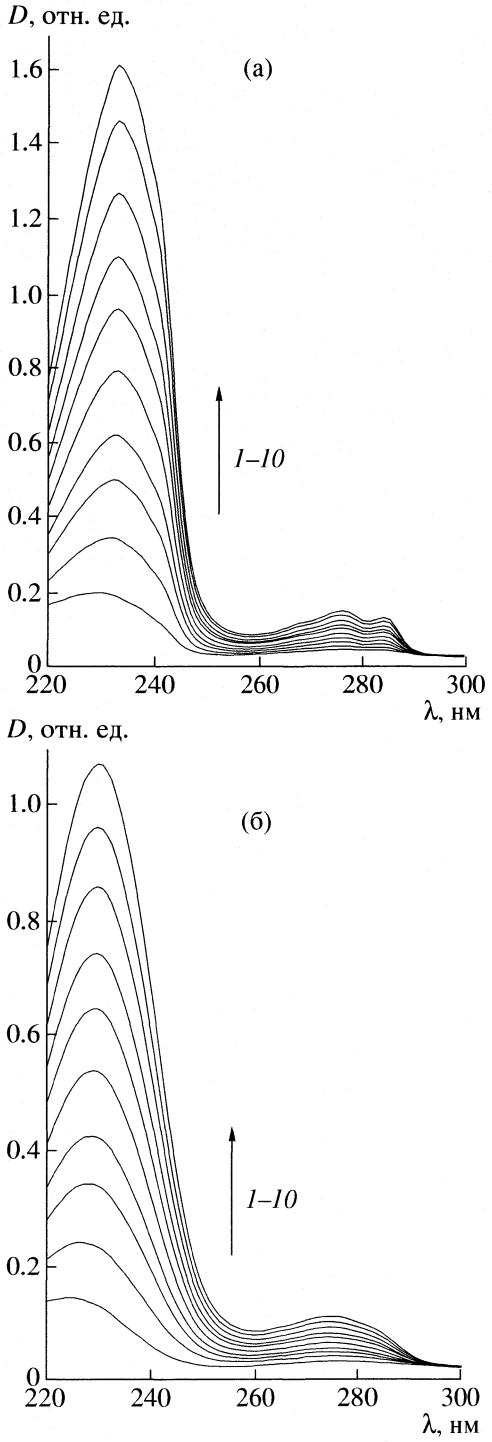


Рис. 1. УФ-спектры поглощения бензойной кислоты в *н*-гексане (а) и в воде (б) в интервале концентраций 0.1–1.0 ммоль/л (*1–10*).

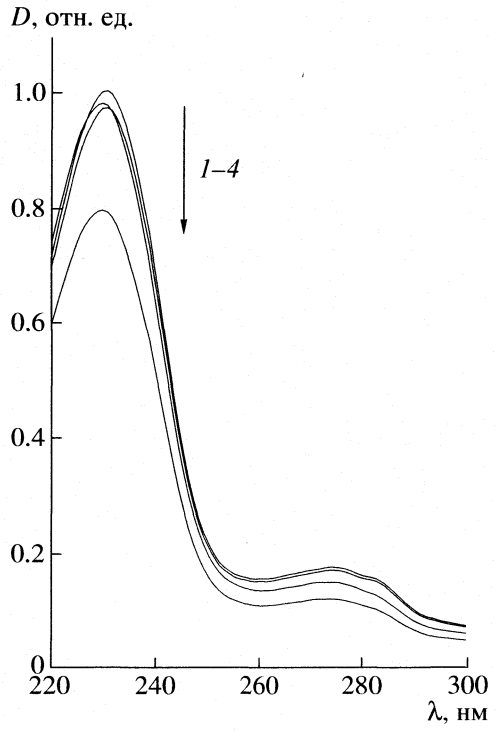


Рис. 2. УФ-спектры поглощения 1 мМ водного раствора бензойной кислоты в присутствии различных концентраций β-CD: *1* – 0.5, *2* – 1.0, *3* – 2.0, *4* – 5.0 мМ.

ласти. Поэтому длинноволновый сдвиг полос поглощения HBA в присутствии β-CD вызван, по-видимому, появлением у молекул бензойной кислоты гидрофобного окружения. Изменение интенсивности полос поглощения свидетельствует о вхождении молекул бензойной кислоты во внутреннюю гидрофобную полость молекул β-CD [16]. Следовательно, при контакте бензойной кислоты с β-CD происходит образование комплексов включения типа "хозяин – гость".

Идентичность УФ-спектров бензойной кислоты в присутствии β-CD в широком интервале концентраций (рис. 2) позволяет предположить образование комплексов включения одного и того же состава. Состав комплекса включения был определен по методу изомолярных серий: в координатах уравнения Бенеши–Гильдебранда [17] экспериментальные точки ложатся на прямую линию для комплекса состава 1 : 1 (рис. 3а). Константа устойчивости K_s комплекса включения [β-CD] : : [HBA] = 1 : 1 равна 120 ± 6 M^{-1} (n = 5, P = 0.95). Эта величина находится в хорошем соответствии с величиной K_s, рассчитанной по методу Хигучи–Коннорса [17] из экспериментальных данных увеличения растворимости бензойной кислоты в присутствии β-CD – 123 ± 6 M^{-1} (рис. 3б).

Продукты взаимодействия бензойной кислоты с β-CD получали жидкофазным способом (1 мМ водные растворы), а также путем растирания сухой эквимолярной смеси β-CD и HBA. На дифрактограммах β-CD и бензойной кислоты (рис. 4) присутствует ряд интенсивных пиков, подтверждаю-

щих индивидуальность кристаллической структуры этих соединений.

Дифрактограмма механической смеси β-CD и HBA представляет собой суперпозицию спектров отдельных химических соединений. Дифрактограммы всех продуктов взаимодействия β-CD с бензойной кислотой отличаются от смеси β-CD и HBA практически полным отсутствием пиков, характерных для кристаллической бензойной кислоты. Пики, присутствующие на дифрактограммах продуктов взаимодействия β-CD с HBA, уширены, интенсивность их незначительно (в пределах одного порядка) отличается от интенсивности пиков β-CD. Однако положение пиков и их количество не совпадают с дифрактограммой кристаллического β-CD, а также зависят от способа получения продуктов. Характерным для этих дифрактограмм является также наличие аморфного гало. Наблюдаемое понижение кристалличности для продуктов взаимодействия циклодекстринов с органическими соединениями в литературе, например [18, 19], связывают с образованием комплексов включения типа "хозяин – гость".

На термограммах комплексов включения "β-CD – HBA" (термограммы не приводятся) отсутствует интенсивный эндоэффект с максиму-

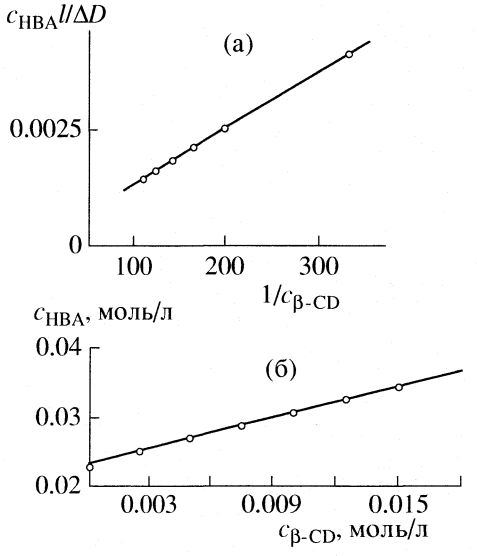


Рис. 3. Зависимости спектральных характеристик водного раствора бензойной кислоты от содержания в нем β-CD в координатах уравнений Бенеши–Гильдебранда (а) и Хигучи–Коннорса (б).

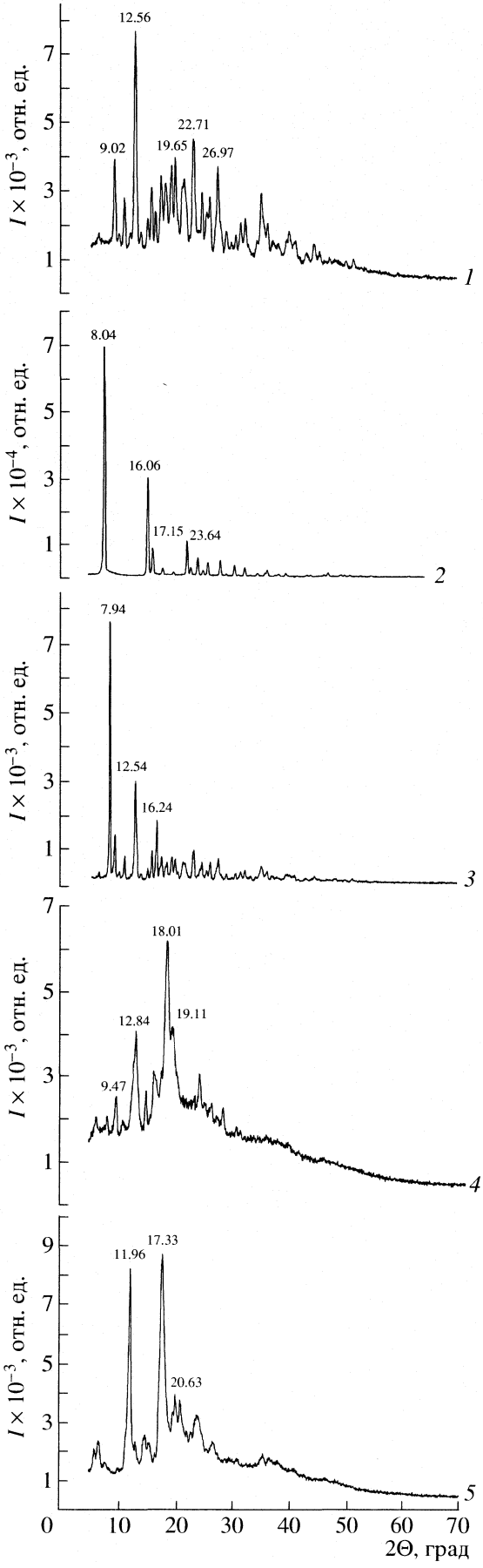


Рис. 4. Дифрактограммы β-CD (*1*), бензойной кислоты (*2*), их механической смеси (*3*) и комплексов включения, полученных твердофазным (*4*) и жидкофазным (*5*) способами.

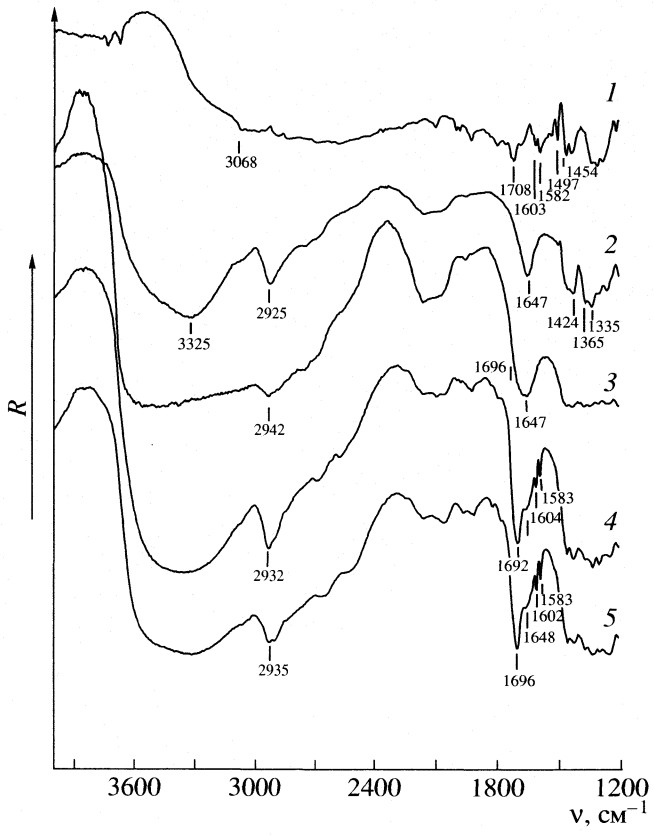
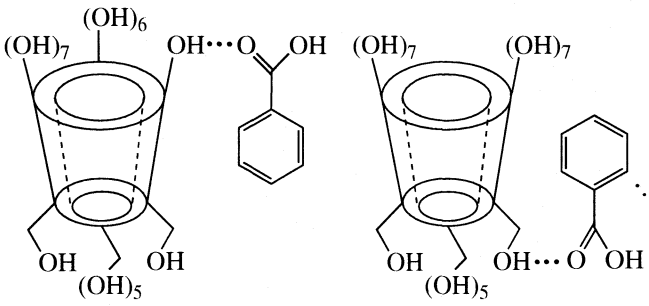


Рис. 5. ИК-спектры отражения бензойной кислоты (*1*), β-CD (*2*), их механической смеси (*3*) и комплексов включения, полученных твердофазным (*4*) и жидкофазным (*5*) способами.

мом при 325°C, относящийся к деструкции β-CD. Профиль кривых ДТА комплексов включения сходен с кривой ДТА для HBA. Вместе с тем, кривая ДТА бензойной кислоты содержит четыре эндоэффекта (80, 140, 200 и 240°C) и один экзоэффект (300°C), которые сопровождаются потерей массы на кривой ТГ, в то время как на кривых ДТА комплексов включения имеется один эндоэффект с пятью максимумами при 135–160, 200, 235, 270 и 315–330°C и экзоэффект при 400°C. Иными словами, все термоэффекты комплексов включения "β-CD – HBA" сдвинуты в высокотемпературную область; деструкция β-CD и бензойной кислоты заканчивается до 600°C, а их комплексов включения – при 700°C. Обнаруженные отличия термодеструкции комплексов включения и повышение их термостабильности по сравнению с индивидуальными соединениями, по-видимому, связаны со стабилизацией молекулы HBA во внутренней полости молекулы β-CD. Этот вывод согласуется с нашими результатами, полученными с помощью спектрофотометрии и рентгенофазового анализа, а также с литературными данными для ряда комплексов включения органических соединений с циклодекстринами [20–22].

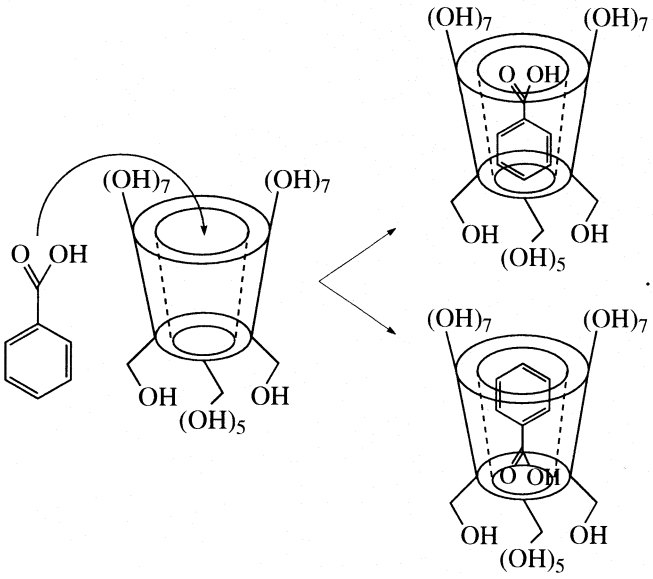
В ИК-спектре бензойной кислоты (рис. 5, спектр *1*) регистрируется полоса валентных колебаний связи C–H ароматического кольца (3068 $см^{-1}$), а также ряд полос в области 1800–1400 $см^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям связей C=O карбонильной группы (1708 $см^{-1}$) и C=C бензольного кольца (1603, 1582, 1497 $см^{-1}$) [23, 24]. В ИК-спектре β-CD (рис. 5, спектр *2*) проявляется широкая полоса с максимумом при 3325 $см^{-1}$, которая принадлежит валентным колебаниям связи O–H гидроксильных групп, связанных водородной связью, а также полосы 2925 $см^{-1}$ валентных колебаний связи C–H в CH- и CH_2-группах, 1647 $см^{-1}$ деформационных колебаний связи O–H в COH группах и/или в молекулах воды и 1424, 1364, 1335 $см^{-1}$ деформационных колебаний связи C–H в CH_2OH и CHOH группах [24–26].

В ИК-спектре эквимолярной смеси β-CD с HBA (рис. 5, спектр *3*) валентные колебания связи C=O бензойной кислоты проявляются в виде плеча при 1696 $см^{-1}$. Небольшое смещение полосы ν(C=O) в низкочастотную область может свидетельствовать об участии карбонильной группы бензойной кислоты в образовании слабой водородной связи с гидроксильными группами β-CD:

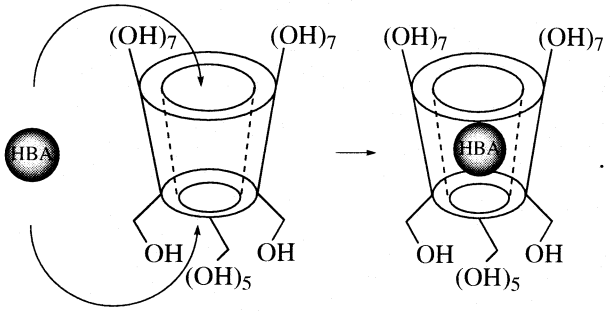


В ИК-спектрах комплексов включения (рис. 5, спектры *4*, *5*) полоса ν(C=O) карбоксильной группы молекулы бензойной кислоты незначительно смещается в низкочастотную область (1692–1696 $см^{-1}$), как и в случае эквимолярной смеси β-CD и HBA. Однако ее интенсивность в спектре комплекса включения увеличивается, что может быть вызвано образованием слабой водородной связи между карбонильной группой бензойной кислоты, находящейся в полости β-CD, и спиртовыми группами β-CD [27]. Кроме того, в ИК-спектрах комплексов включения появляются полосы связи C=C ароматического кольца HBA (1602–1604 и 1583 $см^{-1}$), которых нет в ИК-спектре смеси (рис. 5, спектр *3*). Изменение формы и интенсивности полос внеплоскостных деформационных колебаний ароматического кольца по сравнению со спектром

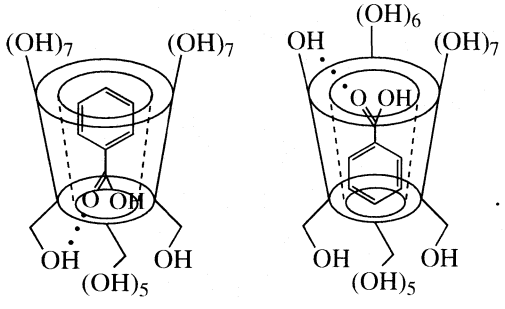
НВА может быть следствием ограничения при колебании и изгибе [16, 17] в результате вхождения бензольного кольца молекулы бензойной кислоты во внутреннюю полость β-CD:



Оптимизация геометрии показывает, что комплексы включения могут образовываться путем вхождения молекулы НВА через любой край тора молекулы β-CD:



Возможно образование аксиальных комплексов типа "хозяин – гость" двух типов, карбоксильная группа в которых расположена либо в плоскости малого, либо в плоскости большого диаметра тора β-CD:



Наиболее вероятной и наиболее стабильной [28] будет координация бензойной кислоты, когда ее карбоксильная группа повернута в сторону более широкого края молекулы β-CD.

Таким образом, при взаимодействии бензойной кислоты с β-CD происходит образование аксиальных комплексов включения типа "хозяин – гость" состава 1 : 1 за счет дисперсионного притяжения ароматического кольца НВА к внутренней полости молекулы β-CD. Стабилизация внутри торообразной молекулы β-CD достигается, повидимому, благодаря координации карбоксильной группы НВА в сторону более широкого края β-CD и образования слабых водородных связей со вторичными спиртовыми группами, расположенными с внешней стороны тора.

Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований Национальной Академии наук Украины "Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии" № 0103U006289.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Szejtli J.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 5. P. 1743.
2. *Hedges A.R.* // Ibid. P. 2035.
3. *Lin L., Jiang Y., Du X. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 266. P. 358.
4. *Williams R.O., Mahaguna V., Sriwangjanija M.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. 1998. V. 46. P. 355.
5. *Phan T.N.T., Bacque M., Morcellet M.* // React. Funct. Polym. 2002. V. 52. № 2. P. 117.
6. *Martel B., Leckchiri Y., Pollet A., Morcellet M.* // Eur. Polym. J. 1995. V. 31. № 11. P. 1083.
7. *Ali M.B., Kalfat R., Sfihi H. et al.* // Sens. Actuat. B. 2000. V. 62. № 3. P. 233.
8. *Janus L., Crini G., El-Rezzi V. et al.* // React. Funct. Polym. 1999. V. 42. № 2. P. 173.
9. *Uekama K., Hirayama F., Irie T.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 5. P. 2045.
10. *Zuo Z., Kwon G., Stevenson B.* // J. Pharm. Pharmaceut. Sci. 2000. V. 3. P. 220.
11. *Takisawa N., Shirahama K., Tanake I.* // Colloid Polym. Sci. 1993. V. 271. P. 499.
12. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Изд-во "Новая волна", 2000. 608 с.
13. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1961. Т. 1. С. 410.
14. *Brand J.C.D., Eglinton G.* Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry. London: Oldbourne Press, 1965. 277 p.
15. *Rao C.N.R.* Ultra-Violet and Visible Spectroscopy Chemical Applications. London: Butterworths, 1961. 264 p.
16. *Jambhekar S., Casella R., Maher T.* // Int. J. Pharmaceutics. 2004.V. 270. P. 149.

17. *Wen X., Tan F., Jing Z., Liu Z.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2004. V. 34. P. 517.
18. *Fernandes C.M., Vieira M.T., Veiga F.J.B.* // Eur. J. Pharm. Sci. 2002. V. 15. P. 79.
19. *Calabro M.L., Tommasini S., Donato P. et al.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2004. V. 35. P. 365.
20. *Mura P., Zerrouk N., Faucci M.T. et al.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2002. V. 54. P. 181.
21. *Haiyun D., Jianbin C., Guomei Z. et al.* // Spectrochimica Acta A. 2003. V. 59. P. 3421.
22. *Cao Y., Xiao X., Ji S. et al.* // Spectrochimica Acta A. 2004. V. 60. P. 815.
23. Chemical Applications of Spectroscopy / Ed. by W. West. New York–London: Interscience, 1956. 660 p.
24. *Smith A.L.* Applied Infrared Spectroscopy. N. Y.: John Wiley and Sons, 1982. 328 c.
25. *Phan T.N.T., Bacquet M., Laureyns J., Morcellet M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 5189.
26. *Gao Z.-W., Zhao X.-P.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 289. P. 56.
27. *Szafran B., Pawlaczyk J.* // J. Inclusion Phenom. 1999. V. 34. P. 131.
28. *Hergert L.A., Escandar G.M.* // Talanta. 2003. V. 60. P. 235.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 299–302

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.351:544.332:544.355-128

ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ РАСТВОРЕНИЯ БРОМИДОВ ТЕТРАЭТИЛ- И ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ В МЕТАНОЛЕ, ФОРМАМИДЕ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

© 2008 г. А. В. Кустов, Н. Л. Смирнова, О. А. Антонова, В. П. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: kustov@isuct.ru

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.

Измерены тепловые эффекты растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в метаноле (MeOH), формамиде (ФА) и этиленгликоле (ЭГ) при 25 и 40°C при различных концентрациях. С привлечением различных методов расчета определены величины стандартных энтальпий растворения и проведено сравнение с имеющимися данными для водных систем. Рассчитаны средние величины стандартных теплоемкостей растворения в исследуемом температурном интервале. Показано, что поведение тетраалкиламмониевых солей в воде и ФА различается в значительно меньшей степени, чем в воде и спиртах, что позволяет ожидать появление в ФА эффектов сольвофобной сольватации при растворении неполярных частиц.

Исследование поведения модельных гидрофобных веществ – бромидов тетраалкиламмония в сильно ассоциированных посредством Н-связей растворителях представляет значительный интерес в свете поиска явлений, аналогичных эффектам сольвофобной сольватации и сольвофобного взаимодействия, имеющим место в водных растворах. С этой целью нами изучены тепловые свойства формамидных, метанольных и этиленгликольных растворов Et_4NBr и Bu_4NBr при 25 и 40°C, и полученные результаты сопоставлены с данными для их водных растворов [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения энтальпий растворения солей проводили на калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой и автоматическим сбором и обработкой данных. Конструкция калориметра и методика работы были подробно рассмотрены нами ранее [3]. Бромиды тетраэтил- и тетрабутиламмония (Merck) дополнительной очистке не подвергались и лишь высушивались в вакууме при 70°C до постоянной массы. Формамид "ч." был двукратно вымерожен при 2°C, осушен молекулярными ситами 3 Å и перегнан в вакууме (температура кипения не превышала 80°C). Энтальпия растворения ФА в воде при 25°C составила 1.97 кДж/моль, что хорошо согласуется с наиболее надежными литературными данными 1.97 [4] и 2.03 [5]. Титрование по методу Фишера показало наличие воды 0.03 мас. %. Метанол "HPLC grade Fisher Scientific 99.99%" и этиленгликоль "SIGMA-ALDRICH spectrophotometric grade 99+%" с содержанием воды <0.01% использовались нами без дополнительной очистки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интегральные энтальпии растворения солей ($\Delta_p H^m$) в метаноле, формамиде и этиленгликоле приведены в табл. 1. Для расчета величин стандартных энтальпий растворения ($\Delta_p H°$) Et_4NBr и Bu_4NBr в MeOH, ЭГ и ФА использованы два метода расчета, в основе которых лежит второе приближение теории Дебая–Хюккеля. Метод, предложенный в [6], позволяет рассчитать энтальпии разбавления и по уравнению определить стандартные значения энтальпий растворения:

$$\Delta_p H° = \Delta_p H^m + \Delta_{разб} H^{m \to 0}. \quad (1)$$

Другим способом определения стандартных величин является экстраполяция экспериментальных значений энтальпий растворения к бесконечному разведению с учетом предельного Дебаевского наклона a_H [7]:

$$\Delta_p H^m = \Delta_p H° \; a_H m^{0.5} + bm, \quad (2)$$

где величина a_H определена соотношением [7]:

$$a_H = -(\nu/2)^{0.5} |z_+ z_-|^{1.5} \nu R T^2 A \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} - \frac{1}{3\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \right), \quad (3)$$

где ν – число ионов, на которые диссоциирует электролит, z_i – заряд иона, $A = (2\pi N_A e^6 \rho / [1000(\varepsilon k T)^3]^{1/2}$; ρ и ε – плотность и диэлектрическая проницаемость растворителей соответственно. Преимущество первого подхода со-

Таблица 1. Экспериментальные энтальпии растворения (кДж/моль) Et_4NBr и Bu_4NBr в неводных растворителях

Et_4NBr		Bu_4NBr	
m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^m$
Метанол, 25°C			
0.04000	19.53	0.00576	17.32
0.00982	19.33	0.01276	17.84
0.02159	19.47	0.02098	17.98
0.03441	19.72	0.02456	18.02
0.06068	19.85	0.01313	17.81
		0.02430	17.96
		0.03275	17.99
		0.04080	17.98
Формамид, 25°C			
0.02535	11.54	0.00526	17.67
0.04130	11.60	0.01148	17.58
0.06740	11.63	0.01584	17.55
0.08660	11.58	0.01918	17.52
Этиленгликоль, 25°C			
0.006241	21.67	0.005550	29.25
0.007763	21.73	0.01287	29.38
0.009756	21.58	0.02208	29.50
0.01930	21.76	0.02864	29.51
0.03022	21.87		
Метанол, 40°C			
0.01627	19.48	0.01088	18.44
0.03113	19.74	0.02388	18.61
0.04582	19.81	0.03128	18.80
0.05059	19.88	0.04168	18.95
Формамид, 40°C			
0.01512	12.13	0.00820	20.25
0.03156	12.16	0.01629	20.22
0.04308	12.18	0.02442	20.20
0.05764	12.19	0.03236	20.19
Этиленгликоль, 40°C			
0.008560	22.51	0.007082	30.85
0.01811	22.56	0.01302	30.88
0.02469	22.61	0.01874	30.85
0.03032	22.66	0.02440	30.84

Обозначение: m – моляльность раствора (моль/кг).

стоит в том, что стандартную величину энтальпии растворения можно получить по одному экспериментальному значению, в то время как экстраполяция по уравнению (2) требует как минимум нескольких измерений. В то же время отмечается [7], что если измерения проводятся в широком диапазоне концентраций растворенного вещества, то использование экстраполяционной процедуры должно приводить к более надежным стандартным значениям. Для метанола, формамида и этиленгликоля данные по ρ и ε взяты из [8]. Рассчитанные нами величины $\partial\varepsilon/\partial T$ и $\partial\rho/\partial T$ при 25°C хорошо согласуются с наиболее надежными значениями [7, 9].

Стандартные величины энтальпий растворения солей ($\Delta_p H°$) в метаноле, формамиде и этиленгликоле приведены в табл. 2. Как видно, результаты, полученные обоими способами, хорошо согласуются между собой. Таким образом, использование обоих методов экстраполяции в неводных растворителях как со средними, так и с большими величинами диэлектрической проницаемости вполне допустимо. Температурные зависимости стандартных теплот растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в метаноле [10] аппроксимированы полиномами второй степени:

$$\Delta_p H° = 17.91(0.07) + 0.036(0.006)t - $$

$$- 0.0013(0.00009)t^2, \qquad (4)$$

$$R = 0.9975, \quad S = 0.06 \text{ кДж/моль}, \quad N = 6;$$

$$\Delta_p H° = 14.85(0.03) + 0.081(0.002)t - $$

$$- 0.0011(0.00003)t^2, \qquad (5)$$

$$R = 0.9986, \quad S = 0.02 \text{ кДж/моль}, \quad N = 6,$$

где t – температура, выраженная в градусах термодинамической шкалы Цельсия (°C), для коэффициентов указаны их стандартные отклонения.

Рассчитанные по уравнениям (4) и (5) значения стандартных энтальпий растворения для Et_4NBr и Bu_4NBr в метаноле приведены в табл. 2.

На рис. 1 показаны зависимости интегральных энтальпий растворения Et_4NBr и Bu_4NBr в метаноле, формамиде и этиленгликоле от квадратного корня из моляльности. Здесь же для сравнения приведены имеющиеся в литературе [10–15] данные в области концентраций 0–0.04 моль/кг растворителя. Как видно из рис. 1, полученные нами данные хорошо согласуются с результатами работ [10–13, 15]. Единственное различие наблюдается для Bu_4NBr в этиленгликоле при 25°C, где наши данные несколько превышают энтальпии растворения, приведенные в [14].

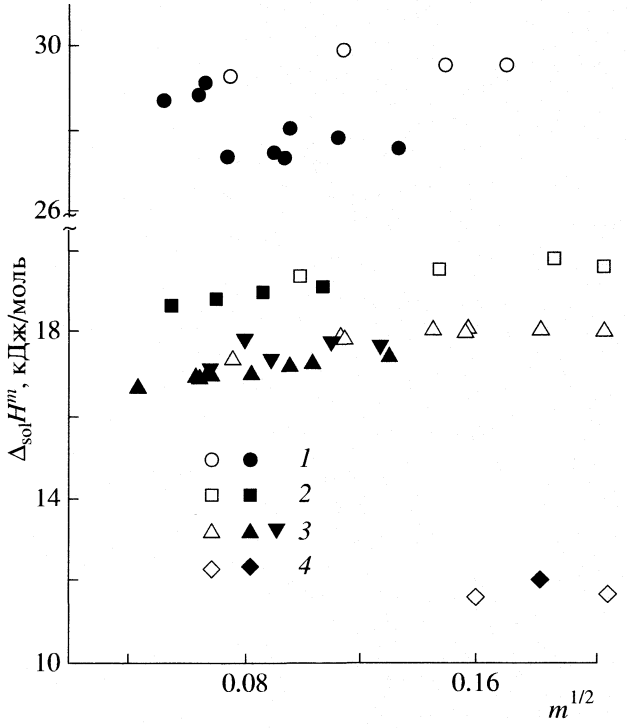


Рис. 1. Зависимости экспериментальных энтальпий растворения тетраалкиламмониевых солей от $m^{1/2}$ в неводных растворителях при 25°C. Светлые символы – данные настоящей работы, темные символы – литературные данные [10–15]: Bu_4NBr в этиленгликоле (*1*), Et_4NBr в метаноле (*2*), Bu_4NBr в метаноле (*3*), Et_4NBr в формамиде (*4*).

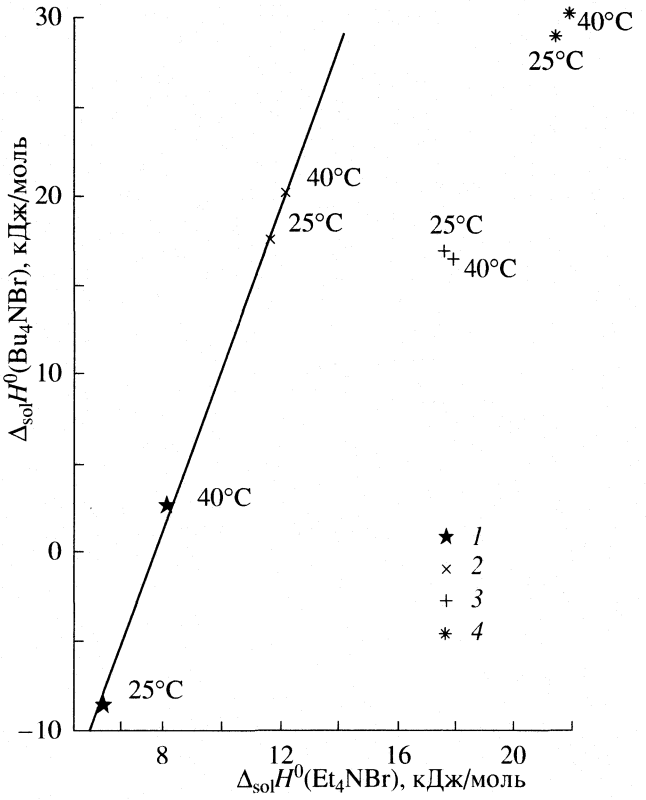


Рис. 2. Зависимости стандартных энтальпий растворения Bu_4NBr от стандартных энтальпий растворения Et_4NBr в воде (*1*), формамиде (*2*), метаноле (*3*) и этиленгликоле (*4*) при 25 и 40°C. Данные для воды взяты из [1, 2].

Стандартные энтальпии растворения (табл. 2) позволяют оценить среднюю теплоемкость растворения ΔC_p° (изменение теплоемкости в процессе переноса 1 моль электролита из твердого состояния в растворитель с образованием бесконечно разбавленного раствора) в исследуемом температурном интервале:

$$\Delta C_p^\circ = \Delta\Delta_p H^\circ/\Delta T. \qquad (6)$$

Полученные при использовании стандартных энтальпий растворения (уравнение (1)) значения ΔC_p° приведены в табл. 3. В метаноле ΔC_p° для обеих солей по величине незначительны и имеют разные знаки, в то время как в воде, ФА и этиленгликоле они положительны и достаточно велики. Интересно отметить, что отношение величин теплоемкостей растворения солей в воде и ФА практически идентично. В этом плане крайне интересно проанализировать зависимости $\Delta_p H^\circ$ (Bu_4NBr) от $\Delta_p H^\circ(Et_4NBr)$ в исследуемых растворителях при 25 и 40°C, представленные на рис. 2. Из рисунка видно, что точки для формамидных растворов солей принадлежат той же прямой ($R = 0.999$), что и для водных систем. Очевидно, что уравнение данной прямой имеет вид:

$$\Delta_p H^\circ(Bu_4NBr) = b_0 + b_1\Delta_p H^\circ(Et_4NBr), \qquad (7)$$

где параметры $b_0 = -35.9(1.6)$ кДж/моль и $b_1 = 4.64(0.16)$ не зависят от температуры в не слишком широком интервале температур. Дифференцируя с учетом сказанного (7) по температуре, получаем прямо пропорциональную зависимость:

$$\Delta C_p^\circ(Bu_4NBr) = b_1\Delta C_p^\circ(Et_4NBr), \qquad (8)$$

о чем говорилось при обсуждении данных табл. 3. Так как данные по теплоемкостным характеристикам тетраалкиламмониевых солей в ФА ограничены, уравнение (8) может быть весьма полезным для целей предсказания. Можно показать, что при высоких температурах энтальпии растворения исследуемых солей в воде и формамиде будут одинаковыми. Что же касается метанольных и этиленгликольных растворов солей, то очевидно, что они образуют особые группы.

Итак, полученные энтальпийные и теплоемкостные характеристики ясно показывают, что формамидные растворы тетраалкиламмониевых солей по

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения $\Delta_p H°$ (кДж/моль) Et_4NBr и Bu_4NBr в неводных растворителях

25°C		40°C	
Et_4NBr	Bu_4NBr	Et_4NBr	Bu_4NBr
Метанол			
17.82 ± 0.21^{а}	16.40 ± 0.11^{а}	17.52 ± 0.20^{а}	16.82 ± 0.14^{а}
18.18 ± 0.24^{б}	16.65 ± 0.14^{б}	18.00 ± 0.10^{б}	17.09 ± 0.26^{б}
$18.00^{в}$	$16.19^{г}$	$17.32^{в}$	$16.34^{г}$
	16.48 ± 0.33^{д}		
Формамид			
11.59 ± 0.05^{а}	17.59 ± 0.06^{а}	12.11 ± 0.01^{а}	20.17 ± 0.05^{а}
11.56 ± 0.10^{б}	17.72 ± 0.04^{б}	12.09 ± 0.02^{б}	20.25 ± 0.02^{б}
$11.64^{е}$	$17.65^{ж}$		
Этиленгликоль			
21.31 ± 0.03^{а}	28.99 ± 0.01^{а}	21.81 ± 0.04^{а}	30.17 ± 0.05^{а}
21.31 ± 0.07^{б}	28.94 ± 0.02^{б}	21.95 ± 0.05^{б}	30.38 ± 0.03^{б}
	27.3 ± 0.6^{з}		

Примечания. Расчет по методу: [а] – [6], [б] – [7] и по уравнениям: [в] – (4), [г] – (5), [д] – данные [11], [е] – [12]; [ж] – [13], [з] – [14]. Погрешности выражены в виде удвоенного стандартного отклонения от среднего результата.

Таблица 3. Средние величины стандартных теплоемкостей растворения Et_4NBr и Bu_4NBr в различных растворителях (ΔC_p°, Дж/(моль K)) в интервале температур 25–40°C

Растворитель	Et_4NBr	Bu_4NBr
Метанол	-20 ± 19	28 ± 12
Формамид	35 ± 3	172 ± 5
Этиленгликоль	33 ± 3	79 ± 3
Вода	137 ± 7*	743 ± 5*

* Расчет по данным [1, 2].

свойствам заметно ближе к водным, чем к метанольным. Другими словами, в ФА возможны эффекты сольвофобной сольватации, хотя и меньшие по величине, чем в воде. Таким образом, полученные результаты позволяют расположить изученные растворители по мере убывания величины эффекта сольвофобной сольватации в следующий ряд: H_2O, ФА, ЭГ, MeOH.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32169) и Фонда содействия отечественной науке для Кустова А.В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kustov A.V., Bekeneva A.V., Saveliev V.I., Koroly-ov V.P.* // J. Solut. Chem. 2002. V. 31. № 1. P. 71.
2. *Кустов А.В., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 64.
3. *Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф. и др.* // Там же. 2006. Т. 80. № 9. С. 1724.
4. *Rouw A., Somsen G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. № 11. P. 3397.
5. *Scold R., Suurkuusk J., Wadsö I.* // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. № 11. P. 1075.
6. *Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф.* // Относительно использования теории Дебая–Хюккеля для расчета энтальпий разбавления неводных растворов электролитов. Деп. ВИНИТИ. 1976. № 2101-76. 13 с.
7. *Кобенин В.А., Казанский А.Н., Крестов Г.А.* // Межвуз. сб. науч. тр. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1984. С. 3.
8. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
9. *Marcus Y.* Ion Solvation. N.-Y.: Willey, 1985. 305 p.
10. *Shin C., Criss C.M.* // J. Solution Chem. 1978. V. 7. № 3. P. 205.
11. *Манин Н.Г., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 246.
12. *De Visser C., Somsen G.* // Rec. Trav. Chim. 1971. V. 90. № 9. P. 1129.
13. *De Visser C., Somsen G.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. № 1. P. 147.
14. *Манин Н.Г., Королев В.П., Крестов Г.А.* // Журн. хим. термодинамики и термохимии. Иваново: Изд-во ИХНР РАН, 1992. Т. 1. № 1. С. 27.
15. *Кустов А.В., Манин Н.Г., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2170.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 303–308

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.363:544.353.2

КИСЛОТНОСТЬ И СОЛЬВАТАЦИЯ РОДСТВЕННЫХ ЛИГНИНУ ФЕНОЛОВ В СМЕСЯХ ВОДЫ С 1,4-ДИОКСАНОМ

© 2008 г. К. Г. Боголицын, Д. С. Косяков, Н. С. Горбова, А. М. Айзенштадт, Н. В. Шорина

Архангельский государственный технический университет

E-mail: kosyakov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2007 г.

Методами УФ-спектрофотометрического и потенциометрического титрования определены величины pK_a десяти гваяцильных фенолов в бинарной системе вода–диоксан в диапазоне составов 0–80% органического растворителя. Проанализировано дифференцирующее действие растворителя и влияние пара-заместителя на кислотность производных гваякола. Зависимости констант кислотности от состава смешанного растворителя интерпретированы на основе модели преимущественной сольватации.

Пара-производные 2-метоксифенола (гваякола) широко распространены в природе, являясь важными участниками метаболизма растений, прекурсорами в реакциях биосинтеза лигнина и продуктами его деградации в окружающей среде и промышленных технологиях производства целлюлозы из древесины, а также конверсии технических лигнинов в низкомолекулярные ароматические соединения [1]. Протекание указанных процессов в значительной степени определяется способностью фенольной гидроксильной группы таких соединений к кислотной ионизации с образованием реакционноспособных фенолят-анионов и хинонметидных структур [2, 3]. Важнейшим фактором, влияющим на протолитические равновесия с участием монолигнолов, является природа растворителя, изменение состава которого можно рассматривать как мощное средство для управления реакционной способностью гваяцильных структур. В этом плане большое значение имеют находящие широкое применение в химии лигнина и родственных фенолов бинарные смеси воды с апротонными (НДВС) растворителями, компоненты которых вступают в специфические и неспецифические взаимодействия с различными участниками кислотно-основных реакций [4]. Они оказывают дифференцирующее действие на силу кислот, в том числе за счет избирательной (преимущественной) сольватации как молекулы фенола, так и сопряженного с ней фенолят-аниона.

Ранее [5, 6] нами определены величины констант кислотной диссоциации фенолов гваяцильного ряда в смесях воды с диметилсульфоксидом, N,N-диметилформамидом и ацетоном. Установлено, что величины pK_a практически линейно возрастают с увеличением мольной доли неводного растворителя, при этом механизмом влияния ДМСО и ДМФА на кислотность фенольной гидроксильной группы является дестабилизация фенолят-аниона в средах с низкой электроноакцепторной способностью [7].

Особый интерес представляют собой процессы диссоциации фенолов в водно-диоксановых системах. Это обусловлено крайне низкой диэлектрической проницаемостью 1,4-диоксана, что может повышать роль преимущественной сольватации, а также неспецифических взаимодействий с растворенным веществом. Тем не менее, в настоящее время в литературе имеется только одна работа [8], посвященная определению констант кислотности некоторых производных гваякола в 50% диоксане.

В связи с этим, целью данного исследования является определение констант кислотности широкого круга *пара*-производных гваякола в системе вода–диоксан и изучение влияния состава растворителя и структуры фенола на кислотно-основные равновесия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов выбраны 2-метоксифенол (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-оксибензиловый 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 (α-гваяцилпропанол). α-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 квалификации "purum". Для приготовления смешанного растворителя использовали 1,4-диоксан квалификации "ч.д.а." и деионизованную воду.

Для определения величин pK_a использовались методы потенциометрического (для ванилина, ванилиновой и феруловой кислот) и спектрофотометрического титрования 1 М раствором гидроксида тетраэтиламмония ("puriss", Fluka). Для измерения pH раствора использовали высокоточный иономер "Эксперт-001.1.01" (Эконикс-эксперт, Россия) и электродную систему из индикаторного стеклянного ЭСЛ-63-07 и вспомогательного хлорсеребряного ЭВЛ-1М3 электродов (ЗИП, Белоруссия), откалиброванную по водным стандартам. Правильность калибровки контролировалась непосредственно перед началом эксперимента. Полученное инструментальное значение pH пересчитывали в показатель активности протона в данной среде pa_{H^+}, вводя поправку δ на величину межфазного потенциала и энергию переноса протона из воды в смешанный растворитель [10, 11]:

$$pa_{H^+} = pH - \delta. \qquad (1)$$

Вследствие нестабильной работы стеклянного электрода в средах с низкой диэлектрической проницаемостью [12], рабочий диапазон концентраций диоксана составил от 0 до 80 мас. %.

Титрование проводили в стеклянной термостатированной при 25 ± 0.1°C ячейке объемом 100 мл в атмосфере аргона при непрерывном перемешивании. УФ-спектры поглощения записывали в односантиметровых кварцевых кюветах относительно соответствующего растворителя на спектрофотометре Specord 200PC (Analytik Jena AG, Германия). Концентрации исследуемых соединений составляли 0.01 моль/л для ванилина, ванилиновой и феруловой кислот и 10^{-4}–10^{-5} моль/л для остальных соединений.

Расчет pK_a осуществляли по уравнениям для потенциометрического и спектрофотометрического методов соответственно [13, 14], используя всю кривую титрования (15–25 точек):

$$pK_a = pa_{H^+} + \lg\frac{V_э - V}{V}, \qquad (2)$$

где V и $V_э$ – объем добавленной щелочи и эквивалентный объем соответственно

$$pK_a = pa_{H^+} + \lg\frac{D_{PhO^-} - D}{D - D_{PhOH}}, \qquad (3)$$

где D, D_{PhOH} и D_{PhO^-} – оптические плотности раствора при данном pa_{H^+}, неионизированной формы фенола и фенолят-аниона соответственно при длине волны максимума вторичной бензоидной полосы поглощения фенолят-аниона. В качестве D_{PhOH} брали оптическую плотность до начала титрования, D_{PhO^-} измеряли в 0.01 М растворе Et_4NOH.

Для повышения достоверности результатов проводили расчет констант ионизации всех исследуемых соединений независимым методом, основанным на сравнении измеренных инструментальных величин с аналогичными для стандартного вещества с известной величиной константы кислотности. В качестве стандарта нами выбрана бензойная кислота, pK_a которой определены в работе [15] методом измерения ЭДС цепей без переноса. В этом случае использовали уравнение Гендерсона [16] в виде:

$$pK_a = pK_{a(HBz)} + pH_\alpha - pH_{\alpha(HBz)}, \qquad (4)$$

где pH_α и $pH_{\alpha(HBz)}$ – инструментальные величины pH, при которых достигается одинаковая степень ионизации α изучаемого фенола и бензойной кислоты в данном растворителе.

По данным статистической обработки полученных результатов [17], погрешность определения pK_a составляла 0.02–0.03 ед.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины pK_a, десяти фенолов гваяцильного ряда, определенные по уравнениям (2) и (3), а также рассчитанные по методу Гендерсона, представлены в табл. 1. Максимальное расхождение величин pK_a, полученных различными методами, не превышает 0.3 ед. и является вполне удовлетворительным, что говорит о корректности использованных подходов.

Кислотность всех исследуемых соединений резко снижается с увеличением доли апротонного растворителя, при этом для каждого состава бинарной системы наблюдается линейная зависимость величин pK_a фенолов от показателя константы диссоциации в водном растворе $pK_{a(w)}$ (рис. 1). Значения угловых коэффициентов прямых (табл. 2) возрастают с ростом содержания в смешанном растворителе диоксана, что свидетельствует о дифференцирующем действии последнего на силу изучаемых кислот [19].

Механизм дифференцирующего действия в данном случае аналогичен механизму, характерному для смесей воды с ДМСО и ДМФА, и заключается в стабилизации за счет ион-дипольных взаимодействий в диполярных апротонных растворителях анионов с наибольшей степенью делокализации заряда [19]. Данный вывод подтверждается, наряду с данными табл. 2, наблюдаемой для всех составов растворителя четкой взаимосвязью показателей констант кислотности с гамметовскими

Таблица 1. Величины pK_a гваяцильных фенолов в смесях воды с 1,4-диоксаном (мас. %) при 25°С (в скобках – результаты расчета по методу Гендерсона)

№	Соединение	0* мас. %	10 мас. %	20 мас. %	30 мас. %	40 мас. %	50 мас. %	60 мас. %	70 мас. %	80 мас. %
1	ванилин	7.40	7.57 (7.48)	7.78 (7.83)	8.12 (7.90)	8.58 (8.37)	9.16 (9.01)	9.87 (9.81)	10.71 (10.47)	11.67 (11.85)
2	ацетованилон	7.90	8.16 (8.07)	8.53 (8.42)	8.87 (8.61)	9.26 (9.07)	9.89 (9.82)	10.58 (10.53)	11.53 (11.33)	12.48 (12.29)
3	феруловая кислота ($-OH_ф$)	9.15	9.56 (9.42)	9.92 (9.81)	10.34 (10.15)	10.77 (10.52)	11.31 (11.18)	11.97 (11.89)	12.79 (12.66)	14.12 (14.06)
4	ванилиновая кислота ($-OH_ф$)	9.40	9.73 (9.62)	10.21 (10.01)	10.53 (10.31)	10.89 (10.61)	11.63 (11.38)	12.31 (12.11)	13.13 (12.90)	14.39 (14.31)
5	ванилиновый спирт	9.80	10.18 (10.09)	10.51 (10.42)	10.97 (10.74)	11.45 (11.24)	12.06 (11.94)	12.76 (12.71)	13.66 (13.41)	14.86 (14.81)
6	α-гваяцил-пропанол	9.85	10.19 (10.10)	10.66 (10.49)	11.16 (10.84)	11.68 (11.33)	12.24 (12.17)	12.88 (12.83)	13.81 (13.64)	14.92 (14.83)
7	гваякол	10.04	10.42 (10.33)	10.81 (10.61)	11.26 (11.03)	11.78 (11.57)	12.36 (12.03)	13.11 (13.06)	14.09 (13.76)	15.29 (15.19)
8	изоэвгенол	10.11	10.27 (10.03)	10.68 (10.51)	11.14 (10.80)	11.59 (11.29)	12.23 (12.05)	12.94 (12.79)	13.93 (13.74)	15.16 (15.11)
9	эвгенол	10.15	10.47 (10.35)	10.87 (10.84)	11.34 (11.14)	11.90 (11.64)	12.51 (12.42)	13.31 (13.22)	14.24 (14.14)	15.53 (15.47)
10	креозол	10.40	10.66 (10.46)	11.05 (10.95)	11.47 (11.26)	11.97 (11.78)	12.60 (12.56)	13.40 (13.50)	14.42 (14.29)	15.71 (15.63)

* – Значения для водного раствора взяты из [18].

σ-константами заместителей [20] в *пара*-положении к фенольной гидроксильной группе (рис. 2), выражаемой уравнением

$$pK_a = pK_a^g - \rho\sigma, \qquad (5)$$

где pK_a^g – показатель константы диссоциации гваякола в данном растворителе.

Такое поведение системы не согласуется с механизмом дифференцирования силы кислот в водно-диоксановых смесях, предложенным Н.О. Мчедловым-Петросяном на основе данных по кислотности сульфофталеиновых красителей [19] и основанном на избирательной сольватации гидрофобных частей молекулы диоксаном. В этом случае следо-

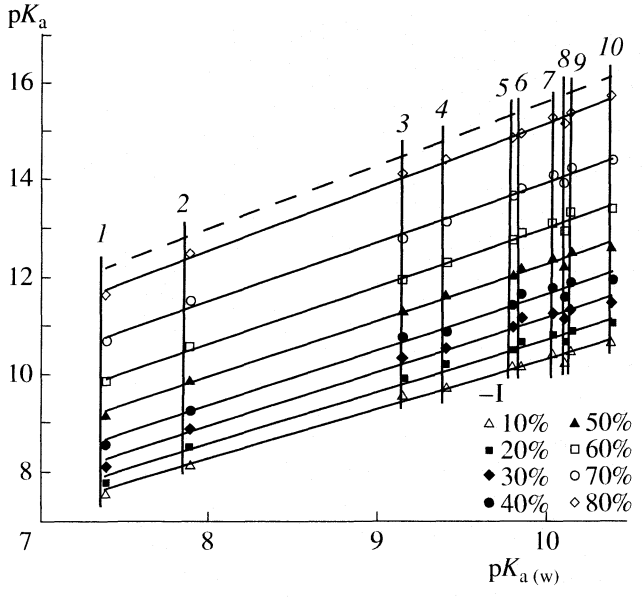


Рис. 1. Зависимости pK_a от $pK_{a(w)}$ для *n*-производных гваякола в системе вода–диоксан. Номера точек (*1–10*) соответствуют номерам соединений в табл. 1; 10–80% – содержание диоксана, I – смешанный растворитель 12.

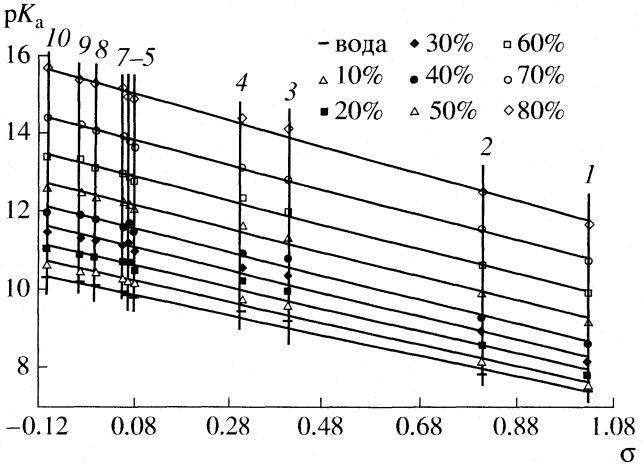


Рис. 2. Зависимости величины pK_a фенольной гидроксильной группы от гамметовской постоянной *n*-заместителя гваяцильных фенолов для системы вода–диоксан. Обозначения см. рис. 1.

Таблица 2. Эмпирические константы уравнений зависимости pK_a фенольных гидроксильных групп производных гваякола в смесях воды с диоксаном от pK_a в воде вида $pK_a = apK_{a(w)} + b$

x, мас. %	a	b	r
10	1.05	−0.09	0.99
20	1.09	−0.15	0.99
30	1.14	−0.17	0.98
40	1.17	−0.02	0.98
50	1.18	0.58	0.98
60	1.20	1.07	0.98
70	1.23	1.67	0.98
80	1.33	1.96	0.98

Обозначения: x – содержание диоксана, a и b – эмпирические константы, r – коэффициент корреляции.

вало ожидать корреляции изменения кислотности с полярностью молекулы фенола, а не с индуктивным эффектом заместителя. Возможно, для гваяцильных фенолов такой эффект проявляется при больших содержаниях органического растворителя, т.е. сходство поведения диоксана с диполярными апротонными растворителями можно объяснить тем, что в изученной области составов среды в качестве сольватирующих частиц выступают достаточно полярные комплексы диоксана с водой.

На рис. 3 представлена зависимость значений гамметовской реакционной константы депротонирования, рассчитанных как угловые коэффициенты прямых на рис. 2 в соответствии с уравнением (5), от состава растворителя. Несмотря на значительный рост величины ρ с увеличением мольной доли диоксана, влияние растворителя на чувствительность процесса диссоциации фенолов к свойствам *n*-заместителя в системе вода–диоксан заметно ниже, чем в смесях воды с ДМСО и ДМФА [5]. Это может быть обусловлено меньшей сольватирующей способностью диоксана и, соответственно, меньшим его содержанием в сольватных оболочках по сравнению с более полярными растворителями. *S*-образная форма кривой свидетельствует о сложности сольватационных процессов и неприменимости для их описания однопараметровых моделей. Речь идет, в частности, о модели Маршалла–Квиста [21], связывающей величины pK_a и ρ с молярной концентрацией воды в системе, успешно использованной автором [22] для широкого круга замещенных фенолов и ионов пиридиния в водно-диоксановых средах.

Зависимости величин pK_a от мольной доли диоксана в смешанном растворителе x_2^0 (рис. 4) нели-

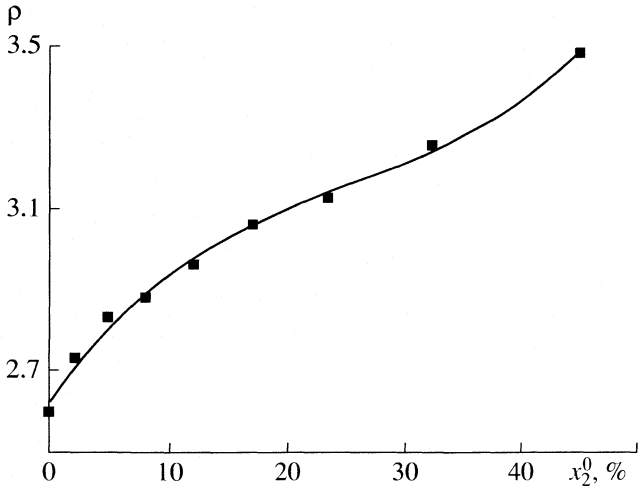


Рис. 3. Зависимость реакционной константы депротонирования от мольной доли диоксана в смешанном растворителе.

