ISSN 0044-4537

Том 83, Номер 12

Декабрь 2009

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 83 № 12 2009 Декабрь

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,
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. 8-499-238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

© Российская академия наук, 2009 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2009 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 12, 2009

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Оценка содержания структурных составляющих свинцово-силикатных стекол
О. Ю. Гончаров, О. М. Канунникова 2205

Термодинамические свойства DL- и L-лактидов
В. Н. Емельяненко, С. П. Веревкин, А. А. Пимерзин 2211

Термодинамические свойства гидроксосоединений и механизм ионной флотации церия, европия и иттрия
Д. Э. Чиркст, О. Л. Лобачева, И. В. Берлинский, М. И. Сулимова 2221

Термодинамика образования комплексов никеля (II) с L-тирозином в водно-этанольных растворителях
А. С. Молчанов, С. Ф. Леденков 2227

Термодинамические функции производного фуллерена $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ в области от $T \to 0$ до 420 K
А. В. Маркин, В. А. Рученин, Н. Н. Смирнова, Е. А. Горина, С. Н. Титова, Л. В. Калакутская, Г. А. Домрачев 2231

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Изучение влияния условий приготовления γ-оксида алюминия в качестве носителя катализаторов риформинга на его физико-химические свойства
В. Ю. Трегубенко, И. Е. Удрас, В. А. Дроздов, А. С. Белый 2238

Структура и характеристики наноразмерного катодного полиметаллического катализатора PtCoCr на углеродном носителе
В. А. Богдановская, М. Р. Тарасевич, Л. Н. Кузнецова, М. В. Радина 2244

Тетрасульфофталоцианинат кобальта – катализатор восстановления нитрита диоксидом тиомочевины
А. С. Погорелова, С. В. Макаров, Е. С. Агеева, Р. Силаги-Думитреску 2250

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Вискозиметрическое исследование жидкокристаллической фазы алкилоксибензойных кислот
Н. С. Кучерепа, Ф. М. Самигуллин, С. Ф. Малацион, М. Н. Родникова, А. А. Сырбу 2255

Сжимаемость смеси вода–диметилсульфоксид в интервалах температур 278–323.15 K и давлений 1–1000 бар
Г. И. Егоров, Д. М. Макаров 2260

Тепловые эффекты комплексообразования малеиновой кислоты с ионами цинка(II) и никеля(II)
Т. Д. Орлова, А. В. Катровцева, С. А. Бычкова 2268

Влияние температуры и концентрации на вязкое течение растворов Et_4NBF_4 в пропиленкарбонате
В. Н. Афанасьев, Е. Ю. Тюнина, М. Д. Чекунова 2271

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Физико-химические свойства *цис*-, *транс*-изомеров замещенных эпоксициклогексанов и их молекулярные комплексы с малеиновым ангидридом
В. В. Зайцева, Т. Г. Тюрина, С. Ю. Зайцев 2276

Структурные особенности Zn—Mn-феррита, синтезированного методом распылительного пиролиза
М. И. Ивановская, А. И. Толстик, Д. А. Котиков, В. В. Паньков 2283

Малые кластеры никеля. Два низколежащих состояния Ni_3
Д. И. Давлятшин, Л. В. Серебренников, А. В. Головкин 2289

Донорно-акцепторное взаимодействие и внутримолекулярный перенос протона в аминополиенах
А. Н. Исаев, В. В. Бердюгин 2297

Молекулярно-динамическое моделирование H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ и протонированной формы N,N-диметилформамида в жидком N,N-диметилформамиде
И. В. Федорова, М. Г. Киселев, Л. П. Сафонова 2306

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция полистирола частицами мезопористого стекла
Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков 2313

Исследование кислотных центров поверхности Al,Zr-силикагелей методом ИК-спектроскопии
Л. М. Кустов, В. Ю. Боровков, О. П. Ткаченко, Л. А. Бондарь 2318

Влияние электролита на мицеллообразование в водных растворах моноалкилсульфосукцинатов натрия
Е. Н. Колесникова, Н. А. Глухарева 2322

Влияние температуры на ионообменные свойства фенолформальдегидных сорбентов
Л. А. Шелковникова, О. Т. Гавлина, В. А. Иванов, В. И. Горшков 2325

Влияние термообработки на свойства сорбентов, полученных из осадка водоподготовки
Л. Ю. Новосёлова, Е. Е. Сироткина 2330

Физико-химические процессы на границе раздела некоторых полупроводниковых твердых растворов с контактными сплавами
Т. Д. Алиева, Г. Дж. Абдинова, Н. М. Ахундова, Р. А. Исмайылова, Д. Ш. Абдинов 2336

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Сорбция додецилсульфата натрия высокоосновными анионообменными смолами
Е. В. Бондарева, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, В. Н. Вережников, Е. В. Крохина 2339

Влияние свойств экстрагентов на распределение карбоновых кислот
Р. Г. Макитра, Г. Г. Мидяна, Е. Я. Пальчикова, Р. Б. Шепарович 2347

Разделительная способность и термодинамическая работа разделения многоступенчатого каскада
В. П. Чижков, В. Н. Бойцов, А. В. Демин 2352

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Новый метод описания концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности 1,1-электролитов в водных растворах при 298.15 K
Е. М. Кузнецова 2358

Циклическая вольтамперометрия нитронил- и иминонитроксилов, детектируемая методом электронного парамагнитного резонанса
М. К. Кадиров, Е. В. Третьяков, Ю. Г. Будникова, К. В. Холин, М. И. Валитов, В. Н. Вавилова, В. И. Овчаренко, Р. З. Сагдеев, О. Г. Синяшин 2367

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние размера аниона на скорость звука в расслаивающихся расплавах смесей галогенидов щелочных металлов
В. П. Степанов, В. И. Минченко 2375

Скорость ультразвука в расслаивающихся фторидно-иодидных расплавах
В. И. Минченко, В. П. Степанов 2380

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кислотно-основные и комплексообразующие свойства α-L-аланина в смесях вода–формамид
В. Н. Вандышев, С. Ф. Леденков 2384

Взаимодействие малых кластеров никеля с молекулами метана
А. В. Головкин, Д. И. Давлятшин, Л. В. Серебренников 2387

Структурные параметры водного раствора RbBr в около- и сверхкритическом состоянии с близкой плотностью (~0.65 г/см^3)
М. В. Федотова 2391

Расчет областей выделения твердых фаз в системах ион металла–вода–комплексообразующий агент
Р. А. Юсупов, С. А. Бахтеев 2395

Сопоставление времен спин-решеточной релаксации и частот ЯКР ^{35}Cl трех фаз $EtSiCl_3$
Г. К. Семин, В. М. Бурбело, Е. В. Брюхова 2398

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2205–2210

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.213

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

© 2009 г. О. Ю. Гончаров, О. М. Канунникова

Российская академия наук, Уральское отделение, Физико-технический институт, Ижевск

E-mail: olaf@fti.udm.ru

Поступила в редакцию 11.08.2008 г.

Методами рентгеноэлектронной спектроскопии и термодинамического анализа определено содержание структурных составляющих свинцово-силикатных стекол. Свинцово-силикатные стекла представлены моделью твердого раствора оксидов свинца и кремния, а также силикатов свинца. Для метастабильных силикатов свинца оценены величины термодинамических свойств. Показано, что при термообработке в инертной и окислительной атмосфере формируется одинаковая структура стекла, а основу высокосвинцовых стекол составляют метастабильные свинцово-кислородные структуры, включающие три–семь атомов свинца и отсутствующие в кристаллических силикатах.

Свинцово-силикатные стекла относятся к группе оксидных стекол и широко используются в технике – они являются основой для создания оптических сред и для изготовления электронно-оптических преобразователей типа микроканальных пластин. Оптические и электронные свойства стекол зависят не только от их состава, но и от структуры [1, 2], которая, в свою очередь, определяется условиями получения стекол. Исследование зависимости структуры стекол от условий их получения требует проведения значительного объема дорогостоящих и трудоемких экспериментов. Поэтому актуально прогнозирование структуры силикатных стекол, на основании имеющейся информации о структуре и свойствах исходных компонентов – оксидов.

Обычно силикатные стекла получают из расплава, компонентами которого традиционно считают входящие в его состав оксиды металлов и диоксид кремния. При образовании расплава происходит химическое взаимодействие компонентов с образованием новых соединений, которые вместе с остатками непрореагировавших компонентов образуют гомогенный раствор [3]. Для термодинамического описания таких систем может быть использована модель ассоциированных растворов, в рамках которой расплав, состоящий из компонентов различной химической природы, представляется как среда, в которой химические реакции идут в направлении термодинамического равновесия. Модель ассоциированных растворов успешно применена [4] для описания силикатных, фосфатных и боратных стекол, легированных оксидами щелочных и щелочноземельных металлов.

В отличие от щелочных и щелочноземельных металлов, свинец играет в структуре свинцово-силикатных стекол двойственную роль – модификатора и сеткообразователя. Обе структурные формы сосуществуют в широком диапазоне концентраций: в области малосвинцовых стекол доминирует форма свинца-модификатора, а в области высокосвинцовых – свинца-сеткообразователя [5]. Свинец-сеткообразователь формирует с кислородом полимерные свинцовокислородные структуры, которые не наблюдаются в кристаллических оксидах и силикатах свинца, состав и структура которых практически не исследована.

Цель исследования – термодинамическое моделирование структуры свинцово-силикатных стекол в широком диапазоне концентраций. Моделирование структуры высокосвинцовых стекол проведено с использованием количественной информации о соотношении структурных форм свинца, полученной нами методом рентгеноэлектронной спектроскопии [6, 7]. Для описания структуры свинцово-силикатных стекол мы использовали следующие элементы структуры: 1) координационное число сеткообразователя (ближний порядок); 2) распределение углов связи, средний порядок (определенное сочетание ближних порядков); 3) степень связанности структуры; 4) морфология (разделение фаз, сосуществование сеток, сформированных разными сеткообразователями); 5) свободный объем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стекла состава xPbO $(1 - x)SiO_2$, где $x = 30$, 40, 50, 66.7 мол. % получены из расплава шихты в электрической печи с силитовыми нагревателями в платиновых тиглях емкостью 80 $см^3$. Стекломассу разливали в металлическую форму и отжигали отливки в муфельной печи. Температура расплава шихты изменялась в зависимости от содержания

оксида свинца от 1580 до 1400°С, температура разлива составляла 800°С, охлаждение проводилось со скоростью 4–6 К/мин до 500°С, отжиг – при температуре 500°С в течение 6 ч в инертной атмосфере.

Термодинамическое моделирование проводилось при помощи программы АСТРА [8] (автор Б.Г. Трусов, МГТУ им. Н.Э. Баумана). В основу алгоритма программы положен метод определения характеристик равновесия гетерогенных систем, основанный на фундаментальном принципе максимума энтропии (второй закон термодинамики).

Рассчитывались характеристики изотермического равновесия и содержание компонентов в модельной гетерогенной системе "$PbO–SiO_2$–газ" при следующих равновесных условиях, близких к условиям получения стекол:

– состав конденсированной фазы (xPbO (1 – $-x$)SiO_2), где x = 30, 40, 50, 66.7 мол. %;

– температуры – 500, 800, 1300, 1500°С;

– общее давление 1 атм, атмосфера – аргон, воздух.

При расчетах учитывалась возможность нахождения в системе следующих компонентов в конденсированном состоянии: (Si, SiO_2, Pb, PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, $PbSiO_3$, Pb_2SiO_4, Pb_4SiO_6, Pb_3SiO_8, $Pb_3Si_2O_{10}$, Pb_5SiO_{12}, $Pb_5Si_2O_{14}$, Pb_7SiO_{16}, $Pb_7Si_2O_{18}$) и в газовой фазе (O_2, Ar, Si, SiO_2, Pb, PbO, PbO_2, Pb_2O_2).

Стекла представляли идеальными твердыми растворами, что возможно, так как энтальпии смешения составляющих их оксидов невелики. В качестве компонентов таких твердых растворов выбирались кристаллические соединения, что также допустимо, так как энтальпии образования кристаллов и стекол стехиометрических составов имеют близкие величины [9], а энтальпия перехода из кристаллического состояния в стеклообразное не превышает ~7.5 кДж/моль [10]. Таким образом, для оксидных стекол целесообразно использовать квазиравновесное приближение [3, 4], при котором стекла представляют твердыми растворами кристаллических компонентов. Выбор компонентов твердого раствора неоднозначен, учитывая близость структуры и стехиометрии кристаллических соединений и структурных группировок стекол исследованных [11–13] структурно-чувствительными методами.

Необходимые для проведения расчетов термодинамические свойства компонентов системы брали из справочника [14], а термодинамические свойства метастабильных силикатов, стехиометрический состав которых соответствует структурным единицам, формирующим структуру высокосвинцовых стекол (Pb_3SiO_8, $Pb_3Si_2O_{10}$, $Pb_5Si_2O_{14}$, Pb_5SiO_{12}, Pb_7SiO_{16}, $Pb_7Si_2O_{18}$) оценивались по методике [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В первом приближении предполагалось, что стекло можно представить единым твердым раствором, состоящим из термодинамически устойчивых кристаллических соединений – оксидов SiO_2, PbO, PbO_2, Pb_3O_4 и силикатов свинца $PbSiO_3$, Pb_2SiO_4, Pb_4SiO_6.

В результате расчетов определены равновесные составы системы "$PbO–SiO_2$–газ", т.е. набор компонентов конденсированной (рис. 1а) и газовой фазы. В первом приближении, как и во всех последующих вариантах расчетов, газовая фаза над стеклами содержала аргон со следовыми количествами O_2, Pb, Pb_2, PbO, Pb_2O_2, PbO_2. По составу твердых растворов (рис. 1а) и имеющейся информации о структуре оксидов и силикатов оценивалась статистика кремнийкислородных и свинцовокислородных структурных единиц среднего порядка, которая сопоставлялась с имеющимися для стекол экспериментальными данными.

Количественные соотношения структурных форм (сеткообразователя и модификатора) свинца определялись на основании сравнения межатомных расстояний свинец–кислород в стеклах и в оксидах. Показано [7], что химическое состояние свинца-сеткообразователя подобно таковому в оксиде PbO_2, а свинца-модификатора – в оксиде PbO. Межатомные расстояния свинец–кислород в PbO_2 составляет 2.32 Å, а в оксиде PbO и 2.1 Å [16, 17]. Согласно экспериментальным данным [18] в стеклах межатомные расстояния свинца-сеткообразователь – кислород находятся в диапазоне $r[Pb_{сетк}–O] \cong 2.35–2.5$ Å, а свинец-модификатор – кислород в диапазоне $r[Pb_{мод}–O] \cong 2.1–2.3$ Å. В состоянии близком свинцу-модификатору находятся все атомы свинца в оксиде PbO, примерно 30% атомов свинца в силикате $PbSiO_3$ и 20% в силикате Pb_2SiO_4.

Содержание кремнийкислородных структурных составляющих оценивалось исходя из того, что в структуре кварца и силикатов кремний с кислородом формирует тетраэдры [SiO_4], которые объединяются в кольца и цепочки разного состава: малочленные структуры объединяют три–четыре тетраэдра, многочленные пять и более тетраэдров. В структуре Pb_2SiO_4 и Pb_4SiO_6 присутствуют четырехчленные кольца $[SiO_4]_4$ [19, 20]. В структуре $PbSiO_3$ тетраэдры объединяются в многочленные кремнийкислородные цепочки [21]. Структура диоксида кремния образована кольцами из четырех, пяти и шести тетраэдров [22]. Рентгеноэлектронный анализ структуры стеклообразного кварца показал [23], что соотношение малочленных и многочленных кремнийкислородных колец в стеклообразном кварце составляет (%) 25:75.