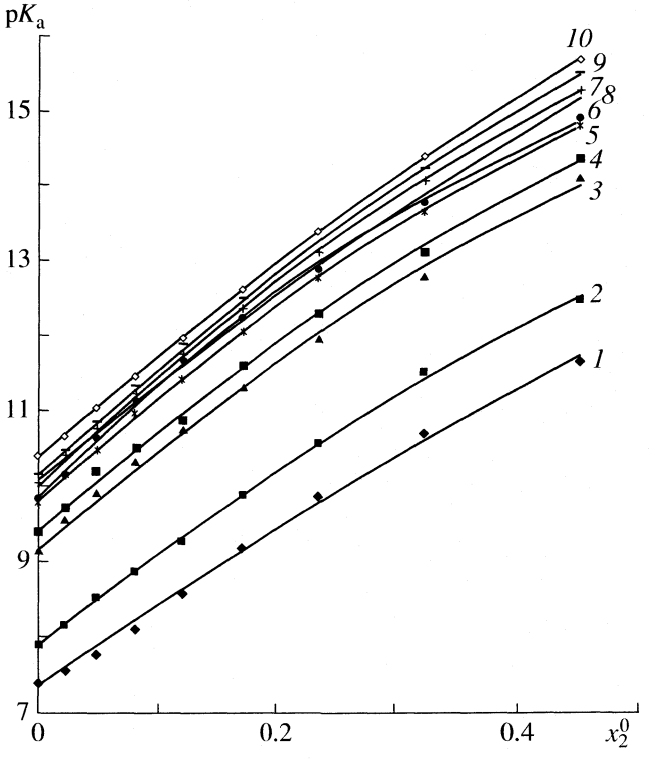


Рис. 4. Зависимости величины константы ионизации фенольных гидроксильных групп *n*-производных гваякола от содержания диоксана в смешанном растворителе. Точки соответствуют экспериментальным данным, линии рассчитаны по (13). Номера линий соответствуют номерам соединений в табл. 1.

Таблица 3. Параметры преимущественной сольватации производных гваякола в системе вода–диоксан

Соединение	pK_{a12}	$f_{12/1}$	σ	r
Ванилин	12.18	1.11	0.09	0.9983
Ацетованилон	12.93	1.27	0.05	0.9992
Феруловая кислота ($-OH_ф$)	14.43	1.36	0.09	0.9989
Ванилиновая кислота ($-OH_ф$)	14.76	1.34	0.08	0.9990
Ванилиновый спирт	15.24	1.37	0.03	0.9998
α-гваяцил-пропанол	15.23	1.56	0.05	0.9995
Гваякол	15.69	1.38	0.03	0.9998
Изоэвгенол	15.66	1.17	0.05	0.9995
Эвгенол	15.96	1.29	0.06	0.9994
Креозол	16.23	1.18	0.02	0.9999

Обозначения: σ – стандартное отклонение.

нейны и наилучшим образом описываются уравнением вида

$$pK_a = pK_{a(w)} + \frac{dx_2^0}{1 + px_2^0}. \quad (6)$$

Смысл коэффициентов d и p можно понять, воспользовавшись моделью преимущественной сольватации растворенного вещества одним из компонентов смешанного растворителя. В качестве таковых наиболее часто рассматриваются чистые вода (S_1) и диоксан (S_2), а также продукт их взаимодействия (S_{12}), или "смешанный растворитель", образующийся по схеме [23]:

$$S_1 + S_2 \rightleftharpoons 2S_{12}. \quad (7)$$

Необходимость учета дополнительного, "смешанного", растворителя для описания поведения родственных лигнину фенолов обоснована нами путем анализа зависимостей полос поглощения в электронных спектрах данных соединений от состава системы вода–ДМФА [24].

В водно-диоксановой системе константа равновесия реакции (7) очень велика и может приниматься равной бесконечности [25]. В этом случае, в изученной нами области составов, при $x_2^0 \le 0.5$, связь между исходными (x_0) и равновесными (x) мольными долями компонентов выражается уравнениями:

$$x_1^0 + x_2^0 = x_1 + x_{12} = 1, \quad (8)$$

$$x_1^0 = x_1 + x_{12}/2, \quad (9)$$

$$x_2^0 = x_{12}/2. \quad (10)$$

Энергия Гиббса диссоциации фенолов может быть найдена как среднее из ΔG° в среде S_1 и S_{12}, величина pK_a в смешанном растворителе определяется аналогичным образом:

$$pK_a = \frac{n_1 pK_{a(w)} + n_{12} pK_{a12}}{n_1 + n_{12}}, \quad (11)$$

где n_1 и n_{12} – количество молекул соответствующих компонентов растворителя в сольватной оболочке фенола.

Состав сольватной оболочки связан с составом растворителя через параметр преимущественной сольватации $f_{12/1}$, характеризующим преобладающий переход "смешанного" растворителя в сольватную оболочку из объема раствора [23]

$$f_{12/1} = \frac{n_{12}/n_1}{x_{12}/x_1}. \quad (12)$$

С учетом уравнений (8)–(10) и (12), выражение (11) преобразуется к виду, соответствующему уравнению (6):

$$pK_a = pK_{a(w)} + \frac{2f_{12/1}(pK_{a12} - pK_{a(w)})x_2^0}{1 + 2(f_{12/2} - 1)x_2^0}. \quad (13)$$

Регрессионный анализ экспериментальных данных по уравнению (13) позволил рассчитать величины параметра преимущественной сольватации и показателя константы кислотности фенолов в гипотетическом "смешанном" растворителе вода–диоксан, приведенные в табл. 3. Правильность использованной модели подтверждается высокими коэффициентами корреляции – расчетные кривые (рис. 4) в большинстве случаев достаточно хорошо соответствуют экспериментальным точкам. Дополнительным аргументом в пользу корректности метода обработки данных можно считать адекватность полученных величин pK_{a12}, линейно коррелирующих с $pK_{a(w)}$ (рис. 1).

Значение параметра $f_{12/1}$ для всех соединений больше единицы, что означает преобладание в

сольватной оболочке молекул комплекса вода–диоксан. Такая избирательность может быть объяснена тем, что в отличие от воды, "смешанный растворитель" за счет различия в свойствах входящих в него компонентов, способен хорошо сольватировать как гидрофобные участки молекулы, так и полярные группы. Необходимо также иметь в виду, что параметр преимущественной сольватации является комплексной величиной, выражающей брутто-эффект сольватации трех типов частиц, участвующих в кислотно-основных равновесиях – фенола, соответствующего фенолят-аниона и протона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-32075_а и № 05-03-97504_р_север_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никитин В.М.* Лигнин. Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 425 с.
2. *Ragnar M., Lindgren C.T., Nilvebrant N.* // J. Wood Chemistry and Technology. 2000. V. 20. № 3. P. 277.
3. *Шевченко С.М., Апушкинский А.Г.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 1. С. 195.
4. *Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Скребец Т.С., Косяков Д.С.* // Зеленая химия в России / Под ред. В.В. Лунина, П. Тундо, Е.С. Локтевой. М.: Изд-во МГУ, 2004. С. 107.
5. *Боголицын К.Г., Горбова Н.С., Косяков Д.С.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 667.
6. *Шорина Н.В., Косяков Д.С., Боголицын К.Г.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 1. С. 127.
7. *Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Горбова Н.С.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 1943.
8. *Ермакова М.И., Кирюшина М.Ф., Зарубин М.Я.* // Химия древесины. 1985. № 6. С. 61.
9. *Закис Г.Ф.* Синтез модельных соединений лигнина. Рига: Зинатне, 1980. 288 с.
10. *Бейтс Р.* Определение pH: теория и практика. Л.: Химия, 1968. 400 с.
11. *Александров В.В.* Кислотность неводных растворов. Харьков: Высш. школа, 1981. 152 с.
12. *Корыта И., Штулик К.* Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989. 272 с.
13. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Мир, 1964. 179 с.
14. *Свердлова О.В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. 248 с.
15. *Бондарев Н.В.* Термодинамика диссоциации и сольватации некоторых слабых кислот в смесях вода–метанол, вода–диоксан. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков. 1979. 20 с.
16. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970. Т. 3. 472 с.
17. *Дерффель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
18. *Горбова Н.С.* Кислотно-основные свойства родственных лигнину фенолов в системе вода–апротонный растворитель. Дис. ... канд. хим. наук. Архангельск. 2002. 120 с.
19. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Изд-во Харьковского национального университета, 2004. 326 с.
20. *Барлин Д.Б., Перрен Д.Д.* // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 7. С. 1303.
21. *Quist A.S., Marshall W.L.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1536.
22. *Llor J.* // J. Solution Chem. 2001. V. 30. № 7. P. 641.
23. *Bosch E., Ràfols C., Rosés M.* // Anal. Chim. Acta. 1995. V. 302. P. 109.
24. *Косяков Д.С., Горбова Н.С., Боголицын К.Г., Гусаков Л.В.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1227.
25. *Llor J.* // J. Solution Chem. 1999. V. 28. № 1. P. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 309–311

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПРОИЗВОДНЫХ СИЛАНА И ДИСИЛАНА

© 2008 г. Ю. С. Ежов

Российская академия наук, Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ, Термоцентр им. В.П. Глушко, Москва

E-mail: EZHOVYUS@mail.ru

Поступила в редакцию 06.12.2006 г.

Методом RHF/6-31G(*d*) рассчитаны энтальпии $\Delta_f H°$ (298.15;г), барьеры внутреннего вращения и параметры геометрической конфигурации CH_3SiH_3, CCl_3SiH_3, $SiCl_3CH_3$, $SiCl_3SiH_3$, $SiCl_3CCl_3$ и $SiCl_3SiCl_3$.

Реакции кремнийорганических соединений представляют значительный интерес в области металлоорганической химии благодаря уникальным свойствам, а также для сравнения с аналогичными углеводородными соединениями. Кремнийорганические соединения имеют также ключевое значение для газофазных реакций, например, при получении карбида кремния в процессе из газовой фазы на поверхности (CVD-процесс). Типичными стартовыми веществами в этом процессе являются смеси силана и углеводородов [1] или органохлорсиланы типа метилтрихлорсилана [2], который разлагают в атмосфере водорода при высоких температурах (обычно выше 1500 K), чтобы получить SiC. Однако тех же целей, и, по-видимому, более эффективно, можно достичь, используя, например, хлорзамещенные дисилана. Весьма полезную информацию о протекании таких процессов в различных условиях дает их термодинамическое моделирование. Моделирование таких процессов требует знания термодинамических свойств участников, которые экспериментально трудно получить из-за побочных реакций.

С целью изучения процессов термического разложения производных силана и дисилана нами предпринят расчет равновесных составов, получающихся при этом. Чтобы выявить некоторые закономерности, расчет проводился для ряда CH_3SiH_3, CCl_3SiH_3, $SiCl_3CH_3$, $SiCl_3SiH_3$, $SiCl_3CCl_3$ и $SiCl_3SiCl_3$.

В настоящей работе обсуждаются методика и результаты расчета характеристик строения перечисленных молекул.

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ

Использованы программы банка данных ИВТАНТЕРМО [3, 4] и базы данных [5, 6]. Для оценки постоянных использованы также расчеты методом ab initio $\Delta_f H°$(298.15;г) реакций типа

$$X_6A_2 + Y_6B_2 = 2X_3ABY_3, \quad (1)$$

$$X_6A_2 + X_4B = X_6BA + X_4A. \quad (2)$$

В литературе имеется достаточно много данных о термохимии, термодинамических функциях и строении (структурные данные, частоты колебательного спектра) перечисленных выше молекул, а также их аналогов – этана, дисилана, гексахлорэтана. Это позволяет оценить достаточно точно постоянные неизученных молекул на базе закономерностей их изменения в этом ряду. В частности для указанных молекул R(Si–H) = 147.6(5) пм, R(Si–Cl) = 202.0(5) пм, R(Si–C) = 186.2(8) пм и α(XYX) = 109(2)° в группах YX_3. В группах YX_3 частоты колебательного спектра также весьма характеристичны. Поэтому они могут быть использованы для проверки результатов расчетов и оценок параметров неизученных молекул.

Расчеты выполнены по программе GAUSSIAN [7] методом RHF/6-31G(*d*), результаты которых тестированы по экспериментальным данным для этана, гексахлорэтана, трихлорэтана, дисилана и метилсилана. Для примера в табл. 1 приведены результаты расчета молекулярных постоянных и частот колебательного спектра Si_2Cl_6 и SiH_3CH_3, для которых имеется экспериментальная информация. Анализ данных табл. 1 показывает, что межъядерные расстояния R(Si–H) и R(Si–C), а также теоретические величины валентных углов в пределах погрешности эксперимента согласуются с экспериментальными. В то же время теоретические значения частот (кроме торсионных) систематически завышены. При этом коэфициенты масштабирования валентных и деформационных частот равны 0.98 ± 0.04(Si_2Cl_6) и 0.896 ± ± 0.02(SiH_3CH_3).

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические значения межъядерных расстояний (пм), валентных углов (град) и частот колебательного спектра ($см^{-1}$) для гексахлордисилана и метилсилана

Параметр	Si_2Cl_6		$\nu_э/\nu_т$	SiH_3CH_3		$\nu_э/\nu_т$
	расчет	опыт [8, 9]		расчет	опыт [9, 11]	
R(Si–Si, C)	234.87	229 ± 5	–	183.8	185.7 ± 0.7	–
R(Si–Cl, H)	204.07	201.4 ± 0.5	–	147.8	148.2 ± 2.0	–
∠Si–Si–X	109.65	109.1 ± 1	–	110.9	109.5 ± 2	–
ν_1	24.05	28.0	1.162	179.4	187	1.04
$\nu_{2,3}$	74.01	80.0	1.08	615.94	540	0.876
ν_4	141.3	127.5	0.903	723.95	700	0.967
$\nu_{5,6}$	136.26	132.0	0.972	955.77	868	0.909
$\nu_{7,8}$	191.96	188.0	0.972	1047.29	980	0.936
$\nu_{9,10}$	231.89	211.0	0.902	1614.56	1403	0.869
ν_{11}	265.40	249.6	0.932	1049.29	940	0.897
ν_{12}	377.70	375.2	0.992	1458.73	1260	0.864
ν_{13}	495.24	378.8	0.965	2374.34	2169	0.914
$\nu_{14,15}$	630.97	588.0	0.931	2360.55	2165.7	0.817
$\nu_{16,17}$	643.64	625.0	0.978	3205.46	2981.6	0.91
ν_{18}	670.46	626.4	0.933	3205.44	2867.4	0.894

Аналогичные данные получены и для остальных изученных молекул. Поэтому для масштабирования частот во всех случаях использован постоянный коэффициент, проверяемый по значениям соответствующих характеристических частот. Этот подход позволяет оценить частоты с погрешностью ≤4%. Как видно из табл. 1, рассчитанные значения торсионных частот в ≅1.1 раза ниже экспериментальных. Следует отметить, что R(Si–C) и R(Si–Si) больше экспериментальных значений на ≈3 пм; эта поправка учтена при расчете произведения моментов инерции.

Для оценки энтальпий образования выполнен расчет $\Delta_f H°(298.15;г)$ для некоторых реакций типа (1) и (2). Расчет для реакции (1) производился по уравнению:

$$\Delta_r H°(298.15;г) = 2E_t(X_3ABY_3) - E_t(A_2X_6) - E_t(B_2Y_6), \quad (3)$$

где $E_t = E_0 + ZPE$ для соответствующего вещества. (Аналогично рассчитаны $\Delta_r H°(298.15;г)$ и для реакции (2).) В табл. 2 приведены значения $\Delta_f H°(298.15;г)$ для SiH_3SiCl_3, полученные разными методами. В первой строке приведен результат расчета, полученный по уравнению (3), в трех остальных – результаты расчета в предположении изодесмичности этих реакций ($\Delta_r H°(298.15;г) = 0$). Среднее значение по трем реакциям равно –449 ± 5 кДж/моль. Видно, что использование результатов метода G98 в приближении RHF/6-31G(d) для изодесмических реакций может привести к систематической погрешности ±5 кДж/моль в определении энтальпии образования.

Таблица 2. Энтальпии $\Delta_f H°(298.15;$ г), кДж/моль, для SiH_3SiCl_3

Реакция	$-\Delta_f H°(298.15;$ г)
$Si_2H_6 + Si_2Cl_6 = 2SiH_3SiCl_3$	443.75*
	453.75 ± 10.0
$Si_2H_6 + SiCl_4 = SiH_3SiCl_3 + SiH_3Cl$	441.3 ± 8.1
$Si_2Cl_6 + SiH_4 = SiH_3SiCl_3 + SiHCl_3$	451.1 ± 8.5

* Метод G98, в остальных случаях – изодесмический.

Для расчета термодинамических функций изученных веществ важно учесть вклад внутреннего вращения. Функция внутреннего вращения для этого типа молекул может быть описана уравнением (ϕ – угол поворота волчков, см. рисунок)

$$V(\phi) = 0.5V_0[1 + \cos(3\phi)].$$

Найдено, что минимуму энергии для всех молекул соответствует конфигурация, в которой XY_3-группы повернуты на 60° относительно друг друга. Ве-

Таблица 3. Физико-химические постоянные замещенных силанов и дисиланов (V_0 и $\nu_{торс}$ – в $см^{-1}$, R[Si–C(Si)] – в пм, $\Delta_f H°(298.15; г)$ – в кДж/моль)

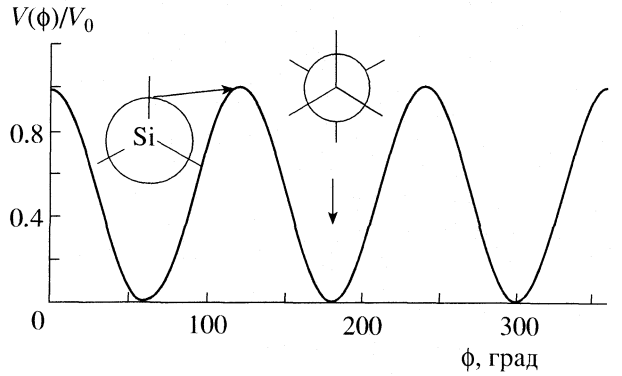
Постоянная	Si_2H_6	Si_2Cl_6	$SiCl_3CCl_3$	SiH_3CCl_3	CH_3SiCl_3
V_0	440	1294	2615	1350	529
$\nu_{торс}$	128.7	28.1	52	109	167
V_0 (эксп)	426(40)	1350(150)	–	–	–
R[Si–C(Si)]	236.2(5)	234.9(5)	193(5)	196(5)	186(5)
$\Delta_f H°(298.15; г)$	80(1.2)	–987(9)	–597(5)	–90.5(5)	–507(5)

личины торсионных частот (см. табл. 3) и барьеров внутреннего вращения показывают, что для некоторых молекул имеет место свободное вращение уже при низких температурах (Si_2H_6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные значения частот колебательного спектра, валентных углов и межъядерных расстояний соответствуют средним значениям для рассматриваемой группы молекул. Известные из литературы закономерности (характеристичность параметров группировок XY_3, аддитивность вкладов в $\Delta_f H°(298.15;г)$ [12]) также соблюдаются. Приведенные в табл. 3 параметры согласуются с результатами исследований методом газовой электронографии [13, 14] и изучения вращательных и колебательных спектров дисилана и гексахлордисилана [8, 15–18].

Автор выражает глубокую признательность В.Г. Севастьянову (ИОНХ РАН) и В.С. Иоришу (Термоцентр им. В.П. Глушко) за внимание к работе и полезные обсуждения.



Функция внутреннего вращения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Powell J.A., Matus L.D., Kuczmarski M.A.* // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. P. 1558.
2. *Motojima S., Hasegawa M.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. P. 3763.
3. *Белов Г.В.* Термодинамическое моделирование (методы, алгоритмы, программы). М.:. Научный мир, 2002. 184 с.
4. *Gurvich L.V., Iorish V.S., Veitz I.V. et al.* IVTANTERMO. A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide. Boca Raton: CRC Press Inc., 1993.
5. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1974. Вып. 7.
6. *Chase M.W., Jr.* NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th ed. J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9. 1998.
7. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 98. Revision A.11, Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2001.
8. *Doncaster A.M., Walsh R.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1986. V. 82. P. 707.
9. *Schimanouchi T.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 6. № 3. P. 993.
10. *Morino Y., Hirota E.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 855.
11. *Maazzen-Ahmadi N., Ozier I., Meerte W.L.* // J. Mol. Spectroscop. 1989. V. 137. № 1. P. 166.
12. *Luo Y., Benson S.W.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 3791.
13. *Morino Y., Hirota E.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 185.
14. *Swick D.A., Karle I.L., Karle J.* // Ibid. 1954. V. 22. P. 1242.
15. *O'Niel H.E., Ring M.A., Richardson W.H., Licardi G.F.* // Organometallics. 1989. V. 8. P. 1968.
16. *Allendorf M.D., Melius C.F.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 1. P. 428.
17. *Ho P., Coltrin M.E., Bincley J.S., Melius C.F.* // Ibid. 1986. V. 90. P. 3399.
18. *Stolevic R., Bahken P.* // J. Mol. Struct. THEO. 1985. V. 124. P. 133.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 312–315

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.163.3

МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ СУСПЕНЗИЙ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ФЕРРИТА САМАРИЯ

© 2008 г. В. В. Королев, И. М. Арефьев, А. Г. Рамазанова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vvk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 07.11.2006 г.

Калориметрическим методом в интервале температур 288–343 K в магнитных полях 0–0.7 Тл определены магнетокалорический эффект (МКЭ) и удельная теплоемкость водной суспензии феррита самария. На основании полученных данных рассчитаны изменения магнитной части молярной теплоемкости и энтропии магнитной фазы, а также изменение энтальпии процесса при наложении внешнего магнитного поля. Установлено, что МКЭ нелинейно возрастает с ростом индукции магнитного поля. На температурных зависимостях при 313 K обнаружен максимум МКЭ, связанный с фазовым магнитным переходом II рода в точке Кюри. На полевых зависимостях теплоемкости выявлен максимум в полях 0.4 Тл, на температурных – минимум при температуре фазового магнитного перехода.

В некоторых магнетиках имеет место сильное взаимодействие электронной и спиновой подсистем с кристаллической решеткой, что приводит к аномалиям их магнитных, электрических, оптических, магнитотепловых и упругих свойств [1]. В этой связи весьма интересны, как в плане практического применения, так и с теоретической точки зрения, гигантские магнетокалорический эффект (МКЭ) [2] и магнитострикция [1], а также колоссальное магнитосопротивление, которые наблюдаются в магнетиках вблизи температуры Кюри (T_c). МКЭ в манганитах редких земель, в частности манганитах, находящихся в наносостоянии, практически не изучен и может быть сравним с его величиной в гадолинии, что делает указанные магнетокалорические материалы перспективными в магнитных холодильных устройствах, в медицине (гипертермия злокачественных опухолей) и других нанотехнологиях. С другой стороны, на сегодняшний день экспериментально установлено, что температура Кюри для материалов в наноразмерном состоянии значительно отличается для таковых компактного состояния. Поиск материалов, имеющих в наносостоянии большие величины указанных эффектов в области комнатных температур и слабых магнитных полей является чрезвычайно актуальной задачей.

В данной работе представлены результаты экспериментального изучения МКЭ и удельной теплоемкости водной суспензии феррита самария. В подобных системах благодаря таким термическим эффектам, как аномалия в теплоемкости [1], становится очевидным наличие магнитного упорядочения. Ранее считалось [2], что изменение теплоемкости с полем незначительно и его можно не учитывать при термодинамических расчетах. Однако полученные нами экспериментальные данные по теплоемкости водной суспензии феррита самария в магнитных полях показывают, что, например, для расчета магнитной части энтропии необходимо знать магнитную составляющую теплоемкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение МКЭ и удельной теплоемкости водной суспензии феррита самария проводили на автоматизированной микрокалориметрической установке [5], представляющей собой микрокалориметр с изотермической оболочкой. Измерительную микрокалориметрическую ячейку с изотермической оболочкой помещали в межполюсной зазор электромагнита (60 мм). Это позволяло измерять величину МКЭ и удельной теплоемкости в магнитных полях от 0 до 0.7 Тл и температурах 288–343 K.

Для расчета теплоемкости использовали выражение:

$$C_p = Q/\Delta T - W, \qquad (1)$$

где Q – количество теплоты, выделившейся в калориметрическом опыте; ΔT – изменение температуры в главном периоде калориметрического опыта с учетом поправок на теплообмен в начальном и конечном периодах; W – постоянная калориметра. Чувствительность установки составляла 2×10^{-5} K, точность измерения магнетокалорического эффекта ±0.1%, точность измерения теплоемкости ±1%.

Синтез феррита самария $SmFeO_3 \cdot FeO$ осуществляли соосаждением солей железа (II, III) и

самария, взятых в стехиометрическом соотношении, избытком щелочи при 353 K. Полученный феррит имел черный цвет, его суспензия сильно реагировала на магнитное поле. Полученную суспензию феррита самария многократно промывали дистиллированной водой до pH 7. Окончательно степень отмывки от сульфат-, хлорид-, нитратионов проверяли по проводимости промывных вод, ее доводили до удельной электропроводности 1.77 мкСм $см^{-1}$. Рентгенографическим методом определяли размеры наночастиц феррита самария, которые составляли в среднем 3–5 нм. В водной суспензии частицы феррита самария находились в агрегированном состоянии. Размер агрегатов наибольшей фракции, определенный микроскопическим методом, составлял 10–50 мкм. Форма агрегатов округлая, цвет темно-коричневый на просвет. Содержание феррита самария в образцах водной суспензии для калориметрических исследований составляло 61 мас. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При включении магнитного поля температура образца водной суспензии феррита самария в калориметрической ячейке повышалась, т.е. имел место положительный МКЭ. При отключении поля температура образца понижалась – отрицательный МКЭ. Ниже приведены результаты для положительного МКЭ.

На зависимостях МКЭ от величины индукции магнитного поля (рис. 1) видно, что МКЭ при всех температурах и в полях от 0 до 0.7 Тл нелинейно возрастает с ростом величины индукции магнитного поля. На рис. 2 представлены зависимости МКЭ от температуры при различных значениях индукции магнитного поля. Для водной суспензии феррита самария в температурном интервале 300–320 K наблюдается резкое возрастание величин МКЭ, которые достигают максимума при одной и той же температуре (313 K) при всех магнитных полях, причем высота максимума увеличивается с возрастанием магнитного поля и достигает максимального значения (0.077 K) при 0.6 Тл. Наличие максимума в данном интервале температур для подобной системы, содержащей наночастицы феррита самария, связано с магнитным фазовым переходом II рода.

На рис. 3, 4 представлены зависимости удельной теплоемкости водной суспензии феррита самария от величины индукции магнитного поля и температуры соответственно. Изотермы удельной теплоемкости при всех температурах имеют максимум в полях 0.4 Тл (рис. 3). Температурная зависимость удельной теплоемкости имеет сложный характер. В нулевом поле теплоемкость линейно возрастает (рис. 4, кривая *1*). В магнитных полях теплоемкость имеет максимум при 298 K и минимум при 313 K. Максимум теплоемкости с

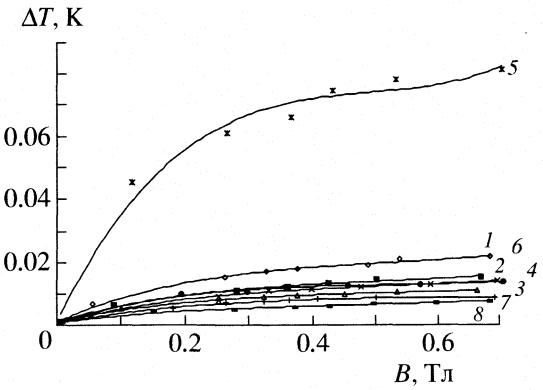


Рис. 1. Зависимости МКЭ водной суспензии феррита самария от величины индукции магнитного поля при 288 (*1*), 293 (*2*), 298 (*3*), 303 (*4*), 313 (*5*), 323 (*6*), 333 (*7*) и 343 K (*8*).

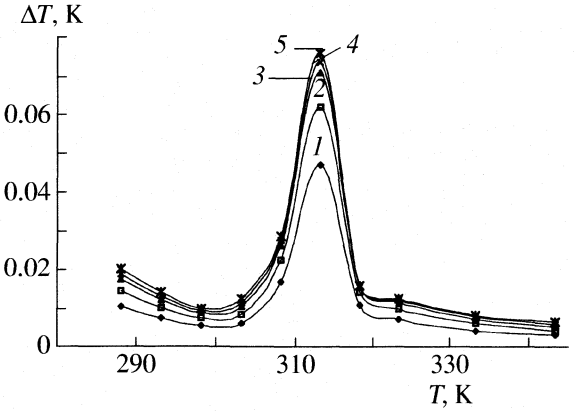


Рис. 2. Зависимости МКЭ водной суспензии феррита самария от температуры при различных магнитных полях: *1* – 0.15, *2* – 0.25, *3* – 0.375, *4* – 0.5, *5* – 0.6 Тл.

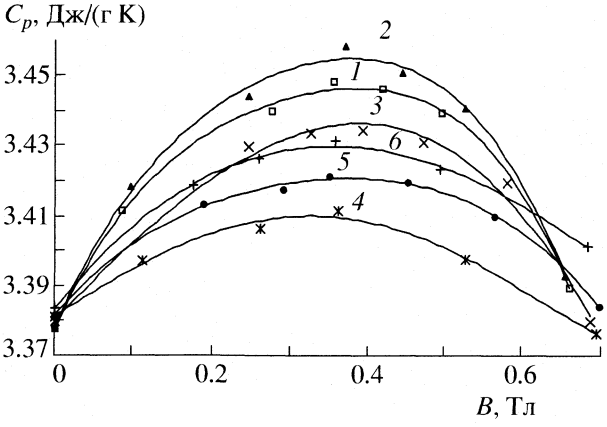


Рис. 3. Зависимости удельной теплоемкости водной суспензии феррита самария от величины индукции магнитного поля при: 293 (*1*), 298 (*2*), 303 (*3*), 313 (*4*), 323 (*5*) и 333 K (*6*).

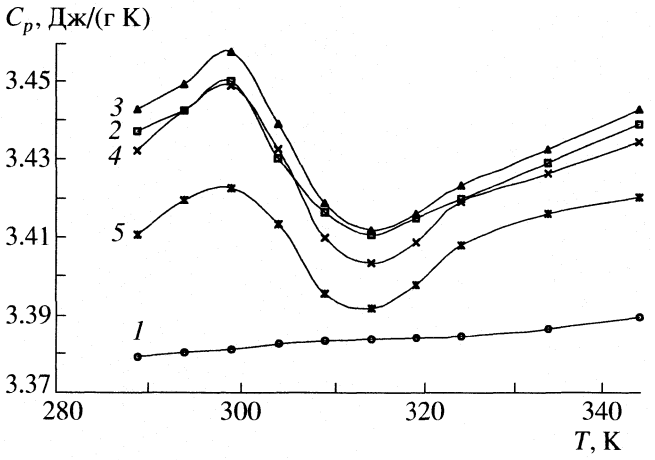


Рис. 4. Зависимости удельной теплоемкости водной суспензии феррита самария от температуры при различных магнитных полях: *1* – 0, *2* – 0.25, *3* – 0.375, *4* – 0.5, *5* – 0.6 Тл.

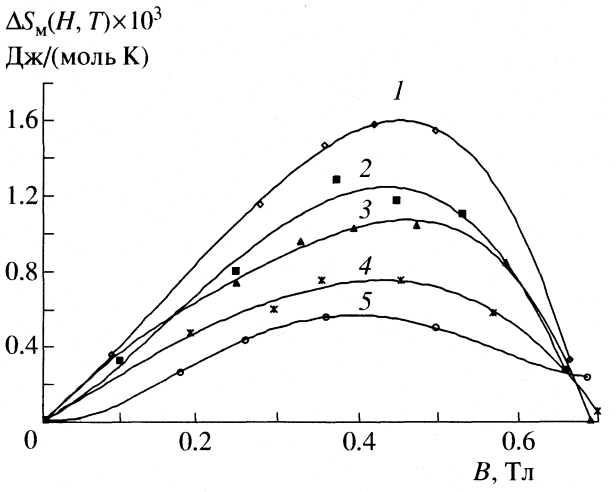


Рис. 5. Зависимости изменения магнитной части мольной энтропии водной суспензии феррита самария от величины индукции магнитного поля при 293 (*1*), 298 (*2*), 303 (*3*), 323 (*4*) и 333 K (*5*).

ростом индукции магнитного поля сначала увеличивается до 0.375 Тл, затем уменьшается. Температура максимума теплоемкости совпадает с температурой минимума МКЭ (300 K), а температура минимума теплоемкости совпадает с температурой максимума МКЭ (313 K). Подобная закономерность не противоречит известному термодинамическому соотношению:

$$\Delta T = T/C_м(\partial I/\partial T)\Delta H, \qquad (2)$$

в котором МКЭ (ΔT) и теплоемкость магнетика ($C_м$) находятся в обратно пропорциональной зависимости; $\partial I/\partial T$ – производная намагниченности по температуре. При температуре максимума МКЭ удельная теплоемкость в магнитных полях стремится к теплоемкости в нулевом поле (рис. 4).

На той же калориметрической установке, сравнивая подъем температуры в результате МКЭ и джоулево тепло калибровочного нагревателя (с учетом поправок на теплообмен в калориметрическом опыте) определяли изменение энтальпии наночастиц феррита самария при наложении магнитного поля на его водную суспензию. Полевые и температурные зависимости изменения энтальпии по форме аналогичны зависимостям МКЭ (рис. 1, 2) и здесь не приводятся. На всех изотермах значения изменения энтальпии увеличиваются с увеличением индукции магнитного поля. Температурная зависимость имеет максимум при температуре максимума МКЭ (313 K), величина которого растет с увеличением магнитного поля.

Если учесть, что при наложении магнитного поля в водной суспензии феррита самария изменяется теплоемкость только магнитной фазы, т.е. наночастиц феррита самария, то, вычитая из удельной теплоемкости в данном поле удельную теплоемкость в нулевом поле, можно получить изменение магнитной части удельной или молярной теплоемкости (если отнести к молю $SmFeO_3 \cdot FeO$) феррита самария при постоянном поле и температуре (H, T)–$\Delta C_p(H, T)$. Характер полевых и температурных зависимостей $\Delta C_p(H, T)$ в водной суспензии феррита самария аналогичен кривым, представленным на рис. 3 и 4 (здесь не приводятся). Значения изменения магнитной части молярной теплоемкости необходимы для расчета температурной и полевой зависимостей изменения магнитной части энтропии $\Delta S_м(H, T)$ [9] при наложении внешнего магнитного поля по следующей термодинамической формуле [4]:

$$\Delta S_м(H, T) = \Delta T\Delta C_м(H, T)/T, \qquad (3)$$

где ΔT – магнетокалорический эффект. Вычисленные по формуле (3) зависимости $\Delta S_м(H, T)$ от магнитного поля и температуры представлены на рис. 5, 6. Изотермы полевой зависимости $\Delta S_м(H, T)$ имеют экстремальный характер с максимумом в полях 0.4–0.5 Тл (рис. 5). Температурная зависимость $\Delta S_м(H, T)$ имеет резко выраженный максимум в области максимума МКЭ (313 K). С ростом индукции магнитного поля высота максимума увеличивается (рис. 6).

В заключение сформулируем основные результаты работы:

– при включении магнитного поля МКЭ имеет положительный знак, т.е. температура образца повышается, при выключении поля температура образца понижается;

– МКЭ при всех температурах и в полях от 0 до 0.7 Тл нелинейно возрастает с ростом величины индукции магнитного поля;

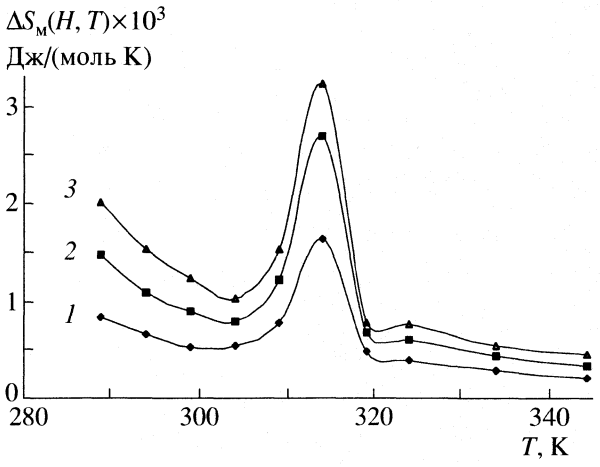


Рис. 6. Зависимости изменения магнитной части мольной энтропии водной суспензии феррита самария от температуры при различных магнитных полях: *1* – 0.15, *2* – 0.25, *3* – 0.375 Тл.

– при 313 K на температурных зависимостях наблюдается максимум МКЭ и при индукции магнитного поля 0.6 Тл достигает 0.077 K;

– максимум МКЭ соответствует магнитному фазовому переходу II рода вблизи точки Кюри;

– полевая зависимость теплоемкости имеет максимум в средних полях (0.4 Тл), высота максимума изменяется с увеличением температуры;

– температурная зависимость теплоемкости в магнитных полях имеет максимум при 298 K и минимум при 313 K;

– температура максимума теплоемкости совпадает с температурой минимума МКЭ, а температура минимума теплоемкости совпадает с температурой максимума МКЭ;

– температурная зависимость изменения магнитной части энтропии $\Delta S_м(H, T)$ имеет максимум при температуре максимума МКЭ и минимума теплоемкости, т.е. при температуре фазового магнитного перехода.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32996) и программой Президиума РАН "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов" (0002-251/П-08/128-134/030603-455).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карлин Р.* Магнетохимия. М.: Мир, 1989. 400 с.
2. Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред / Под ред. В.А. Игнатченко. Новосибирск: Наука, 1989. С. 19.
3. *Королев В.В., Романов А.С., Арефьев И.М.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 380.
4. *Андреенко А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М.* // Успехи физ. наук. 1989. Т. 158. № 4. С. 553.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 316–321

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 621.382.049.772.1

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ

© 2008 г. А. А. Невешкин*, Т. Ю. Русанова*, С. С. Румянцева*, А. А. Сердобинцев*, К. В. Подкосов*, С. Н. Штыков*, Б. Н. Климов*, Д. А. Горин*, И. С. Рыжкина**

** Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*

*** Российская академия наук, Казанский научный центр, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова*

E-mail: tatyanar@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2006 г.

Изучено поведение монослоев трех дифильных аминометилированных производных каликс[4]резорцинаренов (КРА) на поверхности как чистой водной субфазы, так и субфазы, содержащей ионы меди(II), никеля(II), европия(III), тербия(III), лантана(III). Осуществлен перенос указанных монослоев на подложки из монокристаллического кремния и кварца по технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Полученные пленки исследованы методами эллипсометрии и масс-спектрометрии. Установлено влияние ионов металлов на величину предельной площади на молекулу КРА в монослое, поверхностное давление коллапса и коэффициент переноса монослоя, толщину и показатель преломления пленок ЛБ на основе КРА.

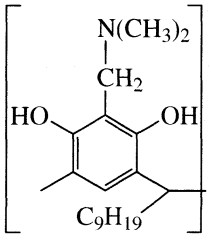
Каликс[4]резорцинарены (КРА) являются представителями молекул–рецепторов, имеющих чашеобразную форму и сквозную полость. Такие молекулы, включая в свою полость ионы металлов или небольшие молекулы органических соединений, способны к селективному комплексообразованию в растворах по типу "гость–хозяин" [1]. Однако образование комплексов "гость–хозяин" может происходить не только в объеме раствора, но и в монослоях на поверхности жидкой субфазы [2–7], а также на твердой поверхности при организации дифильных молекул этих соединений с помощью технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [4, 8–9]. Преимуществом данной технологии является возможность получения высокоупорядоченных наноразмерных пленок с точно регулируемой толщиной, строением и химическим составом [1, 10–11]. Пленки ЛБ на основе КРА используют в качестве ультрафильтрующих мембран и чувствительных слоев химических сенсоров [12–15], полупроводниковых, нелинейно-оптических и пироэлектрических материалов, систем хранения данных [1].

Сравнительно мало информации о влиянии ионов металлов, находящихся в объеме субфазы, на свойства монослоев молекул-рецепторов, получение на их основе пленок ЛБ (перенос монослоев, качество пленки ЛБ) и их оптические свойства. Анализ немногочисленной литературы показал, что в монослоях на поверхности раздела вода–воздух исследовано комплексообразование КРА с такими ионами металлов, как Tb(III) [4], K, Na, Cs [7], а также Hg(II), Cr(III), Ag(I), Ni(II), Cu(II) [5, 9].

В данной работе приводятся результаты изучения монослоев трех новых дифильных аминометилированных каликс[4]резорцинаренов на поверхности как чистой водной субфазы, так и субфазы, содержащей ионы двух- (Ni^{2+}, Cu^{2+}) и трехвалентных (Eu^{3+}, Tb^{3+}, La^{3+}) металлов, монослои которых перенесены на твердые подложки и полученные пленки ЛБ изучены методами эллипсометрии и масс-спектрометрии.

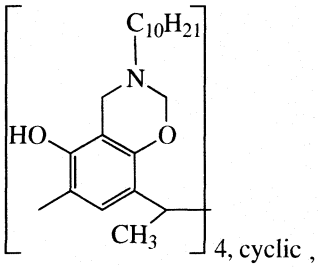
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структурные формулы использованных дифильных производных каликс[4]резорцинаренов приведены ниже:

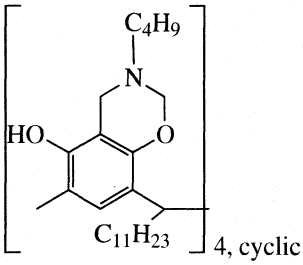


4, cyclic ,

(КРА-1)



(КРА-2)



(КРА-3)

Реагенты синтезировали в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН по методике, описанной в [16]. Формирование и изучение поведения монослоев каликс[4]резорцинаренов и нанесение пленок ЛБ осуществляли на модернизированной установке УНМ-2 (МНПО "НИОПИК", Россия), оснащенной микровесами Вильгельми. В качестве водной субфазы использовали бидистиллированную воду, а также 0.001 М водные растворы $Ni(NO_3)_2$, $CuCl_2$, и 1×10^{-5} М растворы $Eu(NO_3)_3$, $Tb(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$. Монослои формировали путем внесения на поверхность субфазы 0.05 мл 5×10^{-4} М раствора КРА в хлороформе. π-А-изотермы получали ступенчатым сжатием монослоев (на 5 мм через каждые 30 с), скорость сжатия при этом составляла 5×10^{-5} м^2/с. Все эксперименты проводили при комнатной температуре (~20°С).

В качестве подложек для нанесения пленок использовали пластины монокристаллического кремния (КЭФ-5, *n*-тип, $d = 400$ мкм, $\rho = 5$ Ом см) и кварца. Кремниевые пластины предварительно обрабатывали кипячением в течение 15 мин в смеси четыреххлористого углерода и изопропилового спирта (1:1 по объему), кварцевые – в перекисно-аммиачном растворе.

Эллипсометрические измерения поляризационных углов Ψ, Δ проводили с использованием нуль-эллипсометра ЛЭФ-3М (длина волны 632.8 нм) на воздухе при углах падения 60 и 70 град в нескольких точках на пленке и в одной точке на чистой подложке. Показатель преломления n и толщину пленки d находили из экспериментально полученных поляризационных углов Ψ и Δ, на основе Ψ–Δ-номограмм, рассчитанных с использованием модели "однослойная, изотропная, не поглощающая пленка – поглощающая изотропная подложка" [17]. Расчет и построение номограмм проводили по разработанной в среде MATLAB программе. Спектры поглощения каликсрезорцинаренов и их комплексов с ионами металлов получали на спектрофотометре СФ-46.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Монослои каликс[4]резорцинаренов

Установлено, что все исследуемые каликс[4]резорцинарены образуют стабильные монослои на поверхности раздела вода–воздух как на чистой водной субфазе, так и на субфазах, образованных водными растворами солей $CuCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ (рис. 1), $Eu(NO_3)_3$, $Tb(NO_3)_3$ и $La(NO_3)_3$ (рис. 3). Анализ изотерм монослоев индивидуальных каликс[4]резорцинаренов на чистой водной субфазе позволил выявить следующие особенности:

1) присутствие неполярного углеводородного радикала в нижней части каликсаренового кольца позволяет получить более стабильный монослой, что следует из большей величины (на 15–20%) давления коллапса КРА-1 и КРА-3 по сравнению с КРА-2;

2) появление дополнительного цикла в верхней части каликсаренового кольца у КРА-2 и КРА-3 увеличивает предельную площадь, приходящуюся на молекулу каликсарена в монослое.

Сопоставление размера площади на молекулу для монослоев исследуемых нами (табл. 1) и других КРА, например 1.7 нм^2 [18] и 1.8 нм^2 [19] показывает, что величина площади, по-видимому, определяется как размером верхнего обода кольца, так и длиной углеводородного радикала, привитого к ободу.

В свою очередь аналогичный анализ изотерм, полученных на субфазах солей ионов металлов, а также средних значений величин предельных площадей, приходящихся на молекулу в монослое (A_0), значений давления коллапса и сжимаемости монослоя, суммированных в табл. 1, выявил следующие закономерности:

– присутствие ионов металлов в водной субфазе во всех случаях увеличивает величину предельной площади, приходящейся на одну молекулу, что свидетельствует о комплексообразовании между молекулами КРА, находящимися в монослое, и ионами металла, растворенными в объеме субфазы;

– изменение величины предельной площади на молекулу КРА при комплексообразовании зависит от природы иона металла, например для тербия эта площадь всегда меньше, чем для лантана и европия, а для никеля больше, чем для меди. Можно также отметить, что увеличение площади, приходящейся на молекулу комплекса включения металл–КРА, коррелирует с увеличением ионного радиуса в ряду $La^{3+} > Eu^{3+} > Tb^{3+}$ (0.104 > 0.097 > 0.089);

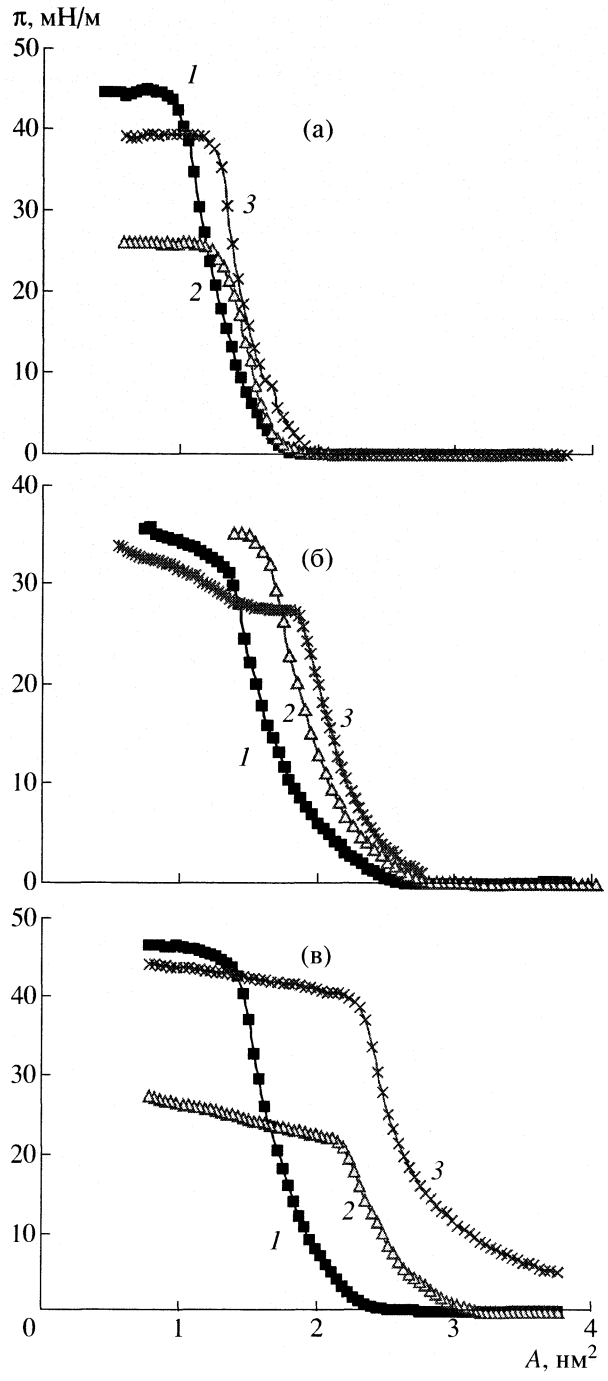


Рис. 1. Изотермы сжатия КРА-1 (а), КРА-2 (б) и КРА-3 (в) на чистой водной субфазе (*1*), субфазе с ионами Cu^{2+} (*2*), субфазе с ионами Ni^{2+} (*3*).

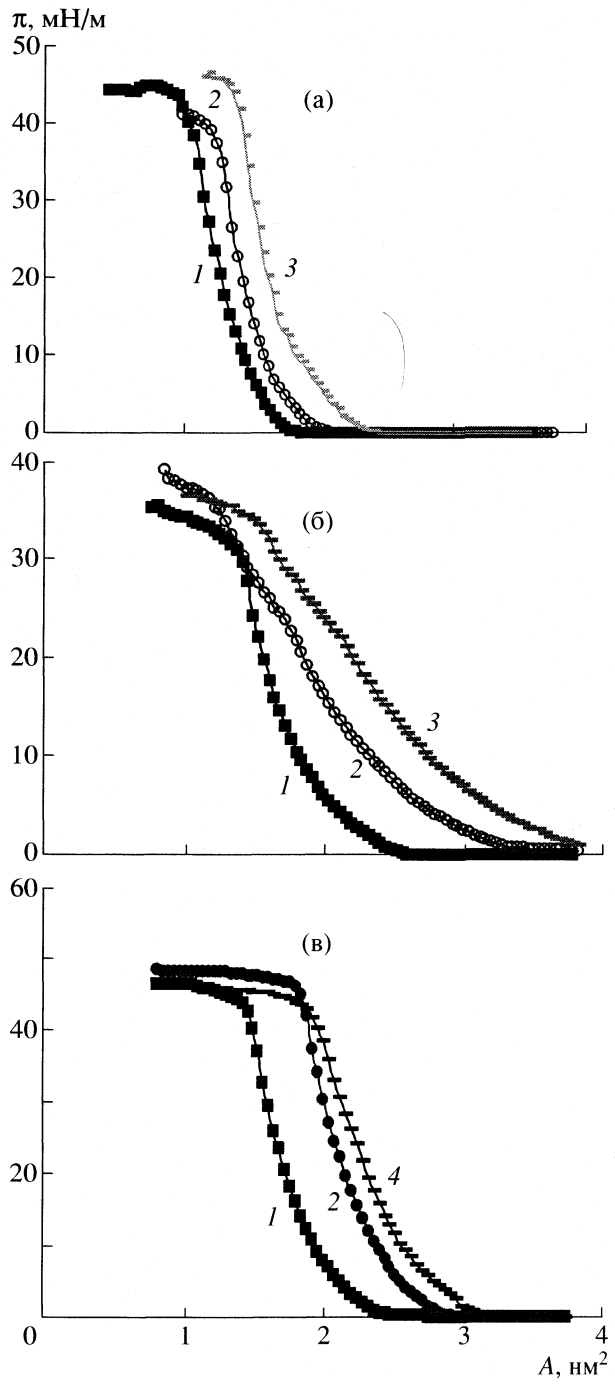


Рис. 2. Изотермы сжатия КРА-1 (а), КРА-2 (б) и КРА-3 (в) на чистой водной субфазе (*1*), субфазе с ионами Tb^{3+} (*2*), субфазе с ионами La^{3+} (*3*), субфазе с ионами Eu^{3+} (*4*).

– на эффективность комплексообразования влияет строение молекулы КРА, например, наименьшие изменения площади на молекулу в присутствии как двухвалентных, так и трехвалентных ионов металлов наблюдаются в случае КРА-1, не имеющего в молекуле дополнительного цикла в верхнем ободе каликсаренового кольца;

– присутствие длинного алкильного радикала в верхнем ободе каликсарена приводит к более сложным трансформациям монослоя при его сжатии, что особенно ярко видно на примере комплексов ионов редкоземельных элементов с КРА-2;

– комплексообразование с ионами двухвалентных металлов сопровождается уменьшением дав-

ления коллапса монослоя, причем наибольшее влияние на свойства монослоя, как видно из рис. 2, оказывают ионы Cu^{2+}, в присутствии которых давление коллапса монослоя, например для КРА-1 и КРА-3, уменьшается почти в два раза по сравнению с чистой субфазой. Комплексообразование с ионами трехвалентных металлов протекает при значительно более низких концентрациях металлов и не влияет на величину давления коллапса;

– заслуживает внимания изменение сжимаемости монослоев, образованных комплексами включения КРА с ионами металлов. Особенно это касается комплекса КРА-3 с ионами меди, сжимаемость которого резко отличается от сжимаемости самого КРА и других его комплексов. Интересно, что сжимаемости КРА-1 и его комплекса с ионами меди оказались одинаковыми.

На основе изотерм сжатия определены оптимальные поверхностные давления перенесения монослоев КРА на твердые подложки (середина прямолинейного участка изотермы сжатия, отвечающего жидко-конденсированному состоянию): давление нанесения для индивидуальных КРА составило 25 мН/м, а для комплексов КРА с металлами – 23 мН/м для Cu(II), Ni(II), Eu(III) и 27 мН/м для Tb(III).

Получение пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе каликс[4]резорцинаренов и их комплексов с металлами

Перенос монослоев КРА по методу Ленгмюра–Блоджетт производили на предварительно обработанные подложки, в качестве которых использовали пластины кварца и монокристаллического кремния. Сформированные на поверхности субфазы монослои выдерживали в течении 20 мин для испарения растворителя, сжимали подвижным барьером до выбранного давления нанесения, затем подложку последовательно опускали в раствор и вынимали из него, проходя сквозь монослой со скоростью 11 мм/мин. После каждого цикла опускание/подъем подложку сушили в течение 10–20 мин. Таким методом получали мультислойные молекулярные пленки ЛБ, содержащие от 20 до 100 монослоев.

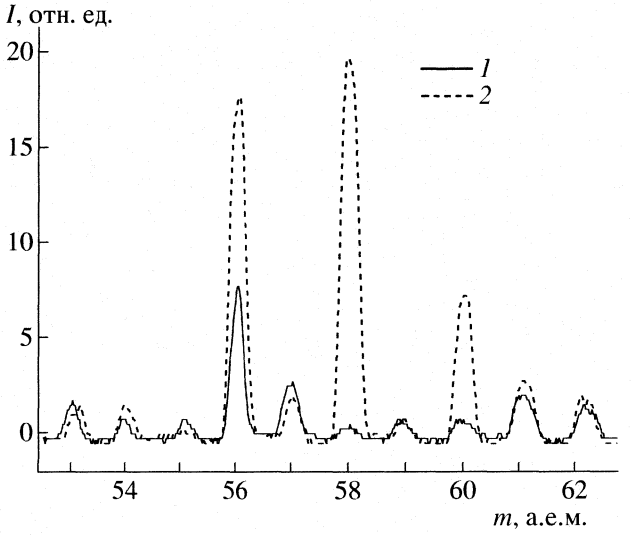


Рис. 3. Масс-спектр пленки ЛБ индивидуального КРА-3 (*1*) и пленки ЛБ КРА-3, содержащей ионы Ni^{2+} (*2*); *m* – масса иона.

Для количественной оценки процесса нанесения использовали коэффициент переноса, который определяли по формуле:

$$K = \Delta S/S_n,$$

где ΔS – уменьшение площади поверхности монослоя при прохождении подложки сквозь монослой при постоянном поверхностном давлении, S_n – площадь поверхности подложки.