На основании вышеизложенного оценено соответствие составов твердых растворов (рис. 1а) структурным единицам стекол. Полученное в ре-

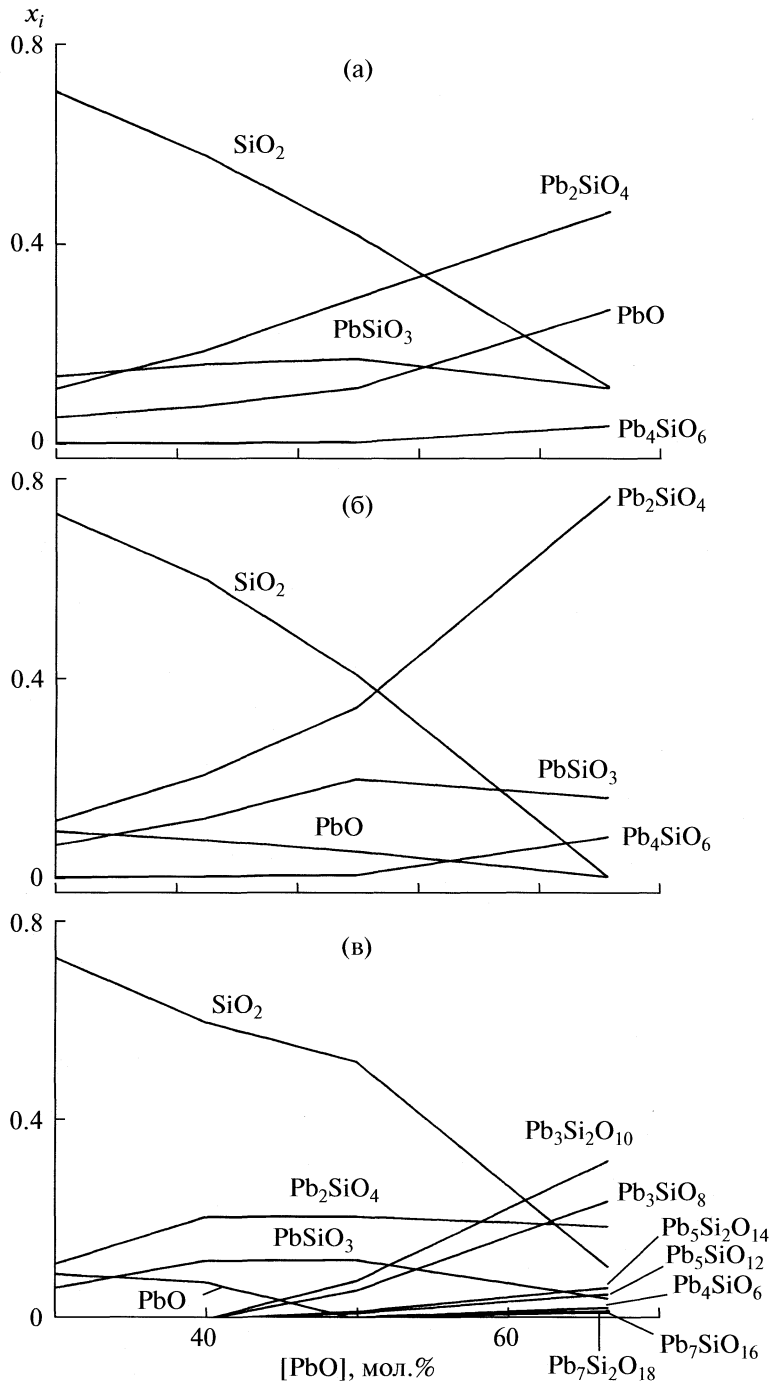


Рис. 1. Результаты термодинамического моделирования равновесных составов свинцово-силикатных стекол (x_i – мольная доля) при 500°C; а, б, в – первое, второе, третье приближение соответственно.

зультате содержание кремнийкислородных структурных составляющих разного состава – малочисленных, т.е. включающих не более четырех тетраэдров SiO_2 (Q_n, $n \leq 4$) и многочисленных, т.е. включающих пять и более тетраэдров (Q_n, $n \geq 5$), а также содержание структурных форм свинца модификатора $Pb_{мод}$ (табл. 1, рис. 2) сравнивались с результатами экспериментальных исследований структуры свинцово-силикатных стекол методом рентгеноэлектронной спектроскопии [6]. Очевидно, что в области малосвинцовых стекол с концентрацией $PbO \leq 40$ мол. % наблюдается удовлетворительное согласие расчетной статистики кремнийкислородных структурных единиц с экспериментом (табл. 1). В высокосвинцовых стеклах ([PbO] > 50 мол. %) расчетное содержание ма-

Таблица 1. Содержание структурных составляющих свинцово-силикатных стекол, полученных при 500°C в аргоне

Метод	Структурные единицы		
	Q_n, $n \le 4$	Q_n, $n \ge 5$	$Pb_{мод}$
	[PbO] = 30 мол. %		
РФЭС	36	64	80
ТД I	28.6	71.4	66.9
ТД II	31.0	69.2	75.7
	[PbO] = 40 мол. %		
РФЭС	40	60	75
ТД I	34.8	65.2	69.8
ТД II	37.4	62.8	72
	[PbO] = 50 мол. %		
РФЭС	80	20	35
ТД I	44.5	55.5	72.1
ТД II	46.3	53.7	69.8
ТД III	53	47.0	33.5
	[PbO] = 66.7 мол. %		
РФЭС	93	7	10
ТД I	72.5	27.5	72.2
ТД II	84.2	15.8	63.6
ТД III	91.7	8.3	10.9

Обозначения: Q_n – доля кремнийкислородных структурных составляющих из n тетраэдров SiO_4, $Pb_{мод}$ – доля свинца модификатора, РФЭС – данные [6, 7], ТД I–ТД III – термодинамические исследования первое–третье приближения соответственно.

лочленных кремнийкислородных структурных единиц получается ниже, чем экспериментальное, а содержание многочленных структур выше. Расчетная доля свинца-модификатора (рис. 2) в структуре малосвинцовых стекол на 15% ниже, а в структуре высокосвинцовых стекол существенно выше экспериментального.

Расхождения между экспериментальными и расчетными данными (табл. 1, рис. 2) по содержанию структурных составляющих (особенно в высокосвинцовых стеклах) безусловно связаны с недостатками используемой в первом приближении модели твердых растворов.

Во втором приближении для учета наличия в свинцово-силикатных стеклах ассоциатов, сформированых свинцокислородными и кремнийкислородными структурными составляющими, стекла представлялись двумя твердыми растворами с заданным набором компонентов. Из различных вариантов распределения компонентов между двумя растворами наиболее точно согласуется с экспериментальными данными вариант, в котором первый твердый раствор содержал исходные оксиды SiO_2, PbO, PbO_2, Pb_3O_4, а второй – конечные продукты силикаты $PbSiO_3$, Pb_2SiO_4, Pb_4SiO_6.

Во втором приближении (рис. 1б) содержание малочленных кремнийкислородных структурных единиц (табл. 1) ближе к экспериментальным данным, чем в первом приближении. Оценка доли свинца-модификатора (рис. 2) во втором приближении также точнее, чем в первом. Особенно это заметно в малосвинцовых стеклах, расхождение расчета и эксперимента в которых ~4%, в то время как в высокосвинцовых стеклах содержание свинца-модификатора, также как и в первом приближении, выше экспериментального.

В связи с различиями в содержании свинца-модификатора в высокосвинцовых стеклах между экспериментальными данными и результатами расчетов (в первых и втором приближениях), мы предположили, что твердый раствор содержит не только термодинамически стабильные компоненты, но и метастабильные свинцовокислородные ассоциаты, которые разрушаются при переходе из стеклообразного состояния в кристаллическое. Содержание метастабильных составляющих в высокосвинцовых стеклах оценивалось нами по результатам рентгеноэлектронного анализа: доли атомов свинца-сеткообразователя, формирующего полимерные свинцовокислородные структуры и степени связности структуры.

Степень связности свинцовокислородной структуры (отношение количества мостиковых атомов кислорода к количеству атомов свинца-сеткообразователя) близка к степени связности кремнийкислородной структуры малосвинцовых стекол – 2.1 и 2.7 соответственно [6]. Поэтому *в третьем приближении* мы предположили, что свинцовокислородные структурные единицы близки по "протяженности" к кремнийкислородным структурным единицам в малосвинцовых стеклах, а в высокосвинцовых стеклах образуются свинцовокислородные структуры, содержащие от трех до семи атомов свинца, соответствующие условным соединениям: Pb_3SiO_8, $Pb_3Si_2O_{10}$, Pb_5SiO_{12}, $Pb_5Si_2O_{14}$, Pb_7SiO_{16}, $Pb_7Si_2O_{18}$. Стекла представлялись твердым раствором, состоящим из оксидов свинца, стабильных и метастабильных силикатов свинца. При этом концентрации стабильных силикатов свинца фиксировались в соотношениях полученных во втором приближении, а оценивались только концентрации метастабильных ассоциатов.

Для оценки термодинамических свойств метастабильных силикатов свинца (стандартных: теплоемкости – C_p°, энтальпии образования – ΔH_{298}°, энтропии – S_{298}°) по корреляционной зависимости в качестве независимых переменных x_i отра-

жающих состав силикатов были выбраны: масса атомов свинца (x_1), масса атомов кислорода (x_2), масса атомов кремния (x_3), отношение масс катионов и анионов в молекуле (x_4), заряд катиона свинца (x_5). Зависимость, связывающая оцениваемое термодинамическое свойство Y и переменные x_i была выражена линейным полиномом:

$$Y = ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5. \quad (1)$$

Коэффициенты a, b, c, d, e найдены методом наименьших квадратов по набору известных значений свойств Y и x_i ряда однотипных соединений – SiO_2, PbO, PbO_2, $PbSiO_3$, Pb_2SiO_4, Pb_4SiO_6.

Приращение энтальпии вычислено по формуле:

$$H^\circ_{298} - H^\circ_0 = 0.5C^\circ_{p,298}298.15. \quad (2)$$

Вычисленные с использованием формул (1) и (2) термодинамические характеристики метастабильных силикатов свинца представлены в табл. 2.

Вычисленные (1) величины энтальпий образования соединений SiO_2, PbO, PbO_2, $PbSiO_3$, Pb_2SiO_4, Pb_4SiO_6 близки к справочным данным. Это свидетельствует о высокой точности полученных результатов, что подтверждается и параметрами регрессии: коэффициент множественной регрессии $r^2 = 0.99$ (для всех оцениваемых величин), среднеквадратичное отклонение для энтальпии образования ~4 кДж/(моль K), энтропии 2.7 Дж/(моль K) и теплоемкости 0.1 Дж/(моль K). Термодинамические данные по метастабильным силикатам свинца (табл. 1) использовались в третьем приближении для оценки равновесных составов стекол при температуре 500°C (рис. 2в).

Третье приближение (рис. 2в) наиболее точно описывает экспериментальные данные. Расчетное содержание свинца-модификатора (рис. 2) и кремнийкислородных структур различного состава согласуется с экспериментальными данными, как в области малосвинцовых, так и высокосвинцовых стекол (табл. 1). В стеклах с содержанием 50 и 66.7% PbO доминируют структуры, включающие три атома свинца.

Кроме того, третье приближение применено нами для оценки структуры стекол, сформированных в результате термообработки в окислительной атмосфере и обнаружено, что составы и распределения структурных составляющих практически те же, что и у стекол в инертной атмосфере.

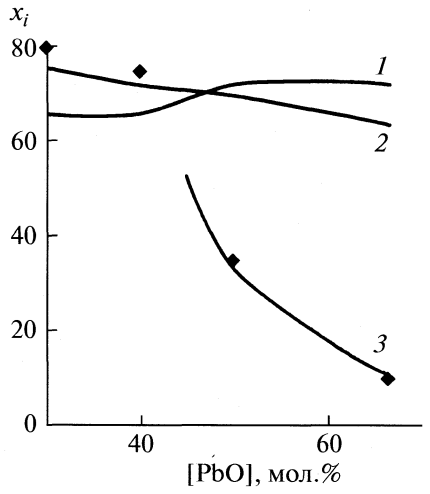


Рис. 2. Доля свинца модификатора в структуре свинцово-силикатных стекол (500°C): точки – РФЭС, *1*, *2* и *3* – первое, второе и третье приближение соответственно.

Таким образом, проведена оценка содержания структурных составляющих свинцово-силикатных стекол с использованием количественной информации о структурном состоянии свинца и кремния, полученной из анализа рентгеноэлектронных спектров и термодинамической модели твердых растворов, состоящих из оксидов свинца и кремния, стабильных и метастабильных силикатов свинца. Оценены величины термодинамических свойств (C°_p, ΔH°_{298}, $S^\circ_{298} - H^\circ_0$) метастабильных силикатов свинца.

Показано, что а) термообработка стекол в инертной и окислительной атмосфере формирует в них одинаковую структуру, б) а основу высокосвинцовых стекол составляют метастабильные свинцовокислородные структуры, включающие три–семь атомов свинца и отсутствующие в кристаллических силикатах.

Таблица 2. Термодинамические данные метастабильных силикатов свинца

Соединение	C°_p, Дж/(моль K)	ΔH°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль K)	$H^\circ_{298} - H^\circ_0$, Дж/моль
Pb_3SiO_8	232.1	1719.7	274.0	34601.5
$Pb_3Si_2O_{10}$	276.5	2633.9	315.9	41224.9
Pb_5SiO_{12}	358.9	2247.2	434.0	53502.3
$Pb_5Si_2O_{14}$	403.3	3161.1	475.9	60128.4
Pb_7SiO_{16}	485.7	2775.1	594.0	72399.5
$Pb_7Si_2O_{18}$	530.1	3688.8	635.9	79027.5

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Greaves G.N., Smith W., Giulotto E., Pantos E.* // J. Non-Cryst. Solids. 1997. V. 222. P. 13.
2. *Тютиков А.М., Лобанова Н.В., Тоисева М.Н. и др.* // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5. № 5. С. 628.
3. *Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А.* Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 358 с.
4. *Ведищева Н.М., Шахматкин Б.А., Райт А.К.* // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 4. С. 445.
5. *Аппен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 348 с.
6. *Канунникова О.М., Гончаров О.Ю., Киммель А.В.* // Тр. Междунар. науч. конф. "Тонкие пленки и наноматериалы", М., 22–26 ноября 2005. Ч. 1. С. 181.
7. *Канунникова О.М., Гончаров О.Ю.* // ФизХОМ. 2005. № 6. С. 62.
8. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
9. *Шульц М.М.* // Физика и химия стекла. 1998. № 24. № 3. С. 326.
10. *Navrotsky A., Geisinger K.L., McMillan P., Gibbs G.V.* // Physics and Chemistry of Minerals. Springer-Verlag. 1985. № 11. P. 284.
11. *Райт А.К.* // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 3. С. 218.
12. *Gotz J., Hoebbel D., Wieker W.* // J. Non-Cryst. Solids. 1976. V. 22. P. 391.
13. *Mydlar M.F., Kreidl H.J., Hendren J.K., Clayton G.T.* // Phys. Chem. Glasses. 1970. V. II. № 6. P. 196.
14. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А.и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. М.: Наука, 1982.
15. *Гончаров О.Ю.* // Электрон. науч. журн. "Исследовано в России". 2006. № 273. С. 2635, http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/273.pdf
16. *Dickens B.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. P. 1503.
17. *Dickens B.* // Ibid. 1965. V. 27. P. 1495.
18. *Iwadate Y., Hattory T., Nishiyama S.* // J. Mater. Sci. Lett. 1996. V. 15. № 9. P. 776.
19. *Von Katsuo Kato* // Acta Cryst. 1980. V. B36. P. 2539.
20. *Kato K.* // Ibid. 1982. V. B38. P. 57.
21. *Boucher M.L., Peacor D.R.* // Z. fur Kristallographie. 1968. B. 126. S. 98.
22. *Либау Ф.* Структурная химия силикатов М.: Мир, 1988. 416 с.
23. *Канунникова О.М.* // Перспективные материалы. 2006. № 6. С. 88.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2211–2220

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1+547.44

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА DL- И L-ЛАКТИДОВ

© 2009 г. В. Н. Емельяненко*, С. П. Веревкин*, А. А. Пимерзин**

**Ростокский университет, Германия*

***Самарский государственный технический университет*

E-mail: vladchimic@tut.by

Поступила в редакцию 07.10.2008 г.

Методом калориметрии сгорания определены величины энтальпий образования DL-лактида и L-лактида – циклических сложных эфиров молочной кислоты. С использованием метода переноса измерены давления их паров, найдены величины энтальпий сублимации. Выполнен конформационный анализ лактидов, определены наиболее устойчивые конформеры. Проведены квантово-химические расчеты равновесных структур, совокупностей фундаментальных колебаний, моментов инерции и полных энергий наиболее устойчивых конформеров лактидов методом B3LYP/6-311++G(3*df*,3*pd*). С использованием композитного метода G3MP2 оценены величины энтальпий образования лактидов в газовой фазе. Рассчитаны величины термодинамических свойств лактидов в состоянии идеального газа в интервале 100–1500 K.

Лактиды – внутренние циклические эфиры молочной кислоты, преимущественно использующиеся для получения полилактида – биоразлагаемого полимера, обладающего комплексом свойств, необходимых для производства волокон, пленок и пластиков с заданными характеристиками [1]. Особенно важным представляется использование полимеров на основе лактидов и молочной кислоты в медицине для получения имплантантов, перерабатывающихся организмом и не требующих последующего удаления. Хотя существует способ получения полилактида из молочной кислоты, чаще используется другой метод синтеза – полимеризация циклического дилактида с раскрытием цикла. Указанный способ является более технологичным, так как лактиды, в отличие от молочной кислоты, малогигроскопичны и позволяют получать высокочистый полимер [2].

Термодинамические свойства лактидов и параметры реакций с их участием определены в работах [3, 4]: методом низкотемпературной калориметрии измерены теплоемкости лактидов, с использованием калориметрии сгорания определены энтальпии сгорания и образования. По полученным данным рассчитаны термодинамические функции DL- и L-лактидов в конденсированном состоянии. Анализ полученных в [3, 4] термодинамических данных указывает на существенную разницу в величинах энтальпий образования кристаллических лактидов (26.5 кДж/моль).

Предварительно проведенная оценка величин энтальпий образования DL- и L-лактидов в газообразном состоянии методами *ab initio* предполагает значительно меньшее различие в величинах $\Delta_f H_m^\circ$ (г) указанных изомеров – всего ~6 кДж/моль. Возможным объяснением такого различия могла бы быть разница в энтальпиях сублимации лактидов. Однако до настоящего времени измерений давлений паров данных веществ и величин их энтальпий сублимации не проводилось. В продолжении работ по определению термодинамических свойств мономеров (лактонов, карбонатов) [5–9] выполнено калориметрическое сжигание лактидов, впервые методом переноса измерены их давления паров и величины энтальпий сублимации. Методами статистической термодинамики по молекулярным и спектральным данным выполнены расчеты термодинамических функций лактидов в широком температурном интервале для состояния идеального газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образцов. Коммерческие образцы DL-лактида (фирма "Acros", 99%) и L-лактида (фирма "Aldrich", 98%) дополнительно очищались методом фракционной вакуумной возгонки. Содержание основного компонента в образцах, >99.8%, определялось методом капиллярной хроматографии. Дополнительно, с использованием автоматический системы определения температуры плавления "OptiMelt", установлены $T_{пл}$ очищенных лактидов. Для DL-лактида величина $T_{пл}$ составила 127.4°C, для L-лактида – 98.9°C (литературные данные: DL-лактид величина $T_{пл}$ = = 125.0–127.0°C [10], L-лактид – 97.5–98.5°C [11]).

Калориметрический эксперимент. Теплоты сгорания лактидов измеряли в модифицированном калориметре B-08MA с изотермической оболочкой и стационарной бомбой. Особенности проведения калориметрического эксперимента описа-

Таблица 1. Результаты типичных калориметрических экспериментов по сжиганию DL- и L-лактида ($T = 298.15$ K, $p^\circ = 0.1$ МПа)

Параметры	DL-лактид					
m (вещества), г	0.470512	0.671509	0.413677	0.529340	0.565631	0.715564
m' (нитки), г	0.000982	0.001107	0.001024	0.001127	0.001273	0.001144
m'' (полиэтилена), г	0.332200	0.351832	0.469618	0.368201	0.363100	0.381995
ΔT_c, K	1.64036	1.95677	1.99855	1.82771	1.85850	2.10808
$\varepsilon_{calor}(-\Delta T_c)$, Дж	−24296.7	−28983.3	−29602.1	−27071.6	−27527.7	−31224.4
$\varepsilon_{cont}(-\Delta T_c)$, Дж	−30.37	−37.38	−38.05	−33.18	−35.12	−40.87
$\Delta U_{decomp}(HNO_3)$, Дж	46.29	53.75	57.34	50.17	50.17	57.93
ΔU_{corr}, Дж	12.07	16.03	13.45	16.29	14.33	17.43
$-m'\Delta_c u'$, Дж	16.64	18.76	17.35	19.10	21.57	19.39
$-m''\Delta_c u''$, Дж	15398.96	16309.00	21768.91	17067.77	16831.32	17707.19
$-\Delta_c u^\circ$(ж), Дж/г	18815.9	18798.2	18814.5	18799.8	18820.4	18815.0
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle$, Дж/г	18810.2 ± 3.2					
Параметры	L-лактид					
m (вещества), г	0.693953	0.691349	0.752609	0.731646	0.748637	0.702024
m' (нитки), г	0.001161	0.001269	0.001052	0.001177	0.001040	0.001320
m'' (полиэтилена), г	0.351164	0.297391	0.249517	0.255735	0.246978	0.197078
ΔT_c, K	1.98319	1.81219	1.73994	1.73309	1.72727	1.51203
$\varepsilon_{calor}(-\Delta T_c)$, Дж	−29374.6	−26841.7	−25771.7	−25670.2	−25583.9	−22396
$\varepsilon_{cont}(-\Delta T_c)$, Дж	−37.99	−34.88	−32.74	−32.51	−32.47	−27.81
$\Delta U_{decomp}(HNO_3)$, Дж	55.84	52.26	48.98	48.98	49.27	45.39
ΔU_{corr}, Дж	16.45	16.65	15.68	15.4	15.56	13.84
$-m'\Delta_c u'$, Дж	19.67	21.50	17.83	19.94	17.62	22.37
$-m''\Delta_c u''$, Дж	16278.03	13785.41	11566.24	11854.47	11448.54	9135.45
$-\Delta_c u^\circ$(ж), (Дж/г)	18794.7	18805	18808.9	18812.3	18814.7	18812.3
$\langle -\Delta_c u^\circ \rangle$, (Дж/г)	18811.8 ± 2.9					

Примечание. Расшифровка символов в [13], $\varepsilon = 14811.8 \pm 0.9$.

ны в [5, 12]. Тепловое значение калориметра (ε) устанавливали по энергии сгорания эталонной бензойной кислоты NIST SMR 39j. Полнота сгорания определялась по отсутствию CO в продуктах сгорания путем пропускания газового содержимого бомбы через индикаторные трубки. Экспериментальные данные по определению энергий сгорания лактидов представлены в табл. 1. Вычисление значений энтальпий сгорания, образования и их погрешностей проводилось по методике, описанной в [13]. Атомные веса взяты из [14], значения энтальпий образования воды и CO_2 – из [15].

Определения давлений паров и энтальпий испарения. Энтальпии сублимации лактидов определены методом переноса, методика проведения которого описана в [16, 17]. Навеска вещества массой ~0.5 г смешивалась со стеклянными шариками диаметром 1 мм и помещалась в термостатируемую с точностью ±0.1 K U-образную трубку длиной 20 см и диаметром 0.5 см. В качестве газа-носителя использовался азот, объемная скорость движения которого обеспечивала насыщение газа-носителя парами исследуемого вещества. Масса перенесенного вещества за время опыта определялась весовым методом ($\pm 1 \times 10^{-4}$ г) и в каждом опыте составляла не менее 10 мг. Первичные результаты экспериментов и температурные зависимости давлений пара и энтальпии сублимации лактонов представлены в табл. 2, а совокупность энтальпийных характристик лактидов – в табл. 3.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Конформационный анализ. Конформационный анализ лактидов выполнялся методом молекулярной механики ММ3 (силовое поле 1996 г.) с использованием программы ММ3(96) [18]. При этом геометрические параметры молекул (двугранные углы) модифицировались случайным

Таблица 2. Результаты измерения давления пара и энтальпий сублимации лактидов методом переноса

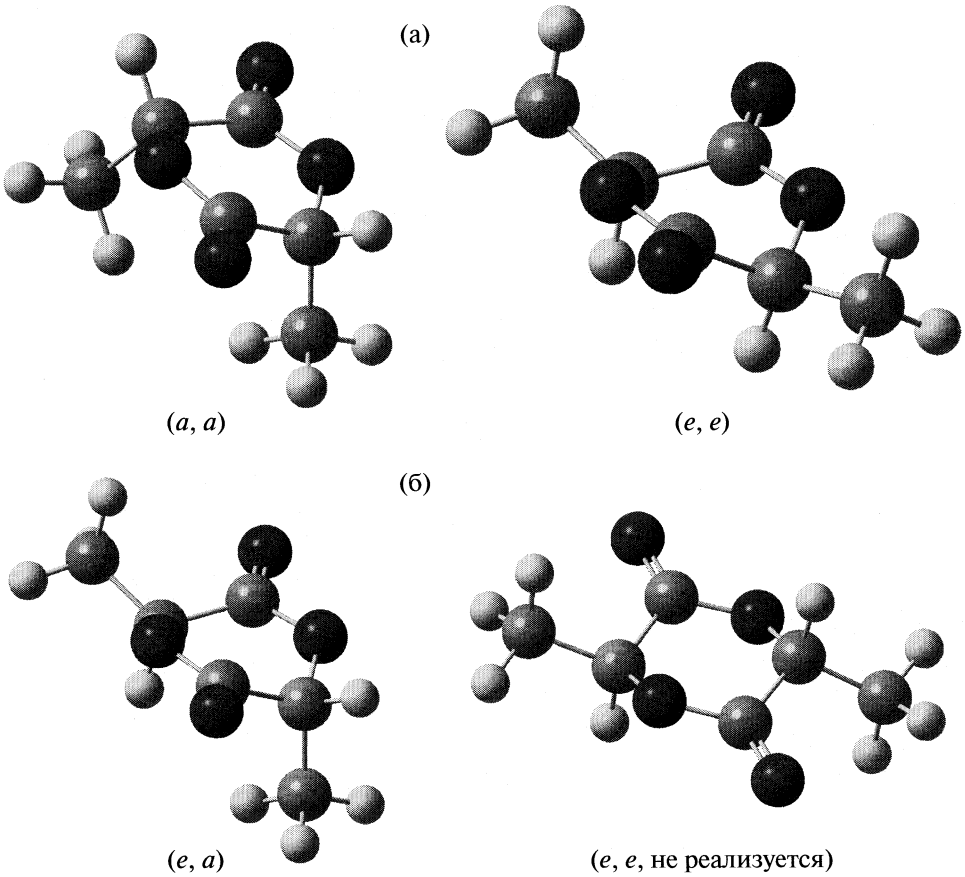
T, K	m, мг	$V(N_2)$, дм^3	N_2, дм^3/ч	p, Па	$p_{эксп} - p_{расч}$, Па	$\Delta^{г}_{кр}H_m$, кДж/моль
			DL-лактид			
328.6	8.5	67.44	4.30	2.2	−0.1	90.8
333.7	11.8	56.86	4.19	3.6	−0.2	90.6
338.8	22.1	59.73	4.21	6.3	0.1	90.5
341.9	9.5	19.94	4.48	8.1	−0.1	90.4
343.8	11.3	18.07	4.19	10.6	0.8	90.3
345.9	13.8	18.92	4.30	12.4	0.5	90.3
349.9	11.8	12.14	4.21	16.4	−0.6	90.2
354.0	9.8	6.98	4.19	24.1	−0.3	90.1
359.0	11.6	5.05	4.21	38.9	1.5	89.9
363.9	17.5	5.30	4.19	56.4	0.2	89.8
369.0	12.4	2.44	4.19	85.6	1.1	89.6
374.4	16.1	2.09	4.19	131.5	3.0	89.5
379.4	14.1	1.33	4.19	179.2	−8.7	89.3
384.4	92.7	5.93	4.19	265.3	−7.0	89.2
			L-лактид			
323.7	8.8	55.15	4.41	2.8	0.0	85.5
329.7	8.3	28.90	4.41	5.0	0.0	85.3
335.9	27.1	53.02	4.41	8.7	−0.2	85.1
337.8	12.8	21.25	4.41	10.3	−0.3	85.0
340.8	10.9	13.24	4.41	13.9	0.2	84.9
345.0	222	181.5	4.41	20.7	1.0	84.8
347.0	10.4	7.28	4.41	24.3	0.9	84.8
348.9	8.9	5.80	4.41	26.8	−0.7	84.7
351.4	11.8	5.88	4.41	34.1	0.3	84.6
353.9	9.4	4.04	4.41	40.6	−1.1	84.5
357.1	13.5	4.27	4.41	53.7	−0.2	84.5
359.0	9.3	2.57	4.41	60.9	−1.5	84.4
362.1	10.9	2.28	4.41	81.1	1.3	84.3

Примечание. Для DL-лактида величина $\Delta^{г}_{кр}H_m(298.15\ K) = 91.6 \pm 0.4$ кДж/моль, $\ln p = \frac{314.2}{R} - \frac{100098.0}{RT} - \frac{28.4}{R}\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$; для L-лактида значение $\Delta^{г}_{кр}H_m(298.15\ K) = 86.2 \pm 0.4$ кДж/моль, $\ln p = \frac{303.2}{R} - \frac{94616.0}{RT} - \frac{28.4}{R}\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$; p, Па; T, K.