Результаты определения коэффициентов переноса монослоев КРА из различных субфаз приведены в табл. 2. Полученные результаты показывают, что ионы металлов, растворенные в субфазе, оказывают влияние на перенос монослоев с поверхности раздела фаз вода–воздух на твердую подложку. Так присутствие ионов меди в субфазе определяет *Z*-тип нанесения на твердую поверхность и значительные по величине отклонения зна-

Таблица 1. Характеристики монослоев КРА на границах раздела фаз воздух/вода и воздух/водный раствор соли металла (*R* – эффективный ионный радиус)

Металл	*R*, нм	A_0, нм^2			π, мН/м			$K \times 10^3$, м/мН		
		КРА-1	КРА-2	КРА-3	КРА-1	КРА-2	КРА-3	КРА-1	КРА-2	КРА-3
–	–	1.56	1.79	1.94	45.0	40.7	47.5	9.0	9.2	5.3
Никель(II)	0.055	1.66	2.64	2.84	39.5	38.4	40.9	6.2	6.1	6.4
Медь(II)	0.057	1.68	2.32	2.67	26.2	34.9	22.1	9.0	7.7	9.2
Тербий(III)	0.089	1.62	2.09	2.42	41.3	35.4	48.4	6.1	6.2	4.5
Европий(III)	0.097	1.77	–	2.59	44.0	–	49.2	5.2	–	5.4
Лантан(III)	0.104	1.80	2.14	–	46.0	40.1	–	5.5	6.6	–

Таблица 2. Средние коэффициенты переноса монослоев КРА (K) в субфазу (А) и из субфазы (В) на подложки кварца (I) и пластины монокристаллического кремния (II)

Подложка	Субфаза	Коэффициент переноса	
		в субфазу	из субфазы
	КРА-1		
II	H_2O	~0	0.95 ± 0.41
I	H_2O	~0	0.62 ± 0.21
II	p-p $CuCl_2$	~0	0.25 ± 0.13
II	p-p $Ni(NO_3)_2$	~0	0.75 ± 0.19
II	p-p $La(NO_3)_3$	~0	0.69 ± 0.23
I	p-p $La(NO_3)_3$	~0	0.71 ± 0.22
	КРА-2		
II	H_2O	1.00 ± 0.04	1.00 ± 0.01
I	H_2O	0.71 ± 0.11	1.09 ± 0.17
II	p-p $La(NO_3)_3$	1.04 ± 0.22	1.24 ± 0.13
II	p-p $Tb(NO_3)_3$	0.73 ± 0.16	0.98 ± 0.13
	КРА-3		
II	H_2O	0.89 ± 0.07	1.04 ± 0.08
I	H_2O	0.86 ± 0.16	0.99 ± 0.18
II	p-p $CuCl_2$	0.5 ± 0.4	0.5 ± 0.4
I	p-p $CuCl_2$	~0	0.69 ± 0.10
II	p-p $Ni(NO_3)_2$	0.93 ± 0.08	0.91 ± 0.11
I	p-p $Ni(NO_3)_2$	0.63 ± 0.14	0.88 ± 0.12
II	p-p $Eu(NO_3)_3$	1.00 ± 0.10	1.07 ± 0.06
I	p-p $Eu(NO_3)_3$	0.50 ± 0.09	0.52 ± 0.05
II	p-p $Tb(NO_3)_3$	1.22 ± 0.16	1.19 ± 0.16
I	p-p $Tb(NO_3)_3$	0.85 ± 0.04	0.88 ± 0.08

Таблица 3. Результаты эллипсометрических исследований пленок ЛБ на основе КРА и их комплексов с металлами

Металл	d, нм	n
	КРА-1	
–	0.98 ± 0.03	1.34 ± 0.09
	КРА-2	
–	1.39 ± 0.03	1.52 ± 0.01
Ni(II)	1.41 ± 0.01	1.53 ± 0.01
La(III)	1.34 ± 0.01	1.53 ± 0.01
Tb(III)	1.77 ± 0.01	1.53 ± 0.01
	КРА-3	
–	1.65 ± 0.01	1.52 ± 0.01
Ni(II)	1.54 ± 0.01	1.52 ± 0.02
Eu(III)	1.70 ± 0.01	1.53 ± 0.01
Tb(III)	1.53 ± 0.01	1.52 ± 0.01

чений коэффициента переноса от слоя к слою, что свидетельствует о нестабильном переносе монослоев КРА-1 на твердую подложку. Также плохо переносятся монослои КРА-3, содержащие ионы меди, и на кремний. Наилучший перенос происходит в случае КРА-3 и комплексов с ионами трехвалентных металлов. В большинстве случаев перенос монослоев на кремний происходит более эффективно, чем на кварц. В целом можно заключить, что присутствие ионов металлов снижает эффективность переноса монослоев.

Методом эллипсометрии определены средняя толщина (d) и показатель преломления (n) пленок КРА-1, 2 и 3, нанесенных на монокристаллический кремний КЭФ-5, и рассчитана средняя толщина одного монослоя пленки ЛБ (табл. 3). Видно, что введение металлов не приводит к изменению показателя преломления ЛБ-пленок, однако влияет на толщину пленок.

Наличие металлов в пленках ЛБ на основе КРА подтверждено нами методом масс-спектрометрии. В качестве примера на рис. 4 приведены масс-спектры пленки ЛБ на основе КРА-3, нанесенной с Ni-содержащей субфазы. Таким образом, показано, что металл присутствует не только в монослое на основе КРА, но и переносится на твердую подложку. Показано также, что наличие металлов в пленке ЛБ не влияет на спектр поглощения пленки, обусловленный присутствием фенольных компонентов КРА.

Таким образом, исследование монослоев трех представителей аминометилированных каликс[4]резорцинаренов на границе раздела фаз вода/воздух на субфазе, содержащей ионы Ni(II), Cu(II), Eu(III), Tb(III) и La(III), показало, что индикатором образования комплексов включения типа "гость–хозяин" является увеличение предельной площади, приходящейся на молекулу КРА в монослое. Монослои самих КРА и их комплексов с металлами перенесены на поверхность кремния и кварца, а полученные пленки Ленгмюра–Блоджетт исследованы методами эллипсометрии и масс-спектрометрии. Установлено влияние ионов металлов на толщину монослоя ПЛБ.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Федеральное агентство по образованию (проект № 4029) и Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32946).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Asfari Z.* Calixarenes. Netherlands, Kluwer Academic Publisher, 2001.
2. *Capuzzi G., Fratini E., De L. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2000. V. 167. P. 105.
3. *Matsuzawa Y.* // Ibid. 2004. V. 247. P. 47.

4. *Santos J.P., Zaniquelli M.E.D., Dutton P.J.* // Ibid. 2002. V. 198–200. P. 605.
5. *Turshatov A.A., Melnikova N.B., Semchikov Yu.D. et al.* // Ibid. 2004. V. 204. P. 101.
6. *Faull J.D., Gupta V.K.* // Thin Solid Films. 2003. V. 440. P. 129.
7. *Zhifeng Ye et al.* // Molec. Biomolec. Spectrosc. 2001. V. 57. P. 1443.
8. *Nabok A.V., Hassan A.K., Ray A.K. et al.* // Sensors and Actuators B: Chem. 1997. V. 45. P. 115.
9. *Hassan A.K., Nabok A.V., Ray A.K. et al.* // Thin Solid Films. 1998. V. 327–329. P. 686.
10. *Davis F. et al.* // Langmuir. 1998. V. 14. P. 4180.
11. *Штыков С.Н., Климов Б.Н., Горин Д.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1852.
12. *Shtykov S.N., Rusanova T.Yu., Kalach A.V., Pankin K.E.* // Sensors and Actuators B. 2006. V. 114. № 1. P. 497.
13. *Riedl T., Nitsch W., Michel T.* // Thin Solid Films. 2000. V. 379. P. 240.
14. *Kenichi Y. et al.* // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 40. P. 65.
15. *Pignataro B., Conoci S., Valli L. et al.* // Mater. Sci. Eng. 2002. V. C 19. P. 27.
16. *Matsushita Y., Matsui T.* // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. № 46. P. 7433.
17. *Биленко Д.И., Полянская В.П., Гецьман М.А. и др.* // Журн. техн. физ. 2005. Т. 75. № 6. С. 69.
18. *Fujimaki M., Matsuzawa Y., Hayasi Y., Ichimura K.* // Chem. Lett. 1998. P. 165.
19. *Matsuzawa Y., Seki T., Ichimura K.* // Ibid. 1998. P. 411.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 322–325

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.16

ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ ТОНКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2008 г. И. В. Аношкин*, О. С. Базыкина*, Е. В. Ракова**, Э. Г. Раков*

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

**Российская академия наук, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва

E-mail: anoshkin@gmail.com, rakov@rctu.ru

Поступила в редакцию 17.01.2007 г.

Изучены водные дисперсии тонких многослойных углеродных нанотрубок, стабилизированные поверхностно-активным веществом тритон X-100 (Triton X-100). Показано, что концентрация трубок зависит от массового отношения ПАВ : трубки и достигает значения 1.67 г/л при отношении (2.0–2.3) : 1.0. Установлено, что распределение по диаметру и длине нанотрубок, перешедших в водную дисперсию и в осадок, отличается. Для нанотрубок в коллоидном растворе найдена функциональная связь диаметра и отношения длины к диаметру: наиболее толстые трубки имеют минимальную длину, а наиболее тонкие – максимальную.

Углеродные нанотрубки (НТ) благодаря своим уникальным свойствам [1–3] и широким потенциальным областям применения [4–6] вызывают неослабевающий интерес исследователей. В последнее время весьма интенсивно развивается химия углеродных нанотрубок, в том числе их водных и органических растворов [7–9], которые применяют для очистки НТ, их разделения по размерам, введения в композиты и изготовления приборов. Нанотрубки не могут образовывать истинных растворов, однако существует несколько путей их солюбилизации – переведения в коллоидные растворы (дисперсии). Один из таких путей – использование поверхностно-активных веществ (ПАВ). Солюбилизация НТ в водных растворах с помощью ПАВ исследована во многих работах и обобщена в ряде обзоров (см., например, [8–12]).

К широко применяемым для солюбилизации НТ неионогенным ПАВ принадлежит октилфенолэтоксилат, или тритон X-100 (Triton X-100, далее – ТХ-100, $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$, $n \sim 9.5$) [13–17]. Наибольшее число публикаций по получению водных дисперсий с ТХ-100 посвящено однослойным НТ и лишь несколько – многослойным. Показано, что адсорбционное насыщение однослойных трубок (концентрация 0.1 мас. %) наступает при концентрации ТХ-100 между 0.5 и 1.0 мас. % и отвечает покрытию 0.004 моль/г [17].

Обработка в ультразвуковом диспергаторе многослойных НТ в воде в присутствии 5 об. % ТХ-100 позволяет получать дисперсию с концентрацией 0.1 г/л [15]. Водные или спиртовые растворы ТХ-100 дают возможность использовать дисперсии однослойных НТ для упорядоченной укладки трубок на подложках в электрическом поле [14]. Такие же дисперсии пригодны для получения тонких пленок на гибких подложках из пластика [16].

Поведение НТ и концентрация их в растворе определяются природой и концентрацией ПАВ, ионной силой раствора, а также морфологией и размерами трубок. В большинстве экспериментальных работ морфология и геометрия либо не исследовались, либо внимание к ним было ограниченным (например, указывалось лишь, что НТ были многослойными или однослойными, укороченными или не укороченными). Нет сведений о распределении трубок по длине и диаметрам в коллоидном растворе. Известно, например, что при концентрации однослойных НТ 0.01 мас. % и концентрации ТХ-100 0.5 мас. % в растворе находятся трубки длиной от 100 до 600 нм [17].

Ранее был разработан метод получения тонких многослойных углеродных НТ [18, 19]. По строению и свойствам эти НТ отличаются от изученных ранее одно- и многослойных НТ. Цель настоящей работы – исследование поведения таких трубок и определение распределения их по размерам в коллоидных растворах, образуемых с ТХ-100.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и первичную очистку углеродных нанотрубок проводили методами, подобными описанным ранее [18, 19]. Пиролиз CH_4, разбавленного H_2, осуществляли на катализаторе $(Co\text{-}MoO)_x/MgO$ при 940°C. Отмывку от катализатора проводили концентрированной соляной кислотой.

Геометрические размеры НТ определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Jeol JEM 100C, 80 кВ), зольность трубок – гра-

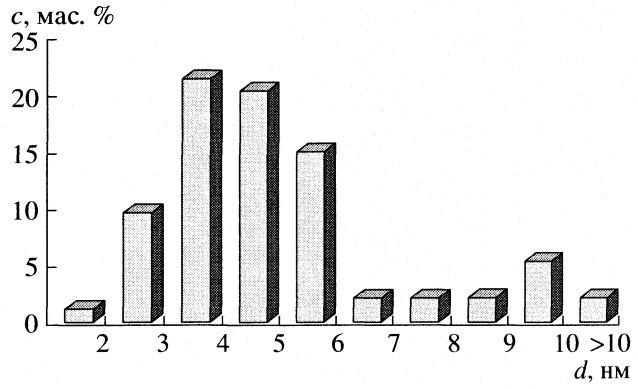


Рис. 1. Распределение по диаметрам (d) исходных углеродных нанотрубок ($s_{уд}$ = 648 м^2/г, выборка 65 индивидуальных НТ).

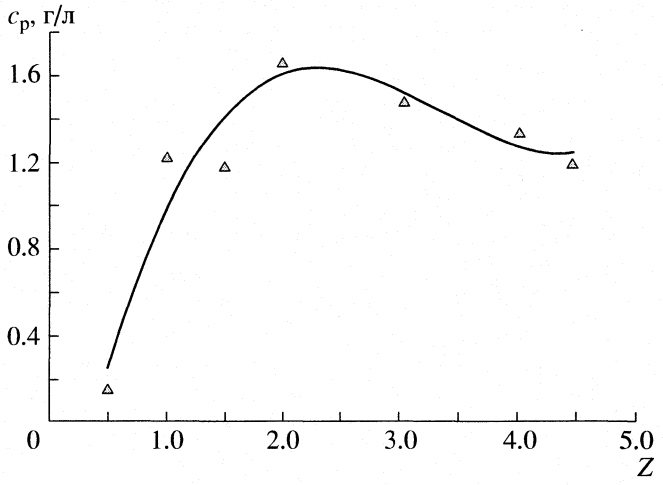


Рис. 2. Зависимость концентрации НТ в супернатанте ($c_р$) от массового отношения ТХ-100 : НТ (Z) в исходной смеси.

виметрическим методом (отжиг на воздухе при 850°С), удельную поверхность – сорбцией азота по методу БЭТ с помощью анализаторов "Газометр ГХ-1" или "Tristar 3000".

Как видно из рис. 1, более 67% исходных НТ имели диаметр, не превышающий 6 нм (преобладали трубки диаметром 4 и 5 нм), и длину ~1 мкм. Помимо НТ образцы содержали нановолокна – нитевидные образования такого же, как и трубки, диаметра, но не имеющие сплошной внутренней полости и сильно искривленные. Суммарное содержание примесных нановолокон не превышало 10–15%. Зольность исходных образцов составляла 7.85%, удельная поверхность ($s_{уд}$) – 648 ± 20 м^2/г. Высокая зольность связана с наличием во внутренней полости трубок частиц металла-катализатора, которые попадали в трубки при синтезе и не удалялись при кислотной отмывке из-за экранирования углеродными оболочками трубок. В отдельных экспериментах использовали также НТ с $s_{уд}$ = 358 и 527 м^2/г.

Усредненную навеску НТ (~0.5 г) из большой партии обрабатывали ультразвуком (рожковый диспергатор "УЗГ13-0.1/22", 22 кГц, 100 Вт) в водном растворе ПАВ при заданном начальном массовом соотношении НТ : ПАВ. Во всех случаях мощность ультразвука составляла 100 Вт, частота 22 кГц, длительность обработки 10 мин на 50 мл раствора с охлаждением емкости проточной водой и контролем внутренней температуры (34–37°С). Для количественного перенесения НТ в емкость для центрифугирования использовали еще 20 мл H_2O. Раствор (70 мл) центрифугировали при 1100 g в течение 30 мин (2200 об/мин, радиус 21 см).

Осадок после центрифугирования промывали на предварительно взвешенном фильтре (размер пор 16 и 40 мкм) ацетоном, бутанолом, толуолом и снова ацетоном порциями по 15–20 мл, сушили при 150°С вместе с фильтром и взвешивали. Количество НТ в коллоидном растворе определяли взвешиванием промытого осадка на фильтре после коагуляции суспензии, достигаемой кипячением с раствором КОН или добавлением иного осадителя. Степень отмывки ПАВ от НТ проверяли, сравнивая сумму масс НТ из раствора и в осадке с исходной массой НТ. Производили выборочное измерение зольности у 2–3 образцов НТ в осадке и в дисперсной фазе. На основании данных, полученных в ходе экспериментов, строили зависимости концентрации НТ в растворе ($c_р$) от соотношения масс ПАВ : НТ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований (рис. 2) свидетельствуют о сложном характере зависимости "растворимости" от соотношения ТХ-100 и НТ. На кривой имеются два участка: первый, где "растворимость" растет с увеличением относительного количества ТХ-100, и второй, где "растворимость" падает. Можно полагать, что на первом участке при недостаточном отношении ПАВ к НТ трубки образуют агрегаты, не обладающие седиментационной устойчивостью и быстро оседающие. Повышение относительной концентрации ПАВ ведет к частичному разделению агрегатов. На втором участке при повышении количества ПАВ сверх необходимого для солюбилизации возможно образование очень крупных полимицеллярных структур, также не обладающих седиментационной устойчивостью при центрифугировании и снижающих "растворимость".

При еще большем содержании ПАВ сильно увеличивается вязкость системы, что заметно уменьшает скорость седиментации. Оптимум солюбилизирующей способности ПАВ находится при определенном соотношении ПАВ и НТ на

Таблица 1. Влияние массового соотношения ТХ-100 : НТ (*Z*) на выход НТ в раствор (*c*)

Z	*c*, мас. %	*Z*	*c*, мас. %
0.504	2.28	3.04	19.8
0.994	17.3	4.01	17.7
1.50	16.7	4.46	16.8
1.99	21.5		

границе первого и второго участков. Для НТ с $s_{уд}$ = 648 м^2/г оптимальное соотношение лежит в пределах от 2.1 до 2.3, при этом растворимость достигает 1.67 г/л, а выход НТ в раствор – 21.5%.

Следует отметить, что выход НТ в коллоидный раствор меняется своеобразно (табл. 1). На первом участке он повышается, достигает максимального значения при наибольшей "растворимости" НТ, а на втором участке – медленно снижается. Поведение других НТ может существенно отличаться. Так, для НТ с $s_{уд}$ = 358 м^2/г "растворимость" в растворе ТХ-100 при массовом соотношении НТ : ПАВ = 1.00 : 2.25 оказалась равной 4.4 г/л, а для НТ с $s_{уд}$ = 527 м^2/г – 4.8 г/л.

На рис. 3 представлено электронно-микроскопическое изображение "растворимого" продукта, полученного в системе НТ – ТХ-100 – вода. Видно, что каждая трубка, за редким исключением, имеет довольно большую по диаметру мицеллярную оболочку. Лишь небольшие участки отдельных НТ свободны от такой оболочки.

Статистическая обработка полученных электронных снимков (рис. 4) показала, что в раствор переходят НТ с относительно небольшим диаметром: 92% от общего количества имеют диаметр менее 4 нм и 96% – менее 6 нм. Правда, измеренные значения $s_{уд}$ НТ, выделенных из дисперсии (537 и 439 м^2/г), оказались ниже исходной величины (649 и 528 м^2/г соответственно). Одинаковое уменьшение удельной поверхности (на 17%) может быть связано с "вторичным" образованием сростков при разложении дисперсии. Для НТ, подобных трубкам с $s_{уд}$ = 648 м^2/г, проведена статистическая обработка снимков ПЭМ и получены распределения по диаметру НТ в растворе и в осадке (табл. 2). Приведенные данные тоже показывают обогащение раствора трубками с меньшим диаметром.

Меняется и средняя зольность НТ: для трубок, переходящих в раствор, она оказалась равной 4.10%, для трубок в осадке – 4.63%, т.е. ниже зольности исходных НТ. Поскольку при ультразвуковой обработке окклюдированные в полости трубок наноразмерные частицы металла (размер от 4 до 7 нм, рис. 3) могут отделятся от НТ, образовывать стабильную коллоидную фазу и проходить через фильтр.

Для сравнения с данными [17] необходимо учесть, что при переходе от индивидуальных однослойных НТ к двухслойным и далее к трех-, четырехслойным НТ величина $s_{уд}$ трубок снижается от 1015 до соответственно 750–800, 500–550 и 450–500 м^2/г [20]. Поэтому полному покрытию НТ должны отвечать меньшие значения молярной (поверхностной) концентрации ПАВ. В нашем случае концентрация ТХ-100, отвечающая полному покрытию НТ, находится на границе первой и второй зон и составляет 2.0–3.5 г/л или ~0.2–0.3%. Это значение в общем согласуется с данными для однослойных НТ.

Приведенные на рис. 2 значения растворимости существенно выше полученных в [15], что может быть связано как с различными условиями ультразвуковой обработки, так и, что более вероятно, при учете данных рис. 4, – с отличиями в длине и диаметре использованных в [15] и нами НТ.

Наблюдается явная связь между диаметром и длиной НТ, переходящих в коллоидный раствор

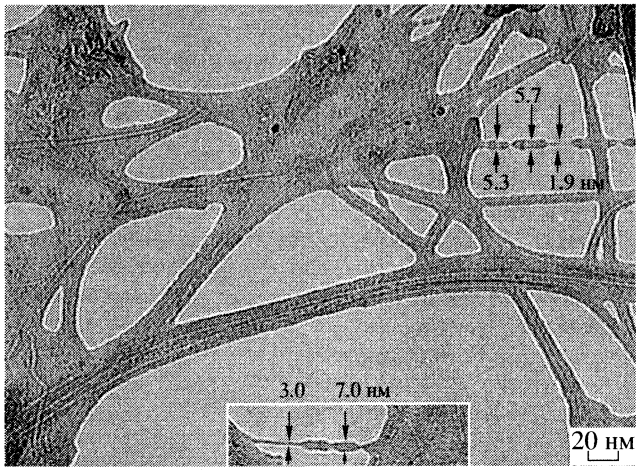


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение трубок, выделенных из коллоидного раствора.

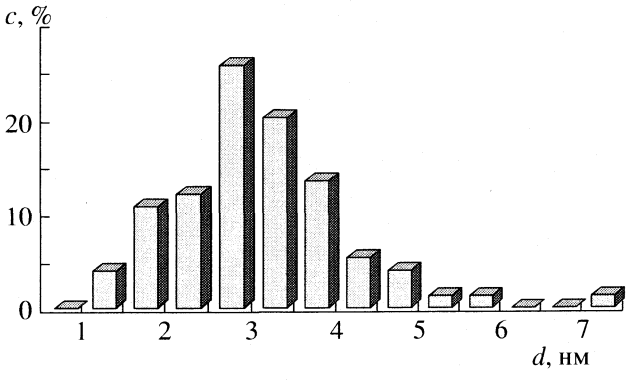


Рис. 4. Распределение по диаметрам (*d*) нанотрубок, перешедших в коллоидный раствор (выборка 74 индивидуальных НТ).

Таблица 2. Распределение по диаметрам (d) НТ в растворе ($c_р$) и в осадке ($c_{ос}$)

d, нм	$c_р$, %	$c_{ос}$, %	d, нм	$c_р$, %	$c_{ос}$, %	d, нм	$c_р$, %	$c_{ос}$, %
2	5.9	0.0	7	4.9	5.9	12	1.0	13.7
3	27.5	9.8	8	1.0	7.8	13	0.0	5.9
4	34.3	13.7	9	2.0	5.9	14	1.0	0.0
5	12.7	7.8	10	1.0	7.8	15	1.0	0.0
6	5.9	15.7	11	1.0	2.0	16	1.0	3.9

(рис. 5). Линии на рисунке показывают верхнюю границу размеров НТ в стабильных коллоидных растворах и практически совпадают для партий с различным набором индивидуальных трубок (измерения проведены для четырех дисперсий НТ). Подобная связь обнаружена впервые, но не является неожиданной, так как при солюбилизации важную роль играет масса наночастиц. Эта масса в случае НТ зависит, в первую очередь, от их внешнего диаметра и длины, а в случае многослойных НТ – и от числа слоев.

Полученные данные позволяют заключить, что все приведенные ранее в литературе величины "растворимости" НТ относятся только к конкретному набору НТ и не имеют четкого смысла без указания распределения трубок по длине и диаметру, а для многослойных трубок – и по числу слоев. Экспериментальные данные могут показать относительную солюбилизирующую способность различных ПАВ только в случае, когда используются одни и те же НТ.

Авторы выражают благодарность С.Н. Блинову за участие в синтезе углеродных нанотрубок.

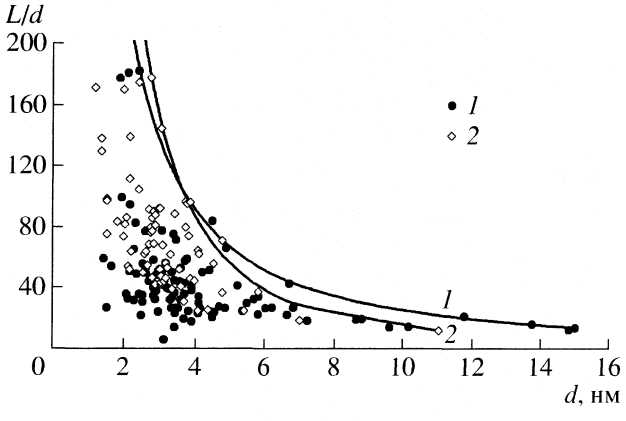


Рис. 5. Зависимость отношения длины к диаметру (L/d) от диаметра (d) нанотрубок, перешедших в коллоидный раствор; $s_{уд} = 648(1)$ и 527.5 м^2/г (2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meyyappan M.* Carbon Nanotubes: Science and Applications. CRC Press. Bpka Raton., 2004. 304 p.
2. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A.* // Ann. Rev. Mater. Res. 2004. V. 34. P. 247.
3. *Reich S., Thomsen C., Maultzsch J.* Carbon Nanotubes. Basic Concepts and Physical Properties. Berlin: Wiley-VCH, 2004. 215 p.
4. *Avouris Ph.* // Chem. Phys. 2002. V. 281. P. 429.
5. *Sinha N., Yeow T.-W.* // IEEE Trans. Nanobiosci. 2005. V. 4. № 2. P. 180.
6. *Breuer O., Sundararaj U.* // Polymer Composites. 2004. V. 25. № 6. P. 630.
7. *Lin T., Bajpai V., Dai L.* // Austral. J. Chem. 2003. V. 56. № 7. P. 635.
8. *Rakov E.G.* // Nanomaterials Handbook / Ed. by Yu. Gogotsi. CRC. Taylor & Francis, 2006. P. 105.
9. *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены. Уч. пособие для вузов. М.: Университетская книга. Логос, 2006. 274 с.
10. *Niyogi S., Hamon M.A., Hu H. et al.* // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. P. 1105.
11. *Hirsch A.* // Angew. Chem. Int. Edit. 2002. B. 41. S. 1853.
12. *Hilding J., Grulke E.A., Zhang Z.G., Lockwood F.* // J. Disp. Sci. Technol. 2003. V. 24. P. 1.
13. *Islam M.F., Rojas E., Bergey D.M. et al.* // Nano Lett. 2003. V. 3. P. 269.
14. *Liu X., Spencer J.L., Kaiser A.B., Arnold W.M.* // Curr. Appl. Phys. 2004. V. 4. P. 125.
15. *Hongbing Z., Wenzhe C., Minquan W. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 382. P. 313.
16. *Saran N., Parikh K., Suh D.S. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 4462.
17. *Wang Y., Iqbal Z., Mitra S.* // Ibid. 2006. V. 128. P. 95.
18. *Раков Э.Г., Гришин Д.А., Гаврилов Ю.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 2204.
19. *Гришин Д.А., Гаврилов Ю.В., Насибулин А.Г. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2005. № 12. С. 52.
20. *Peigney A., Laurent Ch., Flahaut E. et al.* // Carbon. 2001. V. 39. № 4. P. 507.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 326–330

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.424;544.034;544.273.5;544.275.5;544.77.022

АНОМАЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ НАНОЧАСТИЦ В ВОДЕ ВБЛИЗИ ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2008 г. В. В. Брюханов, И. Г. Самусев, А. М. Иванов, Н. А. Мыслицкая

ФГОУ ВПО «Калининградский государственный технический университет»

E:mail: bryukhanov@klgtu.ru

Поступила в редакцию 21.03.2007 г.

Установлено, что коэффициент диффузии макромолекул в воде зависит от расстояния до шероховатой поверхности по дробно-степенному закону, что свидетельствует о возможности описания диффузии с помощью фрактальной модели.

Молекулярная динамика в воде носит коллективный характер на коротких временах спонтанной перестройки сетки водородных связей, а на больших временах представляет собой единое целое и моделируется сплошной средой [1, 2]. При этом структура воды в свободном объеме большинством исследователей трактуется как льдоподобная [2]. Вместе с тем, в серии экспериментов по молекулярному рассеянию света и диполь-дипольному переносу электронной энергии возбуждения между молекулами красителей в водных и дейтероводных растворах [3, 4] показано, что вода имеет фрактальную структуру в ближнем окружении сольватированных молекул.

В ассоциированных и структурированных водных смесях характер молекулярного движения должен изменяться вблизи гидрофобной или гидрофильной пористой поверхности с низкоразмерной и фрактальной структурой. При этом особый интерес представляет влияние твердого тела на структуру воды в адсорбционном слое в результате установления сетки водородных связей с поверхностью. Изучение процессов молекулярного движения в жидкости вблизи пористых материалов может позволить выяснить вопросы структурирования воды, что имеет большое практическое значение для нанохимии, биологии и медицины [5, 6].

Настоящая работа посвящена исследованию броуновского движения латексных наношариков (наночастиц) в воде вблизи пористых поверхностей методами молекулярного рассеяния света.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве пористых поверхностей использовались анодированный алюминий и кремнезем (силохром С-80, поры диаметром 40 нм). Пористая поверхность алюминия создавалась путем электролиза хроматографических пластин в 15% растворе серной кислоты при плотности тока анодирования 2 А/дм^2 при времени анодирования 60 мин. Пористая поверхность кремнезема создавалась путем наклеивания фракций силохрома на кварцевые пластинки.

Броуновское движение наночастиц изучали методом фотонной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света в кварцевых кюветах, помещенных в термостат с точностью стабилизации температуры 0.1°С. Исследования флуктуаций интенсивности лазерного излучения, рассеянного на дисперсных частицах, осуществлялись на установке, собранной на базе оптического гониометра ЛОМО. Источником излучения был одномодовый He–Ne-лазер (W = 15 мВт; λ = 632.8 нм; диаметр луча <100 мкм). Рассеянный свет регистрировался фотоэлектронным умножителем, работающим в режиме счета фотонов. Корреляционная функция вычислялась с использованием 32-битного 282-канального коррелятора “Photocor-FC”, подключенного к компьютеру. Программа рассчитывала коэффициент диффузии.

В качестве рассеивающих объектов использовали водные растворы сертифицированных полистирольных сферических шариков (R = 30, 50, 100 и 600 нм), изготовленные в ФГУП НИИСК согласно ТУ38.403.501-91. Процессы рассеяния лазерного излучения фиксировались на различных расстояниях от вертикально расположенных зеркальных алюминиевых пластин и шероховатых поверхностей с шагом 100 мкм в горизонтальном направлении от поверхности. Применялась бидистиллированная вода. Концентрация латексных наночастиц во всех экспериментах составляла 0.07 об. %. Пористость и фрактальность поверхности анодированного алюминия определяли с

помощью туннельного атомно-силового микроскопа SM-2000[1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Метод фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) заключается в измерении коэффициента диффузии дисперсных частиц путем анализа динамических флуктуаций интенсивности рассеянного света. ФКС позволяет измерить коэффициент диффузии этих частиц и, соответственно, размер дисперсных частиц, который связан с коэффициентом диффузии. Используемый в работе метод фотонной корреляционной спектроскопии основан на том, что информация о коэффициенте диффузии частиц D содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности. Временная автокорреляционная функция описывается следующим образом:

$$G(\tau) = \langle I(0)I(t-\tau)\rangle = \lim_{t_m\to\infty}\frac{1}{t_m}\int_0^{t_m} I(t)I(t-\tau)dt. \quad (1)$$

Автокорреляционная функция интенсивности экспоненциально затухает во времени и характерное время релаксации связано с D

$$G(\tau) = a\exp(-2\tau/t_c) + b, \quad (2)$$

где обратное время корреляции в соответствии с решением уравнения фиковской диффузии равно

$$1/t_c = Dq^2. \quad (3)$$

Волновой вектор флуктуаций концентрации описывается выражением

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda}\sin\frac{\vartheta}{2}. \quad (4)$$

В (2)–(4) величины a и b – экспериментальные константы, n – показатель преломления жидкости, в которой взвешены наночастицы, λ – длина волны лазерного излучения, ϑ – угол рассеяния. Программа рассчитывает корреляционную функцию рассеяния (временное разрешение τ = 25 нс), определяет функцию распределения частиц по размерам и вычисляет коэффициент диффузии по корреляционной функции, из значения которого по формуле Стокса–Эйнштейна рассчитывается гидродинамический радиус частицы:

$$D = kT/6\pi\eta r, \quad (5)$$

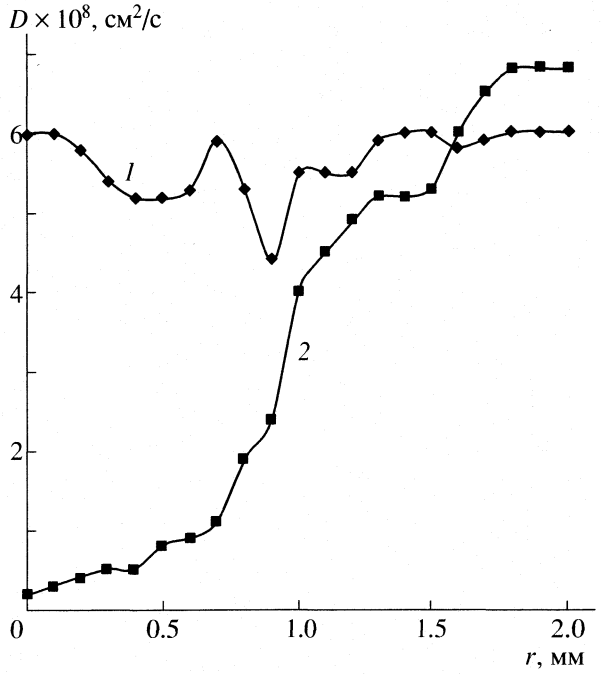


Рис. 1. Зависимости коэффициента диффузии D латексных наночастиц (R = 30 нм) от: *1* – расстояния r до зеркальной поверхности алюминия и *2* – пористой поверхности кремнезема (2) (R = 100 нм).

где η – сдвиговая микровязкость раствора [7], r-гидродинамический радиус наночастицы.

Во всех экспериментах расчеты коррелятора в пределах ошибки совпадают со значениями сертифицированных радиусов использованных наночастиц в свободном водном растворе вдали от поверхности, что свидетельствует о правильности алгоритма расчета. Приборная ошибка в измерении коэффициента диффузии составила 5%.

В работе проведен ряд экспериментов по определению значений коэффициента диффузии D наночастиц на различных расстояниях от зеркальной и пористой поверхности. В первой серии экспериментов проведены исследования рассеяния излучения лазера на латексных наночастицах (R = 30 нм) вблизи зеркальной поверхности алюминия и поверхности пористого кремнезема (R = = 100 нм). На рис. 1 представлен ход коэффициентов D вблизи зеркальной поверхности (кривая *1*) и поверхности пористого кремнезема (кривая *2*). Из рис. 1 видно, что вблизи зеркальной поверхности алюминиевой пластины коэффициент диффузии D имеет в пределах ошибки постоянную величину $D \approx 6\times10^{-8}$ см^2/с и не изменяется при переходе в свободный раствор на расстояниях от пластины до 3–5 мм. Наоборот, измерения D вблизи (<100 мкм) пористой поверхности кремнезема и в свободном растворе показывают его рост по мере продвижения вглубь раствора до 1–1.5 мм,

[1] Авторы статьи выражают благодарность Логинову Б.А. (нач. лаборатории атомной модификации и анализа поверхности полупроводников Московского государственного института электронной техники (МИЭТ)) за помощь в исследованиях, проведенных на туннельном атомно-силовом микроскопе SM-2000 в лаборатории микро- и нанотехнологий Калининградского государственного технического университета.

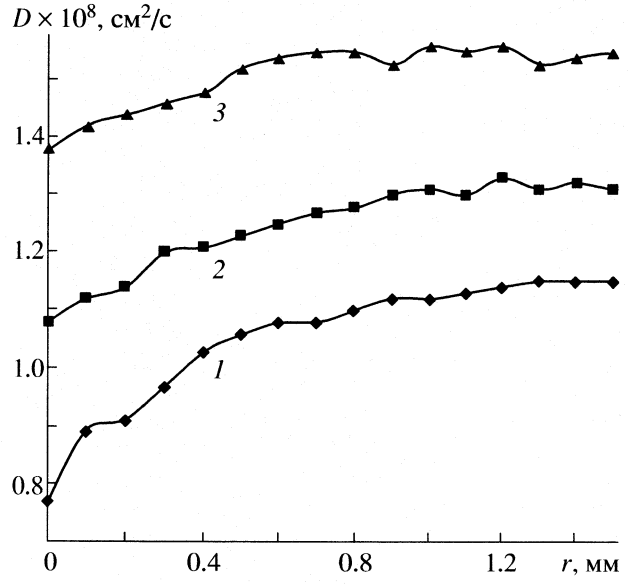


Рис. 2. Зависимости коэффициента диффузии D латексных наночастиц (R = 30 нм) от расстояния r до поверхности анодированного алюминия при различных температурах: 6 (*1*), 10 (*2*), 16°C (*3*).

т.е. на макроскопические расстояния по сравнению с размерами наночастиц.

В следующей серии экспериментов исследована динамика наночастиц в воде вблизи пористой поверхности анодированного алюминия. На рис. 2 представлен ход коэффициента диффузии наночастиц (R = 30 нм) при различных температурах раствора вблизи пористой поверхности анодированного алюминия. Отмечено характерное нарастание коэффициентов диффузии наночастиц при всех изученных температурах с увеличением расстояния от пористой поверхности анодированного алюминия (рис. 2).

Из сравнения рис.1 и 2 видно, что шероховатая поверхность существенно влияет на коэффициент диффузии по сравнению с зеркальной поверхностью алюминия. При приближении к шероховатой поверхности на расстояние <100 мкм коэффициент диффузии стремился к своему минимальному значению. При удалении от поверхности на расстояние >1.5–2.5 мм D асимптотически стремился к своему максимальному значению в свободном растворе.

Аналогичные по своему характеру зависимости получены и для других размеров латексных наночастиц (R = 50 нм) при температурах 18, 23 и 30°C и наночастиц R = 600 нм при 30°C. Вдали от поверхности коэффициент диффузии наночастиц с различными радиусами отличался друг от друга в соответствии с формулой Эйнштейна (5) как обратно пропорциональная зависимость от радиусов частиц. Причем указанная зависимость от размеров наночастиц оставалась верной во всем изученном диапазоне температур. Следует отметить, что при больших значениях радиусов наночастиц (R = 600 нм) возрастал разброс экспериментальных точек на кривой хода коэффициента диффузии D при малых расстояниях от пористой поверхности.

Полученные закономерности изменения коэффициента диффузии наночастиц вблизи пористой поверхности ранее в литературе не рассматривались и представленные экспериментальные данные являются новыми и поэтому требуют подробного обсуждения. Представленный в работе экспериментальный материал по изучению динамики наночастиц вблизи пористой поверхности твердого тела был предварительно обсужден на научных конференциях [8, 9].

В работе сделано предположение, что пористая гидрофильная поверхность (кремнезем или анодированный алюминий) структурирует адсорбционные слои из молекул воды в соответствии со структурой твердой поверхности. С целью выяснения структуры твердой поверхности исследована поверхность анодированного алюминия методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с кантилевером радиуса 10 нм. Показано, что поверхность анодированного алюминия представляет собой нерегулярное чередование вершин и впадин высотой и глубиной до 15 нм и более; имеются впадины шириной до 177 нм и локальной ширины в среднем 18.7 нм. При этом статистика распределения пор носит гауссовый характер. При определении топологии поверхности пленок анодированного алюминия было установлено, что она отличается от топологии плоскости и имеет значение фрактальной размерности 2.16 ± 0.01. Таким образом, анодированная поверхность алюминия имеет низкоразмерную топологию, по-видимому, фрактальную. Существует также анизотропия фрактальности поверхности анодированного алюминия. Из литературных данных по кремнезему известно, что фрактальная (хаусдорфова) размерность пористого кремнезема равна 2.3. Таким образом, на гидрофильной поверхности адсорбционные слои воды могут иметь структуру, повторяющую структуру поверхности.

В работе получена аналитическая зависимость хода кривых коэффициентов диффузии D при удалении от поверхности пористого тела:

$$D(r) = D_\infty - (D_\infty - D_0)(r/r_0)^{-\theta}, \qquad (6)$$

где D_∞ – коэффициент диффузии в свободной жидкости, D_0 – коэффициент диффузии вблизи поверхности твердого тела (на минимальном расстоянии r_0 от поверхности пористого тела). С другой стороны, известно, что подобная степенная зависимость коэффициента диффузии наночастиц характерна для броуновского движения на фракталах [10–12]:

$$D \sim r^{-\theta}, \quad (7)$$

где θ – показатель аномальной диффузии, θ > 0. Сделано предположение, что наблюдаемые экспериментальные зависимости хода коэффициента диффузии D наночастиц вблизи поверхности пористого тела представляют собой результат броуновского движения частиц по законам аномальной диффузии Леви [11, 12], связанной с фрактальностью анализируемых объектов.

Изменение характера диффузии на фракталах, как известно, обусловлено сложной геометрией траекторий молекул и наночастиц: в него вносят вклад извилистость путей, разрывы, пустоты, перемежаемость траекторий [12]. Все вышесказанное относится к случайным блужданиям молекул и возбуждений на твердых фракталах [13], а также к молекулярному движению в жидкости в порах кремнезема [14]. Можно предположить, что адсорбционный слой из молекул воды на границе с пористой гидрофильной поверхностью самоорганизуется в результате образования сетки водородных связей с фрактальной поверхностью твердого тела в структуру, подобную фрактальной. В этом случае и размерность траектории случайного блуждания наночастицы будет также подобна фрактальной. Рассмотрим, основываясь на данном предположении, полученные экспериментальные результаты.

Известно [11, 12], что показатель аномальной диффузии θ связан с фрактальной размерностью траектории диффузионного движения наночастиц соотношением:

$$d_w = 2 + \theta. \quad (8)$$

С помощью формулы (6) вычислены значения показателей аномальной диффузии θ для различных размеров латексных наночастиц при различной температуре растворов, и методом наименьших квадратов по формуле (8) рассчитаны значения фрактальной размерности d_w траекторий наночастиц (таблица). Необходимо отметить, что в работе не удалось провести экспериментальные исследования при $t > 35$°C, поскольку различие в величинах D вблизи поверхности и в свободном растворе практически уже не регистрировалось на нашей установке.

Из данных таблицы видно, что с увеличением температуры раствора уменьшается фрактальная размерность d_w траектории наночастиц с радиусом 50 нм вблизи пористой поверхности анодированного алюминия. При смене анодированного алюминия на кремнезем, имеющего поры примерно такого же размера, и при одновременном увеличении размеров наночастиц до R = 100 нм, фрактальная размерность d_w траектории наночастиц практически не меняется. При зондировании структуры адсорбционного слоя наночастицами меньшего размера R = 30 нм в диапазоне температур t = 6–30°C, получены аналогичные уменьшающиеся значения d_w с повышением температуры (таблица). При исследовании диффузионных процессов наночастиц большего радиуса (R = 600 нм) при t = 30°C установлено, что также имеются структурные ограничения ("геометрические стеснения" [15]) на свободное броуновское движение наночастиц вблизи пористой поверхности анодированного алюминия (θ > 0). На рис. 3 проиллюстрировано уменьшение значений фрактальной размерности траекторий латексных наночастиц размерами

Значения коэффициента аномальной диффузии θ и фрактальной размерности d_w траектории диффузионного движения латексных наночастиц радиуса R вблизи пористых поверхностей при различных температурах

t, °C	θ	d_w
Анодированный алюминий R = 50 нм		
18	0.428	2.428
23	0.421	2.421
30	0.338	2.338
Анодированный алюминий R = 30 нм		
6	0.525	2.525
10	0.516	2.516
16	0.516	2.516
23	0.330	2.330
Анодированный алюминий R = 600 нм		
30	0.568	2.568
Кремнезем R = 100 нм		
30	0.323	2.323

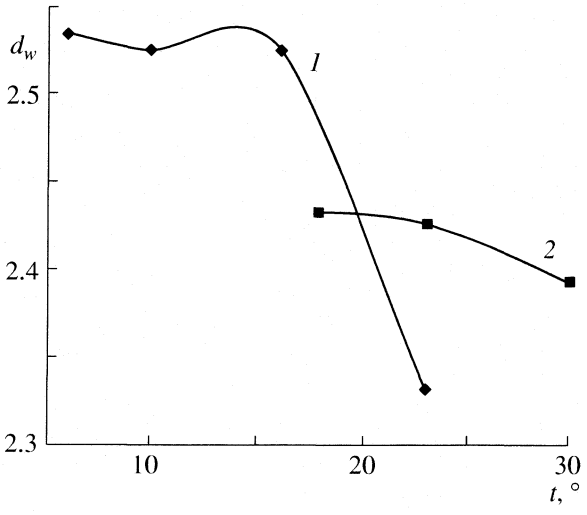


Рис. 3. Зависимости фрактальной размерности траектории движения d_w от температуры раствора для латексных наночастиц различных размеров R = 30 (*1*) и 50 нм (*2*).

$R = 30$ нм (кривая *1*) и $R = 50$ нм (кривая *2*) с повышением температуры раствора.

Исследования химической структуры поверхности анодированного алюминия [16] показывают, что существует симметричное расположение ОН-групп вокруг атомов алюминия на поверхности анодированного алюминия. Вместе с тем, реальная фрактальная структура расположения атомов алюминия на поверхности будет деформировать пространственную структуру сетки водородных связей молекул воды, которая будет создана в соответствии со структурным и энергетическим хаосом атомов на поверхности. Таким образом, структура приповерхностного слоя воды может иметь фрактальное строение, близкое к фрактальной структуре расположения атомов алюминия на поверхности, с которой молекулы воды граничат. Причем эти структуры могут быть протяженными в объем раствора.

Можно предположить, что структурированный фрактальной поверхностью слой воды вблизи поверхности твердого тела организован таким образом, что наночастицы движутся по каналам до определенных расстояний, на которых "память" о структуре поверхности исчезает. При этом с повышением температуры фрактальная (хаусдорфова) размерность каналов увеличивается, что физически означает их разрушение и переход к изотропной трехмерной структуре раствора, а микрогетерогенность системы уменьшается. Известно [11, 12], что в изотропной среде фрактальная размерность броуновской траектории стремится к значению $d_w = 2$, что находится в согласии с уменьшением d_w в температурных исследованиях диффузионных процессов наночастиц в нашей работе. Следует отметить, что структуры из молекул воды флуктуируют в результате обмена частиц с высокой скоростью, и "время памяти" структуры для жидкостей составляет $\tau \approx 10^{-13}$–10^{-11} с [2, 17]. Вместе с тем, временное разрешение при измерении корреляционной функции на нашей экспериментальной установке составляет $\tau = 2.5 \times 10^{-8}$ с, и среднестатистическая структура адсорбционного слоя из молекул воды, которая влияет на скорость диффузии броуновского движения наночастиц вблизи пористой поверхности, остается неизменной.

Представляло интерес по данным температурных измерений построить зависимость Аррениуса, отражающую зависимость коэффициента диффузии от температуры [7]:

$$D = A\exp(-\Delta E/RT), \qquad (9)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, ΔE – энергия активации процесса диффузии броуновских наночастиц. Если предположить, что $A = \text{const}$, можно определить энергии активации ΔE процесса диффузии наночастиц в приповерхностном слое, а также в свободной жидкости. В наших экспериментах значения ΔE оказались равными соответственно 30.7 и 46.0 кДж/моль вблизи поверхности и в свободном растворе. Полученные значения энергии активации диффузии наночастиц показывают, что приповерхностный слой воды более "рыхлый" и имеет другую структуру, чем вода в свободном объеме, где она представляет собой жесткую льдоподобную структуру [2].

Таким образом, проведенные исследования броуновского движения в воде латексных наночастиц методами молекулярного рассеяния света показали, что вблизи пористой поверхности твердого тела вода структурирована и имеет низкоразмерную топологию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бриллиантов Н.В., Перекатов О.П.* Молекулярная динамика неупорядоченных сред. М.: Изд-во МГУ, 1996. С. 159.
2. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 184.
3. *Лозовая Т.Н., Потапов А.В., Салецкий А.М.* // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 6. С. 3.
4. *Андреев Г.А., Лозовая Т.В., Потапов А.В., Салецкий А.М.* Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94. № 1. С. 20.
5. Вода – космическое явление / Под ред. Ю.А. Рахманина, В.К. Кондратова. М., 2002. С. 427.
6. *Чудновский В.М., Леонова Г.Н., Скопинов С.А. и др.* Биологические модели и физические механизмы лазерной терапии. Владивосток: Дальнаука, 2002. С. 157.
7. *Фабелинский И.Л.* // УФН. 1997. Т. 167. № 7. С. 721.
8. *Брюханов В.В., Иванов А.М., Самусев И.Г.* // Матер. 5-ой междунар. науч. конф. 15–17 июня, Астана. Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 2006. Ч. 2. С. 69.
9. *Самусев И.Г., Брюханов В.В., Иванов А.М.* // Матер. 2-й Теренинской науч.-практич. конф. "Взаимодействие света с веществом", 5–6 мая 2006 г. Калуга: Изд. КГПУ, 2006. С. 58.
10. *Мосолов А.Б.* // ЖЭТФ. 1991. Т. 99. № 1. С. 295.
11. *Зеленый Л.М., Милованов А.В.* // УФН. 2004. Т. 174. № 8. С. 809.
12. *Учайкин В.В.* // Там же. 2003. Т. 173. № 8. С. 847.
13. *Пьетронеро Л., Тозатти Э.* // Сб. науч. тр. VI междунар. симпоз. по фракталам в физике. М., 1988. С. 575.
14. *Брюханов В.В., Иванов А.М., Самусев И.Г.* // Оптический журн. 2005. № 12. С. 20.
15. *Суханов А.Д., Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2073.
16. *Вёнцек З.* // Хим. пром-сть. 2002. № 12. С. 2.
17. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. С. 399.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 331–336

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 53.091:549.6

МЕХАНОСОРБЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПЕРОВСКИТОМ $CaTiO_3$. СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ

© 2008 г. А. М. Калинкин

Российская академия наук, Кольский научный центр, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты

E-mail: kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 10.11.2006 г.

Исследованы процессы, протекающие при механической активации перовскита $CaTiO_3$ в центробежно-планетарной мельнице в атмосфере CO_2 и в воздушной среде. Установлено, что механическая активация в атмосфере CO_2 сопровождается значительной хемосорбцией диоксида углерода перовскитом с образованием карбонатных групп не только на поверхности, но и в объеме структурно разупорядоченных частиц титаната кальция. Получено, что после 50 мин механической активации в атмосфере диоксида углерода содержание CO_2 в образцах перовскита составляет 12.8%. Обнаружено, что атмосфера углекислого газа способствует более интенсивному накоплению структурных нарушений в перовските при механических воздействиях, в то время как его диспергирование более эффективно протекает в воздушной среде.

Известно, что под влиянием повторяющихся механических воздействий на твердое вещество (сорбент) сорбция молекул газа существенно возрастает, причем это увеличение нельзя объяснить развитием поверхности твердого тела в результате его деформации и разрушения, сопутствующих измельчению. Механическая активация (МА) также может инициировать протекание реакций на поверхности твердого тела с участием молекул окружающей газовой среды, в том числе неожиданных, которые не наблюдаются в обычных условиях. Указанные процессы получили название трибо- (от греч. τριδη – трение) [1] или механосорбционных [2–5].

Практическое значение исследования механосорбционных явлений связано с адсорбционным понижением прочности твердых тел (эффект Ребиндера) и, как следствие, с возможностью уменьшения энергетических затрат при диспергировании, а также с управлением процессами агрегации в порошках, которые заметно влияют на удельную поверхность при тонком измельчении. Кроме того, существует внутренняя связь механически индуцированных сорбционной способности, каталитической активности и реакционной способности твердых веществ в гетерофазных химических реакциях [6]. Не исключена возможность применения механосорбции для селективного извлечения газов из их смесей.

Механосорбция, как и другие механохимические явления, является результатом сложной комбинации крайне неравновесных процессов, сопровождающих механическое воздействие на твердое тело, включая химические, деформационно-структурные, диффузионные, термические, электромагнитные, эмиссионные и другие. Касаясь природы механосорбции, следует отметить два основных фактора – появление свежей (ювенильной) поверхности с активными центрами, возникающими в результате разрыва химических связей при раскалывании частиц, и образование дефектов кристаллической структуры как двух путей релаксации механических напряжений [1–5].

При исследовании механосорбции водорода поверхностью кварца было выявлено, что активные центры возникают не только при раскалывании частиц, но и в процессах трения уже сформированной ("старой") поверхности. С ростом дисперсности вклад первой составляющей, которая доминирует в начале диспергирования, снижается, а второй – увеличивается и начинает преобладать [7]. Возникающие и мигрирующие в результате пластических деформаций точечные и линейные дефекты кристаллической решетки могут служить своеобразными каналами повышенной диффузии физически и хемосорбированных молекул газа в наружные слои частиц [1–5]. В этой связи различают трибоадсорбцию и трибоабсорбцию [1].

Следует разграничить механосорбционные процессы и реакции механохимического синтеза в системе газ – твердое тело, протекающие, например, при измельчении ряда металлов в атмосферах хлора, азота, кислорода, водорода, CO [1]. Во втором случае поглощение газов сопровождается количественным превращением исходных веществ в соответствующие индивидуальные соединения (хлориды, нитриды, оксиды, гидриды, карбонилы),

идентифицируемые, в частности, методом рентгенофазового анализа. Механосорбция является здесь необходимой промежуточной стадией образования продукта механохимической реакции.

Традиционно механосорбция рассматривается как поглощение относительно небольшого количества газа (<1%) поверхностью или тонким наружным слоем частиц сорбента. Если в ходе МА количество поглощенного газа сопоставимо с количеством твердого вещества, то это обычно служит явным указанием на протекание механохимического синтеза. Ранее нами обнаружено [8, 9], что диопсид $CaMgSi_2Os_6$, волластонит $CaSiO_3$ и другие Ca- и Mg-содержащие силикаты не укладываются в эту классификацию, по крайней мере по отношению к CO_2. В отсутствие механических воздействий при нормальных условиях окружающей среды скорость взаимодействия с углекислым газом для указанных минералов (слагающих весьма устойчивые горные породы) практически равна нулю. Наряду с этим, МА силикатов сопровождается селективным поглощением ими больших количеств CO_2 с образованием карбонатных ионов. В результате продолжительного истирания на воздухе или обработки в центробежно-планетарной мельнице в атмосфере диоксида углерода содержание CO_2 в образцах превышает 20%, что сопоставимо с содержанием кальция и магния в исходном силикате. В этом случае можно было бы предположить протекание реакции механохимической трансформации силикатов в соответствующие карбонаты – кальцит $CaCO_3$, доломит $CaMg(CO_3)_2$ и другие. Например, для волластонита эта реакция имеет вид:

$$CaSiO_3 + CO_2 = CaCO_3 + SiO_2.$$

Однако глубокая механически индуцированная карбонизация кальций- и магнийсодержащих силикатов происходит на фоне общей аморфизации образцов и не сопровождается появлением в рентгенограммах рефлексов карбонатов и других кристаллических фаз. Специальными экспериментами с использованием комплекса методов физико-химического анализа показано, что большие количества диоксида углерода, поглощенного силикатами, не приводят к образованию аморфного карбоната кальция и не могут быть объяснены поверхностной хемосорбцией CO_2 [10–12]. Полученные данные указывают на массированное проникновение молекул газа в объем частиц и их "растворение" в структурно разупорядоченной силикатной матрице в виде CO_3^{2-}-групп. В результате образуется аморфное вещество, подобное карбонатсодержащим стеклам, полученным закалкой силикатных расплавов, в которых был растворен CO_2 при высоких температурах (~1500°C) и давлениях газа (~1 ГПа) [8, 9].

Цель данной работы – изучение механосорбции CO_2 перовскитом и сравнение структурно-химических изменений $CaTiO_3$ при МА в углекислом газе и в воздушной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $CaTiO_3$ проводили на основе механохимического метода [13]. $CaCO_3$ "х.ч." и диоксид титана рутильной модификации "х.ч." подвергали совместной обработке в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [4] при центробежном факторе 60 *g* в течение 5 мин. В барабан помещали 200 г стальных шаров диаметром 5 мм и 20 г смеси. Для минимизации намола (тонкодисперсного железа за счет самоистирания материала мельницы) применяли предварительную футеровку барабанов и шаров, а также периодическое принудительное перемешивание загрузки по методике [14]. Обработанный в мельнице материал прессовали в таблетки и прокаливали при 1200°C в течение 4 ч. Полученное вещество, согласно данным РФА и химического анализа, являлось однофазным продуктом, представляющим собой кристаллический титанат кальция $CaTiO_3$.

МА перовскита проводили в аналогичных условиях при отношении массы шаров к массе минерала, равном 20 : 1. Начальная масса образца составляла 10 г. Опыты по МА в воздушной среде выполнялись при относительной влажности воздуха в лаборатории 30–50% и среднем содержании CO_2, равном 0.03 об. %. Перед экспериментом по МА в среде диоксида углерода барабан с шарами и образцом в течение 2 мин продували слабой струей углекислого газа из баллона, вытесняя воздух, плотность которого в 1.5 раза меньше плотности CO_2. С целью осушки газ предварительно пропускали через колонку с прокаленным хлористым кальцием. Операцию заполнения барабана CO_2 повторяли после каждого отбора пробы (~1 г) и после каждых 2 мин МА, при этом перед заполнением углекислым газом загрузку принудительно перемешивали. Дезагрегацию порошков проводили кратковременной обработкой их в мельнице в течение 10 с с предварительным добавлением этилового спирта в количестве 5% от массы вещества. Максимальная продолжительность МА составила 50 мин, что соответствует подведенной энергии ~150 МДж/кг.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α-излучение). ИК-спектры снимали в таблетках бромида калия на спектрометре UR-20. Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдеи. Навеска вещества составляла 0.5 г, скорость нагрева – 10 К/мин. Чувствительность ТГ – 200 мг, ДТА – 1/5, ДТГ – 1/10. Содержание CO_2 в образцах определяли объемным методом [15] с помощью экспресс-анализатора АН-7529. Измерение

удельной поверхности проводили методом тепловой десорбции азота на установке FlowSorb II 2300 (Micromeritics).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В отсутствие механических воздействий при нормальных условиях окружающей среды перовскит устойчив по отношению к углекислому газу. По данным химического анализа в исходном перовските, представляющем собой порошок светло-коричневого цвета с удельной поверхностью 0.3 ± 0.1 м^2/г, содержится $0.05 \pm 0.02\%$ CO_2. С учетом площади, занимаемой одной молекулой диоксида углерода (21.6 Å^2 [16]), указанное содержание углекислого газа может быть объяснено адсорбцией атмосферного CO_2 на поверхности $CaTiO_3$.

МА перовскита в углекислом газе сопровождается значительным поглощением CO_2, причем после 50 мин мехобработки степень карбонизации, т.е. выраженное в массовых процентах содержание диоксида углерода в МА-образце перовскита, достигает $c = 12.8 \pm 0.5\%$ CO_2. При МА в воздушной среде эта величина составляет 1% (за счет поглощения атмосферного диоксида углерода). Данные по кинетике поглощения CO_2 приведены в [17].

Поглощенный углекислый газ присутствует в образцах перовскита после МА в атмосфере CO_2 в виде карбонатных ионов. На это указывает появление в ИК-спектрах расщепленной полосы ν_3 валентных колебаний CO_3^{2-}-группы в области 1520–1400 см$^{-1}$, интенсивность которой растет с увеличением времени активации, что согласуется с увеличением содержания CO_2 в МА-образцах (рис. 1). Аналогичная полоса была зафиксирована ранее в ИК-спектрах МА-силикатов Ca и Mg [8–11]. Расщепление этой полосы может быть обусловлено как искажением геометрии CO_3^{2-}-иона, так и присутствием структурно неэквивалентных карбонатных групп. Уширение полос поглощения в ИК-спектре в области 700–400 см$^{-1}$ и ухудшение их разрешения свидетельствует о нарастании дефектов кристаллической решетки с увеличением продолжительности МА, что подтверждается приведенными ниже данными рентгеновской дифракции.

МА перовскита приводит к уширению и уменьшению интенсивности линий в рентгенограммах, причем в атмосфере CO_2 процесс выражен отчетливее, чем в воздушной среде (рис. 2). Анализ уширения пиков проведен с использованием метода аппроксимаций [18]. Определение размера кристаллитов и величины микронапряжений проводили по отражениям 110 и 220, используя функцию Гаусса. В этом случае интегральная ширина линий β связана с размером кристаллитов D и величиной микронапряжений $\Delta d/d$ соотношением

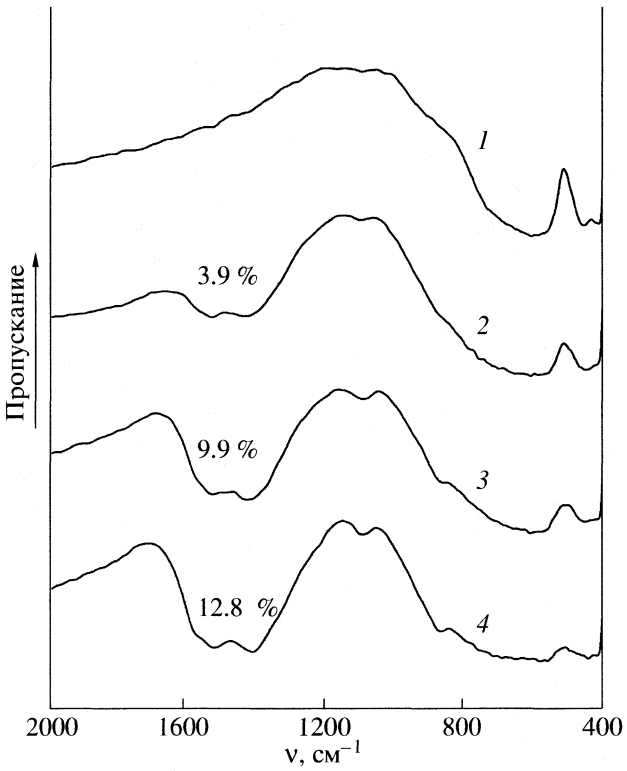


Рис. 1. ИК-спектры перовскита: *1* – исходный образец; *2*, *3* и *4* – после 6, 20 и 50 мин МА в атмосфере углекислого газа соответственно. У полос в области 1500 см$^{-1}$ показаны содержания CO_2 в образцах (мас. %).

$$(\beta\cos\theta)^2 = (\lambda/D)^2 + [4(\Delta d/d)\sin\theta)]^2,$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что уширение дифракционных максимумов обусловлено как уменьшением размера кристаллитов, так и увеличением микронапряжений (рис. 3). Наиболее интенсивно эти процессы протекают в первые 10 мин МА, затем скорость изменений существенно уменьшается. Из приведенных на рис. 3 данных следует, что МА перовскита в атмосфере CO_2 приводит к более выраженным структурным нарушениям по сравнению с МА в воздушной среде. Это указывает на то, что углекислый газ, хемосорбированный на поверхности, а также проникший в наружные слои частиц с образованием карбонатных ионов, по-видимому, препятствует процессам структурной релаксации, способствуя стабилизации образованных дефектов [19].

Вместе с тем, согласно полученным результатам уменьшение размера кристаллитов более эффективно происходит в воздушной среде (рис. 3). Интересно отметить, что эта тенденция прослеживается при сравнении данных по удельной поверхности МА-образцов (рис. 4). В течение первых минут обработки происходит диспергирование,

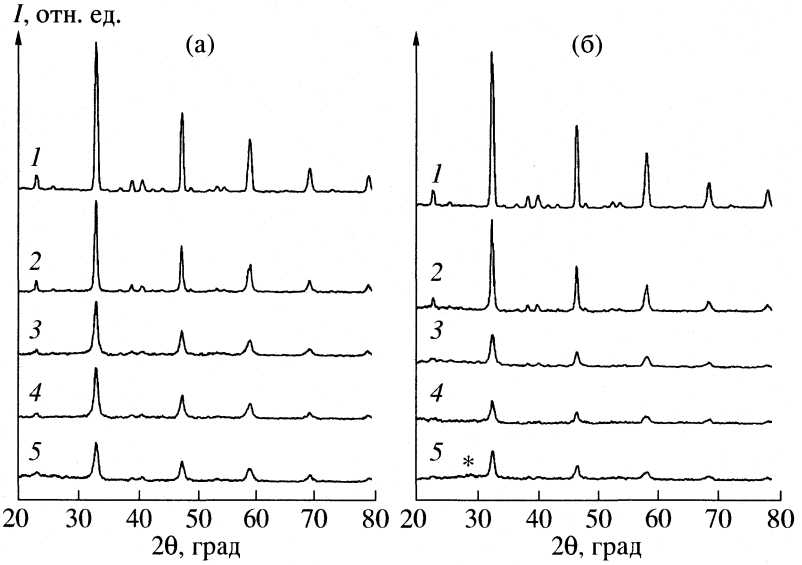


Рис. 2. Рентгенограммы перовскита после механической активации в воздушной среде (а) и в атмосфере CO_2 (б): *1* – исходный образец, *2*, *3*, *4* и *5* – после 2, 10, 30 и 50 мин МА соответственно; *I* – интенсивность.

на которое почти не влияет атмосфера измельчения. В дальнейшем при МА в атмосфере CO_2 рост удельной поверхности прекращается и изменяется очень незначительно. В воздушной среде $S_{уд}$ монотонно увеличивается в течение первых 30 мин МА, достигая значения, в 4 раза превышающего аналогичную величину после МА в атмосфере углекислого газа (рис. 4). Этот результат является достаточно неожиданным, поскольку обычно в присутствии сорбционно-активной среды вследствие действия эффекта Ребиндера диспергирование более эффективно, чем в инертной атмосфере [1, с. 265]. Вместе с тем, пониженные значения удельной поверхности при МА в углекислом газе по сравнению с МА в воздухе могут быть обусловлены двумя обстоятельствами: усилением молекулярноплотной агрегации частиц под влиянием внешних сжимающих усилий и увеличением пластичности зерен за счет взаимодействия с окружающей средой [20, с. 42].

На рис. 4 пунктиром обозначена кривая удельной поверхности дезагрегированных порошков, полученных при МА в CO_2. Из сопоставления положения кривых на рис. 4 следует, что относительно низкие значения $S_{уд}$ при МА в углекислом газе вызваны не только агрегацией, но и повышением пластичности обрабатываемого вещества за

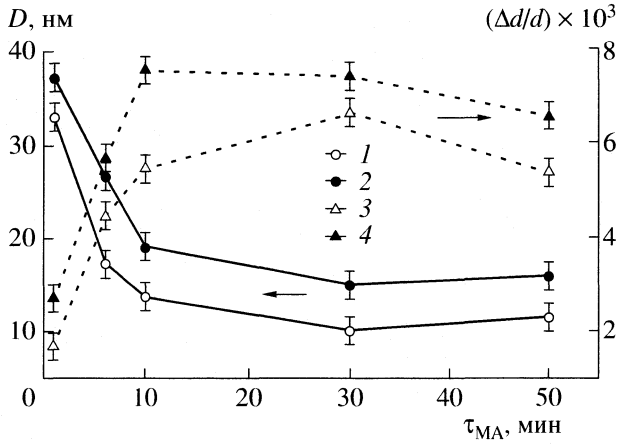


Рис. 3. Размер кристаллитов D (*1*, *2*) и микродеформации $\Delta d/d$ (*3*, *4*) перовскита при МА в воздушной среде (*1*, *3*) и в атмосфере CO_2 (*2*, *4*).

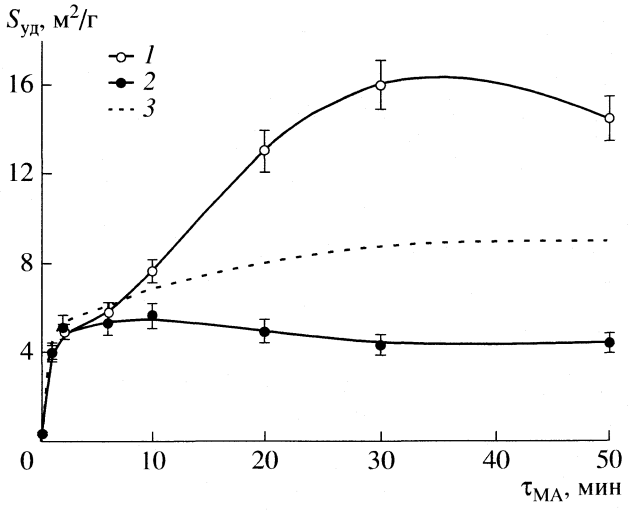


Рис. 4. Удельная поверхность образцов перовскита: *1* – после МА в воздушной среде; *2* – после МА в атмосфере CO_2; *3* – дезагрегированные порошки после МА в атмосфере CO_2.

счет поглощения CO_2. Твердость $CaTiO_3$ по шкале Мооса равна 5.5–6.0, а кальцита $CaCO_3$ – 3.0 [21]. Можно ожидать, что внедрение молекул углекислого газа в объем частиц с образованием карбонатных ионов будет изменять их твердость в направлении от перовскита к кальциту, т.е. пластичность в этом случае действительно должна возрастать.

МА перовскита в центробежно-планетарной мельнице в течение 30–50 мин приводит к заметному снижению интенсивности всех рефлексов, но полной аморфизации не наблюдается (рис. 2). Диопсид $CaMgSi_2O_6$ [9] и сфен $CaTiSiO_5$ [11] в ходе экспериментов по МА в сопоставимых условиях становятся практически рентгеноаморфными. Это отличие может быть связано с особенностями строения минералов. В основе структуры перовскита лежит кристаллохимически очень устойчивый трехмерный каркас из вершинно-связанных Ti-октаэдров, расположенных по узлам кубической ячейки, характеризующейся плотнейшей упаковкой атомов кислорода [22]. Структура диопсида основана на бесконечных цепочках $(SiO_3)_n$, соединенных катионами кальция и магния [23]. Особенностью строения сфена является ажурная постройка из Ti-октаэдров, обобществляющих свои вершины с кремнекислородными тетраэдрами [22]. В силикатах и титаносиликатах SiO_4 тетраэдр – очень стабильный структурный элемент, почти не изменяющий правильной формы и размеров вследствие большой прочности связи кремний–кислород. Гораздо менее прочны связи, соединяющие постройки кремнекислородных тетраэдров. В результате при МА силикатов эти связи деформируются и рвутся относительно легко, при этом ближний порядок в SiO_4 тетраэдрах практически не нарушается. Это, по-видимому, является причиной меньшей устойчивости структур диопсида и сфена к механическим воздействиям по сравнению с перовскитом.

Ранее обнаружено, что поглощение CO_2 силикатами кальция и магния при МА не сопровождается появлением в рентгенограммах линий кальцита и других карбонатных минералов, даже при содержании карбоната в образцах, превышающем 35% [9]. Как отмечено выше, отсутствие рефлексов карбонатных минералов не может быть объяснено поверхностной хемосорбцией диоксида углерода или образованием аморфных карбонатов. В отличие от силикатов кальция и магния, МА перовскита в атмосфере CO_2 в течение 50 мин приводит к появлению очень слабого уширенного основного рефлекса кальцита (104), отмеченного звездочкой на кривой *5*, рис. 2б. При отжиге образца в интервале 200–350°C (область кристаллизации кальцита из аморфного $CaCO_3$ [24]) интенсивность этой линии несколько возрастает. Это свидетельствует о том, что при длительной МА перовскита в CO_2 в определенной степени протекает реакция

$$CaTiO_3 + CO_2 = CaCO_3 \text{ (кальцит)} + TiO_2. \quad (1)$$

Следует отметить, что линии диоксида титана (рутил, анатаз) в рентгенограммах отожженных МА-образцов отсутствуют, по-видимому, вследствие его малого содержания и невысокой степени кристалличности. На основе измерения интегральной интенсивности основного рефлекса кальцита была проведена оценка его содержания в образце перовскита после 50 мин МА в углекислом газе с использованием эталонного метода [25]. В качестве эталона использовали реактивный $CaCO_3$ (кальцит) квалификации "х.ч.".

Согласно полученным данным содержание кальцита в образце перовскита после 50 мин МА в углекислом газе не превышает 5%. Вместе с тем, по результатам анализа на CO_2 в пересчете на карбонат кальция в образце формально содержится $29 \pm 1\%$ $CaCO_3$. Это свидетельствует о том, что в результате механически индуцированного поглощения углекислого газа лишь небольшая доля перовскита разлагается по реакции (1) с образованием карбоната кальция и диоксида титана как самостоятельных фаз. Основная часть диоксида углерода по аналогии с изученными ранее силикатами кальция и магния (диопсидом $CaMgSi_2O_6$, волластонитом $CaSiO_3$ и другими) [8–10], а также титаносиликатом кальция (сфеном $CaTiSiO_5$) [11] присутствует в виде карбонатных ионов, внедренных в разупорядоченную в ходе МА титанатную матрицу.

Причина, по-видимому, заключается в том, что матрица $CaTiO_3$, структура которой в неискаженной форме, как уже упоминалось, основана на плотнейшей кубической упаковке кислородных атомов, по стерическим условиям гораздо в меньшей степени способна поглотить или "растворить" CO_2 по сравнению с содержащими обширные пустоты ажурными постройками силикатов и титаносиликатов. В результате превышения количества растворенного диоксида углерода определенного уровня (~12%) происходит выделение фазы карбоната в виде кальцита, а также диоксида титана по реакции (1).

Вместе с тем, при длительности МА в углекислом газе 10–30 мин, т.е. когда фаза $CaCO_3$ не образуется, степень карбонизации изменяется в пределах 6–11 % CO_2, а удельная поверхность с учетом дезагрегации – 7–9 $м^2/г$ (рис. 4). При площади, соответствующей одной молекуле углекислого газа 21.6 $Å^2$ [16], приведенные величины формально соответствуют 30–40 монослоям диоксида углерода, что подтверждает объемный характер механосорбции.

На рис. 5 приведены данные термического анализа образцов перовскита после 30 мин МА в

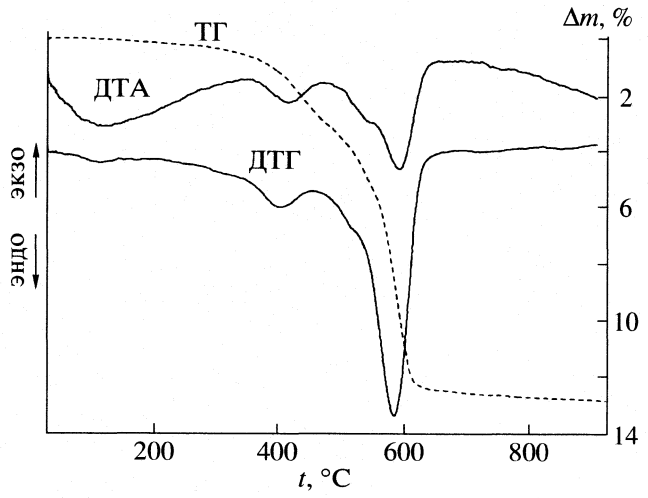


Рис. 5. Данные термического анализа образца перовскита после 30 мин МА в атмосфере CO_2.

атмосфере диоксида углерода. Широкий эндотермический пик кривой ДТА в интервале 80–200°C отвечает удалению адсорбированной воды. Отсутствие экзоэффектов кристаллизации кальцита в интервале 200–350°C подтверждает предположение о незначительном количестве аморфного $CaCO_3$, образующегося в ходе МА по реакции (1). Эндотермические эффекты в области 400–600°C соответствуют разложению карбоната. Наличие трех эндотермических пиков (один из них представлен плечом) на кривой ДТА согласуется с данными ДТГ и, по-видимому, свидетельствует о существовании трех неравноценно связанных карбонатных групп. Следует отметить, что такой характер удаления CO_2 при нагревании отличается от разложения карбоната в МА-диопсиде, которое по данным термического анализа происходит за одну ступень при 600–800°C [10]. Таким образом, расщепление в ИК-спектрах образцов перовскита полосы ν_3 валентных колебаний карбонатных групп (рис. 1) может быть обусловлено не только понижением их симметрии, но и различными способами встраивания в титанатную матрицу.

Автор выражает благодарность О.А. Залкинду и Т.И. Макаровой за помощь в проведении анализа образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32198), гранта "Ведущие научные школы" № НШ-4383.2006.3 и регионального ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хайнике Г.* Трибохимия. М.: Мир, 1987. 582 с.
2. *Ходаков Г.С.* // Коллоидн. журн. 1994. Т. 56. № 1. С. 113.
3. *Бутягин П.Ю.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.
4. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
5. *Болдырев В.В.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203.
6. *Молчанов В.В., Буянов Р.А.* // Там же. 2000. Т. 69. № 5. С. 476.
7. *Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 3. С. 770.
8. *Kalinkina E.V., Kalinkin A.M., Forsling W., Makarov V.N.* // Int. J. Miner. Process. 2001. V. 61. № 4. P. 273.
9. *Калинкин А.М., Политов А.А., Болдырев В.В. и др.* // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 2. С. 233–237.
10. *Kalinkin A.M., Politov A.A., Boldyrev V.V. et al.* // J. Mater. Synt. Proc. 2002. V. 10. № 1. P. 59.
11. *Калинкин А.М., Калинкина Е.В., Васильева Т.Н.* // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 2. С. 190.
12. *Калинкин А.М., Калинкина Е.В., Залкинд О.А., Макарова Т.И.* // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 10. С. 1218.
13. *Аввакумов Е.Г., Пушнякова В.А.* // Хим. технология. 2002. № 5. С. 6.
14. *Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В., Коростелева Т.В.* Способ обработки диэлектрических материалов: А.с. СССР № 1375328 // БИ. 1988. № 7. С. 39.
15. *Дымов А.М.* Технический анализ. М.: Металлургия, 1964. 335 с.
16. *McClellan A.L., Harnsberger H.F.* // J. Colloid. Interface Sci. 1967. V. 23. P. 577.
17. *Калинкин А.М.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3.
18. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1978. С. 129.
19. *Politov A.A., Kalinkin A.M., Kalinkina E.V. et al.* Fourth Intern. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Alloying. Ed. by K.D. Becker and V. Sepelak. Braunschweig, 2003. P. 125.
20. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
21. *Поваренных А.С.* Твердость минералов. Киев: Изд. АН УССР. 1963. 304 с.
22. *Пятенко Ю.А., Воронков А.А., Пудовкина З.В.* Минералогическая кристаллохимия титана. М.: Наука, 1976. 155 с.
23. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Д.* Породообразующие минералы. Т. 2. М.: Мир. 1963. 406 с.
24. *Koga N., Nakagoe Y., Tanaka H.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 318. P. 239.
25. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994. 328 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 337–343

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.45

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ХИРАЛЬНОГО НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА ТЕРЕФТАЛИДЕН-*бис*-2-МЕТИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА *п*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

© 2008 г. Л. А. Онучак*, Р. Ф. Степанова*, С. Ю. Кудряшов*, О. Б. Акопова**

**Самарский государственный университет*

***Ивановский государственный университет*

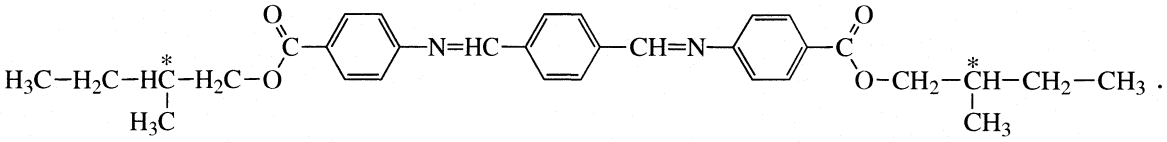
E-mail: onuchak@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 25.12.2006 г.

Изучена термодинамика сорбции *н*-алканов, аренов, альдегидов, моноатомных спиртов и изомерных форм бутандиола-2,3 хиральным нематическим жидким кристаллом – терефталиден-*бис*-2-метилбутиловым эфиром *п*-аминобензойной кислоты в интервале температур, включающем мезофазу и изотропную фазу. Оценены вклады диполь-дипольных и специфических взаимодействий в энтальпию сорбции. Отмечено, что для систем "сорбат–жидкий кристалл" характерны положительные отклонения от идеальности, обусловленные энтальпийным фактором. Установлено, что мезофаза исследованного жидкого кристалла обладает селективностью к оптическим изомерам бутандиола-2,3 ($\alpha_{R/S}$ = 1.03, в интервале 140–150°C). Показана важная роль образующихся молекулярных Н-комплексов "диол–жидкий кристалл" в механизме хирального распознавания оптических изомеров бутандиола-2,3 в условиях газо-жидкостной хроматографии.

Термодинамическое изучение систем немезоген–жидкий кристалл (ЖК) экспериментальными и статистико-термодинамическими методами проведено для ахиральных нематических ЖК с вытянутой анизометричной формой молекул (каламитные нематики) [1, 2]. Поведение хиральных каламитных нематиков как анизотропных растворителей для немезогенных соединений изучено, в основном, на примере ЖК производных холестерина [3–5].

Цель данной работы – экспериментальное изучение термодинамических характеристик сорбции из газовой фазы некоторых предельных и ароматических углеводородов, альдегидов и спиртов, в том числе различных изомерных форм бутандиола-2,3, хиральным нематическим жидким кристаллом терефталиден-*бис*-2-метилбутиловым эфиром *п*-аминобензойной кислоты (ТМБАБ):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расположенные на обоих концах молекулы ТМБАБ 2-метилбутильные радикалы содержат асимметричный атом углерода, что вызывает спиральную закрученность нематической мезофазы (*N**) в соответствующем температурном интервале: *C* 123.5° *N** 177.5° *I*.

В качестве сорбатов использовали 24 органических соединения различных классов. Их физико-химические свойства – поляризуемость (α), дипольный момент молекул (μ), температура кипения (T_b) [6], а также коэффициенты *A*, *B*, *C* и *D* [7] для расчета давления насыщенного пара при температуре исследования представлены в табл. 1.

Газохроматографический эксперимент проводили на хроматографе Цвет-100 с пламенно-ионизационным детектором с использованием стальной колонки (1 м × 3 мм), заполненной сорбентом – 15% ТМБАБ на хроматоне N AW; газноситель – азот. Эксперименты проводили в изотермическом режиме в интервале температур от 115 до 192°C, включающем кристаллическую (*C*),

Таблица 1. Физико-химические свойства исследованных немезогенных органических соединений

№	Сорбат	α, Å^3	μ, D	t_b, °C	$-A$	$-B$	C	$D \times 10^{-6}$
1	*н*-Гептан	13.62	0	98.4	14.12388	8030.070	108.14610	12.04855
2	*н*-Октан	15.45	0	125.8	7.37874	6981.936	65.77825	3.380923
3	*н*-Декан	19.12	0	174	7.768817	8163.335	69.76469	2.620333
4	*н*-Ундекан	20.96	0	195.8	17.37222	11585.210	134.08730	9.453252
5	*н*-Тридекан	24.63	0	234	12.30367	10991.810	101.61960	4.958213
6	Бензол	10.43	0	80.1	8.433613	6281.040	71.10718	6.198413
7	Этилбензол	14.1	0.4	136.2	9.553983	7638.082	79.79371	5.653180
8	*м*-Ксилол	14.1	0.3	139.1	9.106679	7556.611	76.86698	5.403634
9	*п*-Ксилол	14.1	0.1	138.4	9.527348	7637.951	79.55720	5.748969
10	*о*-Ксилол	14.1	0.5	144.4	10.06059	7946.229	83.32184	5.939742
11	Бутаналь	8.2	2.6	75.7	13.99761	7594.439	106.74360	13.22122
12	Бутен-2-аль	8.01	3.44	102.4	12.00557	7857.160	95.47128	8.724613
13	Гексаналь	11.87	2.75	131	10.6744	7962.359	87.30592	7.049212
14	Бензальдегид	12.36	1.7	179	7.466241	8179.517	67.87778	2.428505
15	Этанол	5.08	1.7	78.5	5.089412	6606.453	53.17030	0.5954048
16	Пропанол-1	6.92	1.7	97.2	7.702226	8002.693	71.71697	0.3950448
17	Бутанол-1	8.75	1.8	117.7	9.882614	9127.496	86.72214	1.428480
18	Пентанол-1	10.59	1.7	138	19.38194	12196.400	149.34630	9.395708
19	Пропанол-2	6.92	1.7	82.3	7.694051	7690.896	71.34113	0.7656355
20	2-Метилпропанол-1	8.75	1.7	108.4	29.61931	14106.200	214.56580	21.26631
21	3-Метилбутанол-1	10.59	1.8	130.3	13.63252	10666.420	112.29690	3.265113
22	(2R,3R)-(–)-Бутандиол-2,3	9.39	2.13	179.7	17.82816	12286.400	137.89100	13.85791
23	(2S,3S)-(+)-Бутандиол-2,3							
24	*мезо*-Бутандиол-2,3	9.39	2.02	183.7	–	–	–	–

Примечание. Величины α и μ рассчитаны с использованием программы HyperChem полуэмпирическим методом AM1, давления насыщенного пара рассчитывали по уравнению $\ln p_i^\circ$, [кПа] = $A\ln T + B/T + C + DT^2$ с константами A, B, C и D [7].

хиральную нематическую (N^*) и изотропную (I) фазы ТМБАБ. Использовали малые (0.1 мкл) пробы жидких сорбатов. Удельный объем удерживания сорбатов V_g^T (см^3/г) определяли с использованием метода "холодной" градуировки колонки для средней объемной скорости газового потока [8]. Среднее давление в колонке не превышало 1.5 атм.

Константу Генри десорбции (атм):

$$K_H = \lim_{p_i \to 0} (p_i / x_{i,L}), \qquad (1)$$

где p_i, $x_{i,L}$ – парциальное давление i-го сорбата и его мольная доля в жидкой фазе, рассчитывали из ГХ-данных по уравнению:

$$K_H = RT/V_g^T M, \qquad (2)$$

где T – температура колонки, M – молярная масса ТМБАБ (512 г/моль), R = 82.057 см^3 атм/(моль K).

Перераспределение летучего сорбата в системе идеальная газовая фаза – ЖК характеризовали безразмерной константой сорбции p_{st}/K_H (p_{st} = 1 атм) и стандартными термодинамическими функциями – энтальпией $\Delta_{sp}\bar{H}^\circ$ и энтропией $\Delta_{sp}\bar{S}^\circ$ сорбции (сольватации), рассчитанными на основании линейных экспериментальных зависимостей:

$$\ln\left(\frac{p_{st}}{K_H}\right) = -\frac{\Delta_{sp}\bar{H}^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{sp}\bar{S}^\circ}{R}. \qquad (3)$$

Термодинамическое обоснование уравнения (3) дано в работе [9]. Величины $\Delta_{sp}\bar{H}^\circ$ и $\Delta_{sp}\bar{S}^\circ$ характеризуют изменения соответствующих функций при изобарно-изотермическом переходе 1 моля чистого газообразного сорбата, находящегося в состоянии идеального газа при стандартном давлении p_{st} = 1 атм, в состояние предельно разбавленного раствора в жидком растворителе.

Энтальпии (теплоты) конденсации $\Delta_c H_i$ (табл. 2) рассчитывали на основании температурных зависимостей давлений насыщенных паров исследованных сорбатов. Рациональный (раулевский) ко-

эффициент активности сорбата в предельно разбавленном растворе (симметричная система отсчета: $\gamma_i \longrightarrow 1$ при $x_i \longrightarrow 1$) рассчитывали по уравнению:

$$\gamma_i^{\infty} = K_{\text{Н}}/p_i^{\circ}. \quad (4)$$

Избыточные энтальпии и энтропии сорбата в растворе рассчитывали на основании линейных зависимостей

$$\ln\gamma_i^{\infty} = \frac{\bar{H}_{i,L}^{E,\infty}}{RT} - \frac{\bar{S}_{i,L}^{E,\infty}}{R}, \quad (5)$$

полученных в *N**- и *I*-фазах.

Фактор разделения соединений 1 и 2 в условиях ГХ-эксперимента рассчитывали по уравнению:

$$\alpha_{1/2} = V_{g(1)}^T/V_{g(2)}^T. \quad (6)$$

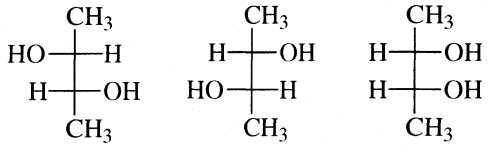
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости удельного объема удерживания сорбатов V_g^T от температуры для исследованного хирального нематического ТМБАБ похожи на аналогичные зависимости для обычных (ахиральных) нематических ЖК (рис. 1). Сильно выраженный максимум вблизи точки плавления ЖК обусловлен переходом от адсорбционного к распределительному механизму сорбции. Фазовый переход из *мезо*-фазы в изотропную фазу выражен слабо, что, по-видимому, является спецификой ТМБАБ.

Таблица 2. Коэффициенты активности γ_i^{∞} и факторы разделения α изомеров бутандиола-2,3 (*t* – температура колонки)

t, °C	γ_i^{∞}		α	
	(2S,3S)-(+)	(2R,3R)-(–)	R/S	*мезо*/S
130	6.35	6.22	1.02	1.08
140	5.52	5.36	1.03	1.06
145	5.30	5.14	1.03	1.06
150	4.96	4.82	1.03	1.06

Зависимости V_g^T от температуры (рис. 2) для трех изомерных форм бутандиола-2,3



(2R,3R)-(–)- (2S,3S)-(+)- *Мезо*-

получены только в температурной области *N**-фазы ТМБАБ. *Мезо*-бутандиол-2,3, обладающий более высокой температурой кипения, удерживается сильнее, чем оптически активные изомеры этого соединения. Удерживание (2R,3R)-(–)-бутандилола-2,3 заметно выше, чем (2S,3S)-(+)-изомера. Факторы разделения α различных изомерных форм и рассчитанные на основании ГХ данных коэффициенты активности γ_i^{∞} бутандиолов-2,3 представлены в табл. 2.

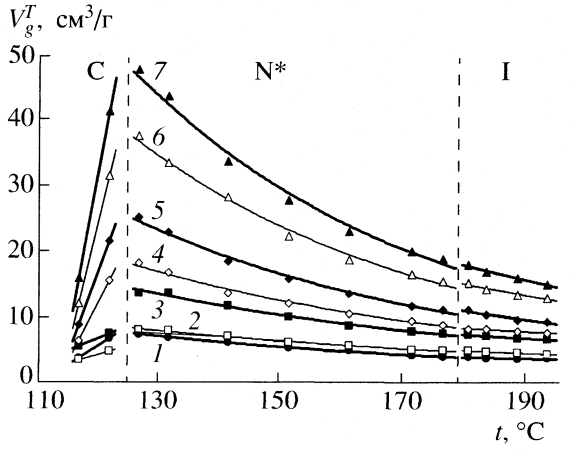


Рис. 1. Зависимости удельного объема удерживания (V_g^T) спиртов: *1* – этанола, *2* – пропанола-2; *3* – пропанола-1; *4* – 2-метилпропанола-1; *5* – бутанола-1; *6* – 3-метилбутанола-1; *7* – пентанола-1 на колонке с ТМБАБ от температуры.

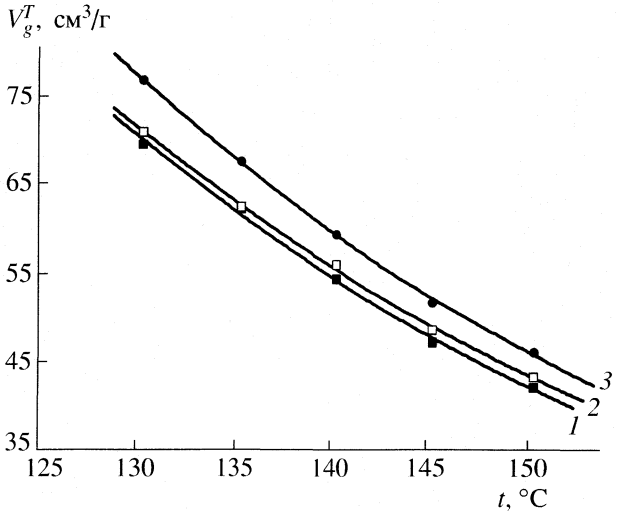


Рис. 2. Зависимости удельного объема удерживания (V_g^T) изомерных бутандиолов: *1* – (2S,3S)-(+)-бутандиола-2,3; *2* – (2R,3R)-(–)-бутандиола-2,3; *3* – *мезо*-бутандиола-2,3 на колонке с ТМБАБ от температуры.

Таблица 3. Теплоты конденсации немезоморфных органических веществ и их стандартные термодинамические функции сорбции хиральной нематической (*N**, 130–170°C) и изотропной (*I*, 179–192°C) фазами ТМБАБ, а также разности стандартных энтальпий сорбции исследованного соединения и *н*-алкана, молекулы которых имеют одинаковые поляризуемости

Сорбат	$-\Delta_c H_i$, кДж/моль		$-\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ$, кДж/моль		$-\Delta_{sp}\bar{S}_i^\circ$, Дж/(моль K)		$-\Delta_{ad}H$, кДж/моль	
	140°C	187°C	*N**	*I*	*N**	*I*	*N**	*I*
1	32.4	32.25	24.2	29.20	76.7	87.50		
2	36.7	35.30	26.7	31.72	77.9	88.82		
3	44.3	42.39	32.0	35.50	81.3	89.00		
4	47.8	45.17	38.6	38.40	94.4	93.00		
5	54.9	52.35	44.5	43.80	99.4	97.10		
6	30.5	30.00	23.5	21.10	68.8	63.40	6.08	–3.78
7	37.3	36.11	28.6	40.00	72.5	97.90	4.22	10.34
8	37.9	36.74	29.3	36.80	73.3	89.80	4.92	7.14
9	37.5	36.37	29.4	33.30	73.5	82.30	5.02	3.64
10	38.5	37.20	30.1	41.60	73.6	98.80	5.72	11.94
11	30.6	31.10	20.0	16.40	65.1	57.50	6.81	–5.58
12	34.3	33.53	27.6	22.00	78.7	65.80	14.77	0.27
13	37.8	36.78	28.1	35.40	74.0	89.80	7.95	8.64
14	45.2	43.38	34.9	38.50	76.6	84.40	13.82	11.10
15	38.1	36.40	27.9	17.70	89.6	66.90	20.62	–0.22
16	40.5	37.70	27.1	21.90	81.0	60.30	16.33	1.59
17	43.6	40.40	30.1	31.10	84.0	85.60	15.86	8.40
18	45.8	42.47	33.0	29.40	85.5	77.40	15.28	4.31
19	38.4	35.75	24.3	25.40	79.2	81.30	13.53	5.09
20	40.5	38.42	27.4	17.20	80.0	57.40	13.16	–5.50
21	45.7	41.82	31.8	27.50	84.6	74.70	14.08	2.41
22	56.9		39.3		96.7		23.85	
23	56.9		40.5		99.9		25.05	
24			40.7*				25.25	

Примечание. Стандартная дифференциальная молярная энтальпия сорбции *мезо*-бутандиола-2,3 рассчитана по формуле $\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ = \Delta_{sp}\bar{U}_i^\circ - RT$ при температуре 140°C, величина $\Delta_{sp}\bar{U}_i^\circ$ найдена из углового коэффициента линейной зависимости $\ln V_g^T$ от обратной температуры [9]. Обозначение сорбатов см. в табл. 1.

В ГЖХ фактор разделения соединений 1 и 2 зависит как от давлений насыщенного пара, так и от коэффициентов активности в неподвижной фазе: $\alpha_{1/2} = (p_2^\circ\gamma_2^\infty)/(p_1^\circ\gamma_1^\infty)$. Для оптических изомеров $\alpha_{1/2} = \gamma_2^\infty/\gamma_1^\infty$, поскольку равны их давления насыщенного пара. Селективность колонки с ТМБАБ к разделению оптических изомеров исследованного диола ($\alpha_{R/S}$ = 1.03, 140–150°C) является приемлемой для практической капиллярной хиральной ГЖХ [10–11].

Присущая большинству ахиральных нематиков *пара–мета*-селективность к разделению изомеров ксилола в случае ТМБАБ оказалась невысокой ($\alpha_{п/м}$ = 1.02, 130–140°C), что, возможно, обусловлено достаточно высокой полярностью данного ЖК (μ = 3.5 D).

На основании температурных зависимостей V_g^T рассчитаны стандартные энтальпии $\Delta_{sp}\bar{H}^\circ$ и энтропии $\Delta_{sp}\bar{S}^\circ$ сорбции в *N**- и *I*-фазах, которые представлены в табл. 3.

Для анализа влияния энтальпийных факторов на процесс сорбции на колонке с ТМБАБ экспериментальные данные представлены в координатах энтальпия сорбции–поляризуемость. Линейная зависимость энтальпии сорбции $\Delta_{sp}\bar{H}^\circ$ от поляризуемости α молекул обнаружена для *н*-ал-

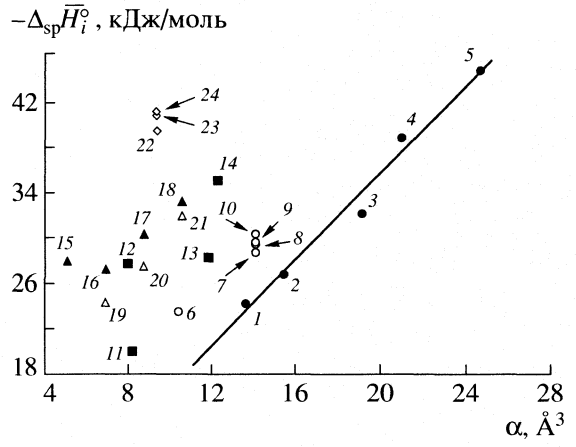


Рис. 3. Зависимость стандартной молярной энтальпии сорбции $\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ$ *N**-фазой ТМБАБ от поляризуемости молекул для *н*-алканов (линия, точки *1–5*), нумерация точек для немезоморфных соединений соответствует табл. 1.

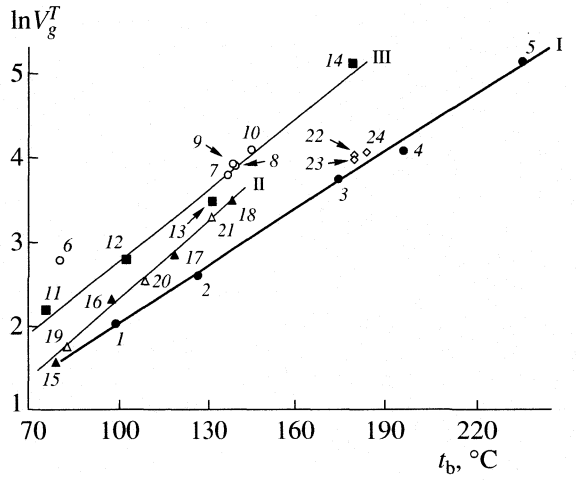


Рис. 4. Зависимости логарифма удельного объема удерживания на колонке с ТМБАБ (при 140°C) от температуры кипения (нумерация точек соответствует табл. 1): I – *н*-алканы, II – спирты, III – альдегиды.

канов, рис. 3. Точки, расположенные выше линии для *н*-алканов, характеризуют теплоты сорбции для соединений, относящихся к другим классам. Из рис. 3 следует, что при использовании в качестве неподвижной фазы ТМБАБ индукционные, диполь-дипольные и специфические взаимодействия между разнородными молекулами в растворе вносят существенный вклад в общую энтальпию сорбции. Рассчитав разность энтальпии сорбции этих соединений и гипотетического *н*-алкана, имеющего одинаковое значение поляризуемости, можно грубо оценить вклады дополнительных ($\Delta_{ad}H$) к дисперсионному взаимодействию между молекулами сорбата и ТМБАБ. Рассчитанные величины $\Delta_{ad}H$ представлены в табл. 3. Величины $\Delta_{ad}H$ высоки в мезофазе *N** и заметно снижаются в I-фазе сорбента, что обусловлено как изменением структуры раствора, так и влиянием температурного фактора. В *N**-фазе сорбента максимальные по абсолютной величине значения $\Delta_{ad}H$ найдены для этанола (20.6 кДж/моль) и оптических изомеров бутандиола-2,3 (23.8–25.0 кДж/моль), что свидетельствует о большом вкладе специфических взаимодействий сорбат–ЖК в удерживание моноатомных спиртов и диолов.

Вместе с тем, энергия Гиббса сорбции определяется влиянием на этот процесс не только энтальпийных, но и энтропийных факторов. Представленные на рис. 4 зависимости $\ln V_g^T$ от температуры кипения сорбатов t_b показывают, что для веществ, принадлежащих к разным классам и имеющих близкие значения t_b, сорбция на колонке с ТМБАБ возрастает в ряду *н*-алканы ⟶ моноатомные спирты ⟶ альдегиды ≈ арены.

Очевидно, что повышенная сорбция аренов обусловлена не столько вкладом π–π-взаимодействий с фениленовыми фрагментами молекулы ТМБАБ, сколько меньшим, по сравнению с сорбатами других классов, падением энтропии при переходе жестких (бензол) и полужестких (этилбензол, ксилолы) молекул из газовой фазы в нематическую структуру растворителя. Бутандиолы-2,3 сорбируются лучше, чем *н*-алканы, но хуже, чем моноатомные спирты с близкими значениями t_b.

Среди исследованных полярных соединений максимальные величины $|\Delta_{sp}\bar{S}^\circ|$ наблюдаются у оптических изомеров бутандиола-2,3. Они сопоставимы с падением энтропии при сорбции длинноцепочечных *н*-алканов – *н*-ундекана и *н*-тридекана. Однако причины такого сильного падения энтропии для алканов и диола различны. Переход указанных *н*-алканов из газовой фазы в раствор с нематической структурой (при отсутствии специфических взаимодействий между разноименными молекулами) происходит со значительными потерями конформационной и вращательной подвижности. Короткоцепочечный бутандиол-2,3, обладая протонодонорными свойствами, образует Н-комплексы немезоген–ЖК, что резко ограничивает подвижность его молекул в мезофазе и приводит к увеличению $|\Delta_{sp}\bar{S}^\circ|$. Поскольку исследованный ТМБАБ обладает выраженной селективностью к разделению оптических изомеров бутандиола-2,3, есть основания полагать, что при образовании этих комплексов важную роль играют протоакцепторные группы, расположенные на обоих концах молекулы ТМБАБ вблизи асимметричных атомов углерода.

Таблица 4. Парциальные молярные энтальпия, энтропия и коэффициенты активности немезоморфных органических веществ в их предельно разбавленных растворах в ТМБАБ

Сорбат	$\bar{H}_i^{E,\infty}$, кДж/моль		$\bar{S}_i^{E,\infty}$, Дж/(моль K)		γ_{i,N^*}^{∞}	$\gamma_{i,I}^{\infty}$
	*N**	*I*	*N**	*I*		
1	8.1	3.1	10.4	–0.6	2.487	2.459
2	9.7	3.6	13.4	0.1	2.657	2.583
3	11.8	6.9	16.6	6.0	3.167	3.065
4	8.6	6.8	6.5	3.3	4.543	4.129
5	10.0	8.6	8.4	6.0	5.252	4.824
6	6.8	8.9	17.5	22.1	0.748	0.754
7	8.5	–3.9	18.0	–9.4	1.109	1.094
8	8.4	0	18.0	–0.5	1.080	1.062
9	7.9	3.1	17.1	6.3	1.053	1.072
10	8.1	–4.3	17.9	–9.5	1.009	0.995
11	10.6	14.6	23.0	31.4	1.065	1.127
12	6.5	11.5	12.3	23.8	1.291	1.230
13	9.5	1.4	19.5	2.1	2.209	1.129
14	10.0	5.0	22.7	11.8	0.941	0.919
15	9.9	18.8	18.6	38.3	1.500	1.508
16	12.7	15.9	27.0	34.2	1.153	1.139
17	12.8	9.4	26.0	18.8	1.335	1.281
18	12.2	13.2	24.2	26.5	1.413	1.399
19	13.4	14.4	27.8	21.5	1.262	1.209
20	12.6	21.3	25.2	44.3	1.394	1.429
21	13.2	14.5	26.6	29.8	1.382	1.331
22	17.9	–	29.3	–	–	–
23	16.7	–	26.1	–	–	–

Обозначения: γ_{i,N^*}^{∞} и $\gamma_{i,I}^{\infty}$ – коэффициенты активности, экстраполированные на температуру нематико-изотропного перехода t_{N^*I} = 177.5°C. Обозначение сорбатов см. в табл. 1.

Упорядоченное расположение длинных осей молекул хирального нематического растворителя ТМБАБ и, возможно, спиральная закрученность его структуры, обусловливают различие в сорбируемости оптических изомеров, склонных к образованию Н-комплексов. Повышенная сорбция (2R,3R)-(–)-бутандиола-2,3 по сравнению с (2S,3S)-(+)-изомером, при условии более низкой (на 1.2 кДж/моль) энтальпии сорбции левовращающего изомера, связана с действием энтропийного фактора – меньшим (на 3.2 Дж/(моль K)) падением энтропии при переходе его молекул из газовой фазы в сорбированное состояние в *N**-фазе, табл. 3.

Исследование избыточных термодинамических функций включало определение раулевских коэффициентов активности γ_i^{∞} сорбатов и их избыточных (парциальных) энтальпий $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и энтропии $\bar{S}_i^{E,\infty}$ в бесконечно разбавленном растворе из газохроматографических данных. Практически для всех сорбатов (за исключением бензола и бензальдегида) наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля ($\gamma_i^{\infty} > 1$). Установлено, что зависимости $\ln\gamma_i^{\infty}$ от обратной температуры линейны в пределах *N**- и *I*-фаз и скачкообразно изменяются в точке фазового перехода T_{N^*I} = = 177.5°C. Значения γ_{i,N^*}^{∞} и $\gamma_{i,I}^{\infty}$ сорбатов, полученные экстраполяцией линейных зависимостей $\ln\gamma_i^{\infty} - 1/T$ на температуру перехода T_{N^*I}, представлены в табл. 4. Для большинства исследованных сорбатов $\ln(\gamma_{i,N^*}^{\infty}/\gamma_{i,I}^{\infty}) > 0$, что предсказывается молекулярно-статистической теорией смешанных нематических фаз. Это неравенство нарушено для бензола и *n*-ксилола, а также некоторых полярных сорбатов (этанол, 2-метилпропанол-1, бутаналь).

Сопоставление энтальпийных ($\bar{H}_i^{E,\infty}$) и энтропийных ($\bar{S}_i^{E,\infty}$) вкладов в величину γ_i^{∞} сорбатов показало, что положительные отклонения от идеальности обусловлены действием энтальпийного фактора – эндотермическим ($\bar{H}_i^{E,\infty} > 0$) тепловым эффектом смешения жидких сорбатов с ТМБАБ, наиболее сильно выраженным в *N**-фазе (табл. 4). Это, очевидно, связано со значительным различием в степени проявления притяжения однородных (ЖК–ЖК) и разнородных (сорбат–ЖК) молекул в растворе, имеющем ориентационную упорядоченность *N**-фазы.

В ряду исследованных соединений положительная энтальпия смешения максимальна для изомерных бутандиолов-2,3, причем для левовращающего изомера эта величина на 1.2 кДж/моль выше, чем для правовращающего. Следовательно, выполнение неравенства $\gamma_R^{\infty} < \gamma_S^{\infty}$ обусловлено влиянием энтропийного фактора – повышенной (на 3.2 Дж/(моль K)) избыточной энтропией $\bar{S}_i^{E,\infty}$ левовращающего бутандиола-2,3 в растворе с *N**-типом упорядоченности. Для сорбатов – членов гомологических рядов наблюдается линейная корреляция энтальпийного и энтропийного вкладов. Такая корреляция была обнаружена ранее при изучении растворов немезогенных сорбатов в обычных (ахиральных) нематических ЖК [12, 13].

Таким образом, нами изучена термодинамика сорбционного перераспределения *н*-алканов, аренов, альдегидов, моноатомных спиртов и изомерных форм бутандиола-2,3 в системе газ – хиральный нематический ТМБАБ и показана важная роль образующихся молекулярных Н-комплексов диол–ЖК в механизме хирального распознавания оптических изомеров бутандиола-2,3 в условиях газо-жидкостной хроматографии. Данный вывод подтверждается тем, что в отсутствие специфических взаимодействий сорбат–ТМБАБ различий в сорбции оптических изомеров не наблюдается, например, в случае изомеров лимонена и камфена.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта РФФИ-Поволжье № 07-03-97618).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Witkiewitch Z., Oszczudlowski J., Repelewicz M.* // J. Chromatogr. 2005. V. A1062. P. 155.
2. *Соколова Е.П.* // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. Вып. 6. С. 894.
3. *Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. Вып. 5. С. 949.
4. *Крестов А.Г., Блохина С.В., Ольхович М.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 10. С. 49.
5. *Степанова Р.Ф., Онучак Л.А., Букова О.С.* // Вестн. Самарского ун-та. 2004. 2-й Спец. выпуск. С. 139.
6. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
7. Korea Thermophysical Properties Data Bank (KDB): http://www.cheric. org/kdb/
8. *Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1724.
9. *Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Даванков Е.А.* // Там же. 2003. Т. 77. № 9. С. 1077.
10. *Березкин В.Г., Сорокина Е.Ю., Соколов А.И., Руденко Б.А.* // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 1. С. 71.
11. *Schurig V.* // Trends in Analytical Chemistry. 2002. V. 21. № 9, 10. P. 647.
12. *Станьков И.Н., Тарасов С.Н., Завалишина И.В., Морозова О.Т.* // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. Вып. 10–11. С. 1869.
13. *Блохина С.В., Ольхович М.В., Шарапова А.В.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 12. С. 2010.
14. *Онучак Л.А., Муханова И.М., Соколова Е.Л., Гарькин В.П.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1654.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 344–350

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ И ПРИРОДЫ СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЫ НА РАЗДЕЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК В ГАЗОАДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2008 г. А. В. Козин, 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 31.01.2007 г.

С использованием модельной смеси легких углеводородов проведено исследование разделяющей способности монолитных капиллярных колонок на основе дивинилбензола с пятью различными газами-носителями – гелием, водородом, азотом, углекислым газом и закисью азота. Полученные результаты сопоставлены с изученными ранее свойствами монолитных колонок на основе силикагеля. Показано, что влияние природы газа-носителя на разделяющую способность полимерных монолитных колонок выражено не так сильно, как в случае силикагельных аналогов; наблюдаемая зависимость для полимерных колонок сравнима с таковой для полых капиллярных колонок с полимерными стационарными фазами и показывает 20–30%-ное увеличение эффективности в ряду $He < H_2 < N_2 \sim N_2O < CO_2$. Полученное в оптимальных условиях при использовании N_2O или CO_2 в качестве газа-носителя минимальное значение ВЭТТ для исследованных монолитных колонок (~15 мкм) свидетельствует о возможности получения монолитных капиллярных колонок высокой удельной эффективности на основе дивинилбензола.

Газ-носитель – один из основных компонентов любой газохроматографической системы, поскольку он обеспечивает перемещение сорбата по хроматографической колонке. В классической газовой хроматографии в качестве газа-носителя обычно используют газы, близкие по своим свойствам к идеальному, например инертные газы, азот или водород. Взаимодействие их со стационарной фазой и сорбатом обычно невелико и газ-носитель рассматривают исключительно как транспортное средство для анализируемых соединений [1]. Эта точка зрения в определенной степени справедлива для газожидкостной хроматографии (ГЖХ), где изменение удерживания сорбата в зависимости от типа газа-носителя, как правило, не превышает 5–10% [2].

Однако она оказывается несостоятельной уже при рассмотрении процессов в газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ). Так, авторы [3] еще в 1957 г. отметили существенное изменение времени удерживания сорбатов в ряду газов-носителей – гелий, аргон, азот, воздух или ацетилен – при разделении смеси газов H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, C_2H_2, C_2H_4 и C_2H_6 на активированном угле при 25°C. В [4] также отмечено существенное влияние природы газа-носителя на результаты разделения в ГАХ. В дальнейшем исследование активной роли газа-носителя в газо-адсорбционной хроматографии проводилось в целом ряде работ [5–7]; в настоящее время активная роль газа-носителя общепризнана [8]. В работах [9, 10] отмечена также практическая ценность этих исследований, поскольку при правильном выборе газа-носителя можно заметно сократить продолжительность хроматографического разделения.

При рассмотрении влияния природы газа-носителя на результаты хроматографического разделения можно выделить два момента. Один из них связан с изменением кинетики массопереноса между подвижной и неподвижной фазами при замене газа-носителя. Эти изменения отражаются в первую очередь на изменении эффективности хроматографической колонки. В ГЖХ хорошо известно [11], что тяжелые газы-носители (N_2, CO_2) позволяют достичь на 20–30% большей эффективности, чем легкие газы-носители (He, H_2). Второй аспект влияния природы газа-носителя на разделение в ГХ связан с его взаимодействием с сорбатом и со стационарной фазой. Этот эффект проявляется в первую очередь в изменении удерживания и селективности разделения сорбатов. Влияние природы газа-носителя как на эффективность колонки, так и на удерживание сорбатов выражено тем отчетливее, чем выше давление газа-носителя в системе [12].

В серии предыдущих работ мы впервые исследовали возможность применения в газовой хроматографии монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля [13] и дивинилбензола [14]. Для достижения оптимального разрешения эти

Характеристики колонок на основе ДВБ и силикагеля

Основа	d, мкм	l, см	$B_0 \times 10^{-9}$, см^2	H_{min}, мкм	$\bar{u}_{опт}$, мм/с	p_i, атм
ДВБ	102	54.4	0.83	15	39.7	61.1
Силикагель	200	58.5	1.22	35	44.6	46.5

Обозначения: d – диаметр, l – длина, B_0 – проницаемость для CO_2, H_{min} – минимальная высота теоретической тарелки при оптимальной скорости потока подвижной фазы $\bar{u}_{опт}$, p_i – давление на входе в колонку, требуемое для создания оптимальной скорости подвижной фазы.

колонки должны использоваться при повышенном давлении. Можно ожидать, что природа газа-носителя будет оказывать существенное влияние на результаты разделения на этих колонках. В работе [15] было исследовано влияние природы газа-носителя на эффективность монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля. Наблюдаемые эффекты значительно превосходили описанные для традиционных типов колонок. Так, замена газа-носителя гелия на углекислый газ приводила к уменьшению ВЭТТ колонки более чем на порядок, и наблюдаемый эффект был более сильно выражен для углеводородов нормального строения, чем для их изоаналогов.

В данной работе влияние газа-носителя исследовано для монолитных капиллярных колонок, полученных на основе дивинилбензола (ДВБ). Колонки на основе ДВБ значительно менее полярны, чем колонки на основе силикагеля, что позволяет оценить вклад природы стационарной фазы в наблюдаемые закономерности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монолитную капиллярную колонку на основе ДВБ получали по методике, описанной в [14]. Свойства полученной колонки и сравниваемой колонки на основе силикагеля приведены в таблице. Все величины получали для сорбата *н*-бутан при 80°С для ДВБ-колонки и при 60°С для колонки на основе силикагеля.

Газы, использованные в данной работе, имели чистоту не ниже "х.ч." и использовались без дополнительной очистки. Тестовые смеси сорбатов состояли из легких углеводородов: метана, этана, пропана, бутана, изобутана и их непредельных аналогов и были составлены из индивидуальных компонентов, имевших квалификацию "ч.д.а.".