Таблица 3. Энтальпийные характеристики лактидов при 298.15 K, кДж/моль

Лактид	$-\Delta_c H^\circ_m$	$-\Delta_f H^\circ_m$ (кр.)	$\Delta^{г}_{кр}H_m$	$\Delta_{пл}H^\circ$	$\Delta^{г}_{ж}H^{a}_m$	$-\Delta_f H^\circ_m$ (г)[b]
1	2	3	4	5	6	7
L-	2737.9 ± 1.2 [3]	765.6 ± 1.2 [3]		16.9 ± 0.1 [3]		
	2711.3 ± 1.0	793.1 ± 1.3	86.2 ± 0.4		69.3 ± 0.4	706.9 ± 1.4
DL-	2712.5 ± 1.7 [4]	792.1 ± 1.7 [4]		24.7 ± 0.2 [4]		
	2711.0 ± 1.1	793.4 ± 1.4	91.6 ± 0.4		66.9 ± 0.5	701.8 ± 1.5

[a] Найдено как разность энтальпий сублимации и плавления (колонки 4 и 5); [b] найдено как сумма энтальпий образования (кр.) и сублимации (колонки 3 и 4).



Строение наиболее устойчивых конформеров лактидов: а – L-лактид, б – DL-лактид.

образом с учетом сохранения циклической системы, затем выполнялась оптимизация геометрии. Найденные таким образом устойчивые конформеры представляли собой исходные структуры, которые оптимизировались методом теории функционала плотности DFT с применением гибридного функционала B3LYP в валентно-расщепленном базисе 6-311++G(3*df*,3*pd*) [19]. Совокупности фундаментальных колебаний, моменты инерции, относительные энергии реализующихся конформеров наряду с оптимальной геометрией также были получены из расчетов B3LYP/6-311++G(3*df*,3*pd*). Помимо этого, проведены высокоточные вычисления энергий конформеров составным G3MP2-методом. Все квантово-химические расчеты выполнялись с использованием программы GAUSSIAN 03 версии C02 [20].

По результатам расчета методом молекулярной механики ММ3 установлено, что L- и DL-лактиды представлены четырьмя устойчивыми попарно зеркально-изомерными конформерами (рисунок). Метильные заместители в рассматриваемых молекулах могут занимать экваториальные или аксиальные положения, как и в случае циклогексана. Однако в отличие от замещенных циклогексанов у данных соединений более предпочтительной формой шестичленного цикла является форма "ванны". Так в 1,4-диоксане-2,5-дионе конформер "кресло" менее устойчив по сравнению с "ванной" на 6.9 кДж/моль. Причинами дестабилизации формы "кресло" по данным метода молекулярной механики являются более высокие деформации валентных углов и торсионные напряжения.

Дальнейшие *ab initio* расчеты показали, что для DL-лактида *e*,*e*-конформер не реализуется: после оптимизации его геометрии был получен *e*,*a*-конформер. Это связано с тем, что шестичленный цикл в *e*,*e*-конформере DL-лактида принимает форму "кресло", и, вероятно, на потенциальной поверхности отсутствует локальный минимум, соответствующий указанной структуре. У реализующегося *e*,*a*-конформера DL-лактида шестичленный цикл имеет форму "ванны".

Расчеты по молекулярным и спектральным данным. Определения величин термодинамических функций всех конформеров лактидов по молекулярным и спектральным данным проводились по стандартным формулам статистической термодинамики в приближении жесткий ротатор – гармонический осциллятор с коррекцией на внутреннее вращение по методике [21]. При вычисле-

Таблица 4. Термодинамические свойства L-лактида (*e,e*-конформер и *a,a*-конформер), идеальный газ

T, K	$\Delta_0^T H_m^\circ$	$-\Delta_0^T G_m^\circ/T$	$\Delta_0^T H_m^\circ/T$	S_m°	$C_{p,m}$	T, K	$\Delta_0^T H_m^\circ$	$-\Delta_0^T G_m^\circ/T$	$\Delta_0^T H_m^\circ/T$	S_m°	$C_{p,m}$
	Дж/моль	Дж/(моль K)					Дж/моль	Дж/(моль K)			
	e,e-конформер						*a,a*-конформер				
100	4613	235.77	46.13	281.90	72.55	100	4886	237.51	48.86	286.37	74.29
150	8244	260.79	54.96	315.75	95.62	150	8595	263.33	57.30	320.63	95.98
200	12809	282.17	64.05	346.21	117.00	200	13190	285.16	65.95	351.11	116.86
273.16	21213	309.51	77.66	387.17	147.19	273.16	21610	312.92	79.11	392.03	147.18
298.15	24568	318.09	82.40	400.49	157.31	298.15	24968	321.61	83.74	405.35	157.43
300	24826	318.71	82.75	401.47	158.05	300	25227	322.24	84.09	406.33	158.19
400	40795	350.29	101.99	452.28	196.32	400	41208	354.23	103.02	457.25	196.91
500	60453	378.84	120.91	499.74	229.31	500	60875	383.11	121.75	504.86	230.08
600	83262	405.28	138.77	544.05	256.65	600	83689	409.83	139.48	549.31	257.40
700	108685	430.09	155.26	585.36	279.22	700	109109	434.86	155.87	590.73	279.88
800	136269	453.57	170.34	623.90	298.00	800	136685	458.50	170.86	629.36	298.53
900	165657	475.88	184.06	659.94	313.76	900	166059	480.94	184.51	665.45	314.18
1000	196557	497.15	196.56	693.71	327.07	1000	196943	502.31	196.94	699.26	327.39
1100	228736	517.48	207.94	725.43	338.38	1100	229102	522.73	208.27	731.00	338.62
1200	261999	536.96	218.33	755.29	348.02	1200	262344	542.27	218.62	760.89	348.20
1300	296187	555.65	227.84	783.48	356.27	1300	296511	561.00	228.09	789.09	356.40
1400	331168	573.60	236.55	810.15	363.36	1400	331470	579.00	236.76	815.77	363.46
1500	366829	590.88	244.55	835.44	369.48	1500	367110	596.32	244.74	841.06	369.55

нии термодинамических функций крутильные колебания не учитывали. Статистическую сумму внутреннего вращения каждого волчка рассчитывали прямым суммированием относительных вероятностей нахождения молекулы в основном и возбужденных стационарных крутильных состояниях. Уровни энергии стационарных крутильных состояний были получены в результате диагонализации матрицы гамильтониана, связанного с потенциальной функцией внутреннего вращения соответствующего волчка.

Вклад в термодинамические функции от смешения конформеров находили по методике [22]. Экстраполяция значений энтальпии и энергии Гиббса образования на широкий температурный интервал выполнена с использованием термодинамических функций элементов из [23].

Для расчета вкладов поступательного движения и общего вращения в термодинамические функции конформеров использовались следующие данные: M = 144.12532 г моль$^{-1}$; симметрия C_2 (для *e,a*-конформера DL-лактида – C_1); произведения моментов инерции 2.771882; 2.496347 и $2.645315 \times 10^{-133}$ кг^3 м^6 для *e,e*- и *e,a*-конформеров L-лактида и *e,a*-конформера DL-лактида соответственно. В табл. 4–6 даны величины термодинамических функций в состоянии идеального газа для двух стереоизомеров L-лактида (*e,e*- и *a,a*-), их равновесной смеси, а также для одного устойчивого *e,a*-стереоизомера DL-лактида. Стереоизомеры рассматриваемых лактидов являются парами энантиомеров.

Разница в энергиях *a,a*- и *e,e*-конформеров L-лактида, полученная методами G3MP2 и DFT, составила 12.5 и 8.3 кДж/моль соответственно. В дальнейших вычислениях принята величина, полученная составным методом.

Совокупность фундаментальных колебаний сформирована с использованием масштабирующих множителей на основании рассчитанных (DFT B3LYP/6-311++G(3*df*,3*pd*)) и имеющихся экспериментальных колебательных спектров лактидов [24]. Значения масштабирующих множителей были найдены методом наименьших квадратов по экспериментальным и рассчитанным значениям частот и составили для колебаний № 1–32 – 0.9966, № 33–40 – 0.9699 и № 41–48 – 0.9609. В табл. 7 приведены экспериментальные и рассчитанные с учетом масштабирующих множителей частоты нормальных колебаний устойчивых конформеров.

Потенциальные кривые внутреннего вращения метильных волчков в молекулах лактидов получены оптимизацией геометрии молекулы (метод B3LYP/6-311+(*d,p*)) с последовательным фик-

Таблица 5. Термодинамические свойства L-лактида (равновесная смесь *e,e*- и *a,a*-конформеров), идеальный газ

T, K	Мольная фракция *e,e*-конформера	$\Delta_0^T H_m^\circ$, Дж/моль	$-\Delta_0^T G_m^\circ/T$	$\Delta_0^T H_m^\circ/T$	S_m°	$C_{p,m}$	$-\Delta_f H_m^\circ$	$\Delta_f G_m^\circ$
			Дж/(моль K)				кДж/моль	
100	1.0000	4613	235.77	46.13	281.90	72.55	687.6	−640.3
150	0.9999	8245	260.79	54.97	315.76	95.69	693.0	−616.1
200	0.9990	12821	282.18	64.11	346.28	117.46	698.0	−590.6
273.16	0.9928	21303	309.57	77.99	387.56	148.99	704.8	−551.7
298.15	0.9886	24710	318.19	82.88	401.07	159.69	706.9	−538.0
300	0.9883	24973	318.81	83.24	402.06	160.48	707.1	−537.0
400	0.9595	41302	350.63	103.25	453.89	200.92	714.4	−481.2
500	0.9165	61498	379.56	123.00	502.56	235.14	720.0	−424.1
600	0.8672	84925	406.46	141.54	548.00	262.78	724.0	−366.2
700	0.8182	110960	431.76	158.51	590.28	285.06	726.9	−307.9
800	0.7731	139110	455.71	173.89	629.59	303.29	728.7	−249.1
900	0.7330	168998	478.46	187.78	666.24	318.43	729.7	−190.7
1000	0.6981	200336	500.14	200.34	700.48	331.14	730.1	−132.0
1100	0.6678	232895	520.84	211.72	732.56	341.92	729.8	−73.34
1200	0.6415	266487	540.65	222.07	762.72	351.09	729.1	−14.82
1300	0.6187	300961	559.64	231.51	791.15	358.95	728.1	43.60
1400	0.5987	336191	577.87	240.14	818.01	365.71	726.8	101.79
1500	0.5812	372072	595.39	248.05	843.44	371.55	725.3	159.9

Таблица 6. Термодинамические свойства DL-лактида (*e,a*-конформер), идеальный газ

T, K	$\Delta_0^T H_m^\circ$	$-\Delta_0^T G_m^\circ/T$	$\Delta_0^T H_m^\circ/T$	S_m°	$C_{p,m}$	$-\Delta_f H_m^\circ$	$\Delta_f G_m^\circ$
	Дж/моль	Дж/(моль K)				кДж/моль	
100	4750	236.53	47.50	284.03	73.30	682.4	−635.3
150	8422	261.88	56.15	318.03	95.62	687.8	−611.2
200	13000	283.44	65.00	348.44	116.73	692.7	−585.8
273.16	21408	311.12	78.37	389.49	147.12	699.6	−547.0
298.15	24763	319.59	83.06	402.64	157.34	701.8	−533.4
300	25022	320.21	83.41	403.62	158.09	702.0	−532.4
400	40997	352.01	102.49	454.51	196.79	709.7	−476.7
500	60666	380.77	121.33	502.10	229.97	715.8	−419.7
600	83486	407.38	139.14	546.53	257.33	720.5	−361.7
700	108916	432.35	155.59	587.94	279.84	723.9	−303.2
800	136504	455.94	170.63	626.57	298.53	726.4	−244.2
900	165892	478.33	184.32	662.66	314.20	727.9	−185.4
1000	196789	499.68	196.79	696.47	327.43	728.7	−126.4
1100	228963	520.07	208.15	728.22	338.67	728.8	−67.32
1200	262219	539.59	218.52	758.11	348.26	728.5	−8.343
1300	296400	558.31	228.00	786.31	356.47	727.7	50.56
1400	331372	576.30	236.69	813.00	363.52	726.7	109.2
1500	367025	593.61	244.68	838.29	369.62	725.4	167.8

Таблица 7. Экспериментальные и расчетные частоты нормальных колебаний устойчивых конформаций DL- и L-лактидов, $см^{-1}$ (№ – номер колебания)

№	Опыт	Расчет		Опыт	Расчет	№	Опыт	Расчет		Опыт	Расчет
		e,e-	*a,a-*		*e,a-*			*e,e-*	*a,a-*		*e,a-*
	L-лактид			DL-лактид			L-лактид			DL-лактид	
1	–	63	70	–	61	25	–	1124	1120	1134	1128
2	–	130	82	–	105	26	1154	1162	1132	1149	1138
3	–	131	88	–	116	27	1213	1208	1234	1207	1206
4	–	211*	212*	–	219*	28	1272	1249	1268	1266	1274
5	–	216*	222*	–	224*	29	1321	1333	1332	1329	1335
6	–	265	242	–	242	30	–	1342	1338	1354	1351
7	–	282	264	–	279	31	1358	1361	1387	1354	1353
8	–	338	375	–	353	32	–	1371	1394	–	1354
9	–	373	395	–	382	33	1382	1379	1368	1389	1371
10	–	411	416	–	438	34	1382	1379	1370	1389	1378
11	478	476	426	455	453	35	1446	1442	1445	1447	1443
12	483	477	508	479	474	36	1446	1442	1447	1447	1448
13	605	602	597	608	599	37	1458	1450	1453	1457	1452
14	647	643	675	652	636	38	1458	1450	1454	1457	1453
15	653	652	708	734	728	39	1757	1777	1765	1758	1771
16	774	776	750	772	763	40	1773	1785	1770	1767	1778
17	793	800	778	794	780	41	2932	2886	2929	–	2899
18	831	825	817	829	821	42	2932	2888	2931	2926	2926
19	935	942	926	931	931	43	2949	2939	2978	2926	2939
20	979	990	973	978	985	44	2949	2940	2978	2954	2985
21	–	1040	1018	1039	1023	45	3001	3010	3001	–	3004
22	1060	1066	1080	1058	1068	46	3001	3010	3004	–	3006
23	–	1098	1098	1091	1094	47	3001	3018	3011	3005	3008
24	1103	1118	1101	1100	1121	48	3001	3018	3011	3016	3021

Примечание. Звездочкой отмечены частоты, соответствующие торсионным колебаниям метильных групп лактидов.

сированием двугранного угла, характеризующего ориентацию метильной группы относительно остова молекулы с шагом в 10 градусов. Рассчитанные функции внутреннего вращения метильных волчков представляют собой трехкратные симметричные кривые. Совокупность параметров внутреннего вращения метильных групп в L- и DL-лактидах (числа симметрии вращающихся волчков, их приведенные моменты инерции и т.д.) приведена в табл. 8.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Повторно измеренные величины энтальпий сгорания и образования кристаллического DL-лактида хорошо согласуются со значением, приведенным в работе [3]. Данные для L-изомера, напротив, значительно отличаются (см. табл. 3). Информации из [3] о методе синтеза, очистки, аттестации чистоты образца L-лактида, особенностях выполнения калориметрического эксперимента не достаточно, чтобы найти объяснение установленному различию.

Значения энтальпий образования лактидов в газовой фазе при 298.15 K определены как арифметическая сумма $\Delta_f H_m^\circ$ веществ в кристаллическом состоянии и энтальпий сублимации. Экстраполяция величин энтальпий сублимации, полученных для средней температуры эксперимента, на 298.15 K проводилась с учетом разницы величин теплоемкостей лактидов в кристаллическом и газообразном состояниях, найденной по методике [25] и составившей 28.4 Дж/(моль K).

Значимым аргументом, подтверждающим надежность измеренных энтальпий сублимации лактидов, можно считать близость величин энтальпий испарения L- и DL-лактидов, являю-

Таблица 8. Параметры внутреннего вращения метильных волчков в DL- и L-лактидах

Конформер	Волчок	σ	N	$I_r \times 10^{47}$, кг м^2	F, см$^{-1}$	υ(0 ⟶ 1), см$^{-1}$	V_3, кДж/моль
			L-лактид				
e,e-	*e*-CH_3	3	2	5.187	5.397	198.8	11.05
a,a-	*a*-CH_3	3	2	5.209	5.374	208.5	12.12
			DL-лактид				
e,a-	*e*-CH_3	3	1	5.195	5.389	202.6	11.45
	a-CH_3	3	1	5.204	5.379	210.6	12.34

Обозначения: σ – число симметрии, σ = 3, N – количество групп, I_r – приведенный момент инерции, F – константа внутреннего вращения $F = h/8\pi^2 cI_r$; υ(0 ⟶ 1) – волновое число 0 ⟶ 1-перехода крутильного колебания метильного волчка, величина получена решением одномерного уравнения Шредингера для потенциальной функции внутреннего вращения метильного волчка, V_3 – коэффициент потенциальной функции $V(\theta) = \frac{1}{2}\sum V_n(1 + \cos n\theta)$.

Таблица 9. Энергетические характеристики соединений, используемых для расчета стандартной энтальпии образования лактидов, G3MP2, 298.15 K

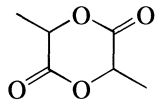
Соединение	$-E_0$	$-H_{298}$	$-\Delta_f H^\circ_m$ (г) опыт, кДж/моль
	Хартри		
Вода	76.342404	76.338629	241.83 ± 0.04 [15]
Метан	40.422100	40.418284	74.9 ± 0.4 [26]
Этан	79.651199	79.646714	83.8 ± 0.3 [26]
Метанол	115.552221	115.547932	201.5 ± 0.2 [26]
1,4-Диоксан-2,5-дион	455.142501	455.134854	615.6 ± 1.0 [27]
e,a-DL-Лактид	533.583088	533.615635	–
e,e-L-Лактид	533.628510	533.617925	–

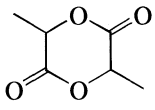
Таблица 10. Результаты квантово-химических расчетов $-\Delta_f H^\circ_m$ (г) DL- и L-лактидов, 298.15 K, кДж/моль

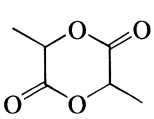
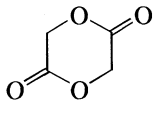
Лактид	AT	BS			Среднее
		BS1	BS2	BS3	
L-	709.9	708.6	712.5	702.1	708.3
DL-	704.0	702.6	706.5	696.2	702.3

щихся изомерами. Действительно, используя экспериментально определенную $\Delta^r_{кр}H_m$ и $\Delta_{пл}H^\circ$ из [3, 4], получаем близкие величины энтальпий испарения данных изомеров (см. табл. 3).

Дополнительная информация, позволяющая судить о надежности величин энтальпий образования кристаллического L-лактида, также получена с помощью квантово-химических расчетов, реализующих составной G3MP2-метод, и стандартных термодинамических процедур нахождения энтальпии образования интересующего вещества "из реакции атомизации" (AT) или "из реакции разделения связей" (BS). В данном случае использовались следующие превращения:


$+ 18CH_4 = 4H_2O + 12C_2H_6$, (BS1)


$+ 14CH_4 = 4CH_3OH + 8C_2H_6$, (BS2)


$+ 2CH_4 =$ 
$+ 2C_2H_6$. (BS3)

Исходные данные, необходимые для расчетов, приведены в табл. 9. Оцененные величины $\Delta_f H^\circ_m$ (г) лактидов и их средние значения даны в табл. 10. В расчетах участвовали только наиболее устойчивые конформеры *e,e*- для L-лактида и *e,a*- для DL-лактида.

Сопоставительный анализ оцененных методом G3MP2 энтальпий образования лактидов в газовой фазе и экспериментально найденных в данной работе указывает на хорошее согласие как их абсолютных значений, так и разностей между ними (см. табл. 3, 10). Величина $\Delta_f H_m^\circ$ (г) L-изомера, полученная суммированием значений $\Delta_f H_m^\circ$ (кр.) из [3] и энтальпии сублимации из табл. 3, отличается от предсказанной методом G3MP2 на 28.9 кДж/моль, что находится явно за пределами суммы экспериментальной и расчетной погрешностей.

Таким образом, взаимная согласованность величин энтальпий образования L-лактида в газовой фазе, полученных в данной работе экспериментально и с помощью квантово-химических расчетов, позволяет охарактеризовать значение $\Delta_f H_m^\circ$ (кр.) L-лактида, измеренное в [3], как менее надежное.

Полученная в данной работе с использованием метода статистической термодинамики величина абсолютной энтропии DL-лактида в идеально-газовом состоянии (табл. 6) была также оценена из значения энтропии кристаллического DL-лактида из [4], найденного на основании измерений теплоемкости, и измеренных нами давлений паров лактида. В расчетах использовали значение энтальпии сублимации вещества, равное (91.6 ± 0.4) кДж/моль, и величину давления насыщенного пара – 0.075 Па. Поправка на неидеальность паров DL-лактида при 298.15 K не вводилась.

Экспериментальные и рассчитанные значения энтропии DL-лактида в конденсированном и газообразном состоянии при 298.15 K (все величины, приведенные ниже в Дж/(K моль)) равны: $S^\circ_{m,\,кр}(T) = 213.10$, $\Delta^{г}_{кр}H_m(T)/T = 307.23$, $R\ln\{p(T)/101325(\text{Па})\} = -117.36$, $S^\circ_{m,\,г}(T) = 402.96$ (эксперимент), 402.64 (расчет). Из данных, приведенных выше, следует хорошая согласованность вычисленной методом статистической термодинамики величины энтропии DL-лактида в состоянии идеального газа с экспериментальной. Таким образом, метод теории функционала плотности DFT с применением гибридного функционала B3LYP в валентно-расщепленном базисе 6-311++G(3*df*,3*pd*) позволяет получать структурные и колебательные данные лактидов и сходных по строению соединений с точностью, обеспечивающей высокую согласованность экспериментальных и рассчитанных методом статистической термодинамики значений термодинамических функций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ouchi T., Ohya Y.* // J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 2004. V. 42. P. 453.
2. *Перепелкин К.Е.* // Хим. волокна. 2002. № 2. С. 12.
3. *Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г., Кипарисова Е.Г.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 609.
4. *Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г., Кипарисова Е.Г.* // Там же. 1982. Т. 56. № 11. С. 2665.
5. *Емельяненко В.Н., Веревкин С.П., Буракова Е.Н и др.* // Там же. 2008. Т. 82. № 9. С. 1.
6. *Емельяненко В.Н., Веревкин С.П., Буракова Е.Н и др.* // Там же. В печати.
7. *Emel'yanenko V.N., Kozlova S.A, Verevkin S.P., Roganov G.N.* // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 39. P. 10.
8. *Emel'yanenko V.N., Kozlova S.A., Verevkin S.P., Roganov G.N.* // Ibid. 2008. V. 40. P. 911.
9. *Kozlova S.A., Emel'yanenko V.N. et al.* // Ibid. 2008. V. 40. P. 1136.
10. *Jian X., Zhi-Lan L., Ren-Xi Z.* // J. App. Polymer Sci. 2006. V. 101. № 3. P. 1988.
11. *Ling L., Jing-bo Y., Qi-zhi L. et al.* // Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng. 2003. V. 19. № 2. P. 72.
12. *Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P., Heintz A.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 3930.
13. *Sunner S., Mansson M.* Experimental Chemical Thermodynamics. V. 1: Combustion Calorimetry. Pergamon Press, 1979.
14. Atomic Weights of the Elements 1995 IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances // Pure. Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
15. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* // CODATA Key Values for Thermodynamics N.Y.: Hemisphere 1989.
16. *Verevkin S.P.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 946.
17. *Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A.* // Ibid. 2001. V. 46. P. 1593.
18. *Allinger N.L., Yuh Y.H., Lii J.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8551.
19. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
20. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* // Gaussian 03, Revision C.02; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.

21. *Frenkel M.L., Kabo G.Ja., Marsh K.N. et al.* Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. Thermodynamics Research Center, College Station: Texas, USA (TRC Date Series) V. I, USA.: TRC College Station Texas, 1994.
22. *Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л.* Термодинамика и равновесия изомеров. Минск: Университетское, 1986. 224 с.
23. The Thermodynamic Tables-Non-Hydrocarbons. Thermodynamics Research Center College Station: Texas, USA, 1991.
24. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/Spectral Database for Organic Compounds SDBS. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology date of access.
25. *Chickos J.S.* Acree W.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2003. V. 32. P. 5519.
26. *Pedley J.P.* Naylor R.D. Kirby S.P. Thermochemical. Data of OrganicCompounds 2nd Ed. Chapman and Hall: London, 1986.
27. *Lebedev B.V., Kulagina T.G., Smirnova N.N.* // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. P. 1383.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2221–2226

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.65:541.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ И МЕХАНИЗМ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ ЦЕРИЯ, ЕВРОПИЯ И ИТТРИЯ

© 2009 г. Д. Э. Чиркст, О. Л. Лобачева, И. В. Берлинский, М. И. Сулимова

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

E-mail: olga-59@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.11.2008 г.

Методом кондуктометрического титрования определены значения pH образования гидроксокомплексов и гидратообразования в растворах солей церия(III), европия(III) и иттрия. Вычислены значения констант нестойкости гидроксокомплексов, произведений растворимости гидроксидов и энергий Гиббса образования названных соединений. Сделаны выводы о механизме экстракции и ионной флотации катионов данных металлов из водных растворов.

Определение энергий Гиббса образования гидроксидов лантаноидов и сопутствующего им в рудах иттрия необходимо для расчета pH гидратообразования в водных растворах их солей. На основе значений pH гидратообразования возможно прогнозирование условий извлечения и разделения катионов металлов методом ионной флотации, так как считается, что резкое возрастание степени извлечения происходит в области pH гидратообразования [1, 2]. Значения энергий Гиббса образования гидроксокатионов металлов в водных растворах позволяют рассчитать область значений pH, в которой протекает образование гидроксокомплексов. На этой основе возможны заключения о механизме экстракции и ионной флотации. В работе [3] предполагается, что ионная флотация цветных металлов протекает с образованием их основных солей с анионными поверхностно-активными веществами (ПАВ). В работах [4–7] на основе термодинамического анализа ионно-молекулярных равновесий выдвинута гипотеза о том, что церий(III) экстрагируется при pH 5 растворами олеиновой и нафтеновых кислот в разбавителях в форме основных олеатов и нафтенатов, а иттрий в форме средних солей. Однако в литературе нет определенности в значениях энергий Гиббса образования гидроксосоединений церия(III), европия(III) и иттрия.

В табл. 1 и 2 приведены значения энергий Гиббса образования $\Delta_f G^\circ_{298}$ и растворения $\Delta_s G^\circ_{298}$, а также произведений растворимости (L) гидроксидов изучаемых металлов, pH гидратообразования, энергий Гиббса образования моногидроксокомплексов из элементов $\Delta_f G^\circ_{298}$ и из ионов $\Delta_{compl} G^\circ_{298}$, а также значения констант нестойкости K_n и pH комплексообразования по данным современных справочников [8–10]. Из литературы почерпнуты значения энергий Гиббса образования соединений. Величины энергий Гиббса растворения гидроксидов и образования гидроксокомплексов из ионов в растворе вычисляли с использованием значений энергий Гиббса образования катионов металлов и гидроксильных ионов в растворе в стандартном состоянии из того же справочника, из которого были взяты энергии Гиббса образования соединений из элементов. На основе энергий Гиббса растворения и комплексообразования рассчитывали произведения растворимости и константы нестойкости; pH гидратообразования вычисляли по формуле:

Таблица 1. Данные литературы для гидроксидов металлов

Соединение	Источник	$-\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	$\Delta_s G^\circ_{298}$, кДж/моль	L	pH_{hydr}
$Ce(OH)_3$	[9]	1269	122	5.0×10^{-22}	7.93
$Eu(OH)_3$	[8]	1201.23 ± 4.60	151.35	3.03×10^{-27}	6.20
	[9]	1177	151	3.56×10^{-27}	6.22
	[10]	1222.83	176.30	1.3×10^{-31}	4.74
$Y(OH)_3$	[8]	1300.39 ± 4.18	139.64	3.44×10^{-25}	7.55
	[9]	1298	139	4.3×10^{-25}	6.9
	[10]	1277.89	120.52	7.67×10^{-22}	8.0

Таблица 2. Данные [8] для гидроксокомплексов металлов

Соединение	$-\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	$-\Delta_{compl} G^\circ_{298}$, кДж/моль	$K_n \times 10^6$	pH_{compl}
$Ce(OH)^{2+}$	858.56 ± 3.35	25.86	29.5	8.57
$Eu(OH)^{2+}$	764.41 ± 4.60	29.24	7.53	7.98
$Y(OH)^{2+}$	874.87 ± 3.77	28.83	8.88	8.05

$$pH_{hydr} = 14 + 1/3(\lg L - \lg c - \lg\gamma_{\pm}), \quad (1)$$

где L – произведение растворимости гидроксида, c – концентрация катиона металла, принятая равной 0.001 моль/кг, как в наших опытах по ионной флотации и по кондуктометрическому титрованию, которые будут описаны ниже, $\gamma_{\pm}$ – среднеионный коэффициент активности соли лантаноида, принятый при данной ионной силе 0.78 [11].

Значение pH начала образования гидроксокомплексов $Me(OH)^{2+}$ вычисляли на основе выражения для константы нестойкости:

$$K_n = \frac{[Me^{3+}]a_{OH^-}\gamma_{\pm}}{[Me(OH)^{2+}]}. \quad (2)$$

При соотношении концентраций катионов металла и гидроксокомплексов 10:1, что можно принять за начало комплексообразования, получаем формулу:

$$pH_{compl} = 13 + \lg K_n - \lg\gamma_{\pm}. \quad (3)$$

Из приведенных данных следует, что для гидроксидов европия и иттрия расхождения между значениями энергий Гиббса образования в справочниках [8] и [10] значительно превышают погрешность определения, принятую равной 4 кДж/моль. Для гидроксида церия в этих источниках термодинамические данные вообще отсутствуют. Расхождения между значениями энергий Гиббса образования европия и иттрия в справочниках [8] и [9] вызваны различиями принятых значений энергий Гиббса образования катионов в растворе, значения энергий Гиббса растворения гидроксидов и произведений растворимости практически совпадают, так как происходят из одних первоисточников [12, 13].

Величины pH комплексообразования превышают pH гидратообразования, хотя образование гидроксокомплексов в растворе должно предварять осаждение гидроксидов. Таким образом, значения констант нестойкости гидроксокомплексов и произведений растворимости гидроксидов противоречат друг другу. Кроме того, значения pH комплексообразования и pH гидратообразования слишком велики для объяснения экстракции и ионной флотации основных солей этих металлов с ПАВ. Поэтому было предпринято определение этих характеристик методом кондуктометрического титрования с последующим расчетом термодинамических величин.