Все измерения проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, модифицированном для работы при повышенном давлении, как описано в [13]. Сбор данных и их обработку проводили с помощью программного обеспечения "Эко-Хром" (Бойсофт, Москва). Расчет коэффициентов уравнения Ван-Деемтера и аппроксимацию экспериментальных точек проводили с использованием программного пакета "Origin", версия 7 (Origin Lab, USA).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние природы газа-носителя на удерживание сорбатов и селективность их разделения

Как отмечалось выше, природа газа-носителя может влиять как на термодинамику, так и на кинетику сорбции, если он принимает активное участие в разделении сорбатов. Изменение в термодинамике сорбции анализируемых веществ должно проявляться в изменении их удерживания на хроматографической колонке и, возможно, в изменении селективности их разделения. Влияние природы подвижной фазы на удерживание и селективность разделения относительно просто исследовать в жидкостной хроматографии (ЖХ). В пределах обычно используемых в ВЭЖХ давлений оно не оказывает заметного влияния на свойства жидкости, и фактор удерживания сорбатов k' может считаться постоянным и не зависящим от давления. В газовой хроматографии (ГХ) давление сильно влияет на свойства газа-носителя и, как следствие этого, и исправленный объем удерживания V_R°, и фактор удерживания k' не являются в ГХ параметрами, инвариантными к давлению [16]. В [17] предложена корреляция между логарифмом исправленного объема удерживания сорбата V_R° и средним давлением в колонке $\bar{p} = p_0 J_3^4$:

$$\ln V_R^\circ + \ln \frac{1 + b p_0 J_4^5}{1 + b p_0} = \ln V_0 + \beta \bar{p} + \zeta \bar{p}^2 + \ldots, \quad (1)$$

где p_0 – давление на выходе из колонки; b, β и ζ – параметры, не зависящие от давления, но зависящие от свойств газа-носителя (b) и сорбата (β и ζ) соответственно; V_0 формально определяется как объем элюирования сорбата при $\bar{p} = 0$ (т.е. это отрезок, отсекаемый на оси $\ln V_R^\circ$ при $\bar{p} = 0$). Следует, однако, иметь в виду, что это чисто расчетная величина, поскольку при $\bar{p} = 0$ нет потока подвижной фазы в колонке, и об объеме элюирования говорить не приходится [18]. Из уравнения (1) также следует, что величина V_0 будет одинаковой для всех газов-носителей, и все зависимости должны пересечься в одной и той же точке на оси ординат.

Авторы [19] проанализировали значения коэффициентов b, β и ζ и пришли к выводу, что в

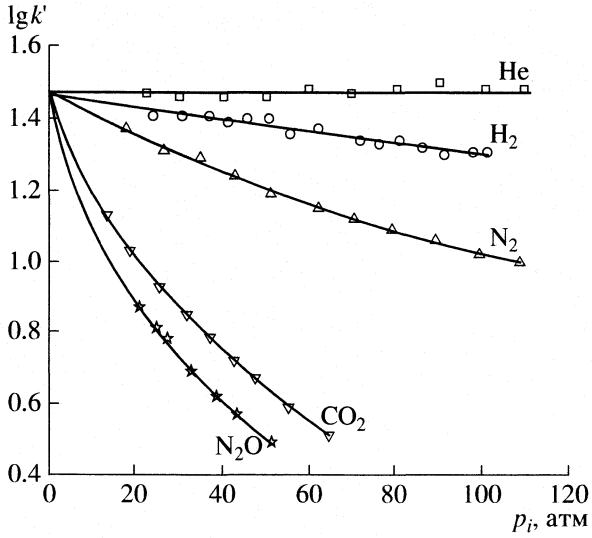


Рис. 1. Зависимости логарифма фактора удерживания k' от давления газа-носителя p_i на входе в монолитную колонку на основе ДВБ. Сорбат: *н*-бутан, колонка: 102 мкм × 54.4 см, 80°C.

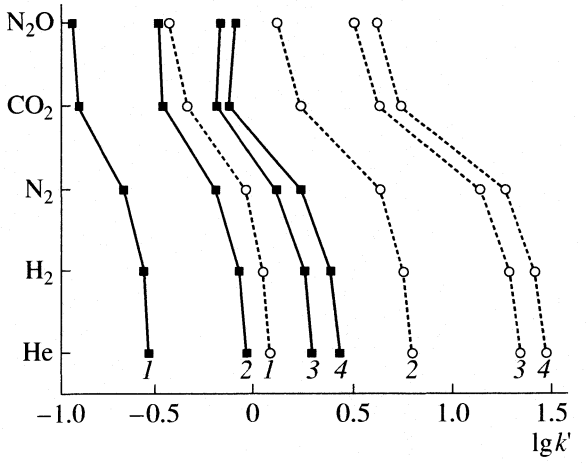


Рис. 2. Зависимости логарифма фактора удерживания сорбатов k' от природы газа-носителя. Сорбаты: *1* – этан, *2* – пропан, *3* – изобутан, *4* – *н*-бутан. Сплошные линии – монолит на основе силикагеля, пунктир – монолит на основе ДВБ; среднее давление газа-носителя 30 атм, 80°C.

пределах давлений до 12 атм коэффициенты b и ζ малы, а соотношение между $\ln V_R^\circ$ и $\bar{p} = p_0 J_3^4$ описывается простой линейной зависимостью:

$$\ln V_R^\circ = \ln V_0 + \beta \bar{p}. \qquad (2)$$

В наших экспериментах во всех случаях давление на входе в колонку превосходило 12 атм, но давление на выходе оставалось постоянным и равным 1 атм. В этих условиях уравнение (1) может быть преобразовано к виду:

$$\lg V_R^\circ = \lg V_0 - \lg \frac{1 + 0.8 p_i b}{1 + b} + \\ + 1.744 \beta p_i + 1.744 \zeta p_i^2. \qquad (3)$$

В выражении (3) второе слагаемое в правой части уравнения может теоретически вносить заметный вклад в величину исправленного удерживаемого объема, если учесть, что изученные нами давления достигали 100 атм и более. Экспериментальные данные зависимости логарифма фактора удерживания k' (величина прямо пропорциональная исправленному объему удерживания $V_R^\circ = V_s k'$) от величины входного давления на колонке представлены на рис. 1. Наблюдаемая картина в целом соответствует известной в ГХ для заполненных колонок при относительно низких давлениях. Для гелия фактор удерживания k' практически не зависит от давления во всем исследованном диапазоне давлений газа-носителя. Для водорода логарифм фактора удерживания линейно уменьшается с увеличением давления газа-носителя, а для более тяжелых газов – азота, углекислого газа и закиси азота – зависимость носит нелинейный характер.

Детальный анализ параметров уравнения (3) выходит за рамки данной публикации. Для исследования влияния природы газа-носителя на удерживание сорбатов важным было признание того факта, что адекватное сравнение факторов удерживания сорбата с различными газами-носителями должно проводиться при одном и том же давлении газа-носителя. Эти величины были найдены из зависимости $\lg k'$ от давления (рис. 1) при среднем давлении газа-носителя в колонке 30 атм и наглядно представлены на рис. 2. Для сравнения на том же рисунке показаны соответствующие значения логарифма фактора удерживания для тех же сорбатов, найденные для монолитной колонки на основе силикагеля (также при среднем давлении газа-носителя в колонке 30 атм).

Для обоих типов монолитных колонок наблюдается зависимость, типичная для газо-адсорбционной хроматографии, – удерживание сорбатов заметно уменьшается в ряду газов-носителей: гелий ~ водород > азот > углекислый газ, и для всех изученных газов-носителей сорбаты на полимерной колонке удерживаются заметно сильнее, чем на силикагельной. В то же время между удерживанием сорбатов на полимерной и силикагельной колонках в логарифмических координатах существует прямолинейная корреляции (рис. 3), что указывает на однотипность процессов, ответственных за удерживание сорбатов, не проявляющих специфических взаимодействие с сорбентом.

Для сорбатов, потенциально способных к специфическим взаимодействиям, влияние типа газаносителя и типа сорбента на удерживание имеет

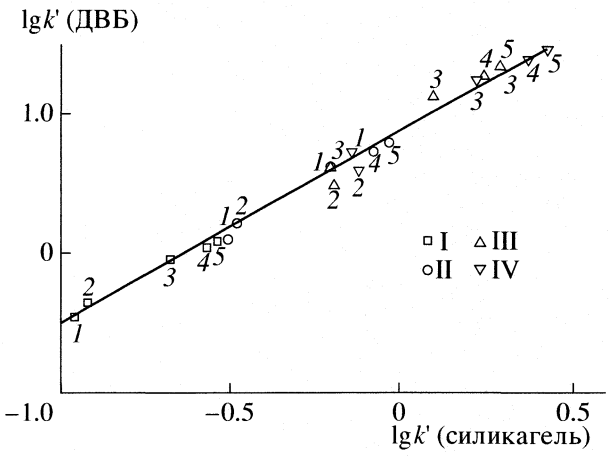


Рис. 3. Корреляция удерживания сорбатов на монолитных колонках на основе силикагеля и ДВБ для пяти различных газов-носителей. Сорбаты: I – этан, II – пропан, III – *н*-бутан, IV – изобутан. Газы-носители: *1* – N_2O, *2* – CO_2, *3* – N_2, *4* – H_2, *5* – He.

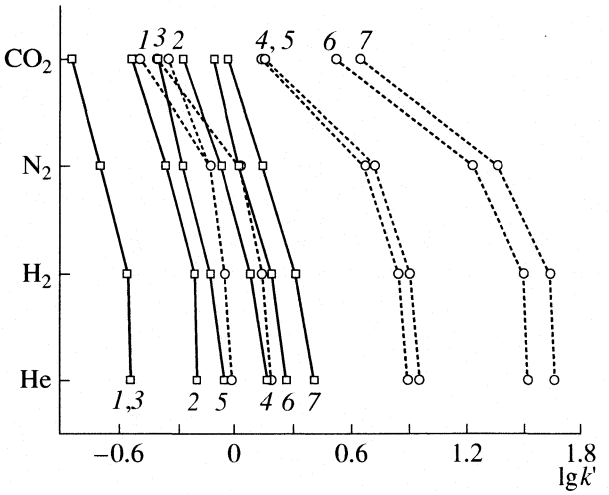


Рис. 4. Зависимости логарифма фактора удерживания сорбатов k' от природы газа-носителя. Сорбаты: *1* – этилен, *2* – ацетилен, *3* – этан, *4* – пропилен, *5* – пропан, *6* – изобутан, *7* – *н*-бутан. Сплошные линии – монолит на основе силикагеля, пунктир – монолит на основе ДВБ, 80°C.

более сложный характер. На рис. 4 представлены данные разделения модельной смеси сорбатов в оптимальных условиях для каждой колонки. Видно, что порядок элюирования сорбатов различен на силикагельной и полимерной колонках. Кроме того, он может меняться в зависимости от используемого типа газа-носителя. Так, этан и этилен не делятся на силикагельной матрице ни с одним из использованных газов-носителей, но хорошо разделяются с любым из использованных газов-носителей на полимерной колонке. В то же время ацетилен, отделяющийся от этилена на силикагельной колонке с высокой селективностью с любым из исследованных газов-носителей (рис. 4), на полимерной колонке может быть отделен от этилена только при использовании углекислого газа. Равным образом, селективность разделения пары пропан–пропилен на силикагельной колонке значительно выше, чем на полимерной, а порядок их элюирования на силикагельной и полимерной монолитных колонках прямо противоположный (рис. 4).

В целом, оценивая влияние природы газа-носителя на селективность разделения, можно отметить, что для традиционных газов-носителей (гелий, водород, азот) оно выражено достаточно слабо, и лишь переход к углекислому газу вызывает заметные изменения как в селективности разделения, так и в удерживании сорбатов. Значительно сильнее на параметры разделения влияет природа стационарной фазы. Как видно из рис. 2 и 4, переход от силикагелей матрицы к матрице ДВБ сопровождается значительным ростом удерживания сорбатов (k' меняется в несколько раз) и изменением селективности их разделения. Иными словами, переход от углекислого газа к азоту и далее от азота к водороду вызывает примерно одинаковое увеличение удерживания на обоих типах исследованных колонок. В то же время переход от водорода к гелию приводит к заметным изменениям в удерживании только на силикагельной матрице, тогда как на полимерной колонке изменения невелики.

Наблюдаемая картина отражает различный характер взаимодействия газа-носителя со стаци-

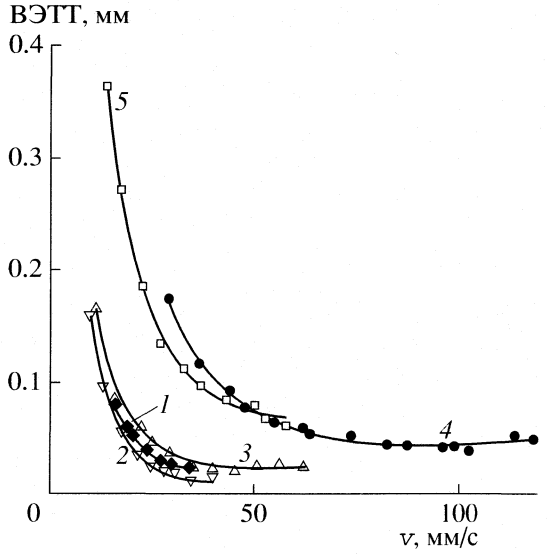


Рис. 5. Кривые Ван-Деемтера для пяти различных газов-носителей для монолитной колонки на основе ДВБ, 80°C, сорбат – *н*-бутан; v – линейная скорость газа-носителя, *1*–*5* – см. рис. 3.

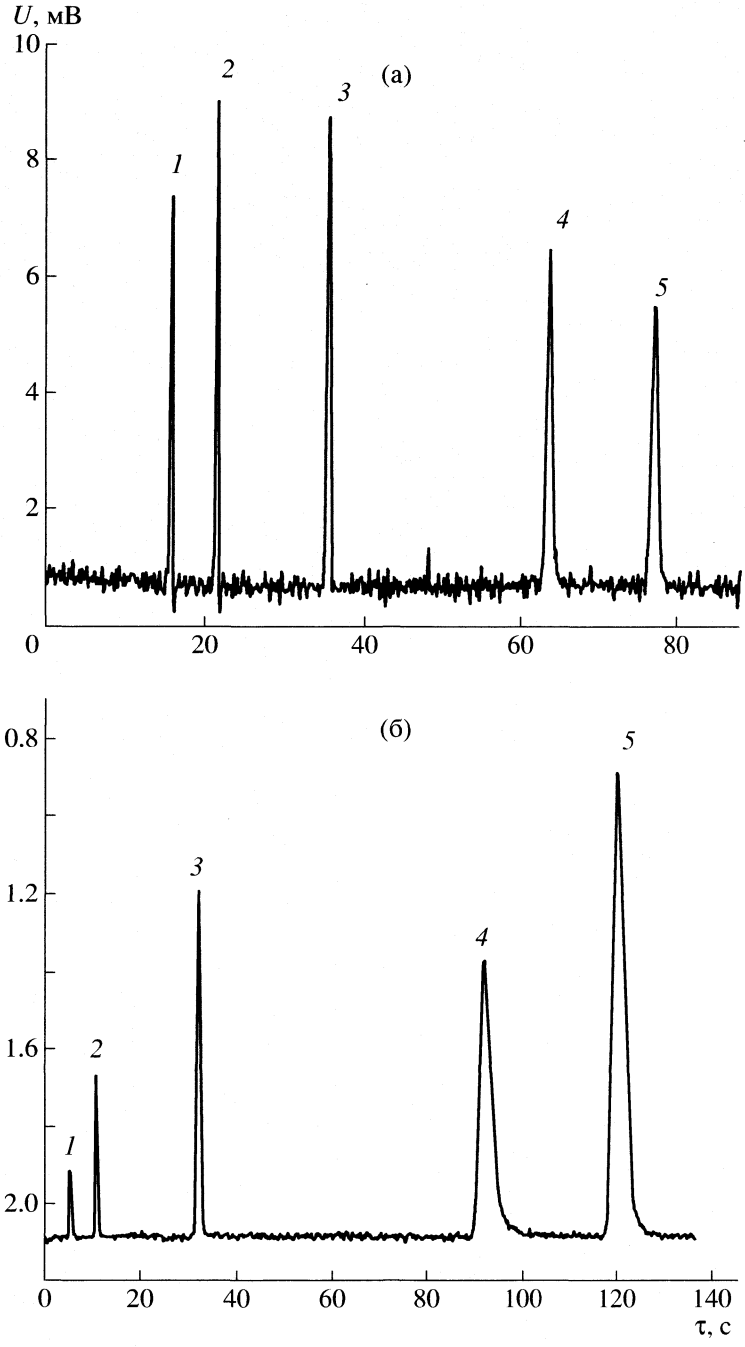


Рис. 6. Разделение смеси легких углеводородов на капиллярной монолитной колонке на основе ДВБ с газом-носителем CO_2 (а) и H_2 (б); 80°C, давление на входе в колонку 54.2 атм (CO_2) и 80.6 атм (H_2) соответственно. Сорбаты: *1* – метан, *2* – этан, *3* – пропан, *4* – изобутан, *5* – *н*-бутан.

онарной фазой. Взаимодействие углекислого газа и с силикагельной, и с полимерной матрицей сильно отличается от взаимодействия с этими матрицами азота или водорода. Гелий и водород взаимодействуют с полимерной матрицей примерно одинаково, что и обусловливает, в свою очередь, минимальное различие в удерживании сорбатов на полимерной капиллярной колонке при использовании этих газов-носителей.

Влияние природы газа-носителя на эффективность монолитных капиллярных колонок

Как отмечалось выше, природа газа-носителя может оказывать влияние не только на величину сорбции разделяемых соединений стационарной фазой (и таким образом менять удерживание сорбатов и селективность разделения), но и изменять

кинетику процесса сорбции–десорбции, т.е. влиять на эффективность колонки. Динамические свойства колонки обычно характеризуют с помощью кривой Ван-Деемтера, показывающей зависимость ВЭТТ колонки от скорости потока газа-носителя. В [15] мы привели динамические характеристики монолитной капиллярной колонки на основе силикагеля и отметили необычно сильное влияние природы газа-носителя на ее эффективность. Так, замена газа-носителя гелия на углекислый газ приводила к увеличению эффективности колонки более чем на порядок. Здесь мы приводим результаты исследования влияния природы газа-носителя на динамические свойства монолитной колонки на основе ДВБ.

Соответствующие кривые Ван-Деемтера показаны на рис. 5 для пяти различных газов-носителей: гелия, водорода, азота, углекислого газа и закиси азота. Небольшое уменьшение ВЭТТ, наблюдаемое в ряду газов-носителей $He > H_2 > N_2 \sim N_2O > CO_2$, вполне соответствует известному в газожидкостной хроматографии. Обычно оно объясняется различием в скорости диффузии сорбатов в различных газах. В то же время картина резко отлична от наблюдаемой для монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля [15]. Это указывает на то, что эффективность колонки определяется всей совокупностью взаимодействий в системе сорбат – стационарная фаза – подвижная фаза, и ее изменения трудно объяснить, если рассматривать только отдельные взаимодействия.

Действительно, исследованные сорбаты удерживаются на полимерной монолитной колонке заметно сильнее, чем на ее силикагельном аналоге (рис. 2 и 4). Это может быть следствием как энергетической предпочтительности сорбции углеводородов на полимерной матрице по сравнению с сорбцией на полярной силикагельной поверхности, так и более слабой сорбции газа-носителя на поверхности ДВБ по сравнению с силикагелем (а может быть, и совместным действием обоих факторов). Возможно также, что свой вклад в различие в удерживании сорбатов вносит и различие в величине поверхности, доступной для сорбции углеводородов на силикагельной и полимерной матрицах.

Однако различие в термодинамике сорбции не определяет различия в кинетике процесса сорбции–десорбции, от которого зависит эффективность колонок. Поэтому, сравнивая влияние природы газа-носителя на эффективность монолитных колонок на основе силикагеля и ДВБ, можно заключить, что в случае полимерного монолита замена газа-носителя в основном меняет энергетику сорбции, тогда как кинетика процесса сорбции–десорбции изменяется мало, поскольку мало изменяется эффективность колонок. Напротив, для силикагельного монолита замена газа-носителя вызывает изменение не только величины адсорбции, но кинетики процесса сорбции–десорбции, что выражается в сильном изменении эффективности колонки.

С практической точки зрения важно, что высокоэффективные монолитные колонки могут быть приготовлены на основе как силикагеля [15], так и ДВБ. Но если высокая эффективность силикагельных монолитных колонок может быть реализована только с определенным типом газа-носителя (CO_2, N_2O), то полимерные колонки допускают использование более широкого круга газов, без значительного снижения эффективности (рис. 5). В то же время значительного сокращения времени анализа при использовании легких газов-носителей по сравнению с использованием тяжелых газов-носителей, как в ГЖХ, на монолитных полимерных колонках достичь не удается. При использовании тяжелых газов значительно уменьшается удерживание сорбатов, что, наряду с повышением эффективности колонки, позволяет проводить быстрые разделения даже при относительно низких линейных скоростях потока газа-носителя (рис. 6). Как видно из рис. 6, несмотря на то, что время выхода неудерживаемого компонента при использовании водорода в ~3 раза ниже, чем при использовании CO_2, общее время изотермического анализа с этим газом-носителем оказывается в 1.6 раза выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ногаре С.Д., Джувет Р.С.* Газожидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966.
2. *Ettre L.S., Hinshaw J.V., Rohrschneider L.* Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie. Heidelberg: Huetig Verlag, 1995.
3. *Green S.A., Roy H.E.* // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 569.
4. *Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962.
5. *Гиошон Ж., Гийемин К.* Количественная газовая хроматография. М.: Мир, 1991.
6. *Gnauk G.* // Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berl., K1. Chem. Geol. Biol., 1962. B. 1. S. 125.
7. *Вяхирев Д.А., Брук А.И.* // Хроматография, ее теория и применение: Тр. Всесоюз. совещ. по хроматографии. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 260.
8. *Березкин В.Г.* // Росс. хим. журн. 2003. Т. 47. № 1. С. 35.
9. *Andronikashvili T.G., Berezkin V.G., Laperashvili L.Ya., Nadiradze N.A.* // J. Chromatography. 1984. V. 289. P. 95.
10. *Andronikashvili T.G., Berezkin V.G.* // Ibid. 1985. V. 331. P. 402.

11. *Hyver K.J. (Hrsg.)* // Higt Resolution Gas Chromatography. 3. Aufl. Avondale, PA: Hewlett Packard Co., 1989. S. 1–16.
12. *Видгергауз М.С., Гарусов А.В., Езрец В.А., Семкин В.И.* Газовая хроматография с неидеальными элюентами. М.: Наука, 1980.
13. *Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 543.
14. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48А. № 8. С. 1373.
15. *Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1290.
16. *Gruichshank A.J.B., Windsor M.L., Young C.L.* // Proc. Roy. Soc. 1966. V. 295A. P. 271.
17. *Conder J.C., Young C.L.* Physico-Chemical Measurements by Gas Chromatography. N.Y.: Wiley, 1978.
18. *Davankov V.* // Chromatographia. 1997. V. 44. P. 279.
19. *Gruichshank A.J.B., Gainey D.W., Young C.L.* // Trans. Farad. Soc. 1968. V. 64. № 542. Pt. 2. P. 337.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 351–361

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.132:541.49

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ ПОЛИМЕТИЛАЛЮМОКСАНА ПИРИДИНОМ

© 2008 г. Э. А. Фушман*, С. С. Лалаян*, А. Д. Марголин*, Л. Ю. Устынюк**

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

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

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

Поступила в редакцию 07.11.2006 г.

Изучена зависимость электропроводности системы, состоящей из полиметилалюмоксана (МАО) и пиридина (Ру), от отношения компонентов. Методом DFT рассчитаны структура и энергетические эффекты образования комплексов (в том числе заряженных), которые появляются при взаимодействии между собой Ру, реакционоспособных участков МАО и естественных спутников МАО (наиболее вероятных примесей, обычно остающихся после синтеза) – триметилалюминия, H_2O, а также "простого" алюмоксана – $[Me_2Al(\mu\text{-}OAlMe_2)]_2$. Установлено, что в присутствии микропримесей кислородсодержащих доноров – алюмоксана и/или H_2O – концентрация ионов в растворе повышается на много порядков и достигает уровня, наблюдаемого в опытах; при взаимодействии Ру с фрагментами МАО он практически полностью замещает $AlMe_3$, образующий с трехкоординационными атомами Al в МАО (Al*) мостики $>Al^*(Me)(\mu\text{-}Me)_2AlMe_2$. Показано, что на основе анализа зависимости электропроводности растворов МАО, в которых находится "свободный" $AlMe_3$, от количества добавляемого Ру, можно найти концентрацию как свободного $AlMe_3$, так и связанного с МАО.

Продукт контролируемого гидролиза триметилалюминия – полиметилалюмоксан $[-Al(Me)-O-]_n$ с $n > 5$ является высокоэффективным и широкоприменяемым (в том числе и в промышленном масштабе) сокатализатором при полимеризации олефинов под действием каталитических систем на основе металлоценов (Mt) [1].

Строение полиметилалюмоксана (МАО) зависит от метода синтеза, однако, во всех случаях его цепи образуют сложные структуры (сетки), в которых атомы Al и O одной цепи связаны донорно-акцепторными связями с атомами другой цепи или фрагмента [2]. Некоторые атомы Al и O в таких связях не задействованы (Al*, O*) и определяют многие свойства МАО, являясь его активными участками. С ними может быть связан триметилалюминий (сателлит МАО), и в результате взаимодействия с Mt определенных активных участков образуется каталитический центр полимеризации. Влияет на образование каталитических центров и их гибель также свободный триметилалюминий [3, а также 4 и ссылки там], который, как правило, присутствует в растворах коммерческого МАО.

По указанным причинам выяснение того, сколько (и каких) имеется активных (реакционно-способных) участков в используемом МАО, сколько $AlMe_3$ входит в состав его ассоциата и сколько находится в свободном состоянии, представляется актуальным. В настоящей работе для тестирования МАО используется его взаимодействие с электронодонором – пиридином (Ру).

Известно [5], что алюминийорганические соединения AlR_3 (и их димеры $(AlR_3)_2$) реагируют с электронодонорами (D) с образованием кислотно-основных комплексов $D \cdot AlR_3$. Удельная электропроводность (χ) растворов этих соединений в неполярных растворителях возрастает по мере добавления кислород- или азотсодержащих электронодоноров (хинолин, эфир и др.), достигает максимального значения вблизи эквимолярных соотношений D и AlR_3 и сразу после этого резко снижается [5–7]. Наличие пика χ при молярном отношении $\alpha = [D]/[AlR_3] = 1$ позволило определять содержание триэтилалюминия в растворе титрованием хинолином [7].

Алюмоксаны $[R_2Al(\mu\text{-}OAlR_2)]_2$ также образуют комплексы с электронодонорами (например, с Ру [8]); электропроводность раствора $[Et_2Al(\mu\text{-}OAlEt_2)]_2$ + тетрагидрофуран, как и в предыдущем случае, имеет максимум при эквимолярных соотношениях компонентов [9]. Применительно к данной работе существенно взаимодействие электронодоноров с МАО. Особенность проблемы в случае МАО состоит в том, что в нем присутствуют как фрагменты, характерные для алюмоксанового остова, так и молекулы $AlMe_3$.

С относительно слабым донором – PPh_3 – атомы Al полиметилалюмоксана не взаимодействуют, но взаимодействует свободный $AlMe_3$, что сделало возможным определение количества последнего в растворах с МАО [10].

Было обнаружено [11], что при синтезе МАО в среде эфира в состав образующихся олигомеров входит одна молекула $(C_2H_5)_2O$ на каждые 11–14 атомов Al. Детальное изучение продуктов реакции $(C_2H_5)_2O$ с МАО показало [12, 13], что при введении небольших количеств эфира в раствор МАО в толуоле ($(C_2H_5)_2O$: Al ≤ 1) образуется комплекс, в состав которого входит одна молекула эфира и алюмоксановый фрагмент с восемью атомами Al. В работах [12, 13] МАО был синтезирован специальным методом (в реакторе с покрытой льдом вращающейся площадкой) и в основном состоял из тетрамеров гексаметилтетраалюмоксана $(Al_4O_3Me_6)_4 \cdot x AlMe_3$ (x = 0, 1, 2, 4).

Результаты исследования взаимодействия с МАО более сильного донора – Ру – не столь определенны. Сообщалось [11], что при титровании им олигомерного метилалюмоксана, из которого удален $AlMe_3$, не удалось определить конечную точку титрования в присутствии индикатора – феназина ($AlMe_3$ таким методом может быть оттитрован [11, 14]). Согласно [15], определение содержания свободного $AlMe_3$ в МАО титрованием Ру в присутствии феназина дает завышенный результат анализа вследствие того, что Ру образует комплексы с некоторыми участками МАО.

Итак, азот- и кислородсодержащие электронодоноры реагируют как с соединениями типа AlR_3 и $[R_2Al(\mu\text{-}OAlR_2)]_2$, так и с МАО. В данной работе в экспериментальном исследовании взаимодействия МАО с Ру использовано электрохимическое титрование. Количество активных участков в МАО, содержащих Al*, ранее оценено нами при изучении электронных спектров поглощения системы *rac*-$Et(Ind)_2ZrCl_2$ + полиметилалюмоксан [16]. Здесь сопоставляются электрохимические и спектральные данные.

Для анализа экспериментальных результатов проведены расчеты методом функционала плотности (DFT) энергетических эффектов реакций взаимодействия с Ру триметилалюминия и некоторых моделей реакционноспособных участков МАО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор МАО (10%) в толуоле предоставлен фирмой "Witco". Триметилалюминий и пиридин ("Aldrich") приобретены в виде 100%-ных продуктов. Пиридин выдерживали длительное время над едким кали с последующей перегонкой. Использовали бензол и толуол (марки "для УФ-спектроскопии") фирмы "Chemapol", которые перегоняли в токе аргона над проволокой из металлического натрия.

Дозировку реагентов, приготовление их растворов, а также заполнение ячейки для измерения электропроводности проводили по методикам, принятым при работе с веществами, чувствительными к следам H_2O и O_2. Манипуляции проводили на вакуумной установке, в аргоновой камере или в противотоке аргона, дополнительно освобожденного от следов кислорода и воды путем пропускания через колонки с молекулярными ситами и пиролюзитом.

Удельную электропроводность реакционной смеси (10^{-13}–10^{-6} $Ом^{-1}см^{-1}$) измеряли с помощью тераомметра Е-6-3. Использовали электролитическую ячейку, снабженную двумя плоскими Pt-электродами диаметром 3 см, расположенными параллельно на расстоянии 0.2 см. Ячейка термостатировалась с точностью ±0.1 K. Анализ на алюминий проводили колориметрическим методом с применением алюминона по методике [17].

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Расчеты выполнены методом DFT. Использовали функционал плотности PBE [18], включающий градиент электронной плотности, программа "PRIRODA" [19], расширенные базисы гауссова типа для решения уравнений Кона–Шэма и разложения электронной плотности во вспомогательном базисе.

Использованы два приближения.

1. Двухэкспоненциальные базисы для всех элементов кроме Al, для Al – трехэкспоненциальный базис. Орбитальные базисы имеют следующие образцы сжатия: (4*s*)/[2*s*] для H, (8*s*4*p*1*d*)/[4*s*2*p*1*d*] для C, O и N, (15*s*11*p*2*d*)/[10*s*6*p*2*d*] для Al. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые наборы гауссовых функций размера (4*s*1*p*) для H, (7*s*2*p*2*d*) для C, O и N, (14*s*3*p*3*d*1*f*1*g*) для Al.

2. Трехэкспоненциальные базисы для всех элементов в сочетании с релятивисткими поправками в рамках метода псевдопотенциалов [20–22] для всех атомов, кроме H. Орбитальные базисы сжаты как (5*s*1*p*)/[3*s*1*p*] для H, (5*s*5*p*2*d*)/[3*s*3*p*2*d*] для C, N, O и Al. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые наборы гауссовых функций размера (5*s*1*p*) для H, (6*s*3*p*3*d*1*f*) для C, N, O и Al.

В обоих случаях оптимизацию геометрии проводили без ограничений на симметрию молекулы. При использовании ограниченного базиса (приближение 1) энергетический эффект (ΔE) реакции

$$(AlMe_3)_2 \longrightarrow 2AlMe_3 \qquad (1)$$

составляет + 17.1 ккал/моль, а реакции

$$(1/2)(AlMe_3)_2 + Py \longrightarrow Py \cdot AlMe_3 \qquad (2)$$

составляет –15.4 ккал/моль. При использовании приближения 2 энергетические эффекты реакций (1) и (2) составляют +16 и –13 ккал/моль соответственно. Таким образом, в более точном (трехэкспоненциальном) базисе эффект ΔE как реакции разрыва мостиковых связей, так и образования

Таблица 1. Значения удельной (χ, $Ом^{-1}$ $см^{-1}$) и эквивалентной (λ, $Ом^{-1}$ $см^2$ $моль^{-1}$) электропроводности растворов триметилалюминия (ТМА) и МАО, полученные в настоящей работе (А) и другими авторами при 20°С

№	Соединение	Растворитель	$[Al] \times 10^2$, моль/л	$\chi \times 10^9$	$\lambda \times 10^6$	Ссылка
1	ТМА	бензол	8.7	0.4	5	А
2	ТМА*	бензол	10	1.0	10	[6]
3	МАО	толуол	4.4	2.5	57	А
4	МАО	толуол	0.8	0.45	56	А
5	МАО**	бензол	5.5	3.1	56	А
6	МАО	толуол	4.6		18	[25]
7	МАО	толуол	0.4		52	[25]
8	МАО***	толуол	4.4	6.0	136	[26]

* При 30°С.
** К вязкому остатку после отгонки растворителя и свободного ТМА (если он имеется) добавлен бензол.
*** Смеси МАО с Cp_2ZrCl_2 при большом избытке МАО, а именно $400 < [Al]/[Zr] < 1800$.

комплекса Ру с молекулой алюминийорганического соединения оказываются на 1–2 ккал/моль ниже, чем в частично ограниченном базисе[1]. Подобная тенденция сохраняется и при расчете ΔE реакций разрыва метильных мостиков в моделях активных участков МАО, содержащих Al* и O*, и реакций присоединения к Al* молекулы Ру. Качественно оба приближения дают для этих реакций одинаковую картину. Для реакций ионообразования термодинамические параметры рассчитывали в приближении 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Электропроводность компонентов

Величина удельной электропроводности (χ) децимолярного раствора триметилалюминия в ароматическом растворителе (бензоле) при 20°С составляет, по нашим данным, 4×10^{-10} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ (табл. 1). Это значение близко к наблюдавшемуся в работе [6] (табл. 1).

В наших опытах с МАО его эквивалентная электропроводность (λ) (удельная электропроводность, отнесенная к концентрации раствора) превышает электропроводность $AlMe_3$ более, чем на порядок: $\lambda = \chi/[Al_{MAO}] > 5 \times 10^{-5}$ $Ом^{-1}$ $см^2$ $моль^{-1}$ (табл. 1). В исследованном интервале концентраций Al_{MAO} (от 8×10^{-3} до 1.3 моль/л) величина χ прямо пропорциональна $[Al_{MAO}]$, т.е. $\lambda = const$. Пропорциональная зависимость χ от $[Al_{MAO}]$ наблюдалась также [25] в интервале концентраций 8×10^{-3}–8×10^{-2} моль/л, что показала обработка данных [25] (при более низких концентрациях $[Al_{MAO}]$ (8×10^{-3}–2×10^{-3} моль/л) в [25] получено $\chi \sim [Al_{MAO}]^{1/2}$). Отметим, что в разных работах электропроводность МАО в сходных условиях (в частности, при $[Al_{MAO}] \approx 4 \times 10^{-2}$ моль/л) лежит в пределах одного порядка величины (табл. 1).

С увеличением концентрации Ру от 2.3×10^{-6} до 2.4 моль/л его электропроводность растет в 10^4 раз – от 4×10^{-15} до 3×10^{-11} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$. Во всем диапазоне концентраций электропроводность индивидуального Ру на 5–6 порядков ниже электропроводности Al-содержащих компонентов, поэтому она не вносит заметного вклада в электропроводность систем с алюминийсодержащим компонентом.

Электропроводность системы МАО + Ру

При добавлении Ру к МАО с концентрацией Al_{MAO}, составляющей 4.4×10^{-2} моль/л, электропроводность увеличивается в ~3 раза в интервале отношений α = Ру/Al от 0 до 0.1, после чего выходит на "плато", оставаясь на нем до $\alpha = 0.2$ (рис. 1); при дальнейшем увеличении α электропроводность быстро падает. Диапазон отношений α, в котором χ растет, практически равен диапазону, в котором наблюдается горизонтальный участок.

При добавлении Ру к МАО с $[Al_{MAO}] = 1.3$ моль/л (т.е. при концентрации, в 30 раз большей, чем $[Al_{MAO}]$ в описанном выше опыте), электропроводность проходит через плоский максимум в области α = 0.2–0.3 (рис. 2). В этой области происходит расслоение раствора на две фазы (нижняя представляет собой масло). Максимальная удельная электропроводность (χ_{max}), равная в этом случае $5 \times \times 10^{-6}$ $Ом^{-1}см^{-1}$, превышает максимальные значения χ для раствора смеси МАО + Ру при $[Al_{MAO}] = = 4.4 \times 10^{-2}$ моль/л (рис. 1) в 500 раз. Зависимость $\chi_{max}([Al])$ при концентрации $4 \times 10^{-2} < [Al] < < 1.3$ моль/л близка к квадратичной: $\chi_{max} \sim [Al_{MAO}]^{1.7}$.

Электропроводность системы МАО + ТМА + Ру

Количество свободного $AlMe_3$, содержащегося в свежеприготовленном растворе коммерческого

[1] По экспериментальным данным [23], энтальпия (ΔH) реакции (1) составляет +20.4 ккал/моль (в интервале 70–140°С), а для реакции (2) $\Delta H_{набл} = -17.1$ ккал/моль [24].

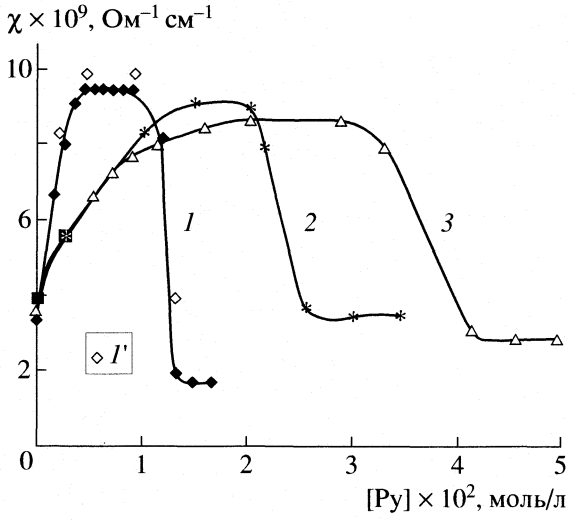


Рис. 1. Удельная электропроводность (χ) систем МАО + Ру и МАО + Ру + ТМА в зависимости от концентрации Ру при 20°С; *1'* – бензольный раствор МАО, подвергнутый специальной обработке для удаления свободного ТМА (см. текст) ($[Al_{MAO}] = 5.5 \times 10^{-2}$ моль/л). В остальных опытах в качестве растворителя использовался толуол, $[Al_{MAO}] = 4.4 \times 10^{-2}$ моль/л; $[Al_{TMA}]:[Al_{MAO}] = 0$ (*1*), 0.18 (*2*), 0.34 (*3*).

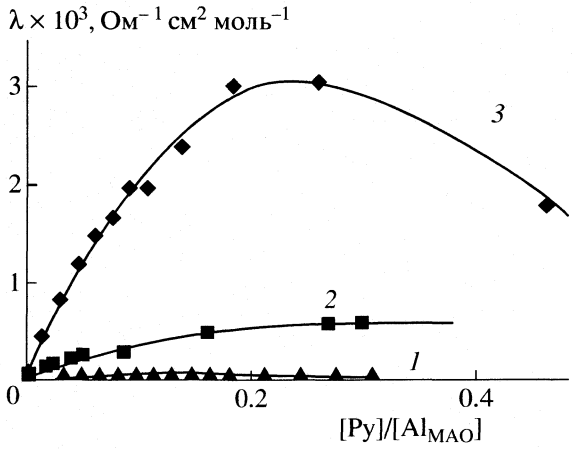


Рис. 2. Эквивалентная электропроводность ($\lambda = \chi/[Al_{MAO}]$) в зависимости от отношения $[Py]/[Al_{MAO}]$ для различных значений $[Al_{MAO}]_0$: *1* – 4.4×10^{-2}, *2* – 0.5, *3* – 1.3 моль/л; толуол, 20°С.

МАО, может уменьшаться при хранении реактива. Ранее анализ эволюции электронных спектров поглощения системы *rac*-$Et(Ind)_2ZrCl_2$ + МАО с использованием той же партии МАО, что и в настоящей работе, показал [16], что свободный $AlMe_3$ в растворе данного МАО практически отсутствует[2].

В этой работе в дополнительных опытах использовали МАО после предварительной отгонки при пониженном давлении растворителя и других летучих компонентов, в том числе ТМА (если он имеется), и добавления к вязкому остатку свежей порции растворителя (бензола) до $[Al] = 5.5 \times 10^{-2}$ моль/л (опыт 5, табл. 1). Результаты этого опыта практически воспроизвели кривую χ([Py]) для раствора МАО, не подвергнутого такой обработке (рис. 1, кривая *1*). Это свидетельствует об отсутствии заметного количества свободного ТМА в МАО, использованного в основных опытах, и о сохранении в МАО (после описанной выше процедуры) участков, ответственных за ионообразование в системе МАО + Ру.

Когда к МАО ($[Al_{MAO}] = 4 \times 10^{-2}$ моль/л) добавляли $AlMe_3$ до соотношений $[Al_{TMA}]:[Al_{MAO}]$, равных 0.18 и 0.34 (кривые *2* и *3* на рис. 1), требовалось большее количество Ру для выхода на участок, условно названный нами "плато". При этом увеличивалось также количество пиридина (Ру*), при котором χ резко уменьшается. Следует отметить, что "плато" в присутствии свободного $AlMe_3$ становится менее выраженным, а [Ру*] линейно растет с ростом концентрации свободного $AlMe_3$ [$AlMe_3$(своб)]:

$$[Py^*] = [Py^*]_0 + b[AlMe_3(своб)], \qquad (3)$$

где $[Py^*]_0$ – значение [Ру*] в отсутствие свободного триметилалюминия, а *b* – постоянная, близкая к единице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование ионов из AlR_3 и алюмоксанов

Электропроводность $AlMe_3$ в ароматических растворителях (табл. 1) намного выше ожидаемой, исходя из концентрации ионов в подобных средах, предсказываемой расчетом [28]. Это может быть связано с наличием следов примесей. Предполагалось [5], что примесью триэтилалюминия, повышающей электропроводность, является диэтилалюминийгидрид. Если при синтезе триэтилалюминия образование указанного гидрида вполне естественно, то при приготовлении $AlMe_3$ оно крайне маловероятно. Поэтому можно полагать, что на наблюдаемую электропроводность $AlMe_3$ влияют другие примеси. Ими могут быть H_2O и продукты частичного гидролиза и оксигенолиза связей Al–Me (алюмоксан и алкоксид). Вода (если она попадает в систему в милли- и микродолях от количества ТМА), согласно расчету [28], увеличивает концентрацию ионов на 10–15 порядков[3].

[2] Это происходит вследствие участия $AlMe_3$ в диспропорционировании цепей МАО [27].

[3] В работе [28] мы пренебрегали гидролизом алюминийалкила, так как при достаточно малых концентрациях воды образование комплексов $H_2O \cdot AlR_3$ опережает гидролиз.

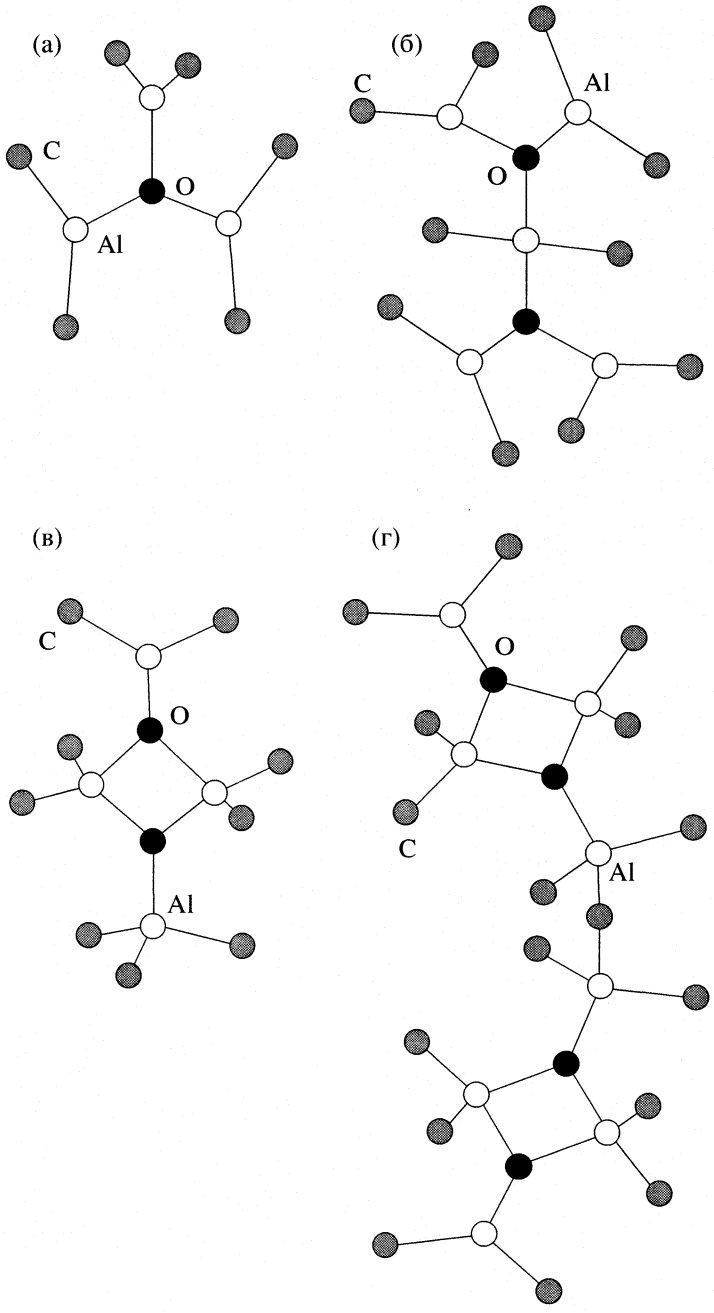


Рис. 3. Структуры катионов $(Al_2OMe_4) \cdot AlMe_2^+$ (а), $(Al_2OMe_4)_2 \cdot AlMe_2^+$ (б) и анионов $[(Al_2OMe_4)_2 \cdot Me]^-$ (в), $Al_8O_4Me_7^-$ (г).

Не менее существенное увеличение электропроводности, согласно расчетам, проведенным в настоящей работе, происходит при наличии алюмоксана или алкоксида (даже если они присутствуют как микропримеси) за счет появления ионов, в состав которых эти соединения входят в качестве кислородсодержащих доноров. Структура и энергетика образования ионов с участием алюмоксана, рассчитанные в данной работе, приведены на рис. 3 и в табл. 2 (строки 17–24) соответственно. В состав как катиона, так и аниона могут входить одна или две молекулы алюмоксана $Me_2Al–O–AlMe_2$ или его димера $Me_8Al_4O_2$. Катион $(Al_2OMe_4) \cdot AlMe_2^+$ представляет собой комплекс $AlMe_2^+$ с $Me_2Al–O–AlMe_2$, имеющий симметрию C_2 (рис. 3а). Комплекс $AlMe_2^+$ с двумя молекулами $Me_2Al–O–AlMe_2$ также имеет симметрию C_2 (рис. 3б). Анион, образующийся при присоединении группы CH_3^- к $Me_2Al–O–AlMe_2$ ($Me_5Al_2O^-$), имеет два изомера, в одном из кото-

Таблица 2. Расчетные термодинамические параметры (ΔE_i, $\Delta H_{i(298)}$, $\Delta G_{i(298)}$, ккал/моль) образования ионов в газовой фазе из $AlMe_3$ в присутствии Py, H_2O и $[Me_2Al(\mu\text{-}OAlMe_2)]_2$

№	Реакция	ΔE_i	ΔH_i	ΔG_i
	группа I			
1	$AlMe_3 \longrightarrow AlMe_2^+ + Me^-$	228	224	217
2	$2AlMe_3 \longrightarrow AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	144	142	147
3	$3AlMe_3 \longrightarrow AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	122	121	140
	группа II			
4	$2AlMe_3 + Py \longrightarrow Py \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	85	86	101
5	$3AlMe_3 + Py \longrightarrow Py \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	64	65	94
6	$2AlMe_3 + 2Py \longrightarrow Py_2 \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	43	46	72
7	$3AlMe_3 + 2Py \longrightarrow Py_2 \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	21	25	65
8	$3AlMe_3 + 2Py \longrightarrow Py_2 \cdot AlMe_2^+ \cdot AlMe_3 + AlMe_4^-$	35	38	76
9	$4AlMe_3 + 2Py \longrightarrow Py_2 \cdot AlMe_2^+ \cdot AlMe_3 + Al_2Me_7^-$	13	18	70
	группа III			
10	$2AlMe_3 + H_2O \longrightarrow H_2O \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	104	104	117
11	$3AlMe_3 + H_2O \longrightarrow H_2O \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	82	84	111
12	$2AlMe_3 + 2H_2O \longrightarrow (H_2O)_2 \cdot AlMe_2^+ + AlMe_4^-$	72	74	97
13	$3AlMe_3 + 2H_2O \longrightarrow (H_2O)_2 \cdot AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$	50	53	90
	группа IV			
14	$H_2O + AlMe_3 \longrightarrow H^+ + AlMe_3OH^-$	312	305	316
15	$2H_2O + AlMe_3 \longrightarrow H_2O \cdot H^+ + AlMe_3OH^-$	139	140	151
16	$2H_2O + 2AlMe_3 \longrightarrow H_2O \cdot H^+ + Al_2Me_6OH^-$	96	98	122
	группа V			
17	$AlMe_3 + (1/2)(Al_2OMe_4)_2 \longrightarrow (Al_2OMe_4) \cdot AlMe_2^+ + Me^-$	194	191	186
18	$AlMe_3 + (Al_2OMe_4)_2 \longrightarrow (Al_2OMe_4)_2 \cdot AlMe_2^+ + Me^-$	177	179	179
19	$AlMe_3 + (Al_2OMe_4)_2 \longrightarrow (Al_2OMe_4) \cdot AlMe_2^+ + [(Al_2OMe_4) \cdot Me]^-$	134	133	130
19a	$AlMe_3 + (Al_2OMe_4)_2 \longrightarrow (Al_2OMe_4) \cdot AlMe_2^+ + [(Al_2OMe_4) \cdot Me]^-$	131	130	130
20	$AlMe_3 + (3/2)(Al_2OMe_4)_2 \longrightarrow (Al_2OMe_4) \cdot AlMe_2^+ + [(Al_2OMe_4)_2 \cdot Me]^-$	96		
21	$AlMe_3 + 2(Al_2OMe_4)_2 \longrightarrow (Al_2OMe_4)_2 \cdot AlMe_2^+ + [(Al_2OMe_4)_2 \cdot Me]^-$	79		
22	$AlMe_3 + 2Al_4O_2Me_8 \longrightarrow AlMe_2^+ + Al_8O_4Me_{17}^-$	107		
23	$AlMe_3 + (5/2)Al_4O_2Me_8 \longrightarrow (Al_2OMe_4) \cdot AlMe_2^+ + Al_8O_4Me_{17}^-$	73		
24	$AlMe_3 + 3Al_4O_2Me_8 \longrightarrow (Al_2OMe_4)_2 \cdot AlMe_2^+ + Al_8O_4Me_{17}^-$	56		

Примечание. Структура катиона в строках 19 и 19а представлена на рис. 3а. В анионе в строке 19а метильная группа образует мостик Al–Me–Al в отличие от аниона в строке 19. Структура аниона $[(Al_2OMe_4)_2 \cdot Me]^-$ (строка 21) представлена на рис. 3в. Структура аниона $Al_8O_4Me_{17}^-$ (строка 22) представлена на рис. 3г.

рых метильная группа образует мостик Al–CH_3–Al. Анион с метильным мостиком по энергии лежит на 2 ккал/моль ниже. При присоединении группы CH_3^- к трехкоординационному внециклическому атому Al в димере алюмоксана образуется комплекс $(Me_9Al_4O_2)^-$ (рис. 3в). К этому аниону может присоединиться еще один димер алюмоксана, в результате чего образуется анион $Al_8Me_{17}O_4^-$ с μ-метильной группой (рис. 3г).

Как показали расчеты, энергетический эффект образования пары ионов, в которой молекулы алюмоксана входят в состав и катиона, и аниона: $(Al_2OMe_4)_2 \cdot AlMe_2^+ + Al_8Me_{17}O_4^-$, составляет 56 ккал/моль (табл. 2, строка 24), что на

66 ккал/моль меньше энергетического эффекта образования пары ионов $AlMe_2^+ + Al_2Me_7^-$ (строка 3). Это соответствует увеличению концентрации ионов на 15–20 порядков[4]. Отметим, что увеличить концентрацию ионов в 10^{15} раз способна примесь алюмоксана даже на уровне $10^{-5}[AlMe_3]$, а в триметилалюминии реально ожидать несколько процентов такой примеси. Таким образом, примесь алюмоксана вызывает еще более значительное увеличение электропроводности, чем примесь H_2O.

С относительно высоким уровнем электропроводности индивидуального $AlMe_3$ при наличии микропримесей связано то обстоятельство, что при добавлении донора (в частности, Py) электропроводность, как показывают эксперименты [5], повышается не более, чем на 1–2 порядка, в то время как по расчету [28] добавление Py к чистому (без примесей) триметилалюминию должно было повысить электропроводность на 10–20 порядков (табл. 2, строки 1–3 и 4–9).

Образование ионов в системе МАО + Py

Электропроводность МАО в наших опытах в несколько раз выше электропроводности $AlMe_3$ (табл. 1). Измеренная электропроводность МАО, как уже отмечалось, различается в работах разных авторов. На электропроводность МАО может оказывать положительное влияние микропримесь H_2O, которая, как и $AlMe_3$, является его сателлитом[5]. Отметим, что для растворов тетраэтилалюмоксана наблюдается [9] сильная зависимость электропроводности от концентрации [Al]: при увеличении концентрации этого алюмоксана в 4 раза (от 0.368 до 1.47 моль/л) его электропроводность увеличивается в ~70 раз (т.е. $\chi \sim [Al]^{2.5}$).

В наших опытах величина χ пропорциональна $[Al_{МАО}]$ в широком диапазоне концентраций – от 8×10^{-3} до 1.3 моль/л. Этот диапазон включает те концентрации, при которых проводились опыты с тетраэтилалюмоксаном в работе [9]. Следует отметить, что для смеси МАО с Py нами обнаружена сильная (квадратичная) зависимость χ от [Al].

Моделирование процесса ионообразования в системах AlR_3 + D (на примере системы $AlMe_3$ + Py) показало [32], что острый максимум на кривых $\chi(\alpha)$ при $\alpha = [D]/[AlR_3] \approx 1$ [5–7] можно объяснить лишь при условии, что заметный вклад в общую концентрацию ионов вносят ионы, образованные с участием микропримесей воды (возникающие из промежуточных комплексов[6] $Py_m(AlMe_3)_n(H_2O)_q$). Особая роль точки $\alpha = 1$ оказалась связанной с тем обстоятельством, что при $\alpha < 1$ почти все молекулы D связаны в комплекс $D \cdot AlR_3$, а при $\alpha > 1$ концентрация свободного D резко возрастает. Это в свою очередь приводит к эффективному связыванию воды в комплексы $R_3Al \cdot OH_2 \cdot D$ и $R_3Al \cdot OH_2 \cdot D$, препятствуя появлению ионов, содержащих H_2O, H^+ и OH^-.

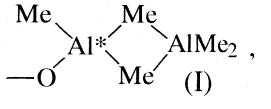
Зависимость $\chi(\alpha)$ с острым максимумом при $\alpha = 1$ наблюдалась и для тетраэтилалюмоксана [9] (в этом случае $\alpha = [ТГФ]/[Et_2AlOAlEt_2]$). Причины, вызывающие появление острых максимумов, для обоих случаев, по-видимому, аналогичны.

Электропроводность системы МАО + Py при изменении соотношения Py/Al также проходит через максимум. Однако в отличие от систем, где имеет место острый максимум, для системы Py + МАО на кривых χ(Py/Al) перед падением χ имеется более или менее выраженный горизонтальный участок (рис. 1). Это естественно связать с особенностями МАО как Al-содержащего компонента, включающего различные по своей структуре соединения (в частности, свободный и связанный $AlMe_3$) с различной льюисовской кислотностью атомов Al, к которым присоединяется Py.

Энергетические эффекты при взаимодействии пиридина с участками МАО, ассоциированными с триметилалюминием

Предложено [36–38, см. также 39 и ссылки там] много различных моделей МАО: от простых цепей до трехмерных клеток (последние – по аналогии со структурой поли-трет-бутилалюмоксана, охарактеризованного, в отличие от МАО, методом рентгеноструктурного анализа [8]). Независимо от модели существуют три способа ассоциации $AlMe_3$ с координационно-ненасыщенными атомами МАО (Al*, O*) [36–38]:

1) посредством двух метильных мостиков при участии Al* и атома Al из $AlMe_3$



(I)

[4] Расчеты термодинамических параметров образования ионов, которые содержат пиридин или воду (табл. 2, строки 4–16) показали, что при комнатной температуре значение ΔG отличается от ΔH на $(n - 2)(13 \pm 1)$ ккал/моль, где $n \geq 3$ (n – количество молекул, из которых образуется пара ионов). Найденная таким способом величина ΔG используется для оценки концентрации пар ионов, приведенных в строках 20–24 табл. 2.

[5] Ранее [29] при анализе возможных путей образования каталитических центров в системах с МАО мы обратили внимание на ряд фактов (зарегистрированные нами полосы от групп OH в ИК-спектрах [29], выделение HCl при взаимодействии МАО с Cp_2ZrCl_2 [30]), свидетельствующих о том, что МАО, помимо $AlMe_3$, содержит примеси воды. Присутствие H_2O в МАО обнаружено и в работе [31].