Аликвоты по 10 мл растворов нитратов церия(III), европия(III) или иттрия с концентрацией 0.001 моль/кг, подкисленные азотной кислотой до pH ~ 4, титровали 0.00204 н. раствором NaOH. После добавления каждой порции 0.5–1.0 мл раствора щелочи раствор перемешивали до установления постоянного значения удельной электропроводности, которую измеряли с помощью кондуктометра марки "Анион 4100". Параллельно измеряли pH с помощью иономера "Анион-7010". По результатам строили кривые титрования, представленные на рис. 1. Все кривые титрования воспроизводили дважды. В работе использовали гексагидраты нитратов церия и иттрия марки "ч.д.а." и европия марки "х.ч.".

На кривых кондуктометрического титрования выделяются 5 участков.

1. Линейное понижение удельной электропроводности вследствие нейтрализации азотной кислоты щелочью.

2. При pH 4.8 в растворе нитрата европия, 5.1 в растворе нитрата церия и 5.5 в растворе нитрата иттрия наблюдается резкий излом с переходом к почти горизонтальному участку, что свидетельствует о связывании добавляемых анионов гидроксила в малодиссоциированное соединение. Так как образования гидроксидов не наблюдали (оптическая плотность растворов не изменялась), этот участок отвечает образованию гидроксокомплексов. По количеству миллиэквивалентов израсходованной на этом участке щелочи можно определить, что в случае церия и европия образуются моногидроксокомплексы, а в случае иттрия процесс протекает до образования дигидроксокомплекса. Указанные значения pH приняты за pH начала комплексообразования pH_{compl}.

3. По окончании комплексообразования в растворах нитратов европия и церия наблюдается небольшой участок кривой титрования, на котором удельная электропроводность растет вследствие накопления избытка щелочи. На кривой титрования нитрата иттрия этот участок не проявился, и участки 2 и 4 отделены изломом кривой.

4. При pH 6.5 в растворе нитрата церия, 6.52 в растворе нитрата европия и 7.02 в растворе нитрата иттрия начинается второй почти горизонтальный участок кривой титрования, отвечающий образованию гидроксидов. Последнее наблюдали визуально и подтверждали возрастанием оптической плотности растворов. Указанные значения

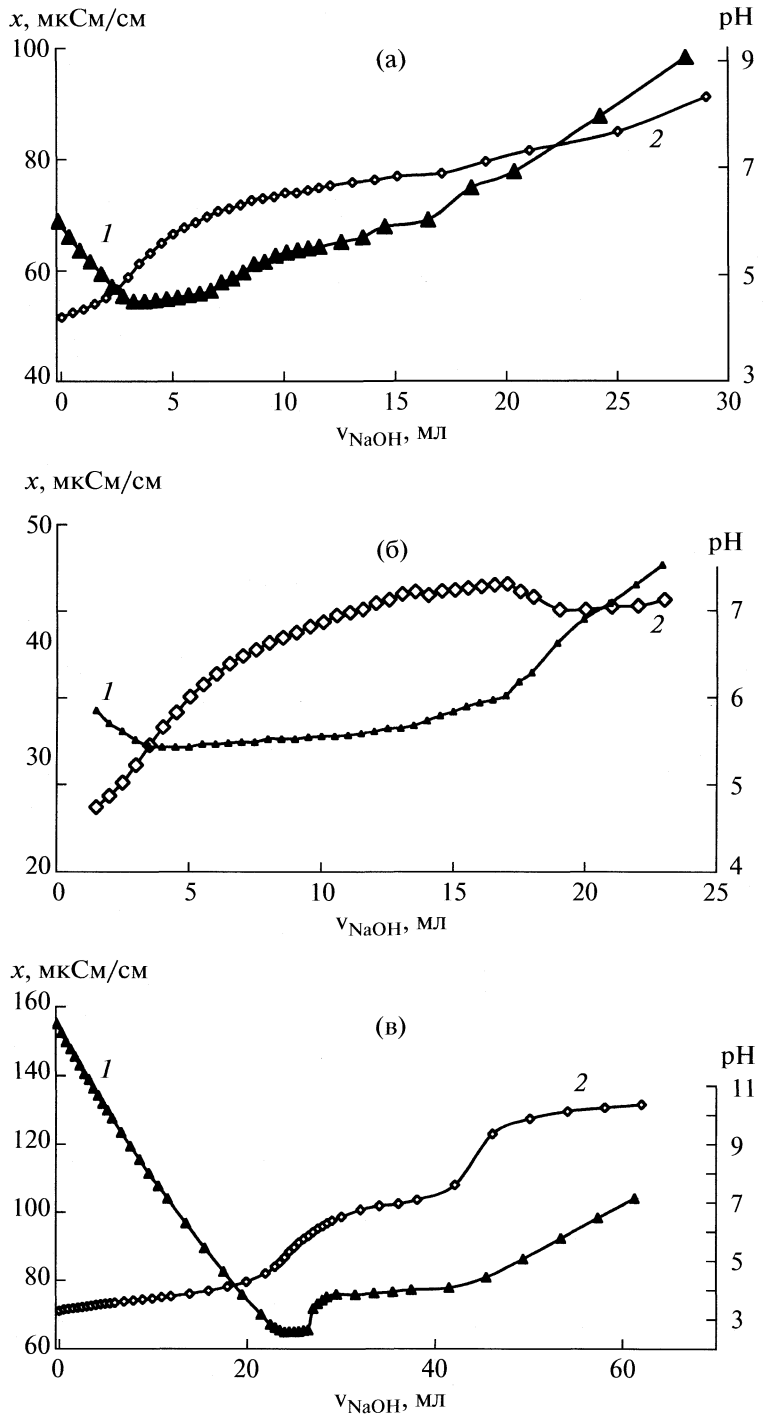


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности (*1*) раствора $Ce(NO)_3$ (а), $Y(NO)_3$(б) и $Eu(NO)_3$ (в) и pH (*2*) от объема раствора NaOH в ходе кондуктометрического титрования.

pH приняты в качестве pH гидратообразования pH_{hydr}. Количество миллиэквивалентов щелочи, израсходованной на этих участках, отвечало протеканию реакций:

$$Ce(OH)^+ + 2OH^- = Ce(OH)_3,$$

$$Eu(OH)^+ + 2OH^- = Eu(OH)_3,$$

$$Y(OH)_2^+ + OH^- = Y(OH)_3.$$

5. Далее на кривых титрования наблюдается почти линейный рост удельной электропроводности, обусловленный избытком щелочи.

Произведения растворимости гидроксидов рассчитывали по формуле:

$$L = [Me^{3+}](10^{pH_{hydr}-14})^3\gamma_{\pm}, \quad (4)$$

где концентрация катионов металлов составляла в опытах 0.001 моль/кг, среднеионный коэффициент активности соли лантаноида согласно [11] равен 0.78.

Энергию Гиббса образования гидроксидов вычисляли по уравнению:

$$\Delta_f G^\circ_{298}\{Me(OH)_3\} = \\ = \Delta_f G^\circ_{298}\{Me^{3+}_{aq}\} + 3\Delta_f G^\circ_{298}\{OH^-_{aq}\} + RT\ln L. \quad (5)$$

Значения энергий Гиббса образования ионов в растворе принимали согласно справочнику [8]. Константу нестойкости моногидроксокомплексов вычисляли по формуле (2), а константу нестойкости $Y(OH)^+_2$ согласно следующему уравнению:

$$K_{n,2} = \frac{[Y(OH)^{2+}]a_{OH^-}\gamma_{\pm}}{[Y(OH)^+_2]}. \quad (6)$$

Значение активности ионов гидроксила рассчитывали по значению pH, отвечающему равенству концентраций $[Me^{3+}] = [Me(OH)^{2+}]$ и $[Y(OH)^{2+}] = [Y(OH)^+_2]$ соответственно. Последние условия соответствуют на кривой титрования добавлению после pH начала комплексообразования 0.005 мг-экв (2.5 мл) и 0.015 мг-экв (7.5 мл) щелочи. Энергии Гиббса образования моногидроксокомплексов вычисляли по формуле:

$$\Delta_f G^\circ_{298}\{Me(OH)^{2+}\} = \\ = \Delta_f G^\circ_{298}\{Me^{3+}_{aq}\} + \Delta_f G^\circ_{298}\{OH^-_{aq}\} + RT\ln K_n. \quad (7)$$

Энергию Гиббса образования комплекса $Y(OH)^+_2$ рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f G^\circ_{298}\{Y(OH)^+_2\} = \\ = \Delta_f G^\circ_{298}\{Y^{3+}_{aq}\} + 2\Delta_f G^\circ_{298}\{OH^-_{aq}\} + \sum_Z RT\ln K_{n,Z}. \quad (8)$$

Погрешности значений pH_{hydr} и pH_{compl} рассчитывали по формуле согласно [17]:

$$\sigma = t\left[\left(\sum_i (x_i - x)^2\right)/n(n-1)\right]^{1/2}, \quad (9)$$

где n – число точек на соответствующем участке кривой титрования, которое равнялось 8–11, x_i – измеренные значения pH, t – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности 0.95. На основе погрешности определения pH_{hydr} и pH_{compl} находили погрешности величин $\Delta_s G^\circ_{298}$ и $\Delta_{compl} G^\circ_{298}$. Погрешности определения энергий Гиббса образования гидроксосоединений рассчитывали по формуле:

$$\sigma = (\sigma_1^2 + n\sigma_2^2 + \sigma_3^2)^{1/2}, \quad (10)$$

где σ_i – погрешности значений энергий Гиббса образования Me^{3+}_{aq}, OH^-_{aq} и $\Delta_s G^\circ_{298}$ или $\Delta_{compl} G^\circ_{298}$ соответственно, n – число гидроксильных групп в формуле соединения. Все значения энергий Гиббса приводятся с точностью до 0.01 кДж/моль, значительно превышающей погрешность определения, как это принято в справочных изданиях [8, 10, 11]. В этом случае при уточнении энергий Гиббса образования Me^{3+}_{aq}, вносящих основной вклад в погрешности, возможен перерасчет определенных значений. Кроме того, на основе энергий Гиббса образования соединений, приводимых в справочниках, вычисляют энергии Гиббса растворения, комплексообразования и т.п., имеющие значительно меньшую погрешность определения.

Полученные значения энергий Гиббса растворения и образования гидроксидов европия и иттрия согласуются со справочниками [8] и [9] при значительном расхождении с данными [10]. Значение для гидроксида церия существенно отличаются от приведенного в [9], хотя в расчетах использованы совпадающие значения энергий Гиббса образования катиона Ce^{3+} в растворе. Расхождение вызвано различием энергий Гиббса растворения гидроксида церия. Следует отметить, что полученное нами значение $\Delta_s G^\circ_{298}$ для $Ce(OH)_3$ лучше согласуется со значениями для гидроксидов европия и иттрия.

Величины $\Delta_s G^\circ_{298}$ и pH_{hydr} для гидроксидов церия и европия близки между собой, тогда как растворимость гидроксида иттрия выше. Также иттрий(III) образует менее прочный гидроксокомплекс. Эти явления можно объяснить большей энергией гидратации катиона иттрия.

Полученные данные подтверждают сделанные нами ранее выводы о том, что при pH равном $5.0 \pm \pm 0.1$ растворами олеиновой и нафтеновых кислот в разбавителях иттрий экстрагируется в форме средних карбоксилатов, а церий в виде смеси основных и средних солей в соотношении ~2:1 [4–7].

Ионную флотацию церия(III), европия(III) и иттрия изучали из водных растворов нитратов с концентрацией 0.001 моль/кг с помощью додецилсульфата натрия, концентрацию которого задавали равной 0.003 моль/кг. Использовали лабораторную флотомашину. В равновесной водной фазе после флотации определяли концентрации катионов иттрия и лантаноидов фотометрическим методом с арсеназо III [14] и додецилсульфата путем потенциометрического титрования 0.002 моль/дм^3 раствором хлорида цетилтриметиламмония с ионоселективным электродом, изготовленным на кафедре физической химии

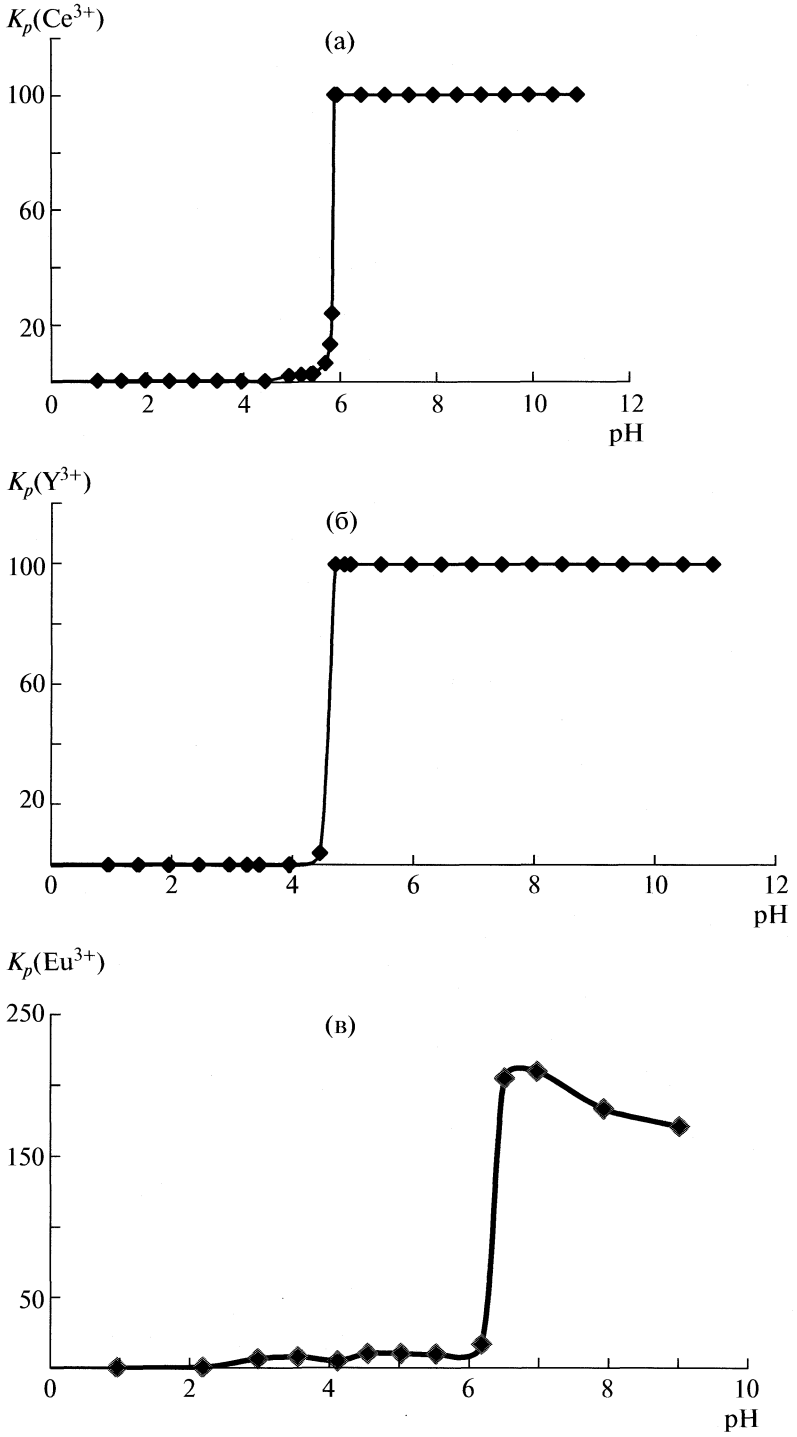


Рис. 2. Зависимости коэффициента распределения K_p ионов Ce^{+3} (а), Y^{3+} (б) и Eu^{3+} (в) от pH раствора.

СПбГУ [15]. На рис. 2 приведены зависимости коэффициента распределения $K_p = (c_0 - c_{eq})/c_0$ катионов металлов от значения pH равновесной водной фазы.

В кислой среде извлечения практически не наблюдается, так как согласно определенному нами [16] значению константы диссоциации додецилсерной кислоты, равному 1.7×10^{-6}, при pH < 4.77 додецилсульфат на 90% находится в растворе в молекулярной форме и слабо взаимодействует с катионами металлов. При повышении pH начинается флотация, и коэффициент распределения резко возрастает практически до 100%. Значения pH, при которых начинается извлечение, равны 4.5

Таблица 3. Термодинамические характеристики гидроксосоединений металлов

Соединение	$-\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	$\Delta_s G^\circ_{298}$ ($\Delta_{compl} G^\circ_{298}$), кДж/моль	L (K_n)	pH_{hydr} (pH_{compl})
$Ce(OH)_3$	1293.57 ± 3.43	146.16 ± 1.71	2.47×10^{-26}	6.50
$Eu(OH)_3$	1195.70 ± 5.49	145.82 ± 3.00	2.83×10^{-26}	6.52
$Y(OH)_3$	1298.00 ± 3.97	137.25 ± 0.59	8.96×10^{-25}	7.02
$Ce(OH)^{2+}$	879.33 ± 3.40	−46.62 ± 1.65	6.80×10^{-9}	5.1
$Eu(OH)^{2+}$	782.60 ± 4.90	−47.42 ± 1.71	4.92×10^{-9}	4.8
$Y(OH)^{2+}$	890.61 ± 4.22	−44.56 ± 1.54	1.56×10^{-8}	5.5
$Y(OH)_2^+$	1088.70 ± 3.99	−40.74 ± 0.68	7.28×10^{-8}	6.3

для иттрия, 5.5 для церия(III) и 6.2 для европия(III). Все эти значения ниже pH_{hydr}, что свидетельствует о флотации не гидроксидов, а додецилсульфатов [16, 17]. Для церия и европия pH извлечения выше pH начала комплексообразования pH_{compl} (табл. 3). На этом основании можно заключить, что церий и европий флотируются в форме основных додецилсульфатов $Ln(OH)(C_{12}H_{25}OSO_3)_2$. У иттрия pH извлечения значительно ниже pH_{compl}, что свидетельствует о флотации иттрия в форме среднего додецилсульфата $Y(C_{12}H_{25}OSO_3)_3$.

Работа выполнена при поддержке Программы Президента Российской Федерации "Ведущие научные школы" НШ-3020.2008.3 и программыАВЦП министерства образования и науки РФ "Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grieves R.B., Charewicz W.R.* // Sep. Sci. 1975. V. 10. № 1. P. 77.
2. *Gassett B.B., Otis J.S., Peter F.A.* // J. Water Pollution Control Fed. 1965. V. 37. № 4. P. 460.
3. *Воронин Н.Н., Демидов В.В., Черкасов А.В., Антонова И.П.* // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 9. С. 2005.
4. *Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е., Старшинова В.С., Кучина В.И.* // Там же. 2006. Т. 79. Вып. 7. С. 1072.
5. *Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е., Старшинова В.С., Рощин Г.С.* // Там же. 2007. Т. 80. Вып. 2. С. 187.
6. *Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е., Старшинова В.С. и др.* // Записки Горного института. 2006. Т. 169. С. 196.
7. *Старшинова В.С.* // Там же. 2007. Т. 170. Ч. 1. С. 172.
8. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1978. Т. 8. 358 с.
9. *Лидин Р.А., Андреева А.А., Молочко А.В.* Справочник. Константы неорганических веществ. М.: Изд. "Двора", 2006.
10. HSC Chemistry Outo Kumpu Research OY (ver. 4.1.), Pori, Finland.
11. *Равдель А.А., Пономарева А.М.* Краткий справочник физико-химических величин. 2003. 240 с.
12. *Аксельруд Н.В., Спиваковский В.Б.* // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. Вып. 3. С. 327.
13. *Аксельруд Н.В., Ермоленко В.И.* // Там же. 1961. Т. 6. Вып. 4. С. 777.
14. *Савин С.Б.* Арсеназо III. М.: Атомиздат, 1966. 265 с.
15. *Тимофеев С.В., Матерова В.А., Архангельский Л.К.* // Вестн. ЛГУ. Сер. физика, химия. 1978. № 16. Вып. 3. С. 139.
16. *Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Берлинский И.В.* // Журн. прикл. химии. Т. 82. В печати.
17. *Белоглазов И.Н., Эль-Салим С.З.* Обработка результатов эксперимента "Руда и металлы", 2004. 142 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2227–2230

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49:54-145.4

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) С L-ТИРОЗИНОМ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2009 г. А. С. Молчанов, С. Ф. Леденков

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: oxt705@isuct.ru

Поступила в редакцию 20.11.2008 г.

Константы кислотной диссоциации и комплексообразования L-тирозина (H_2Tyr) с ионом никеля (II) в смесях воды с этанолом определены потенциометрическим методом. Рассчитаны изменения энергии Гиббса в процессах переноса из воды в бинарный растворитель тирозина, тирозинат – аниона $HTyr^-$ и комплекса $[NiHTyr]^+$. Рост констант устойчивости комплексов $[NiHTyr]^+$, $[Ni(HTyr)_2]$ в растворителях с высоким содержанием этанола вызван ослаблением сольватации донорных групп аминолиганда.

В состав многих белков, в частности пепсина и инсулина, входит L-тирозин. Он является прекурсором таких нейромедиаторов как дофамин, адреналин и норадреналин. С ионами *d*-металлов тирозин образует хелатные комплексы, состоящие из пятичленных циклов, в которых координированы амино- и карбоксилатная группа [1]. В составе комплексных соединений с биолигандами ионы *d*-металлов участвуют в транспортных и ферментативных процессах *in vivo*. Физиологическое действие многих лекарственных препаратов, являющихся активными лигандами, обусловлено образованием с ионами металлов координационных соединений.

В настоящей работе методом потенциометрического титрования при 25°C определены константы устойчивости ($K_{уст}$) тирозинатных комплексов никеля (II) в водно-этанольных растворах и константы кислотной диссоциации H_2Tyr. Рассмотрено влияние фактора сольватации на термодинамические характеристики участников реакции комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы реактивы: перхлорат никеля, перхлорат натрия, хлорная кислота, имеющие квалификацию "х. ч.", а также тирозин "ос. ч." ("Ajinomoto", Япония). В качестве рабочего раствора применен бескарбонатный насыщенный раствор NaOH, приготовленный согласно рекомендациям [2]. Этиловый спирт марки "ректификат" перед дистилляцией подвергали дополнительной очистке: альдегидные примеси окисляли перманганатом калия, органические кислоты были нейтрализованы добавкой щелочи. Остаточное содержание воды в этаноле (4–5%), определенное денсиметрическим методом, учитывали при приготовлении растворов.

В термостатируемую потенциометрическую ячейку объемом 20 мл помещали водно-этанольный раствор тирозина и перхлората никеля. Ионная сила поддерживалась перхлоратом натрия. Титрант (раствор NaOH в водном этаноле) дозировали микробюреткой с точностью до 0.05 мл. Была измерена ЭДС следующей электрохимической цепи со стеклянным индикаторным электродом:

$$\text{ст.эл-д}|NaClO_{4(c)},\ H_2Tyr_{(c_1)},\ Ni(ClO_4)_{2(c_2)},$$

$$X_{EtOH}||X_{EtOH},\ KCl_{\text{насыщ.}}|AgCl,\ Ag$$

$$c = 0.1 \text{ моль/л};\quad c_1 = 1.2 \text{ ммоль/л};$$

$$c_2 = 0.4–1.2 \text{ ммоль/л};$$

$$X_{EtOH} = 0–0.7 \text{ мол. доли}.$$

Измерительные приборы, калибровка электродной пары и методика обработки экспериментальных данных аналогичны описанным в работе [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В кристаллическом и растворенном состоянии тирозин (H_2Tyr) существует в виде цвиттер-иона. В структуре электронейтральной молекулы присутствуют три способные к координации функциональных группы: протонированная амино-, гидроксо- и карбоксилатная. Карбоксилатная группа может быть протонирована в кислой среде. Поскольку комплексообразование с Ni^{2+} проходит в области pH 6–9 (рис. 1), были экспериментально исследованы и учтены в расчетах следующие кислотно-основные взаимодействия:

$$H_2Tyr \overset{\lg K^{H1}}{\rightleftharpoons} HTyr^- + H^+, \qquad (1)$$

$$HTyr^- \overset{\lg K^{H2}}{\rightleftharpoons} Tyr^{2-} + H^+. \qquad (2)$$

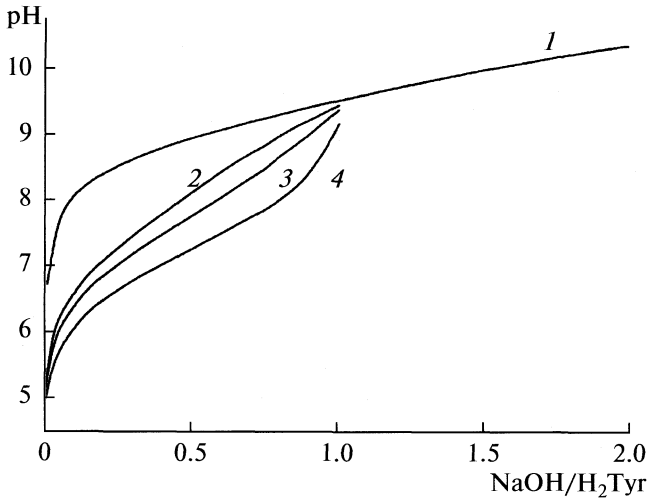


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов: *1* – тирозина, *2* – тирозин + соль Ni(II) при молярном отношении 3 : 1, *3* – то же, при отношении 2 : 1, *4* – то же, при отношении 1 : 1.

Диссоциация протонированной аминогруппы ($\lg K^{H1}$) происходит в области pH 8–9, при больших величинах pH диссоциирует гидроксогруппа ($\lg K^{H2}$). Найденные в эксперименте значения $\lg K^{H1}$, $\lg K^{H2}$ (таблица) для водного раствора удовлетворительно согласуются с наиболее надежными литературными данными [4].

Увеличение содержания этанола в бинарном растворителе слабо влияет на кислотно-основные свойства тирозина: наблюдается незначительное уменьшение $\lg K^{H1}$ и увеличение $\lg K^{H2}$. Согласно представлениям теории Бренстеда–Лаури в первом случае процесс соответствует механизму диссоциации катионных кислот (группа $-NH_3^+$), а во втором – незаряженных (группа –OH).

Тирозин можно рассматривать как потенциально тридентатный лиганд, однако возможность координации гидроксогруппы в литературе не рассматривается. Можно предположить, что стерические затруднения препятствуют координации диссоциированной гидроксогруппы L-тирозина. Известно [4], что анион $HTyr^-$ образует с никелем (II) комплексы состава $[NiHTyr]^+$, $[Ni(HTyr)_2]$:

$$Ni^{2+} + HTyr^- \rightleftharpoons [NiHTyr]^+ \quad (\lg K_1), \qquad (3)$$

$$[NiHTyr]^+ + HTyr^- \rightleftharpoons [Ni(HTyr)_2] \quad (\lg K_2). \qquad (4)$$

Положение кривых титрования (*2–4*, рис. 1) показывает, что вследствие протекания реакций

$$Ni^{2+} + H_2Tyr \rightleftharpoons [NiHTyr]^+ + H^+, \qquad (5)$$

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \quad (\lg K_s) \qquad (6)$$

величина pH растворов тирозина понижается в присутствии ионов Ni^{2+}. Рассчитанные из экспериментальных данных значения $\lg K_1$, $\lg K_2$ для водных растворов (таблица) хорошо согласуются с величинами [4], рекомендованными IUPAC. Необходимые для расчетов константы $\lg K_s$ водно-этанольных смесей взяты из работы [5].

Устойчивость комплекса $[NiHTyr]^+$ увеличивается с ростом концентрации этанола в смеси, причем функция $\lg K_1 = f(X_2)$ симбатна аналогичным зависимостям для глицинатного комплекса $[NiGly]^+$ в смесях вода–этанол и вода–изопропанол (*5*, *4*, *2* на рис. 2). В смесях воды с ацетоном или ДМСО наблюдается более сильная зависимость величины $\lg K([NiGly])^+$ от состава бинарной смеси (*1*, *3* на рис. 2). Симбатность зависимостей *4* и *5* косвенно указывает на то, что образование тирозинатного комплекса, как и глицинатного, происходит за счет координации одних и тех же донорных групп лигандов [6], а гидроксогруппа, вероятно, не координирована. Изменение константы $\lg K_2$ комплекса $[Ni(HTyr)_2]$ в водно-спиртовых смесях происходит примерно теми же темпами, что и монокомплекса.

Рассмотрим изменение устойчивости тирозинатных комплексов в водно-этанольных смесях с позиции сольватационно-термодинамического подхода, который связывает величины $\lg K$ с термодинамическими функциями сольватации участников реакции [6]:

$$2.303RT(\lg K_{X_2} - \lg K_{H_2O}) = -\Delta_{tr}G^\circ_{comp} = \qquad (7)$$
$$= \Delta_{tr}G^\circ(HTyr^-) + \Delta_{tr}G^\circ(Ni^{2+}) - \Delta_{tr}G^\circ([NiHTyr]^+),$$

Константы кислотно-основного взаимодействия (K^H) и комплексообразования L-тирозина с никелем(II) в водно-этанольных смесях (25°C, $\mu = 0.1$ $NaClO_4$) при содержании EtOH от 0 до 0.70 мол. долей

$\lg K$	0	0.20	0.40	0.60	0.70
$\lg K^{H1}$	8.98 ± 0.10	8.59 ± 0.10	8.48 ± 0.10	8.44 ± 0.10	8.12 ± 0.10
$\lg K^{H2}$	10.15 ± 0.15	10.27 ± 0.15	10.78 ± 0.15	11.09 ± 0.20	10.59 ± 0.35
$\lg K_1$	4.92 ± 0.10	5.23 ± 0.10	5.87 ± 0.10	6.05 ± 0.10	6.16 ± 0.10
$\lg K_2$	3.47 ± 0.15	3.39 ± 0.15	3.92 ± 0.15	4.46 ± 0.15	4.75 ± 0.15

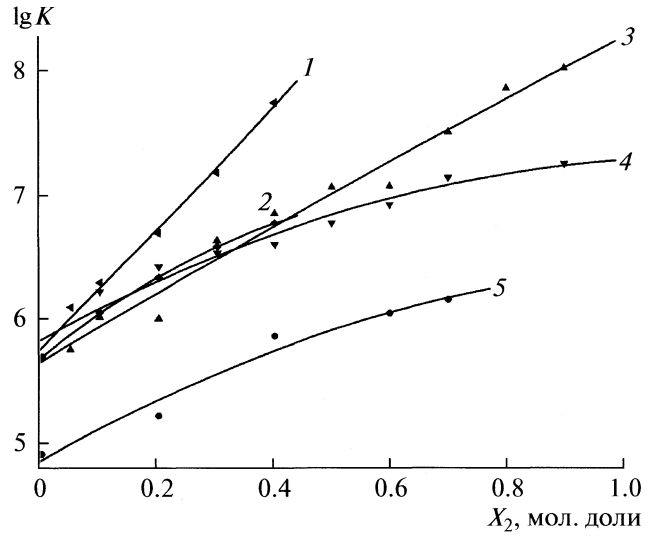


Рис. 2. Изменение устойчивости комплексов никеля (II) с глицином и тирозином в водно-органических растворителях при 25°C: *1* – $[NiGly]^+$, ацетон [11], *2* – $[NiGly]^+$, изопропанол [12], *3* – $[NiGly]^+$, ДМСО [13], *4* – $[NiGly]^+$, этанол [11], *5* – $[NiHTyr]^+$, этанол.