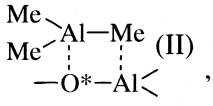
[6] Комплексы $H_2O \cdot AlR_3$ идентифицированы методами ЯМР [33, 34] и УФ-спектроскопии [35].

Таблица 3. Рассчитанные методом функционала плотности (DFT) в приближениях 1 и 2 энергетические эффекты (ΔE, ккал/моль) реакций моделей участков МАО, содержащих трехкоординационный атом Al (Al*), с ТМА и пиридином

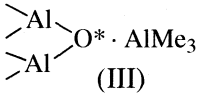
№	Реакции	1	2
	1 (рис. 4а, б)		
1	$Py + AlMe_3 \cdot [Me_2Al^*(\mu\text{-}OAlMe_2)]_2 \longrightarrow (1/2)(AlMe_3)_2 + Py \cdot [Me_2Al^*(\mu\text{-}OAlMe_2)]_2$	−22.7	−19.2
2	$Py + AlMe_3 \cdot [Me_2Al^*(\mu\text{-}OAlMe_2)]_2 \longrightarrow Py \cdot AlMe_3 + [Me_2Al^*(\mu\text{-}OAlMe_2)]_2$	−8.8	−7.4
	2 (рис. 5а, б)		
	орто-изомер $AlMe_3 \cdot Al_6O_3Me_{12}$ (б)		
3	$Py + AlMe_3 \cdot Al_6O_3Me_{12} \longrightarrow (1/2)(AlMe_3)_2 + Py \cdot Al_6O_3Me_{12}$	−26.2	−20.1
4	$Py + AlMe_3 \cdot Al_6O_3Me_{12} \longrightarrow Py \cdot AlMe_3 + Al_6O_3Me_{12}$	−20.3	−18.3
	пара-изомер $AlMe_3 \cdot Al_6O_3Me_{12}$ (а)		
5	$Py + AlMe_3 \cdot Al_6O_3Me_{12} \longrightarrow (1/2)(AlMe_3)_2 + Py \cdot Al_6O_3Me_{12}$		−23.0
6	$Py + AlMe_3 \cdot Al_6O_3Me_{12} \longrightarrow Py \cdot AlMe_3 + Al_6O_3Me_{12}$		−18.3
	орто-изомер $Al_5O_3Me_9$		
7	$Py + Al_6O_3Me_{12} \longrightarrow Py \cdot AlMe_3 + Al_5O_3Me_9$	14.8	12.9
	пара-изомер $Al_5O_3Me_9$		
8	$Py + Al_6O_3Me_{12} \longrightarrow Py \cdot AlMe_3 + Al_5O_3Me_9$		18.9

Примечание. В $[Me_2Al(\mu\text{-}OAlMe_2)]_2$ имеются два внециклических атома Al, которые могут присоединять $AlMe_3$ и Py. В таблице рассматривается присоединение $AlMe_3$ и Py к одному атому Al. *орто*- и *пара*-Изомеры различаются положением внециклического атома Al относительно положения группы $AlMe_2$ в кольце.

2) посредством донорно-акцепторной связи атома Al из $AlMe_3$ с атомом O* и мостика, образованного метильной группой из $AlMe_3$ с соседним атомом Al_{MAO}


(II)

3) посредством донорно-акцепторной связи атома Al ($AlMe_3$) с атомом O*


(III)

Для аддуктов типа I при добавлении Py будет иметь место конкуренция реакций комплексообразования Py с Al* и Py с $AlMe_3$:

$$>Al^* \cdot AlMe_3 + Py \longrightarrow Al^* \cdot Py + (1/2)(AlMe_3)_2, \quad (4)$$

$$>Al^* \cdot AlMe_3 + Py \longrightarrow Al^* + Py \cdot AlMe_3. \quad (4')$$

Для двух моделей таких аддуктов нами вычислены энергетические эффекты (ΔE) реакций (4) и (4'). Для реакции (4) эти значения приведены с учетом димеризации триметилалюминия, поскольку он существует как практически недиссоциированный димер уже при сантимолярных концентрациях (гексан) [24].

Простейшей моделью участка МАО, содержащего $AlMe_3$, ассоциированный с Al*, является аддукт $AlMe_3 \cdot [Me_2Al^*(\mu\text{-}OAlMe_2)]_2$ (рис. 4а). Как видно из табл. 3, значение ΔE реакции (4) с образованием комплекса $Py \cdot [Me_2Al^*(\mu\text{-}OAlMe_2)]_2$ (его структура приведена на рис. 4б) на 12–14 ккал/моль больше по абсолютной величине, чем реакции (4'). Различие величин ΔE для реакций (4) и (4') применительно к этой модели показывает, что при добавлении Py сначала преимущественно образуется комплекс Py · Al*, а затем Py присоединяется к ставшему свободным $AlMe_3$. Такую очередность присоединения Py естественно связать с достаточно большой льюисовской кислотностью внециклического атома алюминия в алюмоксане.

Модель, построенная на основе тримерного метилалюмоксана ($Al_5O_3Me_9$), приведена на рис. 5. Вывод о том, что тримерный метилалюмоксан, образующий для самонасыщения шестичленное кольцо, является основной структурной единицей МАО, сделан авторами работ [12, 13] при изучении продуктов реакции диэтилового эфира с МАО, синтезированным в реакторе с покрытой льдом вращающейся площадкой. В этой структуре ненасыщенным (Al*) остается внециклический атом Al. При присоединении к нему $AlMe_3$ и образуется аддукт типа I. Еще одна молекула $AlMe_3$ присоединяется к атому кислорода. В результате образуется комплекс $Al_5O_3Me_9 \cdot 2AlMe_3$, который, согласно нашим расчетам, имеет два изомера (рис. 5а, б). *орто*-Изомер (рис. 5б) по энергии лежит на 2 ккал/моль ниже *пара*-изомера (эти изомеры различаются положением внециклического атома Al относительно положения группы $AlMe_2$ в кольце).

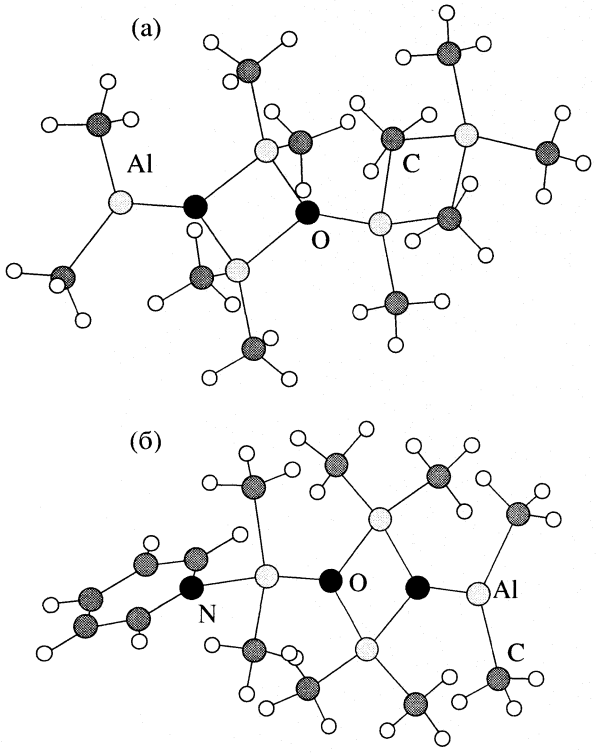


Рис. 4. Структуры модели участка МАО, содержащего Al*, и его аддукта с Ру.

Энергетические эффекты взаимодействия комплексов (а) и (б) с Ру (табл. 3, строки 3–6) свидетельствуют о протекании в первую очередь реакции (4) с образованием комплекса Ру · $Al_6O_3Me_{12}$ (его структура для изомера (а) приведена на рис. 5в) и выделении триметилалюминия. Вторая молекула $AlMe_3$ в структурах (а) и (б), соединенная посредством донорно-акцепторной связи с атомом кислорода и Ме-мостика с соседним Al шестичленного кольца, связана относительно прочно (табл. 3, строки 7 и 8), т.е. такой сильный донор, как Ру, не может ее снять: значения ΔE эндотермической реакции с образованием Ру · $AlMe_3$ и $Al_5O_3Me_9$ равны 13 и 19 ккал/моль для изомеров (а) и (б) соответственно.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что Ру вытесняет $AlMe_3$ из его комплекса с Al* и присоединяется к этому атому.

*Зависимость $\chi(\alpha)$ и число участков в МАО, содержащих Al**

Ход кривой $\chi(\alpha)$ при $[Al_{MAO}] = 4 \times 10^2$ моль/л (рис. 1) естественно связать с взаимодействием Ру с двумя различными структурами, содержание которых в МАО одинаково. Напомним, что в использованной нами партии МАО свободный $AlMe_3$ практически отсутствует. Поэтому такими структурными единицами могут быть Al* и ассоциированный с ним $AlMe_3$, т.е. аддукт I. На первом (восходящем) участке кривой $\chi(\alpha)$ отщепляется $AlMe_3$ и к Al* присоединяется Ру, а на следующем – Ру присоединяется к $AlMe_3$. Такая интерпретация находится в соответствии с приведенными выше данными расчетов энергетических эффектов реакций (4) и (4') (табл. 3). Они также согласуются с результатами эксперимента [12], согласно которым, при добавлении к МАО эфира последний присоединяется к Al* и только затем – к $AlMe_3$.

Быстрый рост электропроводности на первом этапе титрования МАО связан с тем, что количество ионов, генерируемых при участии комплекса Al* с Ру, значительно выше, чем их количество, генерируемое при участии комплекса Ру · $AlMe_3$. Когда Al* исчерпывается и Ру начинает взаимодействовать с $AlMe_3$, рост электропроводности существенно замедляется и зависимость $\chi(\alpha)$ практи-

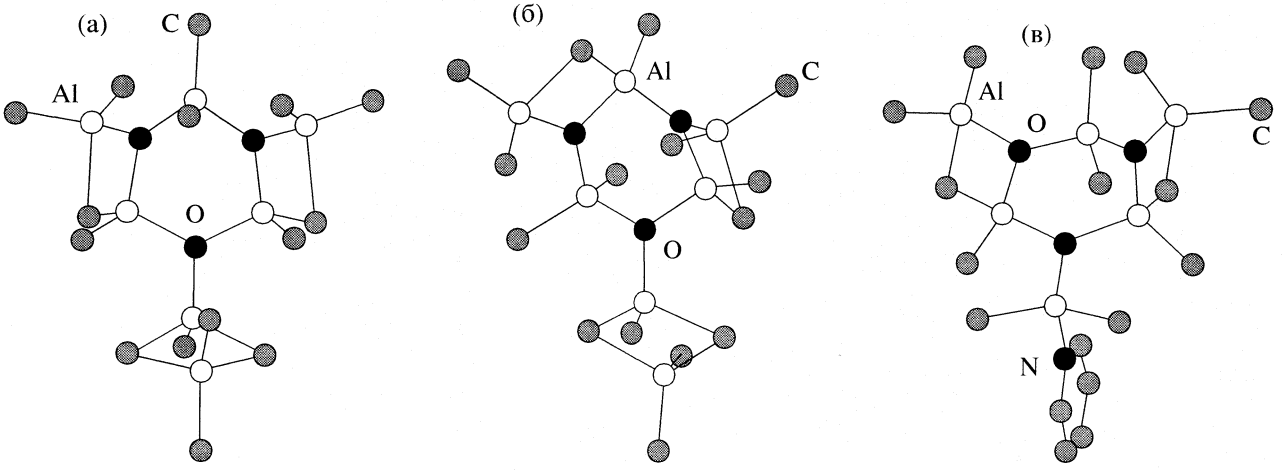


Рис. 5. Структуры *пара-* и *орто*-изомеров комплекса тримерного метилалюмоксана с двумя молекулами $AlMe_3$ (А и Б, соответственно) и аддукта, образующегося после замещения молекулы $AlMe_3$ в комплексе (А) пиридином ((В)). Для наглядности атомы водорода не показаны.

чески выходит на плато. Равенство протяженностей восходящего участка обсуждаемой зависимости $\chi(\alpha)$ и "плато" на этой кривой показывает, что концентрация связанного $AlMe_3$ равна концентрации Al*, т.е. практически весь Al* связан с $AlMe_3$.

Резкое падение электропроводности должно происходить после того, как весь реагирующий Al (Al* и весь оказавшийся свободным $AlMe_3$) соединятся с Py, как в случае систем AlR_3 + D (и, по-видимому, в случае системы тетраэтилалюмоксан + D). Данные наших экспериментов ($[Py^*] = 0.2 \times [Al_{MAO}]$), таким образом свидетельствуют о том, что доля Al* в данном образце МАО составляет ~10%. Напомним, что в работе [12] при добавлении малых количеств эфира с ним реагирует каждый восьмой атом Al, а по данным [11], с эфиром реагирует каждый 11–14 атом Al. При исследовании эволюции электронных спектров поглощения системы *rac*-$Et(Ind)_2ZrCl_2$ + полиметилалюмоксан показано [16], что 15% атомов Al в МАО представляют собой Al*. Отметим, что эта величина (15%) совпадает с содержанием в МАО реакционноспособных фрагментов, найденное методом ИК-спектроскопии [40]. Все эти данные близки к полученным в настоящей работе.

Об определении Al, $AlMe_3$(связ) и $AlMe_3$(своб)*

При добавлении $AlMe_3$ в систему МАО + Py параллельно с взаимодействием Py с аддуктом $Al^* \cdot AlMe_3$ протекает реакция (1), что приводит к изменению формы кривых $\chi(\alpha)$ (рис. 1). При этом по-прежнему существует участок, на котором электропроводность растет, а концентрация пиридина, при которой электропроводность резко падает ($[Py^*]$), увеличивается. Проведенное исследование дает несколько соотношений между характерными точками на кривой $\chi(\alpha)$ и концентрациями Al*, $AlMe_3$(связ) и $AlMe_3$(своб):

$$[Py^*] - [Py^*]_0 = [AlMe_3(своб)], \quad (5)$$

$$[Py^*]_0 = [Al^*] + [AlMe_3(связ)]. \quad (6)$$

При наличии в МАО свободного $AlMe_3$, а также после мягкого удаления летучих (как это сделано в настоящей работе), $[Al^*] = [AlMe_3(связ)]$. При более жестком тепловом воздействии из МАО может быть частично или даже полностью удален связанный $AlMe_3$. В общем случае для определения содержания Al* и $AlMe_3$(связ) необходимо определить также относительную концентрацию пиридина в точке перехода от восходящей ветви к плато ($[Py_1]$):

$$[Py_1]/([Py^*]_0 - [Py_1]) = [Al^*]/[AlMe_3(связ)]. \quad (7)$$

Уравнения (5)–(7) дают возможность определить концентрации Al*, $AlMe_3$(связ) и $AlMe_3$(своб). При относительно высоком содержании в МАО свободного $AlMe_3$, а именно когда $[Py^*] > 0.3[Al_{MAO}]$, можно оценить содержание $AlMe_3$(своб) без измерения $[Py_1]$ и $[Py^*]_0$, используя условие $[Al^*] \approx 0.1[Al_{MAO}]$.

Поскольку по нашим и литературным данным концентрация Al* в МАО равна $\approx 0.1[Al_{MAO}]$, формулой (5) можно пользоваться (положив $[Al^*] = 0.1[Al_{MAO}]$) для оценки содержания $AlMe_3$(своб), если последнего относительно много ($[Py^*] > 0.3[Al_{MAO}]$). Для более точного определения $[Al^*]$, $[AlMe_3(связ)]$ и $[AlMe_3(своб)]$ можно дополнительно найти количество $[Py^*]_0$ для данного МАО после удаления свободного $AlMe_3$.

Методы определения $AlMe_3$ в растворе МАО, предложенные ранее, основаны на анализе спектров ЯМР ^1H, ^{13}C и ^{31}P (в присутствии PPh_3), а также на определении количества метильных групп и летучих соединений Al [10, 15, 41]. Каждый из этих методов имеет как достоинства, так и существенные недостатки [15]. Метод электрохимического зондирования МАО электронодонорами, рассмотренный в данной работе, можно считать перспективным для определения содержания Al*, $AlMe_3$(связ), а также $AlMe_3$(своб).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-33042, № 05-03-33114 и № 07-03-01141).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaminsky W.* // Advances in Catalysis / Ed. by B.C. Gates, H. Knözinger. San Diego: Acad. Press, 2002. V. 46. P. 89.
2. *Lasserre S., Derouault J.* // Nouv. J. Chim. 1983. V. 7. № 11. P. 659.
3. *Petoff J.L.M., Myers C.L., Waymouth R.M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 24. P. 7984.
4. *Tynys A., Eilertsen J.L., Rytter E.* // Macromol. Chem. Phys. 2006. V. 207. P. 295.
5. *Алпатова Н.М., Гавриленко В.В., Кесслер Ю.М. и др.* Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия. М.: Наука, 1970. 296 с.
6. *Bonitz E.* // Ber. 1955. B. 88. S. 742.
7. *Граевский А.И., Щеголь Ш.С., Смолян З.С.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 119. № 1. С. 101.
8. *Harlan C.J., Bott S.G., Barron A.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 24. P. 6465.
9. *Uehama N., Araki T., Tani H.* // Inorg. Chem. 1973. V. 12. № 10. P. 2218.
10. *Barron A.R.* // Organometallics. 1995. V. 14. P. 3581.
11. *Giannetti E., Nicoletti G.M., Mazzocchi R.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1985. V. 23. № 8. P. 2117.
12. *Hagendorf W., Harder A., Sinn H.* // Macromol. Symp. 1995. V. 97. P. 127.
13. *Sinn H., Schimmel I., Ott M. et al.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by W. Kaminsky. Berlin: Springer-Verlag, 1999. P. 105.
14. *Jordon D.E.* // Anal. Chem. 1968. V. 40. P. 2150.

15. *Imhoff D.W., Simeral D.S., Sangokoya S.A., Peel J.H.* // Organometallics. 1998. V. 17. P. 1941.
16. *Фушман Э.А., Лалаян С.С., Устынюк Л.Ю., Марголин А.Д.* // Высокомолекуляр. соединения. 2005. Т. 37А. № 1. С. 5.
17. *Мухина З.С., Микетина Е.И.* Методы анализа титана и его сплавов. М.: Оборонгиз, 1961. 126 с.
18. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
19. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
20. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6026.
21. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M., Jasien P.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.
22. *Cundari T.R., Stevens W.J.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5555.
23. *Henrickson C.H., Eyman D.P.* // Inorg. Chem. 1967. V. 6. № 8. P. 1461.
24. *Henrickson C.H., Duffy D., Eyman D.P.* // Ibid. 1968. V. 7. № 6. P. 1047.
25. *Coevoet D., Cramail H., Deffieux A.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 7. P. 1451, 1459.
26. *Babkina O.N., Bravaya N.M., Dyachkovskii F.S.* // Polymery. 1997. V. 42. № 10. P. 630.
27. *Tritto I., Sacchi M.C., Locatelli P., Li S.X.* // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 4. P. 1537.
28. *Марголин А.Д., Фушман Э.А., Устынюк Л.Ю., Лалаян С.С.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1351.
29. *Фушман Э.А., Марголин А.Д., Лалаян С.С., Львовский В.Э.* // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. 37Б. № 9. С. 1589.
30. *Gassman P.G., Callstrom M.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 25. P. 7875.
31. *Panchenko V.N., Zakharov V.A., Danilova I.G. et al.* // J. Mol. Catal. A. Chem. 2001. V. 174. № 1. P. 107.
32. *Марголин А.Д., Фушман Э.А., Устынюк Л.Ю., Лалаян С.С.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1262.
33. *Boleslavski M., Servatovski J.* // J. Organomet. Chem. 1983. V. 255. № 2. P. 269.
34. *Storre J., Klemp A., Roesky H.W. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 6. P. 1380.
35. *Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В. и др.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 8. С. 1854.
36. *Ferreira M.L., Belelli P.G., Damiani D.E.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. P. 495.
37. *Ystenes M., Eilertsen J.L., Liu J. et al.* // J. Polym. Sci. Pt A. Polym. Chem. 2000. V. 38. P. 3106.
38. *Zurek E., Ziegler T.* // Organometallics. 2002. V. 21. № 1. P. 83.
39. *Chen E., Y.-X., Marks T.J.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1391.
40. *Eilertsen J. L., Stivneng J.A., Ystenes M., Rytter E.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 13. P. 4843.
41. *Resconi L., Bossi S., Abis L.* // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 4489.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 362–367

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 544.52

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА АЗИДА СЕРЕБРА

© 2008 г. Э. П. Суровой, С. М. Сирик, Л. Н. Бугерко

ГОУ ВПО "Кемеровский государственный университет"

E-mail: epsur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 10.11.2006 г.

Показано, что облучение азида серебра светом (λ = 365 нм, $I > 1 \times 10^{15}$ квант см$^{-2}$ с$^{-1}$) в вакууме (1×10^{-5} Па), наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока, приводит к появлению новой длинноволновой области спектральной чувствительности. Установлено, что продукты фотолиза – металлическое серебро и газообразный азот образуются в стехиометрическом соотношении на поверхности азида серебра. Определены константы скорости фотолиза азида серебра. В результате измерений контактной разности потенциалов, вольт-амперных характеристик, фото-ЭДС, фототока установлено, что при фотолизе азида серебра формируются микрогетерогенные системы $AgN_3(A_1)$ – Ag (продукт фотолиза). Показано, что лимитирующей стадией фотолиза азида серебра является диффузия межузельных катионов серебра к нейтральному центру $(T_п Ag_m)^0$.

Решение задач регулирования фотохимической чувствительности неорганических солей представляет для физики и химии твердого тела многосторонний интерес. Постановка подобных исследований, наряду с их технической актуальностью, может быть полезным инструментом для выяснения механизма процесса разложения твердых тел. Среди разнообразных светочувствительных соединений особое место занимают азиды тяжелых металлов (АТМ) [1]. Относительно несложный состав и структура, высокая фоточувствительность, значительный внутренний фотоэффект, простой состав конечных продуктов фотолиза делают АТМ удобными модельными объектами исследований. Ранее [1–5] было установлено, что выделяющиеся при разложении твердофазные продукты оказывают существенное влияние на фотохимические и фотоэлектрические свойства азидов тяжелых металлов.

Исследование автокаталитического и сенсибилизирующего влияния твердофазных продуктов на фотолиз азидов [6–8], а также параллельное изучение фотолиза и электрофизических свойств гетеросистем азид–металл (азид–полупроводник) [9–18] позволили существенно продвинуться в направлении понимания механизма фотолиза неорганических азидов при глубоких степенях превращения. В настоящем сообщении представлены результаты работы, направленной на исследование кинетических и спектральных закономерностей образования продуктов в процессе фотолиза азида серебра в зависимости от интенсивности падающего света, выяснение энергетической структуры контакта азид серебра – продукт фотолиза и причин, вызывающих наблюдаемые изменения фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азида серебра продуктом разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид серебра марки A_1 ($AgN_3(A_1)$) синтезировали методом двухструйной кристаллизации (в 0.2 н. водный раствор нитрата серебра (квалификации "х.ч.") по каплям приливали 0.2 н. водный раствор дважды перекристаллизованного технического азида натрия). Скорость сливания – капли в минуту, $\tau_{синтеза}$ = 30 мин, T = 293 K, pH 3. Образцы для исследований готовили прессованием таблеток $AgN_3(A_1)$ массой 125 мг при давлении 4×10^3 кг см$^{-2}$ либо путем тщательного диспергирования в воде навесок $AgN_3(A_1)$ массой 125 мг, последующего равномерного нанесения (методом полива) в чашечки диаметром 1 см и сушили в эксикаторе при T = 293 K [6, 9]. Измерения скорости фотолиза ($V_Ф$), фототока ($i_Ф$) и фото-ЭДС ($U_Ф$) образцов проводили в вакууме (1×10^{-5} Па). Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров.

Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении $V_Ф$ использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота [12]. Измерения $i_Ф$ и $U_Ф$ проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [15]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли при давле-

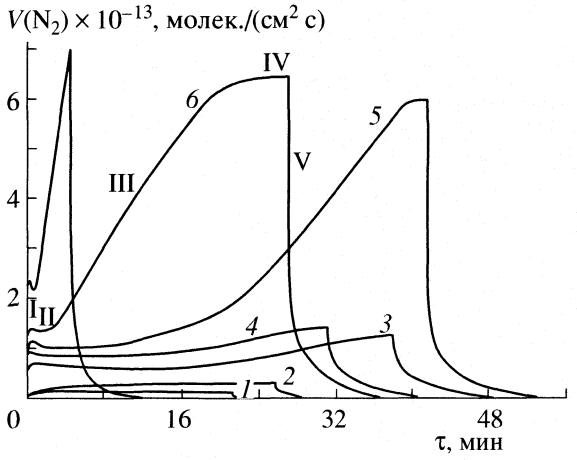


Рис. 1. Кинетика фотолиза $AgN_3(A_1)$ при различной интенсивности падающего света с λ = 365 нм: *1* – 8.56×10^{13}, *2* – 2.42×10^{14}, *3* – 8.4×10^{14}, *4* – 2.42×10^{15}, *5* – 3.17×10^{15}, *6* – 6.5×10^{15}, *7* – 3.06×10^{16} квант см$^{-2}$ с$^{-1}$. Остальные обозначения см. текст.

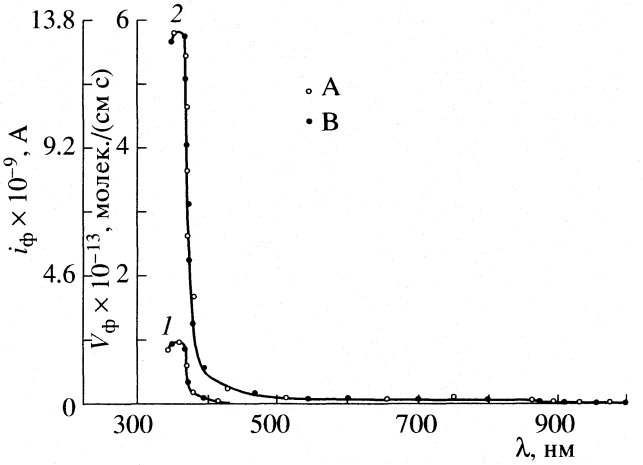


Рис. 2. Спектральное распределение скорости фотолиза (А), фототока (В) до (*1*) и после облучения $AgN_3(A_1)$ (*2*) светом λ = 365 нм при $I = 3.17 \times \times 10^{15}$ квант см$^{-2}$ с$^{-1}$.

нии ~10^{-4} Па, используя устройство [16], на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 при давлении 101.3 кПа на спектрофотометре Specord-M40 с приставкой на отражение 8°d [17]. Контактную разность потенциалов между азидом серебра, серебром и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [19]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза азида свинца изучали методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМВ-1000.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены кинетические кривые $V_Ф$ для $AgN_3(A_1)$ при воздействии на образцы света из области собственного поглощения азида свинца (λ = 365 нм) при 293 K в интервале интенсивностей падающего света $I = 3.06 \times 10^{16}$–8.56×10^{13} см$^{-2}$ с$^{-1}$. В полях интенсивного освещения ($I > 1 \times 10^{15}$ квант см$^{-2}$ с$^{-1}$) на кинетических кривых $V_Ф$ можно выделить несколько участков: начальный (I), стационарный (II), возрастания (III), насыщения (IV). Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению $V_Ф$, а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых. Скорость фотолиза азида серебра, а также время реализации разных участков кинетических кривых $V_Ф$ в значительной степени зависят от способа синтеза препаратов [9].

На рис. 2 (кривая *1*) приведены спектральные распределения $V_Ф$ и $i_Ф$, построенные по стационарным значениям на кинетических кривых $V_Ф$ и $i_Ф$. Видно, что длинноволновый край $V_Ф$ и $i_Ф$ $AgN_3(A_1)$ находится при $\lambda \approx \approx$ 365 нм. Различные виды предварительных обработок, которые приводят к частичному разложению азида серебра (прогрев в вакууме 1×10^{-5} Па в интервале температур 340–420 K, облучение светом, старение образцов, обработка в восстановительной среде), уменьшают или полностью устраняют начальный максимум (участок I) на кинетических кривых $V_Ф$. Повторное (после прерывания света на I и II участках) освещение образцов не приводит к заметному изменению $V_Ф$ на II, III, IV участках кинетических кривых $V_Ф$ и кривых спектрального распределения $V_Ф$ и $i_Ф$ (рис. 2).

Предварительное экспонирование образцов в течение времени достижения III и IV участков приводит к монотонному увеличению $V_Ф$ до постоянных значений. При этом наряду с увеличением $V_Ф$ и $i_Ф$ в собственной области поглощения $AgN_3(A_1)$ на кривых спектрального распределения $V_Ф$ и $i_Ф$, появляется новая область фоточувствительности, длинноволновый порог которой простирается до 1280 нм (рис. 2, кривая *2*). Более продолжительное освещение образцов приводит к снижению $V_Ф$.

В результате электронно-микроскопических и спектрофотометрических исследований установлено, что наблюдаемое понижение фоточувствительности $AgN_3(A_1)$ связано с затемнением поверхности образца твердофазным продуктом фотолиза и, как следствие, с уменьшением числа поглощенных $AgN_3(A_1)$ квантов света. После прекращения экспонирования на разных участках кинетических кривых скорости фотолиза наблюдается участок V постгазовыделения (рис. 1). Видно, что кривые постгазовыделения состоят из двух участков: "быстрого" и "медленного". С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность постга-

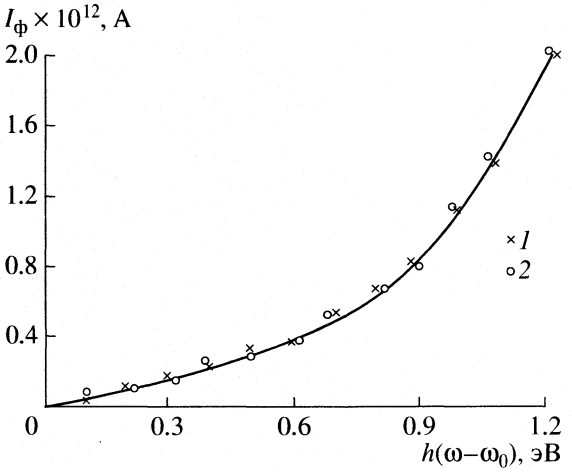


Рис. 3. Сопоставление расчетных (*1*) значений тока фотоэмиссии и экспериментальных значений фототока (*2*) на границе $AgN_3(A_1)$ – Ag.

зовыделения возрастает. Причем по мере понижения температуры и интенсивности падающего света уменьшается временной интервал "медленной" составляющей постгазовыделения.

Установлено, что независимо от интенсивности падающего света и времени предварительного экспонирования кривые постгазовыделения спрямляются в координатах $\ln c_{N_2} = f(\tau)$. По тангенсу угла наклона зависимости $\ln c_{N_2} = f(\tau)$ оценили значения констант скорости (k, $с^{-1}$) процесса, ответственного за постгазовыделение: $(4.32 \pm 0.16) \times 10^{-2}$ – для I, $(3.10 \pm 0.15) \times 10^{-2}$ – для II и $(2.40 \pm 0.12) \times 10^{-3}$ – для IV участков кинетической кривой $V_Ф$ (образец $AgN_3(A_1)$).

Для идентификации твердофазного продукта фотолиза азида серебра на разных стадиях его образования воспользовались подходом, предложенным в [20]. Для обнаружения частиц металла в диэлектриках авторы [20] предложили сопоставить экспериментально наблюдаемую зависимость фототока от частоты излучения с током фотоэмиссии на границе раздела "металл – диэлектрик". На примере бромида и хлорида серебра авторами [20] получено полное согласие теории и эксперимента. Ток фотоэмиссии на границе $AgN_3(A_1)$ – Ag, вызываемый монохроматическим светом частоты $\omega > \omega_0$, где ω_0 – красная граница фотоэффекта, рассчитывали по [20]:

$$I = A(\omega - \omega_0)^2 f(\gamma),$$

$$f(\gamma) = \int_0^1 \frac{2(1-x)dx}{1-\exp[-(\gamma x)^{-1/2}]} =$$

$$= \left\{ \begin{array}{ll} 1 + 8\gamma\exp(-\gamma^{-1/2}) + \ldots, & \gamma \ll 1, \\ \dfrac{8}{15}\gamma^{1/2} + \dfrac{1}{2} + \dfrac{2}{9}\gamma^{-1/2} + \ldots, & \gamma \gg 1 \end{array} \right\},$$

где A – константа, определяемая свойствами металла и границы раздела, x – переменная интегрирования, $\gamma = h(\omega - \omega_0)/E_A$ – характеристический параметр, h – постоянная Планка, $E_A = 33.5\varepsilon^{-2}m/m_0$ – характеристическая энергия, m_0 – масса электрона, m – эффективная масса; ε – диэлектрическая проницаемость среды.

Из рис. 3 следует, что расчетные значения тока фотоэмиссии на границе $AgN_3(A_1)$ – Ag и экспериментально наблюдаемые значения фототока практически совпадают. В результате измерений контактной разности потенциалов между относительным электродом из платины и $AgN_3(A_1)$ и серебром, искусственно нанесенным на поверхность таблеток азида серебра, установлено, что фотохимическое разложение при воздействии света ($\lambda = 365$ нм, $I = 3.17 \times 10^{15}$ квант $см^{-2}$ $с^{-1}$) до IV участка кинетических кривых $V_Ф$ в условиях высокого вакуума приводит к увеличению значений контактной разности потенциалов для $AgN_3(A_1)$ (табл. 1), причем значения контактной разности потенциалов для образцов, подвергнутых фотолизу, удовлетворительно совпадают с измеренными для искусственно нанесенного серебра ([14], табл. 1).

Таблица 1. Контактная разность потенциалов между азидом серебра, серебром и относительным электродом из платины (В)

Образец	I	II	III	IV	V
$AgN_3(A_1)$	+0.54	+0.52	+0.30	+0.40	+0.41
Ag	+0.40	+0.40	+0.41		

Обозначения: I – $p = 1 \times 10^5$ Па, II – $p = 1 \times 10^{-5}$ Па, III – $p = 1 \times 10^{-5}$ Па и после предварительной тепловой обработки при $T = 350$ K в течение 90 мин, IV – $p = 1 \times 10^{-5}$ Па и после предварительного термолиза при $T = 550$ K в течение 180 мин, V – $p = 1 \times 10^{-5}$ Па и после предварительного фотолиза при $\lambda = 365$ нм, $I = 1 \times 10^{14}$ квант $см^{-2}$ $с^{-1}$ в течение 90 мин.

При исследовании топографии твердофазного продукта фотолиза азида серебра установлено, что при облучении светом $\lambda = 365$ нм, интенсивности $I = 4 \times 10^{14}$–8×10^{15} квант $см^{-2}$ $с^{-1}$ и временах облучения образцов, соответствующих достижению участков I и II кинетической кривой $V_Ф$ формируются частицы преимущественно двух размеров: $d \approx 35$–40 Å и $d \approx 100$–120 Å сферической формы. При экспонировании $AgN_3(A_1)$ до участка III частицы твердофазного продукта достигают размера ≈0.1 мкм и приобретают огранку. При временах облучения, соответствующих достижению участка IV, поверхность $AgN_3(A_1)$ практически полностью покрывается твердофазным продуктом.

Длинноволновый край ДО азида серебра находится при $\lambda = 365$ нм (рис. 4). Обработка образцов светом $\lambda = 365$ нм в интервале интенсивностей $I = 3.77 \times 10^{14}$–6.62×10^{15} квант см$^{-2}$ с$^{-1}$, наряду с отсутствием заметных эффектов в собственной области поглощения азида серебра, приводит к существенному изменению вида спектральных кривых ДО в области $\lambda \geq 365$ нм. При временах облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых $V_Ф$, наряду с уменьшением ДО в диапазоне $\lambda \approx 365$ нм на спектральных кривых ДО, проявляются широкие полосы с максимумами при $\lambda \approx 420$ и 600 нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка (III) приводит к уширению полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра.

Установлено совпадение кинетических зависимостей изменения количеств фотолитического металла (c_M), рассчитанных по результатам измерений кинетических кривых $V_Ф$ при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО $AgN_3(A_1)$ в процессе облучения. В табл. 2 приведены константы скорости фотолиза $AgN_3(A_1)$ и накопления частиц серебра соответствующих размеров, оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S = f(\tau)$ и $\ln c_M = f(\tau)$.

Полученные в настоящей работе и ранее [15–18] данные свидетельствуют, прежде всего, о том, что основными продуктами фотолиза $AgN_3(A_1)$ в условиях высокого вакуума являются металлическое серебро и газообразный азот. Причем продукты фотолиза $AgN_3(A_1)$ образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов, а наблюдаемые в результате воздействия света изменения на кинетических кривых $V_Ф$, кривых спектрального распределения $V_Ф$ и $i_Ф$ и спектральных кривых ДО $AgN_3(A_1)$ (рис. 4) обусловлены образованием частиц серебра, а широкие полосы с максимумами при $\lambda \approx 420$ и 600 нм – с образованием частиц серебра преимущественно со средним размером $d \approx 35$–40 Å и $d \approx 100$–120 Å.

Для выяснения механизма влияния серебра на фотолиз азида серебра были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ) $U_Ф$ гетеросистем $AgN_3(A_1)$ – Ag (продукт фотолиза).

Из анализа вольтамперных характеристик и результатов измерений (табл. 1) установлено, что в области контакта $AgN_3(A_1)$ – Ag (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запорный электрический слой – контакт $AgN_3(A_1)$ – Ag проявляет выпрямляющие свойства. Полярность $U_Ф$, оставаясь неизменной по всему спектру, соответствует положительному знаку со стороны азида серебра. Генерация $U_Ф$ прямо свидетельствует о формировании в процессе фотолиза $AgN_3(A_1)$

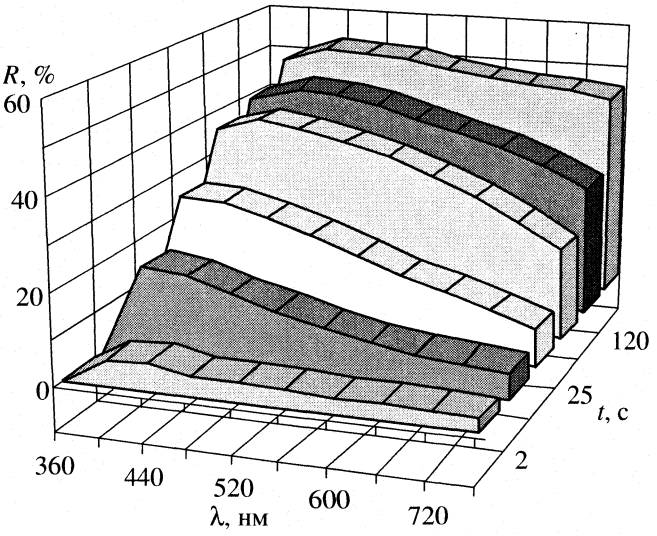


Рис. 4. Изменение отражательной способности $AgN_3(A_1)$ в зависимости от времени облучения светом $\lambda = 365$ нм и $I = 3.17 \times 10^{15}$ квант см$^{-2}$ с$^{-1}$.

микрогетерогенных систем $AgN_3(A_1)$ – Ag, темновые и фотопроцессы на границе раздела которых, по-видимому, обеспечивают увеличение $V_Ф$ и $i_Ф$ в собственной области поглощения азида серебра (рис. 1, 2), а также появление новой длинноволновой области фоточувствительности (рис. 2).

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [6–9, 15–18]. Эти процессы приведут к существенным изменениям условий протекания фотолиза у предварительно фоторазложенных препаратов азида серебра по сравнению с фотораспадом свежеприготовленных. На рис. 5 приведена диаграмма энергетических зон контакта $AgN_3(A_1)$ – Ag, при построении которой использованы результаты измерений контактной разности потенциалов, вольтамперных характеристик, данные по спектральному распределению $U_Ф$, $V_Ф$ и $i_Ф$, а

Таблица 2. Константы скорости фотолиза $AgN_3(A_1)$ и накопления частиц серебра (k), рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{1Ф}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{1ДО}$)

$I \times 10^{-15}$, квант см$^{-2}$ с$^{-1}$	$k_{1Ф} \times 10^2$, с$^{-1}$	$k_{1ДО} \times 10^2$, с$^{-1}$	$k \times 10^3$, с$^{-1}$ ($d \approx$ ≈35–40 Å)	$k \times 10^3$, с$^{-1}$ ($d \approx$ ≈ 100–120 Å)
0.28	1.1 ± 0.2	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.2	2.0 ± 0.3
1.6	1.9 ± 0.3	2.0 ± 0.2	1.1 ± 0.1	2.10 ± 0.1
2.6	3.3 ± 0.2	3.5 ± 0.3	1.2 ± 0.1	2.30 ± 0.2
3.17	4.5 ± 0.4	4.8 ± 0.5	2.1 ± 0.2	3.90 ± 0.5

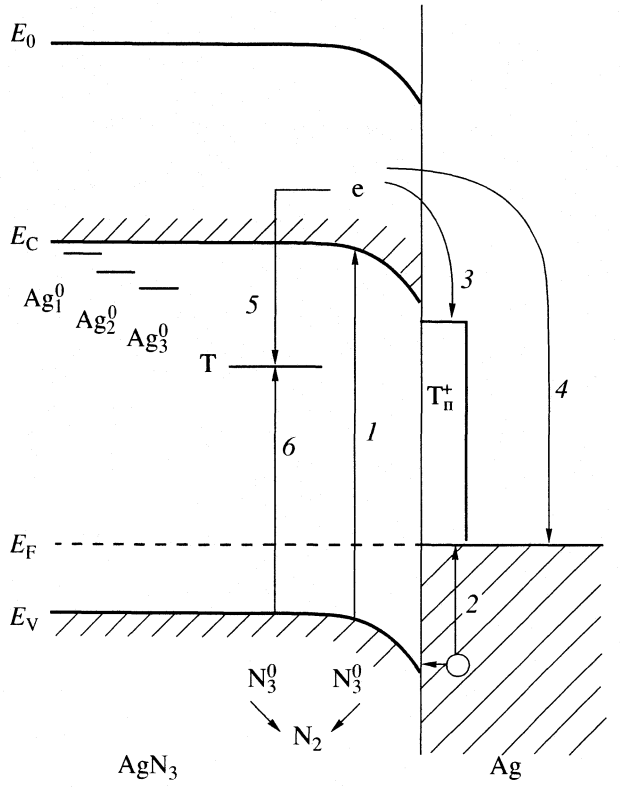


Рис. 5. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы $AgN_3(A_1)$ – Ag, E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, Т – центр рекомбинации.

также результаты измерений внешнего фотоэффекта [21].

При воздействии света из области собственного поглощения азида серебра имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар (рис. 5, переход *1*)

$$N_3^- \longrightarrow N_3^0 + e.$$

Так как квантовый выход фотолиза, оцененный по начальному участку кинетической кривой $V_Ф$, составляет 0.002 – 0.01, то часть фотоиндуцируемых носителей заряда рекомбинирует (рис. 5, переходы *5*, *6*)

$$T + e \longrightarrow T^- + p \longrightarrow T,$$

где Т – центр рекомбинации.

Генерированные в области пространственного заряда $AgN_3(A_1)$ пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азида серебра и фотолитического серебра и наличием собственных поверхностных электронных состояний (СПЭС) [19], с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости $AgN_3(A_1)$ на уровни СПЭС ($T_п^+$) или непосредственно в металл (M^+) (рис. 5, переходы *3*, *4*)

$$T_п^+ + e \longrightarrow T_п^0,$$

$$M^+ + e \longrightarrow M^0.$$

Концентрация дырок в области пространственного заряда азида серебра по сравнению с концентрацией их в необлученном азиде будет возрастать. Возрастание концентрации дырок в области пространственного азида серебра приводит к соответствующему увеличению $i_Ф$ и $V_Ф$ по принимаемым для фотолиза азидов тяжелых металлов реакциям образования азота:

$$p + V_к^- \longrightarrow V_к^0 + p \longrightarrow V_к^+ \longrightarrow 3N_2 + 2V_a^+ + V_к^-,$$

где V_a^+ и $V_к^-$ – анионная и катионная вакансии.

При фотолизе $AgN_3(A_1)$ одновременно с выделением азота образуется и фотолитическое серебро. Формирование частиц фотолитического серебра, по нашему мнению, происходит с участием СПЭС

$$T_п^0 + Ag^+ \longrightarrow (T_пAg)^+ + e \longrightarrow \ldots \longrightarrow (T_пAg_m)^+.$$

Наблюдаемое уменьшение $V_Ф$ на начальном участке (I) кинетических кривых в процессе и после экспонирования образцов подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы азид серебра – серебро (продукт фотолиза).

Генерированные в области пространственного заряда азида серебра пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азида серебра и фотолитического серебра, с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости $AgN_3(A_1)$ в металл (рис. 5)

$$(T_пAg_m)^+ + e \longrightarrow (T_пAg_m)^0.$$

Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из фотолитического серебра в валентную зону азида серебра (рис. 5, переход *2*). Эти процессы, во-первых, приводят к возрастанию концентрации дырок и, как следствие, к увеличению $V_Ф$ (участок III); во-вторых, могут стимулировать диффузию межузельных ионов серебра к растущим частицам (азид серебра разупорядочен по Френкелю [22])

$$(T_пAg_m)^0 + Ag^+ \longrightarrow (T_пAg_{m+1})^+.$$

При этом формируется $U_Ф$ положительного знака со стороны азида серебра, которая может способствовать дальнейшему увеличению размеров частиц. При воздействии на гетеросистемы $AgN_3(A_1)$ – Ag света из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия дырок из ме-

талла в валентную зону азида серебра (рис. 5, переход *2*), что приводит к появлению $U_Ф$, $V_Ф$ и $i_Ф$ у предварительно фоторазложенных препаратов в длинноволновой области спектра. Обнаруженные закономерности изменения фотолитическим серебром фоточувствительности азида серебра в длинноволновой области спектра согласуются с изложенным. Действительно, формируется $U_Ф$ положительного знака со стороны азида серебра, энергетическое положение длинноволнового порога $U_Ф$, $V_Ф$ и $i_Ф$ для гетеросистем $AgN_3(A_1)$ – Ag удовлетворительно совпадает с величиной энергетического барьера для перехода дырок из металла в валентную зону азида серебра (рис. 5, переход *2*).

Для определения лимитирующей стадии процесса фотолиза оценили время, в течение которого подвижный межузельный катион серебра (Ag^+) нейтрализует локализованный электрон или диффундирует к нейтральному центру $(T_п Ag_m)^0$. Время релаксации по механизму дрейфа подвижных катионов в кулоновском поле к локализованному электрону равно максвелловскому времени релаксации [23]

$$\tau_i = \varepsilon/4\pi\sigma,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon_{AgN_3(A_1)}$ = = 4 [23]), σ – удельная проводимость при T = 293 K ($\varepsilon_{AgN_3(A_1)} \approx 1 \times 10^{-12}$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$ [21]), $\tau_i \approx 0.35$ с. Константа скорости фотолиза при этом составит $k^I \approx$ ≈ 2.85 с$^{-1}$.

Среднее время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [23]

$$\tau_д = e^2/\sigma k_B a T,$$

где e – заряд электрона, a – постоянная решетки ($a_{AgN_3(A_1)} = 5.6 \times 10^{-8}$ см), T = 293 K, k_B – постоянная Больцмана. При T = 293 K величина $\tau_д \approx 114$ с. Константа скорости фотолиза (k^{II}) при этом составляет $k^{II} \approx 8.9 \times 10^{-3}$ с$^{-1}$. Удовлетворительное совпадение констант скорости фотолиза (табл. 2) с k^{II} дает основание полагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза $AgN_3(A_1)$ является диффузия межузельных катионов серебра к нейтральному центру $(T_п Ag_m)^0$.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-20.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. 263 с.
2. *Evans B.L., Yoffe A.D.* // Proc. Roy. Soc. 1959. V. A 250. P. 364.
3. *Deb S.K.* // Trans. Farad. Soc. 1969. V. 65. P. 3187.
4. *Verneker V.R.P.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 5. P. 1733.
5. *Савельев Г.Г., Гаврищенко Ю.В., Захаров Ю.А.* // Изв. вузов. Физика. 1968. Т. 71, № 7. С. 2.
6. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 663.
7. *Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. и др.* // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 5. С. 387.
8. *Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н.* // Там же. 2003. Т. 22. № 9. С. 24.
9. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 20.
10. *Власов А.П., Суровой Э.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1465.
11. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5, С. 927.
12. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В.* // Там же. 2006. Т. 80. № 7. С. 1308.
13. *Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н.* // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 12. С. 15.
14. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н.* // Там же. 2002. Т. 21. № 7. С. 74.
15. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А. и др.* // Материаловедение. 2002. № 9. С. 27.
16. *Турова А.И., Адушев Г.П., Суровой Э.П. и др.* А.с. 1325332 СССР. // Б.И. 1987. № 27.
17. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н.* // Материаловедение. 2006. № 3. С. 17.
18. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1124.
19. *Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н.* // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15.
20. *Бродский А.М., Гуревич Ю.Я.* Теория электронной эмиссии из металлов. М.: Наука, 1973. 256 с.
21. *Колесников Л.В.* Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакций разложения азидов тяжелых металлов. Автореф. дис. … канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1978. 21 с.
22. *Захаров Ю.А., Гасьмаев В.К., Колесников Л.В.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 7. С. 1669.
23. *Мейкляр П.В.* Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 399 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 368–373

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР В БИРАДИКАЛАХ ПРИ ФОТОЛИЗЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2008 г. А. А. Обыночный*, П. А. Пуртов**, К. М. Салихов*

*Российская академия наук, Казанский научный центр, Казанский физико-технический институт
E-mail: salikhov@kfti.knc.ru

**Сибирское отделение, Институт химической кинетики и горения, Новосибирск
E-mail: purtov@ns.kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 10.11.2006 г.

Проведены теоретические и экспериментальное исследования химической поляризации ядер (ХПЯ) в короткоживущих бирадикалах, образующихся при фотолизе циклических кетонов в газовой фазе в присутствии в качестве буферного газа молекул $CDCl_3$, предложены магнитно-резонансные и кинетические параметры для бирадикалов. Расчетами подтверждена экспериментально обнаруженная нами максимальная ХПЯ в газовой фазе и жидкости для циклоундеканона. Получено хорошее согласие результатов расчета и эксперимента для газовой и жидкой фаз.

Особенность реакций, протекающих через бирадикальные стадии, заключается в невозможности полного диффузного расхождения радикальных центров и, как следствие этого, в ~100%-ной вероятности геминальной рекомбинации бирадикалов [1, 2]. Проведение таких реакций в газовой фазе на вероятности рекомбинации бирадикалов существенно не отражается. Однако более тонкие отличия между реакциями в жидкой и газовой фазах могут иметь место. Например, наши исследования показали существенное различие полевых зависимостей формирования эффекта химической поляризации ядер (ХПЯ) в этих фазах [3]. Формирование эффектов ХПЯ при фотолизе циклических кетонов в жидкой фазе, в частности влияние на них динамики поведения метиленовой цепочки в растворах, достаточно подробно изучено в работах разных авторов [см., например, 1, 2, 4–11]. Что же касается эффектов ХПЯ в газовой фазе, то им уделено, на наш взгляд, недостаточно внимания [3, 12]. В данной работе более основательно изучена динамика конформационных переходов в метиленовой цепочке, особое внимание обращено на сравнение параметров ХПЯ в газовой фазе и в растворах.

Прямой метод изучения динамики поведения метиленовой цепочки в растворах – экспериментальное измерение полевой зависимости эффектов ХПЯ [1]. В данной работе этот подход был применен нами для исследования эффектов ХПЯ в короткоживущих бирадикалах, образующихся при фотолизе циклических кетонов в газовой фазе в присутствии в качестве буферного газа молекул $CDCl_3$ (см., например, [3]). При анализе были уточнены экспериментальные результаты [3]. При сравнении эффектов формирования ХПЯ в газах и растворах использованы данные исследования фотолиза циклических кетонов в растворах [5] . В некоторых случаях проведены дополнительные исследования. На основе численных расчетов эффектов ХПЯ с помощью стохастического метода Лиувилля [5] получены параметры, характеризующие спиновую и молекулярную динамику формирования эффектов ХПЯ. Расчет сделан на основе программы, разработанной И.В. Коптюгом для объяснения эффектов спиновой поляризации ядер в бирадикалах [13]. Исследовано влияние различных параметров на полевые зависимости ХПЯ в газовой и жидкой фазах.

Согласно существующим представлениям, формирование эффектов ХПЯ во время фотолиза алифатических кетонов в газовой и жидкой фазах происходит в результате синглет-триплетных переходов в промежуточных бирадикалах [1, 2, 5]. При этом наблюдаемые эффекты ХПЯ в зависимости от величины магнитного поля в газовой фазе, так же как и в растворах, имеют четко выраженный максимум. Наиболее сильно поляризованы протоны с малыми константами сверхтонкого взаимодействия (γ, δ и т.д.). С ростом длины цепи бирадикала максимум ХПЯ смещается в сторону уменьшения поля. Одновременно уменьшается полуширина кривой полевой зависимости [3]. Вместе с тем полевые зависимости ХПЯ в газе и в растворе довольно сильно отличаются. На рис. 1 приведены полевые зависимости ХПЯ для γ-протонов циклододеканона, полученные при фотолизе 0.05 М раствора циклического кетона в $CDCl_3$ и в газовой фазе.

В табл. 1 приведены положения максимумов и ширины полевых зависимостей ХПЯ для исследованных кетонов в газовой фазе при 500 K. Аналогичные данные для циклических кетонов в растворах при комнатной температуре приведены в табл. 2.

Наряду с нашими результатами, полученными методом ^{1}H ХПЯ, в табл. 2 приведены аналогичные параметры, зарегистрированные методами ХПЯ ^{1}H и ^{13}C в работе [5]. Как видно, они находятся в хорошем соответствии друг с другом [5].

Из рис. 1 и табл. 1 и 2 видно, что в газовой фазе положение максимума ХПЯ значительно смещено в сторону больших полей и характерная ширина $B_{1/2}$ при переходе от жидкости к газу возрастает почти на порядок. Эта ситуация типична для всех кетонов.

Для получения количественной информации о бирадикалах необходимо сопоставление экспериментальных результатов с расчетными. Для расчета был выбран подход, основанный на численном решении стохастического уравнения Лиувилля, в котором одновременно можно учесть зависимость обменного взаимодействия от взаимного расположения радикальных центров (расстояния и углов ориентации), его модуляцию конформационными движениями полиметиленовой цепи, а также смешивание синглетного состояния бирадикала со всеми тремя триплетными (см. [13]). Так как такой подход уже рассматривался в [5], мы ограничимся описанием основных положений этой модели, описанной в [5].

Бирадикалы разделены на отдельные подансамбли, соответствующие различным конформациям. Эволюция бирадикала описывается в терминах спиновой матрицы плотности ρ. Изменение матрицы плотности определяется спин-гамильтонианом $\hat{H}$ (включающим зеемановские, сверхтонкие и обменные взаимодействия), необратимой парамагнитной релаксацией $\hat{R}$, химическими превращениями бирадикала $\hat{U}$ и переходами между различными конформациями $\hat{W}$. Уравнение Лиувилля для матрицы плотности имеет вид [2]

$$\partial\rho(\mathbf{r}, t)/\partial t = i\hat{\hat{L}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}, t) + \hat{W}\rho(\mathbf{r}, t) - \hat{U}(r)\rho(\mathbf{r}, t),$$

где $\hat{\hat{L}}(\mathbf{r}) = \hat{\hat{\Omega}} + i\hat{\hat{R}} + \hat{\hat{\Omega}}(\mathbf{r})$ – лиувиллиан, включающий в описание независящую от координат спиновую эволюцию, обусловленную изотропным сверхтонким взаимодействием (СТВ) и зеемановским взаимодействием с внешними магнитными полями ($\hat{\hat{\Omega}}$), процессы спиновой релаксации ($\hat{\hat{R}}$), а также зависящую от координат спиновую эволюцию, обусловленную обменным взаимодействием.

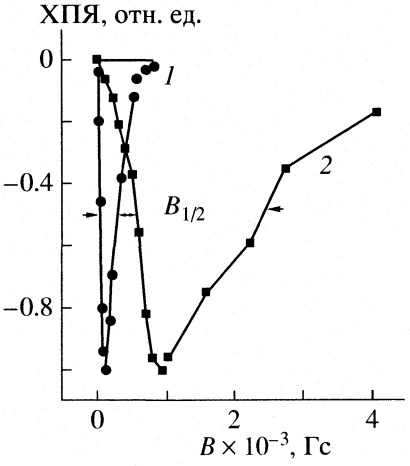


Рис. 1. Полевые зависимости ХПЯ для γ-протонов $C_{12}H_{22}O$ в $CDCl_3$: *1* – в жидкой (300 K), *2* – в газовой (500 K) фазах.

Матричные элементы динамического лиувиллиана связаны с матричными элементами соответствующего спин-гамильтониана соотношением

$$(\hat{\hat{L}})_{ij,\,kl} = \delta_{ik}\hat{H}_{lj} - \delta_{jl}\hat{H}_{ik}.$$

Предполагается, что обменное взаимодействие появляется в результате пространственного перекрывания орбиталей неспаренных электронов и экспоненциально спадает при увеличении расстояния между электронами: $J(r) = J_0\exp(-\alpha r)$, а анизотропия обменного взаимодействия усредняется за счет быстрого вращения концевых групп бирадикала.

Стационарное решение уравнения движения спиновой части матрицы плотности бирадикала находится с использованием преобразования Лапласа:

$$\rho(\mathbf{r}, s) = \int_0^\infty \exp(-st)\rho(\mathbf{r}, t)dt.$$

Для получения стационарных распределений бирадикалов по межконцевым растояниям ис-

Таблица 1. Положение максимумов (B_{max}) и ширины (Δ) полевых зависимостей (в Гс) ^{1}H ХПЯ при фотолизе циклических кетонов в газовой фазе (T = 500 K)

Кетон	B_{max}	Δ
Циклодеканон	2500	5000
Циклоундеканон	1500	3250
Циклододеканон	900	2177
Циклотридеканон	700	1800
Циклопентадеканон	395	1605

Таблица 2. Положение максимумов (B_{max}) и ширины (Δ) полевых зависимостей (в Гс) ХПЯ ^{1}H и ^{13}C при фотолизе циклических кетонов в растворах (T = 300 K)

Кетон	^{1}H		^{13}C	
	B_{max}	Δ	B_{max}	Δ
Циклооктанон	3900 ± 300	4800 ± 400	3800 ± 300	5150 ± 300
Циклононанон	2000 ± 200	2400 ± 300	2200 ± 300	3600 ± 400
Циклодеканон	900 ± 100 (862)	660 ± 150 (1062)	900 ± 100	1580 ± 200
Циклоундеканон	270 ± 50 (175)	370 ± 50 (357)	400 ± 50	740 ± 100
Циклододеканон	165 ± 25 (125)	260 ± 30 (262)	290 ± 30	680 ± 50

Примечание. В скобках – наши данные.

пользован расчет, основанный на методе Монте-Карло для нерешеточных цепей с исключенным объемом [14]. Основой расчета послужила реалистическая модель, учитывающая потенциальные барьеры для вращения вокруг связей [14], которые в свою очередь определялись из расчетов конформационных энергий *н*-алканов, выполненных в [15]. В соответствии с моделью, вначале строилась функция распределения конформаций полиметиленовой цепочки по расстояниям между радикальными центрами r, которая затем делилась на 20 сегментов по r с равными площадями. Вероятность переходов между соседними сегментами i и j ($i = j \pm 1$) описывалась выражением

$$W_{i,j} = D/(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2,$$

где D – эффективный коэффициент диффузии.

Оператор $\hat{\hat{R}}$ описывает релаксацию спинов электронов бирадикала. В программе работы [13], как и в [16], учтены два механизма релаксации электронных спинов: за счет диполь-дипольного взаимодействия спинов неспаренных электронов и за счет флуктуации локальных магнитных полей. Первый механизм спиновой релаксации обусловлен коррелированными взаимодействиями, которые индуцируют переходы только между триплетными уровнями и модулируются вращением бирадикала как единого целого со временем корреляции τ_c. Основной вклад в эти взаимодействия дает флуктуация электронного диполь-дипольного взаимодействия спинов неспаренных электронов, которое рассчитывалось для каждой фиксированной бирадикальной конформации. Диполь-дипольное взаимодействие описывалось спин-гамильтонианом

$$H^d_{sl}(t) = -(g^2\beta^2/\hbar^2)\{(\hat{\mathbf{S}}_a\hat{\mathbf{S}}_b)/r^3 - 3(\hat{\mathbf{S}}_a\mathbf{r})(\hat{\mathbf{S}}_b\mathbf{r})/r^3\}$$

и модулировалось вращением бирадикала. Элементы релаксационной матрицы, относящиеся к данному механизму, зависят от расстояния между радикальными центрами. Они вычислялись для каждого из 20 сегментов равной площади, на которые делилась функция распределения бирадикалов по межконцевым расстояниям при численном решении уравнения Лиувилля.

Второй механизм обусловлен некоррелированными взаимодействиями, приводящими к флуктуации локальных магнитных полей, которые определяются движением концов бирадикала и характеризуются параметром

$$G = (1/2)g_e^2\beta_e^2\langle|B_i^2|\rangle$$

и временем корреляции τ_u. Эти взаимодействия вызывают как синглет-триплетные переходы, так и переходы между триплетными уровнями. Константы скорости релаксационных переходов между состояниями с разностью энергий ω определяются как

$$L(\omega) = G\tau_u/(1 + \omega^2\tau_u^2).$$

Матричные элементы оператора $\hat{\hat{R}}$, описывающего релаксацию, вычислялись на основе теории Редфильда [17, 18].

Химические реакции радикальных пар включают внутримолекулярную реакцию как из синглетного состояния бирадикала (k_P, рекомбинация или

Таблица 3. Положение максимумов и ширины полевых зависимостей (в Гс) ^{1}H ХПЯ при фотолизе циклических кетонов в газовой фазе (500 K)

Кетон	Эксперимент		Расчет	
	B_{max}	Δ	B_{max}	Δ
Циклодеканон	2500	5000	2450	5050
Циклоундеканон	1500	3260	1500	3500
Циклододеканон	900	2177	900	2000
Циклотридеканон	700	1800	600	1500
Циклопентадеканон	395	1605	400	1400

Таблица 4. Положение максимумов и ширины полевых зависимостей (в Гс) ^{1}H и ^{13}C ХПЯ при фотолизе циклических кетонов в растворах (300 K)

Кетон	Эксперимент [5]				Расчет	
	B_{max}	Δ	B_{max}	Δ	B_{max}	Δ
	^{1}H		^{13}C			
Циклооктанон	3900 ± 300	4800 ± 400	3800 ± 300	5150 ± 300	3900	4800
Циклононанон	2000 ± 200	2400 ± 300	2200 ± 300	3600 ± 400	2000	3000
Циклодеканон	900 ± 100	660 ± 150	900 ± 100	1580 ± 200	850	1300
Циклоундеканон	270 ± 50	370 ± 50	400 ± 50	740 ± 100	240	470
Циклододеканон	165 ± 25	260 ± 30	290 ± 30	680 ± 50	170	400

диспропорционирование), так и из триплетных (k_{SO}, спин-орбитальное взаимодействие). Предполагается, что оба процесса происходят в конформации бирадикала с наименьшим расстоянием между центрами $r_i = r_d$.

Кроме спин-селективной гибели радикальных пар в уравнение входила и реакция акцептирования (k_{sc}), которая не является спин-селективной и не зависит от расстояния между радикальными центрами. Ядерная поляризация продукта реакции находилась с использованием хорошо известных соотношений [2].

Мы применили описанную выше программу (см. работу [13] и программу в ней) для расчета полевых зависимостей ХПЯ и затем провели сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными (табл. 3). Для сравнения в табл. 4 приведены результаты аналогичного расчета для циклических кетонов в растворах (300 K), полученные с помощью нашей программы.

Как видно из рис. 1, табл. 3 и 4, наблюдается хорошее согласие результатов расчета и эксперимента для газовой и жидкой фаз.

В табл. 5 и 6 приведены параметры, используемые при расчете экспериментальных данных, полученных при фотолизе циклических кетонов в газовой фазе и растворах.

При анализе параметров, используемых для расчета полевых зависимостей ХПЯ в растворе и в газовой фазе, можно выделить следующие характерные особенности.

1. Для газовой фазы эффективная величина обменного взаимодействия существенно больше, чем для растворов. Такое поведение не является необычным, если по аналогии с полимерами учесть что в газовой фазе циклические кетоны стремятся занять более свернутую по сравнению с растворами конформацию (распределение по конформациям для стабильных радикалов в газовой фазе изображено на рис. 2) [19]. Это приводит к тому, что расстояние между реакционными центрами уменьшается и в результате, увеличивается величина обменного взаимодействия. Причем величина обменного взаимодействия уменьшается с ростом длины цепи циклического кетона. Такая зависимость величины обменного интеграла от длины углеродной цепи определяет изменение положения максимума полевой зависимости ХПЯ в гомологическом ряду циклических кетонов.

2. Другим параметром, влияющим на положение максимума полевой зависимости является константа скорости реакции k_P. Влияние константы скорости реакции на положение максимума полевой зависимости представлено в табл. 1–6. Оптимизируя эти два параметра, можно получить положение максимума, совпадающее с экспериментальной величиной. Как видно из табл. 1–6, константа скорости реакции влияет не только на положение максимума, но и на ширину полевой зависимости.

Дополнительные исследования показали, что константа скорости реакции при фотолизе сравнительно коротких циклических кетонов (C_7–C_9) в газовой фазе меньше, чем в растворах. Это находится в соответствии с выводами, сделанными в работе [20] при исследовании скоростей конформационных переходов в молекулах циклогексана в газовой и жидкой фазах. Для более длинных циклических кетонов (C_{12}–C_{15} и т.д.) константы скорости реакции практически одинаковы для растворов и газов. Хотя очевидно, что ширина линии

Таблица 5. Используемые параметры при расчете полевой зависимости и ширины линии ^{1}H ХПЯ при фотолизе циклических кетонов в газовой фазе (500 K)

Бирадикал	$-J_0 \times 10^{-10}$	$k_{SO} \times 10^{-7}$	$D \times 10^4$
C_{10}	2.4	8	1.65
C_{11}	2	1	1.9
C_{12}	1.45	2	1.4
C_{13}	1.31	2	1.2
C_{15}	1.1	1	0.99

Примечание. Значение $G = 8 \times 10^{16}$, $k_P = 10^{10}$, $k_{SC} = 10^5$, $\tau_u = 8 \times 10^{-12}$, $\tau_c = 8 \times 10^{-11}$.

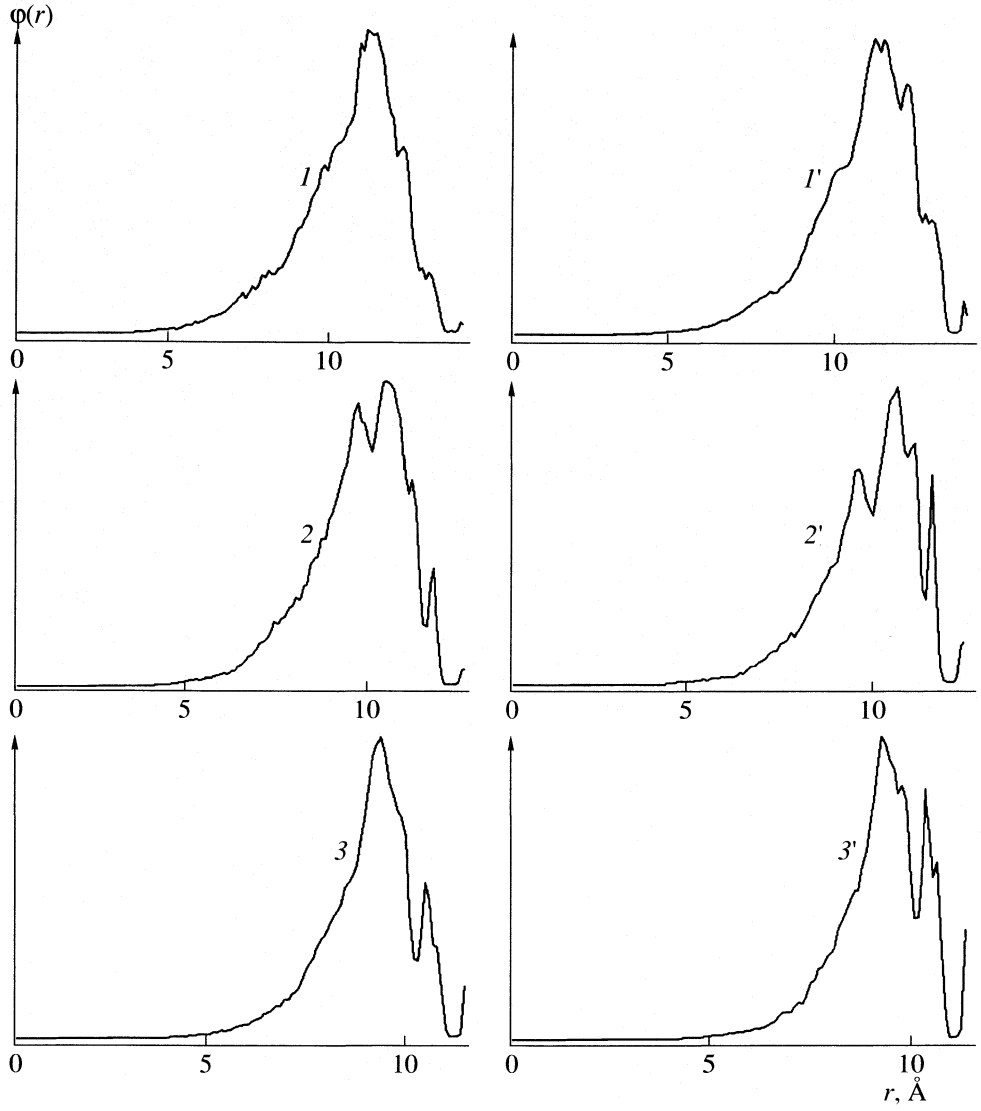


Рис. 2. Сравнение распределения бирадикалов по межконцевым расстояниям, рассчитанным для бирадикалов, находящихся в газе при 500 K (*1*–*3*) и в растворе при 300 K (*1'*–*3'*); *1*, *1'* – бирадикал C_{12}, *2*, *2'* – бирадикал C_{11}, *3*, *3'* – бирадикал C_{10}; *r* – расстояние между концами бирадикала, φ(*r*) – плотность вероятности реализации такого расстояния.

определяется также распределением по конформациям для данной температуры (см. рис. 2) и коэффициентом диффузии *D* (см. табл. 5 и 6).

В заключение отметим, что максимальная величина поляризации как в газовой фазе, так и в растворе наблюдается при фотолизе циклоундека-

Таблица 6. Используемые параметры при расчете полевой зависимости и ширины линии ^{1}H ХПЯ при фотолизе циклических кетонов в растворах (300 K)

Бирадикал	$-J_0 \times 10^{-9}$	D
C_{10}	1.7	6×10^{-5}
C_{11}	5	5×10^{-5}
C_{12}	2.5	4×10^{-5}

Примечание. Значение $k_{SQ} = 5 \times 10^7$, величины G, k_P, k_{SQ}, τ_u и τ_c – те же, что и в табл. 5.

Таблица 7. Изменение интенсивности ХПЯ ($I_{отн}$) в H_{max} для разных кетонов (расчет)

Кетон	Жидкость		Газ	
	H_{max}, Э	$I_{отн}$	H_{max}, Э	$I_{отн}$
Циклодеканон	800	0.575	2450	0.786
Циклоундеканон	200	1	1500	1
Циклододеканон	150	0.81	900	0.91
Циклотридеканон	–	–	600	0.81
Циклопентадеканон	–	–	400	0.52

нона. Характер изменения относительных интенсивностей ХПЯ в исследованных кетонах представлен в табл. 7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Closs G.L.* // Advances of Magnetic Resonance / Ed. by J.S. Waugh. N.Y.: Acad. press, 1974. V. 7. P. 157.
2. *Salikhov K.M., Molin Yu.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L.* Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Budapest: Acad. Kiado, Amsterdam: Elsevier, 1984. 420 p.
3. *Yurkovskaya A.V., Obynochny A.A., Galimov R.R. et al.* // Chem. Phys. 1987. V. 112. P. 259.
4. *Closs G.L.* // Ind. Chim. Belg. 1971. V. 36. P. 1065.
5. *de Kanter F.J.J.* // Ph. D. Thesis. Rotterdam, 1978.
6. *Closs G.L., Miller R.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3586.
7. *Closs G.L., Redwine O.D.* // Ibid. 1985. V. 107. P. 6131.
8. *Closs G.L., Redwine O.D.* // Ibid. 1985. V. 107. P. 4543.
9. *Closs G.L., Miller R.J., Redwine O.D.* // Acc. Chem. Res. 1985. V. 18. P. 196.
10. *Tzentalovich Yu.P., Yurkovskaya A.V., Sagdeev R.Z. et al.* // Chem. Phys. 1989. V. 139. P. 307.
11. *Popov A.V., Purtov P.A., Yurkovskaya A.V.* // Ibid. 2000. V. 252. P. 83.
12. *Юрковская А.В., Обыночный А.А., Сагдеев Р.З.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 1. С. 130.
13. *Коптюг И.В.* Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИХКиГ СО РАН, 1991.
14. *Lal A., Spencer J.* // Mol. Phys. 1971. V. 22 P. 649.
15. *Abe A., Jernigan R.L, Flory P.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 631.
16. *de Kanter F.J.J., den Hollander J.A., Huiser A.H., Kaptein R.* // Mol. Phys. 1977. V. 34. P. 857.
17. *Ernst R.R., Bodenhausen G., Wokaun A.* Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions. Oxford: Oxford University Press, 1987.
18. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: Мир, 1963, 551 с.
19. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 465 с.
20. *Ross D., True N.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 105. P. 4871.
21. *Сагдеев Р.З., Дудников В.Г., Обыночный А.А. и др.* // Изобретение № 1329365, утверждено 08.04.1987 г.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 374–381

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

УСКОРЕНИЕ РЕКОМБИНАЦИИ ФОТОВОЗБУЖДЕННЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ МОДОЙ

© 2008 г. А. И. Иванов, В. Н. Ионкин, С. В. Феськов

Волгоградский государственный университет

E-mail: physic@vlink.ru

Поступила в редакцию 15.11.2006 г.

В рамках стохастического подхода исследована динамика рекомбинации ионных пар, образованных путем фотовозбуждения донорно-акцепторных комплексов в полярном растворителе. Установлено, что реорганизация высокочастотных внутримолекулярных колебательных мод играет важнейшую роль в исследуемых реакциях. На примере комплекса перилен–тетрацианэтилен в растворе ацетонитрила показано, что подавляющее большинство ионных пар рекомбинирует на горячей стадии, в ходе релаксации поляризации растворителя.

Реакции переноса электрона чрезвычайно распространены в природе и играют важную роль во многих химических и биологических процессах [1, 2]. Скорости этих реакций варьируются в очень широких пределах, достигая значений, лежащих на границах возможностей прямого экспериментального наблюдения средствами современной техники. Совершенно естественно, что механизмы реакций в предельных случаях, как правило, различаются радикально. Действительно, условие термодинамического равновесия для ядерной подсистемы является хорошим приближением для медленных реакций, в то время как для сверхбыстрых процессов неравновесность ядерной подсистемы может иметь первостепенное значение.

В частности, реакции рекомбинации заряда в донорно-акцепторных комплексах (ДАК), протекающие по схеме

$$\begin{array}{ccc} D^+A^- & \xrightarrow{\varphi} & D^+ + A^- \\ \uparrow h\nu \downarrow k_{CR} & & \\ DA & & \end{array},$$

как правило, являются сверхбыстрыми. Здесь $h\nu$ обозначает фотовозбуждение полосы с переносом заряда в ДАК, приводящее к образованию контактной ионной пары, k_{CR} – скорость обратного процесса (рекомбинации заряда), φ – квантовый выход свободных ионов в раствор. Скорости рекомбинации k_{CR} в реакциях такого типа достигают значений 10^{14} $с^{-1}$, т.е. исследуемые процессы протекают на временах порядка (или даже быстрее) времени ядерной релаксации растворителя.

Систематические исследования сверхбыстрых реакций в ДАК показали, что их скорости k_{CR} не подчиняются предсказанной Р. Маркусом колоколообразной зависимости от свободной энергии ΔG [3, 4], но монотонно убывают с ростом экзотермичности реакции [5–11]. Отсутствие нормальной маркусовской области (рост k_{CR} как функции ΔG) указывает на то, что механизм этих реакций существенно отличается от стандартного механизма термических реакций переноса электрона [1, 2, 4].

Для объяснения этого явления предложены модели, учитывающие неравновесность ядерной подсистемы растворителя, окружающего молекулы реагентов [12]. Действительно, под действием короткого накачивающего импульса ДАК переходит в возбужденное (ионизированное) состояние с сильно неравновесной ядерной конфигурацией, которое может быть наглядно представлено волновым пакетом, расположенным на возбужденном терме над минимумом терма основного состояния. Релаксация растворителя проявляется в движении этого пакета к минимуму терма возбужденного состояния. Если экзотермичность реакции не велика ($-\Delta G < E_r$, где E_r – энергия реорганизации растворителя), то в ходе релаксации пакет проходит через точку пересечения термов, где скорости электронных переходов резко возрастают. Такие переходы будем называть нетермическими.

Расчет эффективной константы скорости в рамках стохастической модели, разработанной в [12] и учитывающей нетермические переходы, достаточно точно воспроизводит экспериментально наблюдаемую зависимость k_{CR} от ΔG. Тем не менее данную модель нельзя считать вполне удовле-

творительной [13], поскольку: 1) хорошее согласие с экспериментом удается получить только при значениях V_{el}, лежащих далеко за пределами применимости стохастического подхода (здесь V_{el} – матричный элемент электронного перехода); 2) модель предсказывает сильно неэкспоненциальную кинетику распада ионного состояния, тогда как в экспериментах она близка к экспоненциальной [5, 6, 11].

Большие значения величины V_{el} ($V_{el} \gg k_B T$), полученные в [12], указывают на то, что в рамках предложенной модели рекомбинация заряда в возбужденных ДАК должна рассматриваться как переходы между соответствующими адиабатическими состояниями, индуцируемые оператором неадиабатичности. Такая теория была сформулирована в [13] и смогла успешно объяснить отсутствие нормальной маркусовской области в сверхбыстрых реакциях с сильной электронной связью (которые, в частности, реализуются в ДАК). Однако адиабатическая теория также столкнулась со значительными трудностями, главная из которых состоит в том, что предсказываемые теорией скорости рекомбинации превышают скорость релаксации среды, и потому модель с необходимостью должна учитывать неравновесность ядерной подсистемы растворителя.

Учет указанной неравновесности, проведенный в работах [14, 15], вновь привел к сильно неэкспоненциальной кинетике рекомбинации. Кроме того, модель предсказывает дополнительный эффект – уменьшение степени разделения зарядов в ходе релаксации растворителя. Действительно, после оптического возбуждения система оказывается вдали от точки пересечения диабатических термов и степень ионности возбужденного состояния близка к единице. В процессе релаксации система приближается к точке минимума верхнего адиабатического терма, где ионность состояния близка к 0.5. Анализ же экспериментальных данных показывает, что ионность возбужденных ДАК со временем скорее возрастает, чем падает [16].

Указанные особенности поведения ДАК, зафиксированные в экспериментах, а также сложности теоретического описания заставляют вернуться к пересмотру и модификации моделей, разработанных ранее в рамках стохастического подхода. В настоящей работе исследован один из вариантов такой модификации, в котором учтены высокочастотные внутримолекулярные колебания комплекса. Участие в процессах фотоионизации/рекомбинации квантовых мод приводит к появлению колебательных подуровней основного и возбужденного термов, которые разделены энергетическим интервалом, равным колебательному

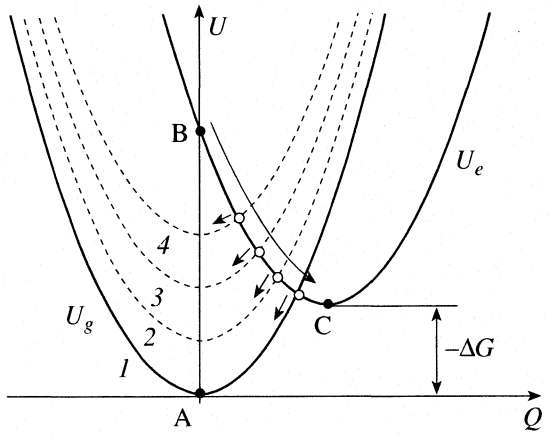


Рис. 1. Термы возбужденного U_e и основного U_g состояний ДАК. Пунктиром изображены колебательные подуровни основного электронного состояния. Стрелки показывают направления релаксации системы до и после нетермических переходов; n = 0 (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 3 (*4*).

кванту. В результате электронный перенос становится многоканальным. Начальный пакет в процессе релаксации последовательно проходит через ряд пересечений термов, испытывая нетермические переходы на каждом из них. Оказывается, что уже при умеренных значениях энергии реорганизации внутримолекулярной моды (0.2–0.3 эВ), типичных для ДАК [9], вероятность рекомбинации заряда на нетермической стадии приближается к единице. Благодаря тому, что переход осуществляется не на отдельном пересечении, а в достаточно широкой области, кинетика перехода приближается к одноэкспоненциальной. В то же время высокочастотная мода многократно усиливает эффективность нетермических переходов, и согласие с экспериментом достигается при существенно меньших значениях V_{el}, лежащих в пределах применимости стохастического подхода.

Оставаясь в рамках этой модели и используя известные из литературы значения модельных параметров, в настоящей работе воспроизведена кинетика рекомбинации заряда в комплексах, состоящих из перилена (донор) и тетрацианэтилена (акцептор) в растворе ацетонитрила, измеренная экспериментально в работе [5].

Модель сверхбыстрой рекомбинации заряда в возбужденных ДАК

Рассмотрим ДАК, находящийся в полярном растворителе, и предположим, что только два его электронных состояния участвуют в процессах

фотоионизации и рекомбинации. Основное и возбужденное состояния комплекса обозначим соответственно через $|g\rangle$ и $|e\rangle$ (см. рис. 1).

Пусть на комплекс, первоначально находящийся в основном состоянии с равновесной колебательной подсистемой (окрестность точки A на рис. 1), действует короткий лазерный импульс с длительностью τ_e, гораздо меньшей времени релаксации растворителя. Это ведет к вертикальному переходу системы в возбужденное состояние и формированию неравновесного пакета, локализованного в окрестности точки B.

Последующая релаксация пакета к минимуму терма U_e отражает стремление внутренних степеней свободы комплекса и окружающего растворителя к реорганизации, компенсирующей изменение зарядов донора и акцептора и приводящей систему в новое положение равновесия (точка C на рис. 1). Релаксация системы может быть охарактеризована функцией $X(t)$, которая определяется зависящим от времени стоксовым сдвигом, измеряемым экспериментально. Для идеального полярного растворителя, описываемого моделью Дебая, функция релаксации известна

$$X(t) = \exp(-t/\tau_L). \qquad (1)$$

Величина τ_L называется временем продольной релаксации.

Из экспериментов следует, что реальные полярные растворители как правило характеризуются не одним, а несколькими временами релаксации τ_i [17–19]. Эти времена обычно ассоциируются с различными релаксационными модами, а $X(t)$ записывают в виде

$$X(t) = \sum_{i=1}^{m} x_i e^{-t/\tau_i}, \quad \sum_{i=1}^{m} x_i = 1, \qquad (2)$$

где m – число релаксационных мод. Известно, что случайный процесс с функцией автокорреляции вида (2) может быть представлен многомерным гауссовым случайным процессом с одноэкспоненциальными функциями автокорреляции $\exp(-t/\tau_i)$ в каждом измерении [20]. Каждому из них можно сопоставить независимую координату реакции Q_i, что дает возможность описывать релаксацию системы уравнениями диффузии вдоль соответствующих координат.

Диабатические поверхности энергии Гиббса основного и возбужденного состояний в координатах Q_i представим в виде

$$U_g^{(n)} = \sum_{i=1}^{m} \frac{Q_i^2}{4E_{ri}} + n\hbar\Omega + \Delta G,$$
$$U_e = \sum_{i=1}^{m} \frac{(Q_i - 2E_{ri})^2}{4E_{ri}}, \qquad (3)$$

где Ω – частота внутримолекулярной колебательной моды, E_{ri} – энергия реорганизации i-ой моды растворителя, которая связана с ее весом x_i в функции релаксации (2) соотношением $x_i = E_{ri}/E_r$, $E_r = \Sigma E_{ri}$.

Временную эволюцию системы будем описывать стохастическими уравнениями Лиувилля [21, 22] для функции распределения вероятности обнаружить частицу в окрестности точки $(Q_1, \ldots, Q_m)$ в момент времени t на терме возбужденного состояния $\rho_e(Q_1, \ldots, Q_m, t)$, и на множестве подуровней терма основного состояния $\rho_g^{(n)}(Q_1, \ldots, Q_m, t)$

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} = \hat{L}_e \rho_e - \sum_n k_n(Q_1, \ldots, Q_m)(\rho_e - \rho_g^{(n)}), \qquad (4)$$

$$\frac{\partial \rho_g^{(n)}}{\partial t} = \hat{L}_g \rho_g^{(n)} - k_n(Q_1, \ldots, Q_m)(\rho_g^{(n)} - \rho_e) + \frac{1}{\tau_v^{(n+1)}} \rho_g^{(n+1)} - \frac{1}{\tau_v^{(n)}} \rho_g^{(n)}. \qquad (5)$$

Здесь $\hat{L}_g$ и $\hat{L}_e$ – операторы Смолуховского, описывающие диффузионное движение на параболических термах U_g и U_e

$$\hat{L}_g = \sum_{i=1}^{m} \frac{1}{\tau_i} \left(1 + Q_i \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right), \qquad (6)$$

$$\hat{L}_e = \sum_{i=1}^{m} \frac{1}{\tau_i} \left(1 + (Q_i - 2E_{ri}) \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right), \qquad (7)$$

$\langle Q_i^2 \rangle = 2E_{ri}k_BT$ – дисперсия равновесного распределения вдоль i-ой координаты, k_B и T – константа Больцмана и температура.

Электронные переходы между возбужденным состоянием $|e\rangle$ и n-ым колебательным подуровнем

основного состояния $|g\rangle$ описываются скоростями $k_n(Q_1, \ldots, Q_m)$, имеющими вид [21, 22]

$$k_n = \frac{2\pi V_n^2}{\hbar}\delta(U_e - U_g^{(n)}) = \frac{2\pi V_n^2}{\hbar}\delta(z - z_n^{\dagger}),$$
$$V_n^2 = V_{\text{el}}^2 F_n, \quad F_n = \frac{S^n e^{-S}}{n!}. \tag{8}$$

Здесь $z = \Sigma Q_i$ – коллективная энергетическая координата реакции, $z_n^{\dagger} = E_r - \Delta G - n\hbar\Omega$ – точки пересечения термов U_e и $U_g^{(n)}$, F_n – факторы Франка–Кондона, $S = E_{rv}/\hbar\Omega$, и E_{rv} – энергия реорганизации внутримолекулярной моды.

Модель (4), (5) предполагает, что в донорно-акцепторных комплексах реализуется одноквантовый механизм релаксации высокочастотных колебаний, в котором учтены только переходы вида $n \longrightarrow n - 1$, протекающие со скоростью $1/\tau_v^{(n)}$. Действительно, хорошо известно, что основным каналом колебательной релаксации в многоатомных молекулах является перераспределение энергии между внутримолекулярными колебаниями. Количественная информация о временах этих процессов до сих пор чрезвычайно ограничена, и достоверно известно лишь то, что они протекают значительно быстрее 100 фс. С другой стороны, очевидно, что основной причиной перераспределения энергии в сложных молекулах является ангармонизм колебаний. Учитывая, что кубический ангармонизм характеризуется наибольшей константой, можно получить следующую оценку:

$$\tau_v^{(n)} = \tau_v^{(1)}/n, \quad (n = 1, 2, \ldots), \tag{9}$$

т.е. скорости релаксационных переходов $n \longrightarrow n - 1$ быстро растут с ростом номера колебательного подуровня.

Далее сформулируем начальные условия. В предположении о короткой длительности накачивающего лазерного импульса (и, соответственно, его значительной спектральной ширине) можно с хорошей точностью описать фотовозбуждение как вертикальный перенос равновесного распределения с основного на возбужденный терм. Тогда

$$\rho_e(Q_1, \ldots, Q_m, t = 0) =$$
$$= \prod_{i=1}^{m} \frac{1}{(2\pi\langle Q_i^2\rangle)^{1/2}} \exp\left[-\frac{Q_i^2}{2\langle Q_i^2\rangle}\right]. \tag{10}$$

Система дифференциальных уравнений (4), (5) совместно с начальными условиями (10) определяет математическую модель для расчета динамики рекомбинации фотовозбужденных ДАК. В частности, экспериментально измеряемая населенность ионного состояния $P(t)$ может быть вычислена как m-мерный интеграл от соответствующей функции распределения

$$P(t) = \int \rho_e(Q_1, \ldots, Q_m, t) dQ_1 \ldots dQ_m. \tag{11}$$

В настоящей работе представленная модель исследовалась численно с использованием разработанных ранее методов броуновского моделирования [23, 24]. В типичных расчетах для достижения требуемой точности нами использовано 10^5 случайных траекторий. Программное обеспечение для численных расчетов размещено в сети Интернет (http://physics.volsu.ru/feskov/software.htm).

Необходимо отметить, что весьма близкая модель рекомбинации зарядов в ДАК также исследована в [25]. Тем не менее имеется весьма существенное различие между нашим подходом и подходом, предложенным Багчи и Гайатри. Различие связано с учетом в уравнениях (4), (5) локальной обратимости реакции, в то время как используемый в [25] подход полностью это исключает. Вместе с тем локальная обратимость рекомбинации способна сыграть значительную роль именно в контактных ионных парах, каковыми и являются возбужденные донорно-акцепторные комплексы, где параметры электронной связи V_{el} достаточно велики и перенос электрона, как правило, протекает в растворо-контролируемом режиме.

Моделирование рекомбинации заряда в возбужденных ДАК

Далее мы обратимся к реальной химической системе и выберем функцию релаксации растворителя $X(t)$, соответствующую ацетонитрилу. В нем выделяют три релаксационные моды с относительными весами $x_1, x_2, x_3 = 0.5, 0.4, 0.1$ и соответствующими временами $\tau_1, \tau_2, \tau_3 = 0.19, 0.5, 5$ пс [11]. Величину ΔG выберем равной энергии Гиббса рекомбинации в комплексе перилен–тетрацианэтилен $\Delta G = -0.5$ эВ [5]. Кроме того, положим $T = 300$ K и $\hbar\Omega = 0.1$ эВ, что соответствует известным частотам внутримолекулярных колебаний в этом комплексе [24]. Остальные параметры модели будем считать варьируемыми в пределах значений, характерных для ДАК.

Для иллюстрации влияния внутримолекулярных колебаний на скорость и динамику рекомбинации заряда в ДАК нами проведены численные исследования уравнений (4), (5) с начальными условиями (10). Характерные результаты пред-

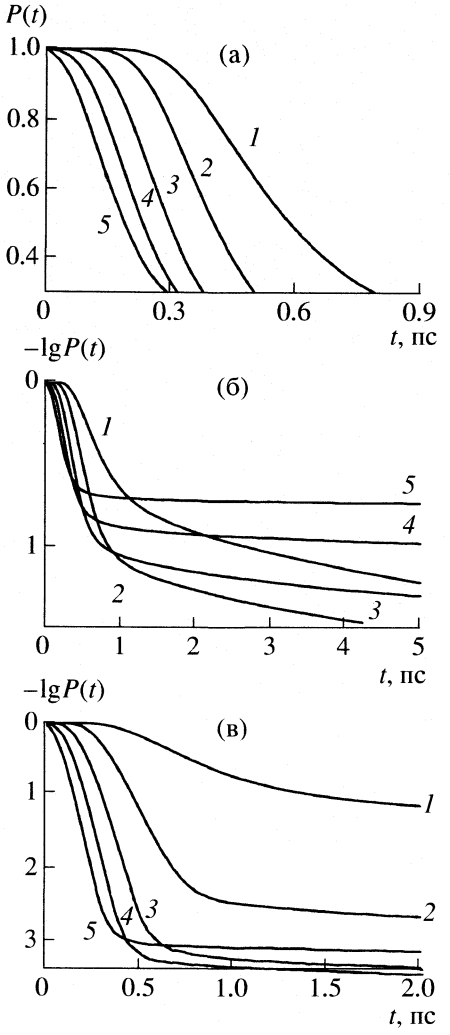


Рис. 2. Динамика распада возбужденного состояния ДАК для ряда значений энергии реорганизации высокочастотной моды E_{rv}; $S = 0$ (*1*), 1 (*2*), 3 (*3*), 5 (*4*), 7 (*5*); $E_r = 1$ эВ, $\tau_v = 0.07$ пс, $V_{el} = 0.025$ (а и б), 0.08 эВ (в).

ставлены на рис. 2, где показаны зависимости населенности возбужденного состояния от времени $P(t)$ при изменении параметров S и V_{el}. Отметим некоторые особенности этих результатов.

По результатам расчетов четко прослеживаются три стадии исследуемого процесса. Первая стадия представлена как плато ($P(t) \approx 1$) на коротких временах, свидетельствующее об отсутствии электронных переходов. Действительно, для выбранных значений E_r, ΔG и Ω неравновесный пакет в начальный момент времени находится в зоне пересечений термов с большими значениями n (окрестность точки B на рис. 1), для которых факторы Франка–Кондона F_n малы, и поэтому переходы подавлены. Волновому пакету необходимо некоторое время, чтобы достигнуть области интенсивных горячих переходов.

На следующей стадии включаются нетермические переходы и рекомбинация возбужденных ионных пар характеризуется наибольшей скоростью. В этот промежуток времени волновой пакет проходит область наиболее интенсивных стоков. Здесь модель предсказывает быстрый спад населенности $P(t)$ до значений ~1% (и значительно меньше, в зависимости от параметров задачи). Фаза горячих переходов длится вплоть до выхода пакета из зоны сильных стоков, что определяется значениями F_n.

Третья, заключительная стадия процесса наблюдается по окончании термализации ионных пар. Для этого этапа характерно существенное замедление реакции, которая теперь протекает в условиях, близких к равновесным. В случае, если высота активационного барьера для термической реакции велика ($\geq k_B T$), скорости процесса на данной стадии замедляются на порядки.

Рис. 2а демонстрирует влияние энергии реорганизации высокочастотной моды E_{rv} на динамику рекомбинации ДАК на малых временах (<1 пс). Здесь рост E_{rv} значительно увеличивает эффективную скорость процесса, в основном за счет существенного сокращения начального плато. Этот эффект обусловлен быстрым ростом множителей Франка–Кондона F_n в области больших n с увеличением параметра S. Рис. 2 также показывает, что колебательная мода даже с малой энергией реорганизации, равной 0.1 эВ, значительно ускоряет динамику рекомбинации заряда. Дальнейшее увеличение S сокращает протяженность плато практически до нуля, и зависимость населенности $P(t)$ от времени приближается к экспоненциальной.

На рис. 2б эта зависимость представлена на расширенном временном интервале (до 5 пс). Увеличение S от нуля до единицы приводит к уменьшению населенности возбужденного состояния на всем представленном временном интервале. Однако дальнейший рост S ведет к уменьшению выхода продуктов рекомбинации на горячей стадии. Это объясняется тем, что с ростом S падает мощность стоков и, хотя число эффективных стоков растет, выход продуктов падает. Уменьшением мощности стоков с малыми значениями n обусловлено и заметное падение термической скорости с ростом величины S.

Подчеркнем, что при сравнительно малом значении $V_{el} = 0.025$ эВ примерно 90% переходов осуществляется на горячей стадии. Дальнейший рост V_{el} приближает квантовый выход горячей рекомбинации к единице. На рис. 2в показана динамика населенности $P(t)$ для значения $V_{el} = 0.08$ эВ. В этом случае начиная с $S = 1$ уже >99% ионов рекомбинирует на нетермической стадии. Учитывая, что типичные значения энергии реорганизации высокочастотной моды $E_{rv} \simeq 0.25$ эВ [9], тер-

мическая стадия в таких процессах практически ненаблюдаема экспериментально, так как средствами современной техники редко удается проследить уменьшение начальной населенности более чем в 100 раз.

Отметим также, что увеличение V_{el} практически не влияет на динамику рекомбинации при $S = 0$. Это результат того, что в одноканальном режиме реакция не ослаблена множителем Франка–Кондона, и уже при $V_{el} = 0.025$ эВ достигается насыщение единственного перехода в точке $z_0^{\dagger}$. Наблюдаемый эффект, таким образом, есть пример реакции в растворо-контролируемом режиме (dynamic solvent effect, DSE).

На рис. 3 показано влияние времени релаксации высокочастотной моды τ_v на динамику нетермических переходов. Как и следует ожидать, сокращение τ_v увеличивает прежде всего скорость рекомбинации заряда на нетермической стадии и увеличивает эффективность переходов более чем на порядок. Отметим, что с ростом ΔG этот эффект становится более значительным.

Для выяснения того, реализуется ли рассматриваемый механизм в экспериментально наблюдаемых реакциях, разработанный подход применен к анализу данных, полученных в [5] для комплекса перилен–тетрацианэтилен в ацетонитриле. При анализе учтена ненулевая длительность импульса накачки τ_e, а его форма считалась гауссовой

$$P(t) = (\pi\tau_e^2)^{-1/2}\exp(-t^2/\tau_e^2)e^{i\omega t},$$

где ω – несущая частота, соответствующая энергии вертикального перехода. Длительность импульса определена из данных, опубликованных в [5]: $\tau_e = 0.57$ пс. Наблюдаемый в экспериментах сигнал $A(t)$ пропорционален населенности ионных пар и может быть рассчитан как свертка

$$A(t) = (\pi\tau_e^2)^{-1/2}\int_{-\infty}^{t} P(t-\tau)\exp(-\tau^2/\tau_e^2)d\tau. \qquad (12)$$

Здесь учтено, что вычисляемая в (11) величина $P(t)$ является функцией выживания ионной пары, образованной в момент времени $t = 0$.

В численных расчетах нами варьировались параметры E_r, V_{el}, E_{rv} и τ_v, тогда как остальные параметры считались фиксированными (значения приведены выше). Наилучшее количественное соответствие экспериментальной и теоретической кривых получено при следующих значениях: $E_r = 0.7$ эВ, $V_{el} = 0.025$ эВ, $E_{rv} = 0.3$ эВ, $\tau_v = 0.07$ пс. Результаты моделирования представлены на рис. 4. Отметим, что найденные значения параметров характерны для множества донорно-акцепторных комплексов [9]. Хорошее количественное согла-

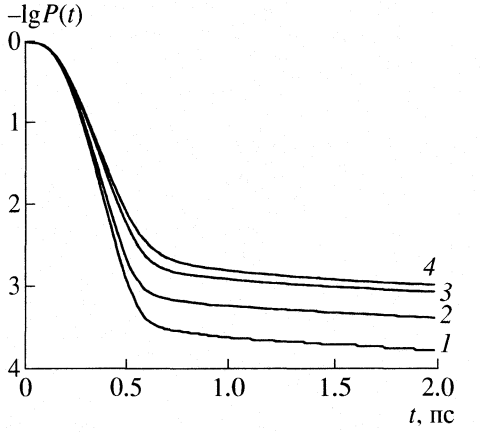


Рис. 3. Влияние времени релаксации внутримолекулярной колебательной моды $\tau_v = 0.02$ (*1*), 0.07 (*2*), 0.7 (*3*), 7 пс (*4*) на динамику рекомбинации фотовозбужденных ДАК; $E_r = 1$ эВ, $V_{el} = 0.08$ эВ, $E_{rv} = 0.3$ эВ.

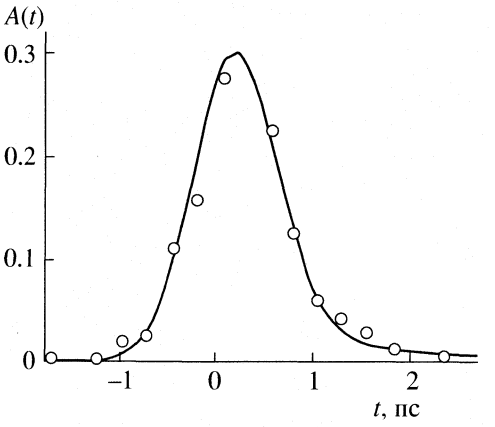


Рис. 4. Результаты численного расчета динамики населенности возбужденного состояния комплекса перилен–тетрацианэтилен в растворе ацетонитрила (сплошная линия) и экспериментальные данные [5] (точки).

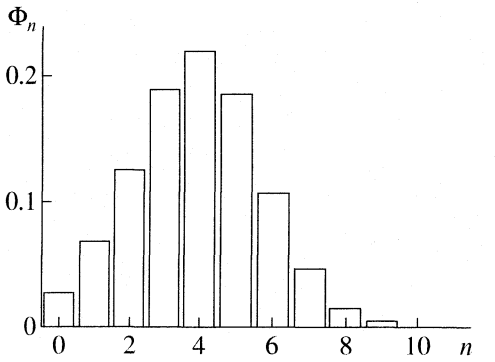


Рис. 5. Распределение продуктов нетермической рекомбинации по колебательным подуровням $U_g^{(n)}$ основного состояния. Значения параметров такие же, как на рис. 4.

сие результатов также может считаться свидетельством того, что рассмотренные механизмы сверхбыстрой рекомбинации реализуются в указанной системе.

Значительная величина параметра $S = 3$ свидетельствует о существенно многоканальном характере рекомбинации в комплексе перилен-тетрацианэтилен, протекающей с участием высоковозбужденных колебательных состояний. Это также наглядно иллюстрируется рис. 5, где показано распределение продуктов рекомбинации по подуровням n основного состояния. Как видно из представленной гистограммы, наиболее эффективными являются переходы с рождением трех–пяти колебательных квантов, на которые приходится ~60% от общего числа переходов.

Известно, что используемый в работе стохастический подход применим, если величины матричных элементов V_n не превышают k_BT на каждом из пересечений термов [26]. Это условие нами нарушено только при расчете кривой, соответствующей $S = 0$ на рис. 2в. В то же время оценки показывают, что уже при $S = 1$ использование стохастического подхода является оправданным. Отметим, что в работе [12] при исследованиях одноканальной модели ($S = 0$) значения эффективной константы скорости, близкие к экспериментальным, были получены при $V_{el} = 0.2$ эВ, что лежит далеко за пределами области применимости данного подхода.

Таким образом, основная трудность, с которой сталкиваются современные теории сверхбыстрого нетермического переноса электрона, состоит в том, что предсказываемые ими скорости рекомбинации заряда k_{CR} имеют ярко выраженную зависимость от времени. Это явление не случайно и отражает саму физику исследуемого процесса: прохождение неравновесного пакета через область пересечения термов приводит к всплеску нетермических переходов, который далее сменяется быстрым спадом по мере выхода пакета из области пересечения. Многочисленные исследования показывают, что, оставаясь в рамках одноканальных моделей рекомбинации, воспроизвести имеющиеся экспериментальные данные по сверхбыстрой рекомбинации в ДАК не удается.

Предложенная в настоящей работе многоканальная модель, учитывающая возбуждение внутримолекулярных колебаний в комплексе, позволяет при определенных условиях преодолеть указанные трудности. Можно выделить две особенности этой модели, приводящие к тому, что наблюдаемая константа скорости распада k_{CR} становится слабо зависящей от времени.

1. Расширение области переходов за счет появления дополнительных стоков ведет к значительному сокращению начальной "мертвой зоны", где переходы заморожены. Это отмечается как сокращение протяженного плато на графиках динамики населенности возбужденного состояния $P(t)$ практически до нуля.

2. Делокализация нетермических переходов в пространстве ведет также к их делокализации во времени. В результате короткий всплеск скорости переходов уступает место широкому плато. И хотя значение скорости на плато может на несколько порядков превышать термическую скорость рекомбинации в ДАК, переход к термической стадии практически ненаблюдаем, так как число ионных пар, избежавших горячей рекомбинации, пренебрежимо мало.

Хорошо известно, что участие высокочастотных квантовых мод способно на несколько порядков увеличить скорость термических реакций, протекающих в инвертированной маркусовской области ($-\Delta G > E_r$) [1, 2]. В то же время в нормальной области такие моды могут лишь уменьшать скорость термических реакций (при условии, что все остальные параметры фиксированы). В настоящей работе показано, что в неравновесных процессах высокочастотная мода уже с энергиями реорганизации 0.1–0.3 эВ способна многократно ускорить рекомбинацию заряда в ДАК, протекающую в области слабой экзотермичности ($-\Delta G < E_r$). Это, в частности, позволило количественно воспроизвести динамику распада ионного состояния в комплексе перилен–тетрацианэтилен в растворе ацетонитрила. Из проведенного анализа также следует, что рекомбинация заряда в этой системе протекает большей частью в нетермическом режиме (квантовый выход термализованных ионных пар – ~2%).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32680).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov A.M.* Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology. Amsterdam: Gordon & Breach, 1995.
2. Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules // Adv. Chem. Phys. V. 106–107 / Ed. by J. Jortner, M. Bixon. N.Y.: Wiley, 1999.
3. *Marcus R.A.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 966.
4. *Marcus R.A.* // Ibid. 1965. V. 43. P. 3477.
5. *Asahi T., Mataga N.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 6575.
6. *Asahi T., Mataga N.* // Ibid. 1991. V. 95. P. 1956.
7. *Segawa H., Takehara C., Honda K. et al.* // Ibid. 1992. V. 99. P. 503.
8. *Benniston C.A., Harriman A., Philp D., Stoddart J.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 5298.
9. *Gould I.R., Noukakis D., Gomez-Jahn L. et al.* // Ibid. 1993. V. 115. P. 4405.

10. *Hubig S.M., Bockman T.M., Kochi J.K.* // Ibid. 1996. V. 118. P. 3842.
11. *Nicolet O., Vauthey E.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 5553.
12. *Tachiya M., Murata S.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2434.
13. *Frantsuzov P.A., Tachiya M.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 4216.
14. *Mikhailova V.A., Ivanov A.I., Vauthey E.* // Ibid. 2004. V. 121. P. 6463.
15. *Иванов А.И., Михайлова В.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 1053.
16. *Mataga N., Miyasaka H.* // Adv. Chem. Phys. 1999. V. 107. P. 431.
17. *Garg S., Smyth C.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1294.
18. *Jimenez R., Fleming G.R., Kumar P.V., Maroncelli M.* // Nature. 1994. V. 369. P. 471.
19. *Reid P.J., Barbara P.F.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17311.
20. *Risken H.* The Fokker-Planck Equation. Berlin: Springer, 1989.
21. *Zusman L.D.* // Chem. Phys. 1980. V. 49. P. 295.
22. *Burshtein A.I., Yakobson B.I.* // Ibid. 1980. V. 49. P. 385.
23. *Fedunov R.G., Feskov S.V., Ivanov A.I. et al.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 3643.
24. *Gladkikh V., Burshtein A.I., Feskov S.V. et al.* // Ibid. 2005. V. 123. P. 244510.
25. *Bagchi B., Gayathri N.* // Adv. Chem. Phys. 1999. V. 107. P. 1.
26. *Barzykin A.V., Frantsuzov P.A., Seki K., Tachiya M.* // Ibid. 2002. V. 123. P. 511.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 382–383

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 538.956

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,3-БУТАНДИОЛА

© 2008 г. В. И. Журавлев, Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, Е. П. Выдрина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет
E-mail: zhura-061@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2006 г.

Представлены результаты экспериментального исследования диэлектрических свойств 1,3-бутандиола. Статическая диэлектрическая проницаемость ε_s измерена на частоте 1МГц , диэлектрическая проницаемость ε' и диэлектрические потери ε'' определены балансным методом в диапазоне частот 2–37.5 ГГц в интервале температур 293–423 K.

Современный уровень развития техники позволяет с хорошей точностью определять значения комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$ в широком диапазоне частот. Исследования диэлектрических свойств жидкостей позволяет получить информацию как о их молекулярной структуре, так и о механизмах ее перестройки в ходе теплового движения [1]. Данное сообщение – часть исследований структуры многоатомных спиртов и их растворов [2–12]. В этой работе изложены результаты экспериментального исследования 1,3-бутандиола.

Дисперсия диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon''$$

сильноассоциированных жидкостей, таких как диолы и триолы, и слабоассоциированых – таких как ацетонитрил, описывается разными формами уравнения Гаврильяка–Негами [13]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta}, \qquad (1)$$

где параметры α и β характеризуют функцию распределения времен релаксации, ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, ε_∞ – высокочастотный предел области дисперсии. При $\alpha = 0$, $\beta = 1$ уравнение (1) переходит в уравнение Дебая, при $\beta = 1$, $0 \le \alpha < 1$ в уравнение Коула–Коула, при $\alpha = 0$ и $0 < \beta \le 1$ – в уравнение Дэвидсона–Коула.

Первые работы по исследованию диэлектрических свойств 1,3-бутандиола относятся к 1958 году [14]. Диапазон частот составлял: 0.1–2500 МГц, интервал температур 253–298 K. Авторами [14] выделено две области дисперсии. Высокочастотную область дисперсии описали с помощью уравнения Коула–Коула с параметром $\alpha = 0.21$ при 298 K. В 1964 году те же авторы [15] провели измерения до 14 ГГц. Параметр $\alpha = 0.05$ при 298 K. В 1962 авторы [16] провели измерения в интервале частот 0.1–1200 МГц и диапазоне температур: 283.3–297 K. Дисперсия была описана с помощью уравнения Дэвидсона –Коула с параметром $\beta = 0.85$–07. В работе [17] изучались водные растворы 1,3-бутандиола в интервале частот 10 МГц –20 ГГц при 298 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран 1,3-бутандиол, который подвергался осушке и фракционной перегонке в вакууме. После перегонки 1,3-бутандиол обладал следующими физико-химическими свойствами (данные [18] приведены в скобках): $t_{кип}$ = 120–120.5°C, 25 мм рт. ст.; 105–106°C, 10 мм рт. ст. (109°C, 14 мм рт. ст.); n_d = = 1.4399, 20°C (1.4401, 20°C); ρ = 1.0043 г/см^3, 20°C; (1.0059 г/см^3, 20°C).

Измерения статической диэлектрической проницаемости ε_s, диэлектрической проницаемости ε' и диэлектрических потерь ε'' проводились в интервале температур 293–423 K. Экспериментальные величины ε' и ε'' определялись балансовым методом [6]. Методика измерений статической диэлектрической проницаемости ε_s плотности ρ приведены в [3].

Диэлектрическая радиоспектроскопия, являясь одним из методов исследования строения жидкостей, позволяет описывать молекулярную структуру в рамках модели Онзагера – Кирквуда – Фрелиха [1–3, 12]:

$$g_{exp} = \frac{9V_m k_B T(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{4\pi N_A \mu_v^2 \quad \varepsilon_s(\varepsilon_\infty + 2)^2}, \qquad (2)$$

где μ_v – дипольный момент молекулы в вакууме, V_m – молярный объем, k_B – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, T – температура, ε_∞ – диэлектрическая проницаемость, обусловленная деформационной поляризацией.

На рис. 1 представлены зависимости фактора корреляции g_{exp} от температуры. Как видно из ри-

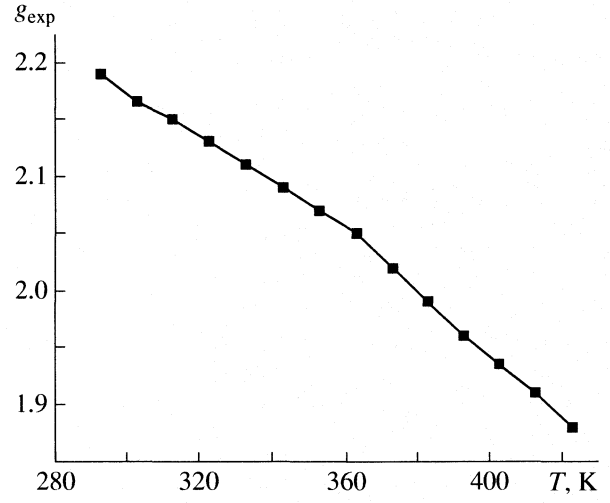


Рис. 1. Температурная зависимость фактора корреляции g_{exp} 1,3-бутандиола.

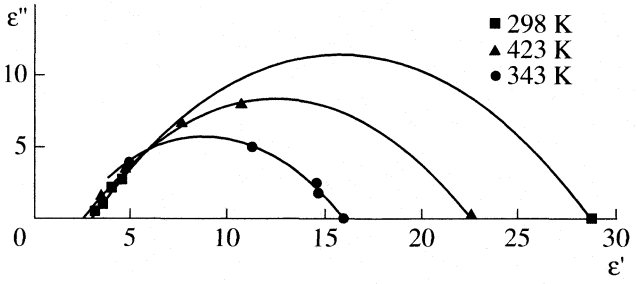


Рис. 2. Представление диэлектрического спектра 1,3-бутандиола на комплексной плоскости при разных температурах.

сунка, зависимость фактора корреляции от температуры имеет плавный мотонный характер, уменьшаясь от g_{exp} = 2.19 при 293 K до 1.88 при 423 K, оставаясь значительно больше единицы.

На рис. 2 представлены зависимости ε"(ε') при трех температурах для 1,3-бутандиола. Все измеренные кривые описываются уравнением Дэвидсона–Коула. При температуре 298 K параметр $\beta = 0.59$, $\varepsilon_\infty = 2.65$, $\tau = 2.59 \times 10^{-9}$ с. Среднеквадратичная ошибка описания составила 1.91×10^{-2}.

Рассчитанные значения факторов корреляции для 1,3-бутандиола значительно отличаются от единицы. Следовательно, структура ближнего ориентационного порядка определяется существованием межмолекулярных водородных связей, что подтверждается и релаксационными данными. Более подробный анализ проблем корреляции между равновесными и релаксационными свойствами в 1,3-бутандиоле будет сделан в последующих работах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Журавлев В.И.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. №1. С. 225.
2. *Grineva O.V., Zhuravlev V.I.* // J. Chem. Eng. Date. 1996. V. 41. № 3. P. 604.
3. *Grineva O.V., Zhuravlev V.I., Lifanova N.V.* // Ibid. 1996. V. 41. № 2. P.155.
4. *Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В.* Журн.физ.химии.1997. Т. 71. № 11. С. 1971.
5. *Журавлев В.И., Гринева О.В., Усачева Т.М., Лифанова Н.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2282.
6. *Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В.* // Там же. 1998. Т. 72. № 1. С. 132.
7. *Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В.* // Там же. 1998. Т. 72. № 4. С. 637.
8. *Усачева Т.М , Лифанова Н.В, Журавлев В.И.* // Там же. 2000. Т. 74. № 11. С. 1962.
9. *Усачева Т.М , Лифанова Н.В, Журавлев В.И.* // Там же. 2001. Т. 75. № 7. С. 1258.
10. *Лифанова Н.В, Усачева Т.М, Журавлев В.И.* // Там же. 2001 Т.75. № 7. С. 1263.
11. *Лифанова Н.В, Усачева Т.М, Журавлев В.И.* // Там же. 2003 Т. 77. № 7. С. 542.
12. *Zhuravlev V.I., Lifanova N.V, Usacheva T.M.* // J. Mol. Lig. 2005. V. 120. P. 107.
13. *Havriliak S., Negami S.* // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1966. V. 14. P. 89.
14. *Moriamez C.* // Arch. Sci. Phys. Nat. 1958. V. 11. P. 77.
15. *Moriamez C., Raczy L., Constant E., Levrin A.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 61. P. 146.
16. *Mc Duffie G.E., Litovitz T.A.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1699.
17. *Sudo S., Shinyashiki N., Kitsuki Y., Yagihara S.* // J. Phys. Chem. 2002. V. 106. P. 458.
18. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 384–386

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.466:54-145.2

ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ДИПЕПТИДОВ И АМИНОКИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2008 г. А. Н. Зяблов*, О. В. Байдичева, А. В. Калач***, В. Ф. Селеменев***

**Воронежский государственный университет*

***Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,*

****Институт МВД России, Воронеж*

E-mail: alexz@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.

По данным вискозиметрических измерений рассчитаны энергии активации вязкого течения и коэффициенты диффузии аминокислот и дипептидов в водных растворах.

Особенности сольватации простых структурных элементов – аминокислот и пептидов во многом определяют биологическую активность и конформационное состояние более сложных белковых соединений. Процесс сольватации аминокислот и пептидов характеризуется широким спектром межмолекулярных сил: от слабых ван-дер-ваальсовых до сильных диполь-дипольных взаимодействий и водородных связей, а также обусловлен их цвиттер-ионным строением [1, 2].

В работе проведено исследование реологических свойств водных растворов дипептидов: глицил-глицина и карнозина (β-аланил-L-гистидин), а также растворов аминокислот, из остатков которых они построены: глицина, β-аланина и гистидина.

Структура водных растворов, определяемая совокупностью взаимодействий между компонентами, зависит от концентрации растворенного вещества и температуры системы. Одним из наиболее важных свойств растворов является динамическая вязкость. Эта величина отражает энергию взаимодействия частиц и структурные превращения, которые происходят при изменении концентрации и температуры растворов. При обсуждении структуры растворов на основании экспериментальных значений вязкости необходимо подкреплять выводы расчетными значениями активационных характеристик вязкого течения [3, 4].

Теория Эйринга [5], основанная на понятии об абсолютной скорости реакции, позволяет объяснить механизм вязкого течения. Данная теория была создана для чистых жидкостей, однако распространение ее положений на растворы дает возможность рассчитать энергию активации вязкого течения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе измерена динамическая вязкость водных растворов глицина, β-аланина, гистидина, а также глицил-глицина и карнозина при 293.15, 298.15 и 303.15 K. Концентрация растворов аминокислот и дипептидов – 0.025 M. Растворы готовили по навеске, взятой на аналитических весах.

Для измерения динамической вязкости использовали капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 (ГОСТ 10028-81), установленный в термостат. Вязкость растворов измеряли относительным методом, в качестве градуировочной жидкости использовали дистиллированную воду [6]. Измерив время истечения воды и растворов, рассчитывали динамическую вязкость (η) растворов. По результатам нескольких параллельных измерений находили среднее значение времени истечения. Относительное стандартное отклонение не превышало 0.05% ($n = 5$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполненные измерения позволили оценить гидратацию аминокислот и дипептидов, рассчитать энергию активации вязкого течения и коэффициенты диффузии в водных растворах. Значения вязкости изученных растворов представлены в табл. 1.

Элементарный процесс вязкого течения заключается частично в образовании вакансий и частично в перескоке молекулы жидкости в эту вакансию. В процессе образования вакансий частично разрываются связи между соседними молекулами. Для обоих процессов необходима определенная энергия активации, но соотношение между энергиями активации для этих процессов зависит от структуры раствора. Сумма этих энергий пред-

Таблица 1. Значения вязкости (η, мПа с, $n = 5$, $P = 0.95$) 0.025 М водных растворов аминокислот и дипептидов при различных температурах

Соединение	293.15 K	298.15 K	303.15 K
Gly	1.0107 ± 0.0004	0.8957 ± 0.0008	0.8020 ± 0.0010
β-Ala	1.0146 ± 0.0004	0.8984 ± 0.0019	0.8032 ± 0.0011
His	1.0255 ± 0.0005	0.9032 ± 0.0005	0.8078 ± 0.0008
Gly-Gly	1.0194 ± 0.0010	0.9028 ± 0.0007	0.8065 ± 0.0019
β-Ala-His	1.0288 ± 0.0010	0.9121 ± 0.0015	0.8093 ± 0.0014

ставляет собой полную энергию активации вязкого течения [3].

Температурная зависимость для вязкости линиализовалась в координатах $\ln(\eta) - 1/RT$. Оценка величин энергии активации (E) вязкого течения водных растворов аминокислот и дипептидов сделана в предположении, что

$$\ln\eta = \ln A + \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right),$$

При этом $\mathrm{tg}\alpha = E/R$, где $R = 8.314$ Дж/(К моль) – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура (К); η – динамическая вязкость, мПа с. Результаты представлены в табл. 2. Очевидно, изменение энергии активации вязкого течения обусловлено превращениями, происходящими в растворе: дестабилизация структуры сопровождается снижением; структурирование – ее возрастанием.

Для раствора гистидина характерно высокое значение энергии активации вязкого течения по сравнению с другими аминокислотами и глицилглицином, так как эта аминокислота содержит в своей структуре имидазольное кольцо и атом азота, которые также могут участвовать в образовании водородной связи с молекулами воды [7] и тем самым увеличивать объем первичной гидратной оболочки. Низкое значение энергии активации вязкого течения раствора глицил-глицина связано со способностью этого дипептида к образованию сферической ("свернутой") формы и удалению части молекул воды из гидратной оболочки [8]. Незначительные различия в значениях энергий активации вязкого течения для гистидина и карнозина свидетельствуют о том, что имидазольное кольцо оказывает на воду упорядочивающее влияние.

Динамическая вязкость непосредственно связана с коэффициентом диффузии. Опираясь на теорию Эйринга, процесс диффузии можно описать аналогично скорости мономолекулярной реакции, включая промежуточное образование такой конфигурации частицы и ее окружения, которое можно считать активированным состоянием. С учетом таких представлений диффузия во многом аналогична вязкому течению, с той только разницей, что в этом процессе участвуют разные молекулы [3]. В связи с этим представлялось целесообразным сопоставить зависимости динамической вязкости и значения коэффициентов диффузии изучаемых растворов. Для расчета коэффициентов диффузии использовали метод Отмера и Текера [9]:

$$D = \frac{14}{V^{0.6}\eta^{1.1}} \times 10^{-5},$$

где V – мольный объем растворенного вещества (см^3/моль), η – динамическая вязкость (мПа с). Мольный объем растворенного вещества рассчитывали, используя групповые составляющие Ле Ба [10].

Уравнение Отмера и Текера рекомендуют использовать для определения коэффициентов диффузии в разбавленных растворах, средняя погрешность в диапазоне от 10 до 30°С составляет 12–14%, среднее отклонение для водных растворов – 5%.

Значения коэффициентов диффузии в водных растворах представлены в табл. 2. В ряду изученных веществ наибольшее значение коэффициентов диффузии у молекул глицина, что свидетельствует о том, что гидратная оболочка у него меньше, чем у молекул других веществ. Это объясняется тем, что молекулы глицина имеют самый малый диаметр. Сравнение коэффициентов диффузии карнозина и глицил-глицина показывает, что у карнозина меньше подвижность, а значит, больше гидратная оболочка. При гидратации возрастает эффективный размер ионов, что приводит к

Таблица 2. Энергии активации вязкого течения и коэффициенты диффузии 0.025 М водных растворов аминокислот и дипептидов при 298.15 K

Соединение	E, кДж/моль	$D \times 10^5$, см^2/с
Gly	17.08	0.94
β-Ala	17.25	0.81
His	17.62	0.59
Gly-Gly	17.29	0.65
β-Ala-His	17.79	0.47

росту вязкости и, следовательно, к уменьшению коэффициентов диффузии. Ионы частично изменяют структуру растворителя, поскольку их заряды до некоторой степени упорядочивают расположение молекул воды. Эта ориентационная поляризация и приводит к увеличению вязкости.

Таким образом, установлено, что для водного раствора гистидина характерно высокое значение энергии активации вязкого течения и низкий коэффициент диффузии, что свидетельствует о большей структурной упорядоченности раствора данной аминокислоты по сравнению с другими аминокислотами. Сравнение результатов, полученных для гистидина и карнозина, показало, что имидазольное кольцо стабилизирует тетраэдрически связанное размещение молекул воды, т.е. структура воды упрочняется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность/Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2001. 401 с.
2. *Cohn E.J., Edsall J.T.* Proteins, Amino Acids and Peptides as Ions and Dipolar Ions. N.Y.: Reinhold Rubl. Corp., 1943. 686 p.
3. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 596 с.
4. *Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Клинаев Ю.В., Шуйская Е.А.* // Электр. журн. "Исследовано в России" (http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/022.pdf 238).
5. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
6. *Перельман В.И.* Краткий справочник химика. М.: Химия, 1964. 624 с.
7. *Котова Д.Л., Бейлина Д.С., Крысанова Т.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1408.
8. *Куликов О.В., Баделин В.Г., Крестов Г.А.* // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2393.
9. *Столяров Е.А., Орлова Н.Г.* Расчет физико-химических свойств жидкостей. Л.: Химия, 1976. 112 с.
10. *Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. Б.И. Соколова, Е.И. Нортмана/Под ред. В.Б. Когана. Л.: Химия, 1971. 704 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 387–389

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12.03

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА С АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2008 г. А. М. Акимбаева

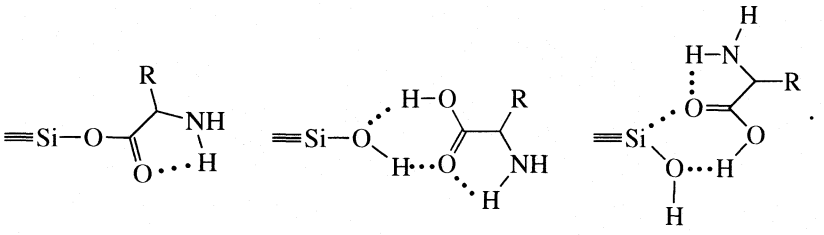
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, г. Алматы, Республика Казахстан

E-mail: amaim@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.01.2007 г.

Методом ИК-спектроскопии показано, что между основными центрами природного цеолита и карбоксильными группами аминокислоты происходит химическое взаимодействие в процессе их механохимической активации.

Необходимость информации о взаимодействии обширного класса карбоновых кислот с поверхностью твердых тел (адсорбция, катализ, синтез химически модифицированных материалов) [1–3] обусловливает перспективность дальнейшего изучения таких процессов. Один из информативных методов их исследования и индентификации состава образующихся поверхностных соединений – ИК-спектроскопия, благодаря тому, что частоты валентных колебаний $\nu_{C=O}$ очень чувствительны к состоянию карбоксильных групп [4]. В [3] было установлено, что при сорбции паров бифункциональных α-аминокислот на дегидратированной поверхности аэросила образуются три типа сорбционных комплексов предположительно следующей структуры:



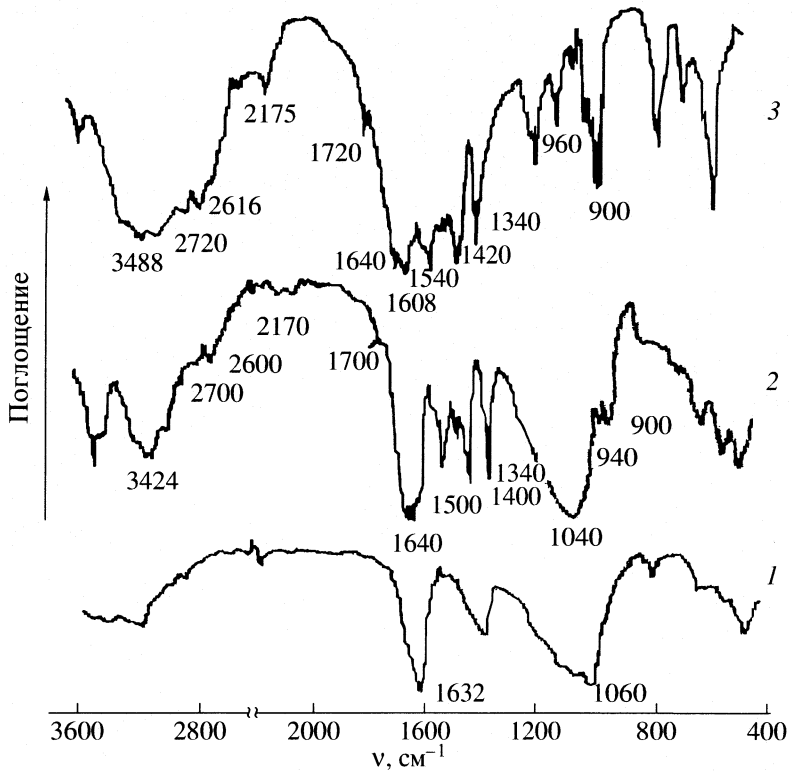
Этот экспериментальный подход позволяет исключить из сорбционной системы растворитель и получить тем самым максимально объективную информацию о характере взаимодействия и составе образующихся продуктов.

Другой, не менее информативный прием – механохимическое взаимодействие твердых носителей с органическими соединениями. Установлено, что в процессе такой активации каолинита с твердыми органическими кислотами протекает реакция нейтрализации гидроксогрупп октаэдрического слоя минерала протонами кислот с образованием прочной химической связи между твердым носителем и кислотой [5].

На поверхности слоистых силикатов и цеолитов существуют активные центры не только основного, но и кислотного характера [6, 7]. Интересным представляется твердофазное взаимодействие их с такими соединениями, как аминокислоты [5]. Существование их в сорбированном состоянии на поверхности твердых носителей должно характеризоваться более разнообразным набором поверхностных комплексов благодаря наличию двух функциональных групп. Для изучения строения и химии поверхности, а также для исследования теоретических и прикладных вопросов адсорбции и катализа на цеолитах используются различные методы [6]. Особое распространение получили спектральные методы, позволяющие получить ценную информацию о структуре и свойствах носителей [8, 9]. Применение цеолитов базируется на их адсорбционных, молекулярно-ситовых и ионообменных свойствах, что обусловливает возможность использования их в различных технологических процессах [10].

В этой связи исследовано взаимодействие α-аминоуксусной кислоты (α-глицин) с природным цеолитом в процессе их совместной механохимической активации.

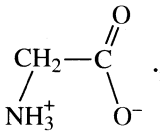
В качестве природного алюмосиликата использовали цеолит Шанханайского месторождения (Казахстан). Предварительную активацию его проводили 10%-ным раствором HCl в течение суток для удаления неструктурных, легко отмываемых кислотой примесей. Образцы алюмосиликата высушивали при 130°C в течение 2 ч, α-



ИК-спектры природного цеолита (*1*), активированной смеси (*2*) и аминоуксусной кислоты (*3*).

глицин использовали без дополнительной очистки. Совместную механохимическую активацию исходных соединений (содержание глицина составляло 30% от взятого количества цеолита) проводили в механической агатовой ступке в течение 30 мин. ИК-спектры поглощения порошкообразного образца, запрессованного в таблетку с оптически чистым KBr, регистрировали на спектрофотометре UR-20.

α-Глицин имеет слоистую кристаллическую структуру [2]. Его молекулы существуют в виде цвиттер-иона и связаны между собой относительно короткими, следовательно, сильными водородными связями N–H···O и образуют антипараллельные слои:



Спектры исследуемых образцов представлены на рисунке. Поскольку водородная связь является в карбоновых кислотах чрезвычайно сильной, то частоты валентных колебаний OH-групп становятся характеристическими. Это поглощение проявляется в виде широкой полосы с рядом более мелких пиков в интервале 3000–2500 $см^{-1}$. В спектре аминоуксусной кислоты и его активированной смеси с цеолитом главный пик наблюдается около 3000, а побочные – соответственно при 2720, 2616 и 2700, 2600 $см^{-1}$; их можно считать составными полосами, обусловленными поглощениями C–O (1420 $см^{-1}$) и O–H (1300 $см^{-1}$) [11]. Полосы валентных колебаний NH_3^+ смещаются в низкочастотную область 3488 ⟶ 3424 $см^{-1}$. Отчетливая побочная полоса при 2175 $см^{-1}$ в спектре α-глицина показывает наличие биполярной ионной структуры и в модифицированном продукте проявляется при 2170 $см^{-1}$.

Поглощение при 1420–1340 $см^{-1}$ обусловлено колебаниями C–O, которые тесно связаны с плоскостными деформационными колебаниями OH-групп, и практически не меняет своего положения в спектрах исследуемых образцов. Антисимметричные валентные колебания $\nu_{C=O}$ и ν_{COO^-} α-глицина (1720–1540 $см^{-1}$) и связи Si–O в цеолите (1060 $см^{-1}$) в спектре конечного продукта наблюдаются в длинноволновой области (соответственно 1700–1500 и 1040 $см^{-1}$). При этом поглощение при 1700–1500 $см^{-1}$ может быть обусловлено также водородными связями аминоуксусной кислоты с поверхностными OH-группами. Это обнаружено при внутри- и межмолекулярной ассоциации карбоновых кислот [3].

Таким образом, происходит смещение частот NH_3^+-валентных и COO^--антисимметричных колебаний в область низких значений. Это наблюдалось при совместной механохимической активации каолинита и аминокислоты с образованием соли с анионом $NH_2CH_2COO^-$ [2].

Как известно [12], у всех аминокислот, которые могут содержать группу NH_3^+, кроме поглощения ионного карбоксила (1600–1550 $см^{-1}$), имеются две характеристические полосы в области 1600–1500 $см^{-1}$; первая – в интервале 1640–1610 $см^{-1}$. Для исследуемой аминокислоты деформационные колебания NH_3^+ проявляются при 1640 и 1608 $см^{-1}$. Положение этих полос не изменяется в спектре модифицированного цеолита, однако происходит уширение полосы при ~1640 $см^{-1}$. Она образуется в результате наложения нескольких колебаний: антисимметричных валентных групп COO^-, деформационных молекул воды и NH_2-групп. Вторая аминокислотная полоса (1540–1420 $см^{-1}$) обычно интенсивнее первой и смещается в низкочастотную область (1500–1400 $см^{-1}$) при активации цеолита аминокислотой. Аналогичные изменения наблюдались в [2], однако поглощение NH_2-групп в спектре активированного каолинита проявлялось только полосой в интервале 1550–1450 $см^{-1}$ слабой интенсивности или исчезало с появлением максимума при 1640 $см^{-1}$.

Серия частот с поглощением при 960–900 $см^{-1}$ возникает в результате деформационных колебаний ОН-групп аминокислот. В спектре модифицированного цеолита эта полоса сужается и проявляется при 940–900 $см^{-1}$.

Таким образом, в результате твердофазной реакции нейтрализации при совместной механохимической активации цеолита и аминокислоты происходит химическое взаимодействие между карбоксильными группами кислоты и основными центрами алюмосиликата, а также образование координационной связи между атомами алюминия его решетки и азота аминокислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zaiku X., Qingling C., Chengfang Z.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 13. P. 2853.
2. *Григорьева Т.Ф., Ворсина И.А., Баринова А.П., Ляхов Н.З.* // Неорган. матер. 1997. Т. 33. № 8. С. 998.
3. *Басюк В.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1994. Т. 60. № 1–2. С. 39.
4. *Новиков А.Г., Постнов В.Н.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 4. С. 642.
5. *Григорьева Т.Ф., Ворсина И.А., Баринова А.П., Болдырев В.В.* // Докл. РАН. 1995. Т. 341. № 1. С. 66.
6. *Акимбаева А.М, Ергожин Е.Е., Влюмих В., Демко Д.* // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 3. С. 204.
7. *Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е.* // Коллоидн. журн. 2007. Т. 69. № 4. С. 437.
8. *Impens N.R., Vansant E.F.* // Microporous and Mesoporous Mater. 1999. V. 28. № 2. P. 217.
9. *Лыгин В.И.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 374.
10. *Кумохин С.А. и др.* // Радиохимия. 2002. Т. 44. Вып.1. С. 41.
11. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
12. *Баличева Т.П., Лобанева С.А.* Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. Л.: Изд. ЛГУ, 1983. 117 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 390–394

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, ОБРАЗОВАННЫХ НОРМАЛЬНЫМИ СПИРТАМИ И СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ ЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2008 г. Ю. К. Сунцов

Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: physchem@vgta.vrn.ru

Поступила в редакцию 24.01.2007 г.

Эбуллиометрическим методом при различных давлениях измерены температуры кипения растворов некоторых многокомпонентных систем, образованных алифатическими спиртами и сложными эфирами этановой кислоты. С использованием уравнений Вильсона и NRTL рассчитаны коэффициенты активности компонентов растворов систем. Результаты расчетов проверены экспериментально.

При производстве *н*-спиртов и сложных эфиров этановой кислоты необходимо решать задачи по ректификации растворов многокомпонентных систем [1]. Однако увеличение числа компонентов резко увеличивает объем и сложность исследований равновесия жидкость–пар. В связи с этим становится понятной важность расчета равновесий жидкость–пар многокомпонентных систем по данным о составляющих их бинарных системах. Одними из наиболее распространенных моделей локального состава, используемых для расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных систем, являются уравнения Вильсона и NRTL (Non Random Two Liquid equation) [2]:

$$\ln\gamma_i = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^{n} x_j\lambda_{ij}\right) - \sum_{k=1}^{n}\left[x_k\lambda_{ki}\Big/\sum_{j=1}^{n} x_j\lambda_{kj}\right], \quad (1)$$

где λ_{ij} и др. – параметры парных взаимодействий,

$$\ln\gamma_i = \sum_{j=1}^{n}\tau_{ji}G_{ji}x_j\Big/\sum_{k=1}^{n}x_kG_{ki} + \sum_{j=1}^{n}\left(x_jG_{ij}\Big/\sum_{k=1}^{n}x_kG_{kj}\right)\left(\tau_{ij} - \sum_{l=1}^{n}x_l\tau_{ij}G_{ij}\Big/\sum_{k=1}^{n}G_{kj}x_k\right), \quad (2)$$

где $\tau_{ij} = G_{ij}/RT$; $C_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$; $C_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$; $G_{ii} = G_{jj} = 1$; $g_{ij} = g_{ji}$; $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$ и для всех i справедливо $a_{ii} = \tau_{ii} = C_{ii} = 0$; g_{ij} – переменные, характеризующие энергию взаимодействия пар i–j; g_{jj} – взаимодействие пар j–j; α_{ij} – параметр, характеризующий степень упорядоченности распределения молекул в растворе.

Для растворов многокомпонентной системы достаточно знать только параметры парных взаимодействий, которые определяются по экспериментальным данным для бинарных систем [2]. Ранее были изучены равновесия жидкость–пар бинарных систем, образованных алифатическими спиртами и сложными эфирами органических кислот, например [3–6]. Значения параметров в уравнениях Вильсона и NRTL для бинарных систем рассчитывались методом нелинейной регрессии [7] и представлены в табл. 1. На основе данных табл. 1 по уравнениям (1), (2) рассчитаны коэффициенты активности компонентов в растворах систем: *н*-пропанол – *н*-бутилэтаноат – *н*-пентилэтаноат; *н*-бутанол – *н*-бутилэтаноат – *н*-пентилэтаноат; этанол – метилэтаноат- этилэтаноат-*н*-бутилэтаноат (табл. 2–4). Растворы этих систем используются при производстве алифатических спиртов и сложных эфиров органических кислот.

Результаты расчетов проверены экспериментально. Известно, что наиболее чувствительным критерием точности расчетов фазовых равновесий является давление насыщенного пара растворов [2]. Исходные смеси готовились из реактивов марки "х.ч.", обезвоженных по методикам [8] и ректифицированных (без доступа воздуха) на колонне "УЧВ". Константы очищенных веществ удовлетворительно совпадали с данными [9]. Температуры кипения растворов (T) измерялись эбуллиометрическим методом с использованием платинового термометра сопротивления с точностью

Таблица 1. Коэффициенты бинарного взаимодействия в уравнениях Вильсона и NRTL, рассчитанные на основе данных о равновесиях жидкость–пар при 353 K

№	Система	λ_{12}	λ_{21}	τ_{12}	τ_{21}	α_{12}
		Вильсона		NRTL		
1	*н*-Пропанол–*н*-бутилэтаноат	0.5540	0.6619	0.6309	0.2099	0.1843
2	*н*-Пропанол–*н*-пентилэтаноат	0.7009	0.4971	0.6922	0.1534	0.2279
3	*н*-Бутилэтаноат–*н*-пентилэтаноат	0.7365	1.3573	–0.7838	0.7300	0.1758
4	*н*-Бутанол–*н*-бутилэтаноат	0.8417	0.7853	1.2273	0.0995	0.6437
5	*н*-Бутанол–*н*-пентилэтаноат	1.2784	0.3753	0.7786	0.4156	0.5790
6	Этанол–метилэтаноат	1.0217	0.3843	0.8653	0.0579	0.6100
7	Этанол–этилэтаноат	1.1634	0.3478	0.8082	0.0893	0.4136
8	Этанол–*н*-бутилэтаноат	1.0492	0.2775	0.8349	0.1398	0.4208
9	Метилэтаноат–этилэтаноат	0.5947	1.2385	–0.6750	0.9541	0.2251
10	Метилэтаноат–*н*-бутилэтаноат	0.7757	1.0220	–0.2718	0.5030	0.1691
11	Этилэтаноат–*н*-бутилэтаноат	0.7359	1.3584	–1.9355	1.7305	0.6576

Примечание. Коэффициенты ориентированы на первый компонент бинарной системы.

Таблица 2. Коэффициенты активности и давление насыщенного пара растворов системы *н*-пропанол(I) – *н*-бутилэтаноат(II) – *н*-пентилэтаноат(III), рассчитанные по модели Вильсона (1) и NRTL (2); T = 353 K

N	*x*, мол. доли			γ			*p*, мм рт. ст. Опыт	*p*, мм рт. ст. Расчет	Уравнение
	I	II	III	I	II	III			
1	0.8266	0.1289	0.0444	1.0288	1.775	1.8843	158.3	149.6	(1)
				0.9953	0.9960	1.1047		139.6	(2)
2	0.0600	0.8857	0.0543	2.2247	1.004	0.9597	83.2	86.4	(1)
				1.6380	0.9333	1.7334		79.9	(2)
3	0.0595	0.0499	0.8906	2.1478	0.9581	1.0028	51.2	54.8	(1)
				1.6870	0.4373	1.0114		49.5	(2)
4	0.3557	0.3254	0.3189	1.4433	1.1034	1.0997	115.3	116.9	(1)
				1.2588	0.6844	1.1391		99.3	(2)
5	0.5259	0.2357	0.2384	1.2282	1.2416	1.2608	132.7	130.6	(1)
				1.1187	0.7295	1.0664		113.5	(2)
6	0.2721	0.4809	0.2470	1.5865	1.0668	1.0396	110.2	112.1	(1)
				1.3411	0.7461	1.2800		94.7	(2)
7	0.2703	0.2427	0.4870	1.6002	1.042	1.0568	100.9	102.7	(1)
				1.3603	0.5948	1.0921		87.0	(2)
8	0.4681	0.4245	0.1074	1.2782	1.2122	1.1788	135.3	133.1	(1)
				1.1453	0.8219	1.2022		114.0	(2)
9	0.4668	0.0995	0.4337	1.3052	1.1419	1.2018	118.6	120.0	(1)
				1.168	0.591	0.954		104.2	(2)

Обозначения: *x* – состав раствора, γ – коэффициент активности, остальные обозначения см. в табл. 1.

Таблица 3. Коэффициенты активности и давление насыщенного пара растворов системы *н*-бутанол(I) – *н*-бутилэтаноат(II) – *н*-пентилэтаноат(III), рассчитанные по модели Вильсона (1) и NRTL (2); $T = 353$ K

N	*x*, мол. доли			γ			*p*, мм рт. ст. Опыт	*p*, мм рт. ст. Расчет	Уравнение
	I	II	III	I	II	III			
1	0.9061	0.0472	0.0468	1.0077	1.3138	1.6439	66.48	63.27	(1)
				1.0415	0.7577	0.6017		61.59	(2)
2	0.0699	0.8671	0.063	1.3859	1.0024	0.9544	72.20	70.67	(1)
				1.7030	0.9217	1.7004		70.26	(2)
3	0.0524	0.0521	0.8955	1.4142	0.9478	1.0009	43.55	40.01	(1)
				1.6357	0.4394	1.0192		39.45	(2)
4	0.5208	0.2437	0.2356	1.1258	1.0507	1.1022	68.50	63.68	(1)
				1.3378	0.6236	0.8565		61.21	(2)
5	0.2695	0.4828	0.2477	1.2349	1.0176	0.9966	66.79	64.60	(1)
				1.5584	0.7105	1.2014		61.77	(2)
6	0.2671	0.2555	0.4774	1.2556	0.9829	1.0194	57.06	56.00	(1)
				1.5486	0.5806	1.0474		54.18	(2)
7	0.4699	0.1106	0.4195	1.1697	0.9745	1.0843	59.34	57.70	(1)
				1.3726	0.5434	0.8237		56.35	(2)
8	0.1241	0.4475	0.4284	1.3197	0.9934	0.9907	57.16	57.17	(1)
				1.6756	0.6709	1.3065		54.91	(2)
9	0.7148	0.1463	0.1389	1.0542	1.1348	1.2702	66.97	64.50	(1)
				1.1732	0.6450	0.6975		61.92	(2)
10	0.163	0.6814	0.1556	1.2998	1.01	0.9659	70.55	67.91	(1)
				1.6411	0.8161	1.4492		65.60	(2)
11	0.1661	0.1507	0.6832	1.3271	0.9559	1.0086	46.89	48.44	(1)
				1.5992	0.5072	1.0362		47.17	(2)
12	0.8047	0.0969	0.0985	1.0288	1.1973	1.4057	66.50	64.11	(1)
				1.1060	0.6789	0.6426		61.77	(2)
13	0.1108	0.789	0.1002	1.3445	1.0054	0.9568	71.10	69.68	(1)
				1.6764	0.8769	1.5896		68.27	(2)
14	0.1104	0.1029	0.7866	1.3683	0.9497	1.0041	42.40	44.43	(1)
				1.6201	0.4736	1.0305		43.45	(2)

Обозначения см. в табл. 1 и 2.

Таблица 4. Коэффициенты активности и давление насыщенного пара растворов системы этанол(I) – метилэтаноат(II) – этилэтаноат(III) – *н*-бутилэтаноат(IV), рассчитанные по модели Вильсона (1) и NRTL (2); T = 333 K

№	*x*, мол. доли				γ				*p*, мм рт. ст. Опыт	*p*, мм рт. ст. Расчет	Уравнение
	I	II	III	IV	I	II	III	IV			
1	0.1032	0.8049	0.0541	0.0379	1.6530	1.0074	1.1553	1.1837	793.0	796.4	(1)
					1.5662	0.9028	1.5407	1.3937		732.0	(2)
2	0.2100	0.5733	0.1153	0.1013	1.5135	1.0382	1.0997	1.1454	691.8	686.0	(1)
					1.4891	0.8239	1.0380	1.2566		583.1	(2)
3	0.2405	0.4803	0.1581	0.1211	1.4744	1.0579	1.0815	1.1269	650.8	641.0	(1)
					0.7912	0.9591	1.2371	0.7912		531.8	(2)
4	0.5319	0.1938	0.1501	0.1243	1.2149	1.2382	1.144	1.2813	537.4	509.4	(1)
					1.2371	0.7399	0.6682	1.0468		409.1	(2)
5	0.7199	0.114	0.0957	0.0704	1.0911	1.4662	1.3505	1.6128	510.0	477.3	(1)
					1.1003	0.7808	0.6900	0.9304		389.9	(2)
6	0.8635	0.0597	0.0406	0.0361	1.0262	1.8151	1.6915	2.1710	458.0	436.3	(1)
					1.0286	0.8762	0.7571	0.8660		374.6	(2)
7	0.1570	0.3609	0.2730	0.2091	1.5601	1.0821	1.0349	1.0515	560.9	545.3	(1)
					1.6079	0.7556	0.8626	1.3772		446.6	(2)
8	0.3009	0.2918	0.2339	0.1734	1.4112	1.117	1.0508	1.1021	560.3	537.0	(1)
					1.4471	0.7307	0.7851	1.2376		432.3	(2)
9	0.2607	0.2174	0.3982	0.1238	1.4292	1.1453	1.0393	1.0555	541.0	520.6	(1)
					1.4540	0.6235	0.9359	1.2896		418.3	(2)
10	0.1844	0.1683	0.5545	0.0928	1.4882	1.1678	1.0222	1.0188	523.2	503.1	(1)
					1.5192	0.5563	0.9855	1.3768		416.0	(2)

Обозначения см. в табл. 1 и 2.

±0.05 K. Давление насыщенного пара растворов (p) измерялось ртутным манометром, с использованием катетометра В-630, с точностью ±6.66 Н/м^2. Постоянство давления в эбуллиометрах поддерживалось изодромным регулятором с отрицательной обратной связью с точностью ±6.66 Н/м^2 [3–5].

Экспериментальные данные и результаты расчетов давления насыщенного пара растворов с использованием уравнений (1), (2) приведены в табл. 2–4. Величина отклонения рассчитанных значений давления ($p_{расч}$) от соответствующих экспериментальных ($p_{экспер}$) величин для трех компонентных систем составила: по уравнению Вильсона ≈3.56%, по уравнению NRTL ≈10.16% отн. %. Для четырехкомпонентной системы – по уравнению Вильсона ≈3.52%, по уравнению NRTL ≈24.41 отн. %. Модель Вильсона более точно описывает парожидкостное равновесие растворов систем. Полученные результаты расчетов могут быть использованы для дальнейшего совершенствования моделей растворов и методов расчета равновесия жидкость–пар многокомпонентных систем. Эти данные необходимы и для технологических расчетов процессов ректификации в производстве алифатических спиртов и сложных эфиров органических кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. Изд. 2-е. М. Химия, 1975. 532 с.
2. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. М.: Мир, 1989.
3. *Сунцов Ю.К., Куприенко Г.Ю.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 4. С. 378.
4. *Сунцов Ю.К., Харченко Г.Ю., Задорожный В.П.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 131.
5. *Сунцов Ю.К., Харченко Г.Ю.* // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 951.
6. *Сунцов Ю.К.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 1. С. 88.
7. *Эберт Л., Эдерер Х.* Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988. 284 с.
8. *Becker H., Berger W. и.а.* Organikum. VEB Deutscher Verlag der Wissennschaften. Berlin, 1976. 253 с.
9. TCI American Organic Chemical 88/89 Catalog. Portland.: American Tokyo Kasei, 1988.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 395–397

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.351:544.332:544.355-128

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ БРОМИДОВ ТЕТРАЭТИЛ- И ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДА ПРИ 328.15 K

© 2008 г. А. В. Кустов*, Н. Л. Смирнова*, А. Ф. Сыщенко**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Белорусский Межвузовский центр, Минск

E-mail:kustov@isuct.ru, bmc@tut.by

Поступила в редакцию 20.02.2007 г.

На калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой измерены тепловые эффекты растворения Et_4NBr и Bu_4NBr в воде и водных растворах гексаметилфосфортриамида (ГМФТ) при 328.15 K. С использованием второго приближения теории Дебая–Хюккеля рассчитаны стандартные энтальпии растворения. В рамках формализма МакМиллана–Майера определена величина энтальпийного параметра парного взаимодействия электролит–амид. По результатам совместной обработки приведенных в настоящей работе и полученных ранее данных, сделан вывод, что в широком интервале температур: изменение теплоемкости при парном взаимодействии Et_4NBr и Bu_4NBr с ГМФТ отрицательно и не зависит от температуры; взаимодействие метильной и метиленовой группы с ГМФТ не сопровождается изменением теплоемкости, соответственно, энтальпии и энтропии их взаимодействия с ГМФТ постоянны.

Ранее нами исследовалось парное взаимодействие бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония с ГМФТ при 277–313 K [1]. Обнаружено, что энтальпии взаимодействия двух преимущественно гидрофобных веществ линейно уменьшаются с ростом температуры. Важно выяснить, сохранится ли постоянство теплоемкости взаимодействия в значительно более широком температурном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения энтальпий растворения солей проводились на калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой и автоматическим сбором и обработкой данных [2]. Методика работы и очистка реактивов подробнее изложены ранее [1, 2]. Значения стандартных энтальпий растворения определены на основе второго приближения теории Дебая–Хюккеля [3] с использованием данных по плотности и диэлектрической проницаемости [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные и стандартные энтальпии растворения приведены в таблице. Как видно, полученные данные в воде хорошо согласуются с приведенными в [5]. Теория МакМиллана–Майера связывает термодинамические свойства разбавленных растворов и интегралы от функций распределения групп из двух, трех и более частиц растворенного вещества [6]. Полученные данные позволяют рассчитать изменения энтальпии в процессе парного взаимодействия электролит–амид (h_{23}) [1]. Поскольку электролит находится в стандартном состоянии (бесконечно разбавленный раствор), то очевидно, что энтальпийный параметр парного взаимодействия представляет собой сумму вкладов катиона и аниона: h_{23} (электролит–ГМФТ) = h_{23} (катион–ГМФТ) + h_{23} (анион–ГМФТ). Рассчитанные величины h_{23} приведены в примечании к таблице. Совместная обработка полученных в настоящей работе и приведенных в [1] параметров h_{23} приводит к следующим выражениям:

$$h_{23}(Et_4NBr, T) = 1671(15) - 33(1) \times \times 298.15(T/298.15 - 1), \quad (1)$$

$$s_f = 34 \text{ Дж кг/моль}^2;$$

$$h_{23}(Bu_4NBr, T) = 7264(32) - 34(2) \times \times 298.15(T/298.15 - 1), \quad (2)$$

$$s_f = 70 \text{ Дж кг/моль}^2.$$

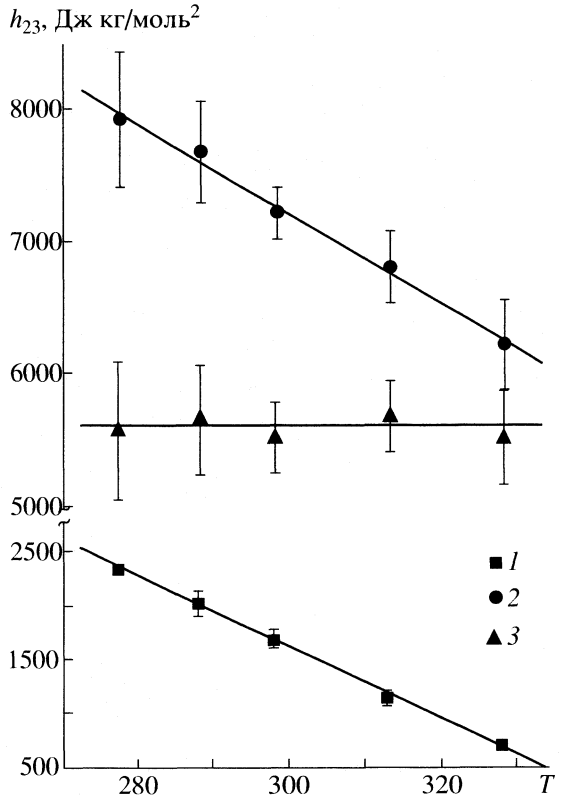
Коэффициенты уравнений (1), (2) хорошо согласуются с приведенными в [1], указывая на то, что температурная зависимость параметров парного взаимодействия действительно линейна в широком температурном интервале. Как видно из рисунка, парное взаимодействие сопровождается положительным и значительным по величине изменением энтальпии, которое увеличивает-

Экспериментальные ($\Delta_p H^m$) и стандартные ($\Delta_p H°$) энтальпии растворения (кДж/моль) Et_4NBr и Bu_4NBr в смесях воды с ГМФТ

$X_{ГМФТ}$	$m_{соли}$, моль/кг	$\Delta_p H^m$	$\Delta_p H°$	$X_{ГМФТ}$	$m_{соли}$, моль/кг	$\Delta_p H^m$	$\Delta_p H°$
	Et_4NBr				Bu_4NBr		
0	0.008392	10.47	10.23	0	0.005667	13.05	12.86
	0.01654	10.52	10.21		0.01227	13.14	12.87
			10.13 ± 0.16 [8]				12.62 ± 0.07 [8]
0.00534	0.005778	10.79	10.69	0.01196	0.006697	21.27	21.16
0.01417	0.008800	11.56	11.45	0.02249	0.008870	26.67	26.59
0.02533	0.010000	12.15	12.06	0.03052	0.008329	30.95	30.86
0.03339	0.008569	12.75	12.64	0.04707	0.007240	35.77	35.61
0.05230	0.004930	13.94	13.73	0.07356	0.006165	41.76	41.36
0.07443	0.005470	15.30	14.89				

Примечание. Зависимости $\Delta_p H° - f(X_2)$ описываются следующими выражениями: Et_4NBr: $\Delta_p H° = 10.28(0.05) + 77.86(3.63)X_2 - 216.65(47.50)X_2^2$, $s_f = 0.07$ кДж/моль; Bu_4NBr: $\Delta p H° = 13.18(0.52) + 690.9(34.14)X_2 - 4223(436.5)X_2^2$, $s_f = 0.59$ кДж/моль; $h_{23}(Et_4NBr - ГМФТ) = 701(33)$ Дж кг/моль^2; $h_{23}(Bu_4NBr - ГМФТ) = 6223(308)$ Дж кг/моль^2.

ся с ростом размера катиона, но уменьшается с ростом температуры (теплоемкости взаимодействия отрицательны). Из анализа уравнения (1) можно предположить, что h_{23} (Et_4NBr–ГМФТ) = 0 при 349 K, и, следовательно, при данной температуре $g_{23} = (-Ts_{23})$, а энтальпия переноса Et_4NBr из воды в разбавленные растворы ГМФТ равна нулю. В случае бромида тетрабутиламмония подобная ситуация возникает только лишь в существенно перегретой воде – при 513 K.



Температурные зависимости коэффициентов парного взаимодействия бромидов тетраэтил- (*1*) и тетрабутиламмония (*2*), а также (Bu_4N^+–Et_4N^+) (*3*) с ГМФТ в воде. Погрешности выражены в виде стандартного отклонения коэффициентов от рассчитанных средних значений.

Для разности энтальпийных параметров двух солей можно записать:

$$h_{23}(Bu_4NBr–ГМФТ) - h_{23}(Et_4NBr–ГМФТ) \equiv$$

$$\equiv h_{23}(Bu_4N^+–ГМФТ) - h_{23}(Et_4N^+–ГМФТ) \cong$$

$$\cong h_{23}(8CH_2–ГМФТ).$$

Приведенные на рисунке данные показывают, что взаимодействие неполярной метиленовой группы с молекулой ГМФТ сопровождается значительным энтальпийным эффектом, величина которого не зависит от температуры. Поскольку в рамках метода групповой аддитивности Сэведжа–Вуда [7] принимается, что одна CH_3-группа эквивалентна полутора CH_2-группам, то понятно, что изменение теплоемкости в процессе парного взаимодействия обеих групп с ГМФТ в широком интервале температур равно нулю. Таким образом, положительная величина энтальпийного параметра взаимодействия электролит–амид определяется взаимодействием органический катион–амид. Перекрывание сферы гидрофобной гидратации катиона со сферой гидратации молекулы ГМФТ в процессе их взаимодействия приводит к вытеснению большого числа молекул воды в объем раствора, что и приводит к росту энтальпии. Очевидно, что отрицательное значение теплоемкости взаимодействия (см. уравнения (1, 2)) вызвано двумя причинами: вкладом от взаимодействия бромид-иона с ГМФТ и полярной ≡PO-группы амида с тетралкиламмониевым катионом [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32169) и Фонда содействия отечественной науке (для Кустова А.В.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Korolev V.P., Smirnova N.L., Kustov A.V.* // Thermochimica Acta. 2005. V. 427. № 1–2. P. 43.
2. *Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1724.
3. *Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф.* Относительно использования теории Дебая–Хюккеля для расчета энтальпий разбавления неводных растворов электролитов. М., 1976. 13 с. – Деп. ВИНИТИ. № 2101–76.
4. *Савельев В.И., Кустов А.В., Манин Н.Г.* Исследование плотности и диэлектрической проницаемости в системе вода–ГМФТ при 288.15–308.15 К.М., 1997. 10 с. – Деп. в ВИНИТИ. № 1256–В 97.
5. *Кустов А.В., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 64.
6. *Kozak J.J., Knight W.S., Kauzmann W.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 675.
7. *Savage J.J., Wood R.H.* // J. Solution Chem. 1976. V. 5. № 10. P. 733.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 2, с. 398–400

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

РАСЧЕТ АДСОРБЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТОГО АДСОРБЕНТА

© 2008 г. С. Н. Заливин*, А. В. Твардовский*, А. В. Клингер*, А. А. Фомкин**

** Тверской государственный технический университет*

*** Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва*

Поступила в редакцию 19.03.2007 г.

Промоделирована упругая адсорбционная деформация микропористых адсорбентов. Приведены результаты расчетов для системы CO_2 – микропористый углеродный адсорбент АУК, которые сопоставлены с экспериментальными данными.

В последнее время особенный интерес вызывает задача учета неинертности адсорбента при рассмотрении адсорбционных явлений. Еще в 1927 г. [1] было установлено, что при адсорбции газов и паров твердые тела изменяют свои размеры. Однако даже в настоящее время еще не общепринято, что адсорбент (или абсорбент) в адсорбционном (или абсорбционном) процессе деформируется, т.е. неинертен. Хотя с физической точки зрения можно даже утверждать, что инертных ад- и абсорбентов вообще не бывает.

Развитию исследований в этом направлении долгое время мешали отсутствие теоретических представлений и большие экспериментально-методические трудности. Между тем изучение деформации твердых тел при их взаимодействии с газами и парами имеет большое значение как для развития термодинамики ад- и абсорбции, так и для практических целей.

Для микропористых адсорбентов величина адсорбционной деформации даже при высоких давлениях, как правило, невелика, однако вследствие высокого модуля всестороннего расширения (сжатия) твердого тела энергия, затрачиваемая на такую деформацию, значительна. Она может оказывать существенное влияние на определяемые посредством адсорбционных и калориметрических экспериментов термодинамические характеристики адсорбционных систем и поэтому должна учитываться при расчетах и моделировании адсорбционных процессов.

Как правило, исследовалась деформация микропористых углеродных адсорбентов [2–5]. Предлагаемая модель предназначена для описания упругой адсорбционной деформации микропористых углеродных адсорбентов при взаимодействии с газами.

МОДЕЛЬ

Предполагая, что микропористый углеродный адсорбент имеет однородно-микропористую структуру, в первом приближении рассмотрим его в виде параллелепипеда с равномерно распределенными непересекающимися щелевидными микропорами равного размера. Схематичное изображение моделируемого адсорбента представлено на рис. 1. Начальный объем моделируемого образца равен

$$V_0 = xyz,$$

где x, y и z – размеры адсорбента. Считая, что деформация изотропна, объем в условиях свободного расширения (сжатия) можно найти как

$$V = V_0(1 + \Delta l/l)^3,$$

где $\Delta l/l = \Delta x/x = \Delta y/y = \Delta z/z$ – относительная линейная деформация адсорбента. Для изменения объема адсорбента в этом случае справедливо следующее выражение:

$$\Delta V = V_0[(1 + \Delta l/l)^3 - 1]. \qquad (1)$$

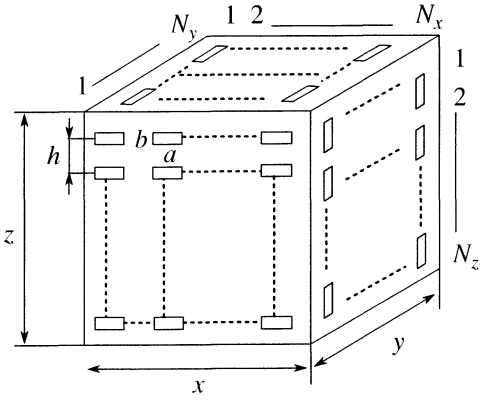


Рис. 1. Микропористый адсорбент.

Начальный объем микропор адсорбента:

$$V_{П,0} = abk_{И}(N_xN_yz + N_xN_zy + N_yN_zx),$$

где a и b – стороны микропоры на плоскости; $k_{И}$ – коэффициент, учитывающий извилистость микропор; N_x, N_y и N_z – количество микропор вдоль каждого направления. Учитывая, что $N_x = x/h$, $N_y = y/h$ и $N_z = z/h$, получаем

$$V_{П,0} = k_{П,0}V_0,$$

где $k_{П,0} = 3abk_{И}/h^2$ – начальная пористость адсорбента, h – начальное расстояние между центрами микропор. Объем микропор при изотропной деформации:

$$V_{П} = abk_{И}(1 + \Delta a/a)(1 + \Delta b/b)[N_yN_zx(1 + \Delta l/l) + N_xN_zy(1 + \Delta l/l) + N_xN_yz(1 + \Delta l/l)]$$

или

$$V_{П} = V_0k_{П,0}(1 + \Delta a/a)(1 + \Delta b/b)(1 + \Delta l/l),$$

где $\Delta a/a$ и $\Delta b/b$ – относительные линейные деформации микропоры в плоскости ZX, ZY, XY.

Изменение объема микропор составляет

$$\Delta V_{П} = V_0k_{П,0}[(1 + \Delta a/a)(1 + \Delta b/b)(1 + \Delta l/l) - 1]. \quad (2)$$

Если считать объем твердой фазы адсорбента неизменным, то изменение объема адсорбента будет равно изменению объема микропор (2):

$$V_0[(1 + \Delta l/l)^3 - 1] = V_0k_{П,0}[(1 + \Delta a/a)(1 + \Delta b/b)(1 + \Delta l/l) - 1].$$

Подразумевая, что относительная линейная деформация имеет малую величину [2, 3], можно записать

$$\frac{3\Delta l}{l} \approx k_{П,0}\left[\left(1 + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta a\Delta b}{ab}\right)\left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right) - 1\right].$$

В связи с этим величина $\Delta a\Delta b/ab$ намного меньше, чем $\Delta a/a$ или $\Delta b/b$. Поэтому считаем, что $\Delta a\Delta b/ab \approx \approx 0$. Окончательно получаем

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{k_{П,0}(\Delta a/a + \Delta b/b)}{3 - k_{П,0}(1 + \Delta a/a + \Delta b/b)}. \quad (3)$$

Для упрощения решения дальнейшей задачи пренебрежем $\Delta a/a$ (см. рис. 1). Таким образом,

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{k_{П,0}\Delta b/b}{3 - k_{П,0}(1 + \Delta b/b)}. \quad (4)$$

Выражение (4) позволяет при моделировании ограничиться детальным рассмотрением только одной микропоры; рассчитав деформацию в одной микропоре, можно определить величину деформации всего адсорбента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной модели микропора адсорбента разбивалась на одинаковые фрагменты определенных размеров, в которых, например, могло находиться не более 300 молекул. Далее в этих фрагментах рассчитывались давление и относительная деформация, которые были одинаковыми и для других фрагментов в силу предположения о равномерном заполнении микропоры. Подразумевая, что все микропоры одинаковы и имеют размер ~1 нм (т.е. в сечении микропоры по высоте может расположиться не более трех молекул адсорбата), относительную линейную деформацию одной микропоры в случае локализованной адсорбции можно определить следующим образом:

$$\frac{\Delta b}{b} = \frac{1}{E}[-\sigma_1N_1 + \sigma_2N_2], \quad (5)$$

где σ_1 – давление, вызываемое адсорбированными молекулами (N_1) в данном фрагменте при взаимодействии со стенками микропоры (это давление ответственно за локализованную адсорбцию; при нелокализованной адсорбции в области повышенных температур знак "минус" при σ_1 следует заменить на знак "плюс"), σ_2 – давление, вызываемое в данном фрагменте адсорбированными молекулами (N_2), непосредственно не контактирующими со стенками микропоры, E – модуль Юнга.

С использованием экспериментальных данных для относительной линейной деформации адсорбента величины σ_1 и σ_2 могут быть рассчитаны соответственно на начальном и конечном этапе адсорбции. Действительно, в начале процесса адсорбции $N_2 \cong 0$ в формуле (5), а в конце в исследуемом фрагменте: $N_1 \cong 200$, $N_2 \cong 100$. Далее при моделировании в различных областях адсорбции в выражении (5) значения N_1 и N_2 задавались так, чтобы наблюдалась максимальная корреляция между теоретическими и экспериментальными данными. Очевидно при этом, что $N = (aN_{max})/a_{max}$, где N ($N = N_1 + N_2$) и N_{max} ($N_{max} = 300$) – соответственно текущее и максимальное количество молекул адсорбата во фрагменте микропоры, a и a_{max} – соответственно текущая и максимальная величина адсорбции.

О возможности применения представленной модели свидетельствует адекватность полученных результатов моделирования данным экспериментальных исследований (рис. 2). Эксперименталь-

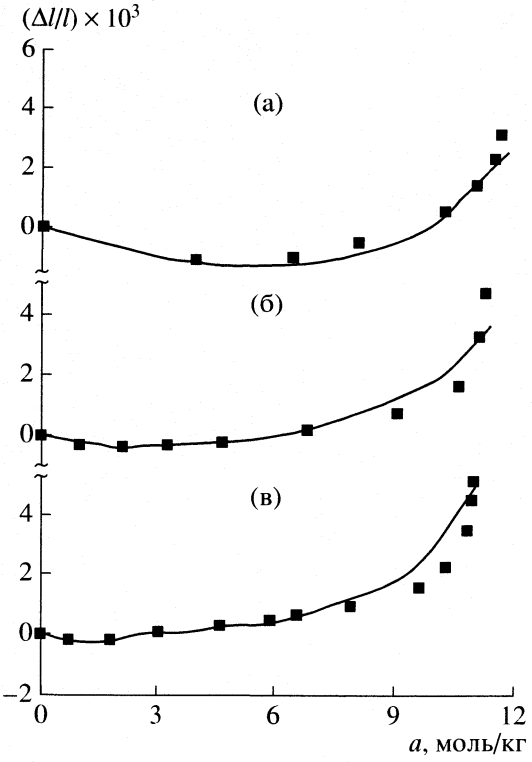


Рис. 2. Сравнение деформационных кривых, рассчитанных по модели, с экспериментальными значениями [2] (точки) для 243 (а), 273 (б) и 293 K (в).

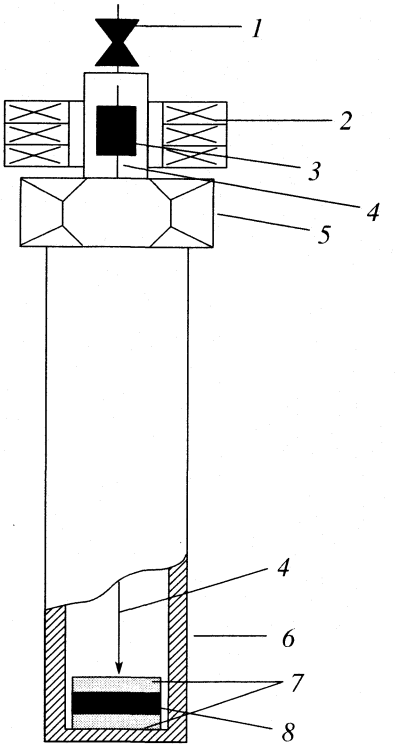


Рис. 3. Дилатометрическая часть установки: *1* – вакуумный кран, *2* – трансформатор, *3* – сердечник, *4* – стержень, *5* – винт, *6* – ампула с адсорбентом, *7* – кварцевые полированные диски, *8* – адсорбент.

ные значения относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента АУК при взаимодействии с CO_2 [2] представлены точками.

Основной частью дилатометра (рис. 3) был линейный дифференциальный трансформатор, сердечник которого был связан с адсорбентом с помощью стержня. Любое изменение высоты адсорбента изменяло позицию сердечника трансформатора, что влияло на сигнал, снимаемый с его вторичной обмотки. Калиброванный дилатометр располагался в термостате при определенной температуре и был связан с измерительной частью (частотомер, вольтметр, генератор).

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-96410).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meehan F.T.* // Proc. Roy. Soc. 1927. V. A115. P. 199.
2. *Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A., Tvardovsky A.V.* // J. Col. Int. Sci. 2003. V. 268. P. 33.
3. *Дергунов П.И., Яковлев В.Ю., Твардовский А.В.* // Вестн. Тверск. гос. техн. ун-та. 2004. Вып. 4. С. 105.
4. *Дергунов П.И., Клингер А.В., Твардовский А.В., Фомкин А.А.* // Инж.-физ. журн. 2006. Т. 79. С. 69.
5. *Tvardovskiy A.V.* Sorbent Deformation. Amsterdam; Boston; London etc.: Elsevier, 2006. 286 p.

Сдано в набор 16.08.2007 г. Подписано к печати 30.11.2007 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 25.0 Усл. кр.-отт. 8.4 тыс. Уч.-изд. л. 26.1 Бум. л. 12.5
Тираж 330 экз. Зак. 923

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