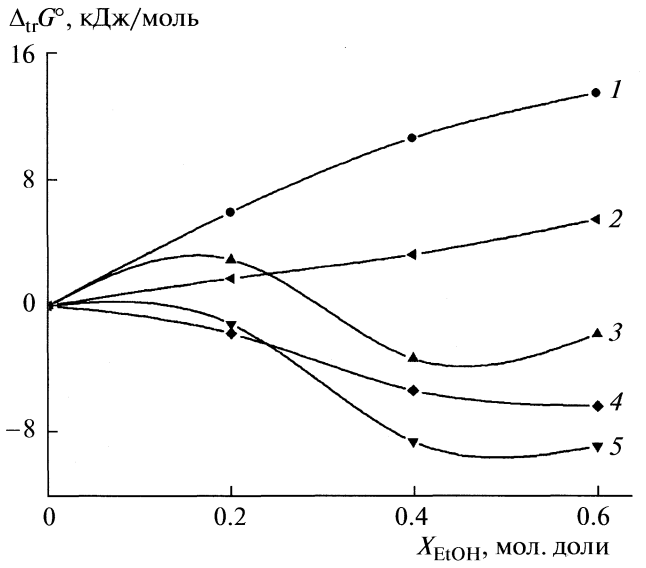


Рис. 3. Изменение $\Delta_{tr}G^\circ$ в процессе переноса из воды в водно-этанольный растворитель: *1* – аниона $HTyr^-$, *2* – тирозина, *3* – комплекса $[NiHTyr]^+$, *4* – реакции, *5* – иона Ni^{2+} (25°C).

где $\Delta_{tr}G^\circ$ – изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования или реагентов при их переносе в неводный растворитель. Величина $\Delta_{tr}G^\circ(HTyr^-)$ вычислена по уравнениям:

$$\Delta_{tr}G^\circ(HTyr^-) = \Delta_{tr}G^\circ_{dis} - \Delta_{tr}G^\circ(H^+) + \Delta_{tr}G^\circ(H_2Tyr), \quad (8)$$

$$\Delta_{tr}G^\circ_{dis} = -2.303RT(\lg K^{H1}_{X_2} - \lg K^{H1}_{H_2O}). \quad (9)$$

Значения $\Delta_{tr}G^\circ(H^+)$ взяты из работы [7], величины $\lg K^{H1}_{X_2}$, $\lg K^{H1}_{H_2O}$ (р-ция 1) определены экспериментально. С использованием данных [8] по растворимости L-тирозина в водно-этанольных смесях найдены величины

$$\Delta_{tr}G^\circ(H_2Tyr) = -2.303RT\lg\frac{c_{X_2}}{c_{H_2O}}, \quad (10)$$

где c_{X_2}, c_{H_2O} – растворимость тирозина (моль/л) в бинарном растворителе и воде. В работе [8] растворимость выражена в г/100 г растворителя, поэтому она была пересчитана по формуле:

$$\frac{c_{X_2}}{c_{H_2O}} = \frac{N_{X_2}\rho_{X_2}}{N_{H_2O}\rho_{H_2O}}, \quad (11)$$

где N_{X_2}, N_{H_2O} – растворимость, выраженная в граммах растворенного вещества на 100 г растворителя, ρ_{X_2}, ρ_{H_2O} – плотности водно-этанольных смесей [9] и воды при 25°C. Растворимость тирозина изменяется в пределах 0.41–2.49 ммоль/л, что дает возможность считать величину $\Delta_{tr}G^\circ(H_2Tyr)$ приближенной к стандартному состоянию бесконечно разбавленного раствора.

Характеристики переноса комплексного иона рассчитаны по формулам:

$$\Delta_{tr}G^\circ([NiHTyr]^+) = \Delta_{tr}G^\circ_{comp} + \Delta_{tr}G^\circ(HTyr^-) + \Delta_{tr}G^\circ(Ni^{2+}), \quad (12)$$

$$\Delta_{tr}G^\circ_{comp} = -2.303RT(\lg K_{X_2} - \lg K_{H_2O}). \quad (13)$$

Значения $\Delta_{tr}G^\circ(Ni^{2+})$ приводятся в работе [10].

На рис. 3 представлены найденные изменения термодинамических функций переноса реагентов в зависимости от состава растворителя. Рост значений $\Delta_{tr}G^\circ$ тирозинат-аниона (*1*) показывает, что в водно-этанольных растворах анион сольватирован слабее, чем в воде. Обратная зависимость наблюдается для иона никеля (*5*). Изменение $\Delta_{tr}G^\circ$ комплексного иона неоднозначно зависит от состава растворителя: вначале наблюдается рост $\Delta_{tr}G^\circ$ с последующим спадом (*3*). В этаноле сольватация тирозина несколько ослабляется (*2*). Подобные изменения термодинамических функций наблюдаются также в случае образования глицинатного комплекса никеля [11].

Ранее, при анализе энтальпий образования аминокомплексов в водно-органических растворителях было установлено [6], что изменения энтальпии комплексообразования Δ_rH° при замене растворителя вызываются, главным образом, ослаблением сольватации электродонорных атомов лиганда, вступающих в координацию с центральным ионом. При этом строение и размер углеводородного фрагмента лиганда слабо влияют

на изменения $\Delta_r H^\circ$, вызванные заменой растворителя. Прирост экзотермичности реакции в неводной среде пропорционален числу координационных связей, образующихся между лигандом и центральным ионом.

Основываясь на приведенных данных, можно заключить, что такая же закономерность справедлива для функции $\Delta_r G^\circ$, характеризующей устойчивость комплекса в растворе. Таким образом, изменение $\lg K$ комплекса $[NiHTyr]^+$ в водно-этанольных смесях определяется, по-видимому, изменением сольватации донорных групп лиганда, вступающих в координацию, то есть ослаблением сольватации амино- и карбоксилатной групп тирозинат-аниона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-97527).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тихонов В.П., Костромина Н.А.* // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 2. С. 245.
2. Реактивы для технического анализа / Под ред. П.П. Коростелева. М.: Изд. Металлургия, 1988. 383 с.
3. *Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Чистяков Г.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 4. С. 724.
4. *Pettit L.D.* // Pure & Appl. Chem. 1984. V. 56. № 2. P. 247.
5. *Rondinini S., Longhi P., Mussini P.R., Mussini T.* // Pure & Appl. Chem. 1987. V. 59. № 12. P. 1698.
6. *Леденков С.Ф., Шарнин В.А.* // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 2. С. 12.
7. *Marcus Y.* // Pure & Appl. Chem. 1990. V. 62. № 5. P. 899.
8. *Nozaki Y., Tanford C.* // J. Biol. Chem. 1971. V. 246. № 7. P. 2211.
9. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водноспиртовых растворах. М.: Изд. стандартов, 1966. 364 с.
10. *Невский В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Координац. химия. 1983. Т. 9. № 3. С. 391.
11. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Там же. 1999. Т. 25. № 12. С. 913.
12. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Ганичева Н.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1330.
13. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 399.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2231–2237

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.1'128

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРОИЗВОДНОГО ФУЛЛЕРЕНА $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ В ОБЛАСТИ ОТ $T \to 0$ ДО 420 K

© 2009 г. А. В. Маркин*, В. А. Рученин*, Н. Н. Смирнова*, Е. А. Горина, С. Н. Титова**, Л. В. Калакутская**, Г. А. Домрачев****

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

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

E-mail: markin@calorimetry-center.ru

Поступила в редакцию 09.12.2008 г.

Впервые в адиабатическом вакуумном калориметре в области 6–350 K и дифференциальном сканирующем калориметре в области 330–420 K измерена температурная зависимость теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ производного фуллерена $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$. Проведена обработка низкотемпературной ($T \le 50$ K) теплоемкости на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального варианта и, как следствие, сделано заключение о характере гетеродинамичности структуры. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \to 0$ до 420 K и стандартная энтропия образования изученного производного фуллерена при 298.15 K. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа определена температура начала разложения комплекса. Сопоставлены стандартные термодинамические характеристики $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ и фуллерита C_{60}.

Открытие фуллерена C_{60} и получение его в макроколичествах [1, 2] обусловили появление целого научного направления – химии и физики фуллеренов и их функциональных производных. Структура фуллерита C_{60}, его физико-химические свойства и реакционная способность, а также методы выделения отдельных соединений и оптимизации получения исходного фуллерита являются актуальными и находятся в фокусе внимания исследователей. Так, установлено [3–5], что на основе фуллерена C_{60} возможно создавать новые материалы с потенциально ценными свойствами для их практического использования.

Электронодефицитный полиен – фуллерен C_{60} – проявляет склонность к реакциям радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения [6]. Фуллерены рассматривают как π-акцепторы нового типа, имеющие ряд существенных особенностей в строении молекулы: большие размеры, сферическую форму, уникальную электронную структуру и высокую симметрию [4–7]. Итак, фуллерен C_{60} имеет 30 двойных [6–6]-связей (1.39 Å) и 60 одинарных [6–5]-связей (1.45 Å). Этот факт, а также непланарность молекулы определяют в основном реакционную способность фуллерена, за счет этого может быть получено большое число соединений, в которых фуллерен C_{60} существует как в нейтральном, так и в ионном основном состоянии.

Фуллереновый комплекс $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ получен относительно недавно [8] и представляет интерес как новое производное фуллерена C_{60}, а также может использоваться как реагент в синтезе перспективных фуллереновых материалов. Термодинамические свойства $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ не изучены, однако они необходимы для теплофизических расчетов и оптимизации протекания процессов с участием этого соединения.

Настоящая работа представляет собой продолжение [9–11] комплексных исследований термодинамических свойств функциональных производных C_{60}, в которых фуллерен существует в нейтральном состоянии.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости изобарной теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ производного фуллерена $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ в интервале 6–420 K, определение фрактальной размерности D по данным о низкотемпературной ($20 \le T, K \le 50$) зависимости теплоемкости и, как следствие, установление характера гетеродинамичности структуры; вычисление стандартных термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \to 0$ до 420 K и стандартной энтропии образования при 298.15 K; сравнение термодинамических свойств изученного соединения и фуллерита C_{60}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца. Для синтеза использовали мелкокристаллический фуллерит C_{60}, приготовленный в Институте металлоорганической химии РАН (Нижний Новгород). По данным HPLC-анализа (метод высокоэффективной жидкостной хроматографии) содержание примесей в нем не превышало 0.2 мас. %. Исследуемый образец синтезирован по методике, описанной в работе [8]. Образовавшееся твердое вещество черного цвета хорошо растворимо в ароматических растворителях и умеренно – в алифатических, что указывает на его не ионное строение. По данным элементного анализа найдено (%): С – 92.49, Н – 6.78 (для $C_{108}H_{108}$ вычислено: С – 92.31, Н – 7.69). С помощью ИК-спектроскопии показано, что данное соединение при экспозиции на воздухе не гидролизуется, так как отсутствуют полосы поглощения, соответствующие гидроксильной группе (3440 $см^{-1}$), а подвергается окислению до t-$Bu_{12}C_{60}O_4$ с найденным составом (%): С – 88.28, Н – 7.35. ИК-спектр t-$Bu_{12}C_{60}$ содержал полосы поглощения ($см^{-1}$), характерные для фуллеренового фрагмента (523 сл., 555 сл., 1182 ср., 1461 сл.) и *трет*-бутильной группы (745 ср., 1205 с., 1364 с., 1392 с., 2864 с., 2902 с., 2924 с., 2958 с.). В спектрах ^{1}H ЯМР протоны t-Bu-групп представлены в виде широкого сигнала с δ = = 1.77–0.82 м.д. По-видимому, t-$Bu_{12}C_{60}$ может содержать изомеры, различающиеся положением t-Bu-групп на фуллереновом фрагменте. В спектрах ^{13}C ЯМР имеются два сигнала С (sp^3) t-Bu-групп с δ = 26.19 и 29.78 м.д. Атомы С (sp^2) в C_{60} представлены широким сигналом с δ = 148.56 м.д. Атомы С (sp^3) в C_{60} с δ = 64.02 м.д. Соотношение площадей сигналов, соответствующих С (sp^2) и С (sp^3) фуллеренового фрагмента, составляет 48:12 и позволяет предположить присутствие 12 t-Bu-групп в фуллереновом фрагменте.

Термическое поведение образца $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе "Pyris-6 TGA" в атмосфере азота, в интервале 313–920 K. Заметная потеря массы начинается с T = 420 K, максимальная потеря массы 27% наблюдается при 545 K. Конечный твердый продукт реакции идентифицирован ИК-спектроскопией и рентгенофазовым анализом как немодифицированный фуллерен C_{60}.

Изученный образец неустойчив на воздухе, поэтому все операции по его подготовке к калориметрическим исследованиям проводили в специальном боксе в токе аргона особой чистоты.

Аппаратура и методика измерений. Для изучения температурной зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ образца $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ в области 6–350 K использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской обл.). В качестве хладагентов применяли жидкие гелий и азот. Ампулу с веществом наполняли до давления 40 кПа при температуре ~20°C сухим гелием в качестве теплообменного газа. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [12, 13]. Калориметрическая ампула – тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом 1.5×10^{-6} $м^3$. Температуру измеряли железородиевым термометром сопротивления ($R \cong 100$ Ом), прокалиброванным в соответствии с МТШ-90.

Разность температур между ампулой и адиабатической оболочкой контролировали четырехспайной медь-железо-хромелевой термопарой. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения C_p° эталонного образца особо чистой меди, эталонного корунда и бензойной кислоты марки К-2, а также температур и энтальпий плавления *н*-гептана. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать C_p° веществ с погрешностью ±2 % до 15 K, ±0.5 % в интервале 15–40 K и ±0.2 % в области 40–350 K; измерять температуры фазовых превращений с погрешностью ±0.01 K в соответствии с МТШ-90.

В области 330–500 K для изучения $C_p^\circ = f(T)$ использовали автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста – дифференциальный сканирующий калориметр (АДКТТМ) [14, 15]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой чистоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. В результате установили, что аппаратура позволяет проводить измерения C_p° веществ с погрешностью ±2% во всем интервале температур, температур превращений – с погрешностью не более ±0.5 K и энтальпий переходов ±1%. Однако, поскольку в экспериментах теплоемкость исследуемого вещества в интервале 330–350 K измеряли также и в адиабатическом вакуумном калориметре, то условия измерения в АДКТТМ подбирали специально. Так, отметим, что сканирование выполняли при малых скоростях нагрева и охлаждения, заполнение калориметрической ампулы навеской вещества было близким к 100%-ному. Это позволило получить совпадение результатов, полученных разными методами, с приемлемой ошибкой, и полагали, что при $T \geq 350$ K величина C_p° измеряется с погрешностью ±(0.5–1.5)%.

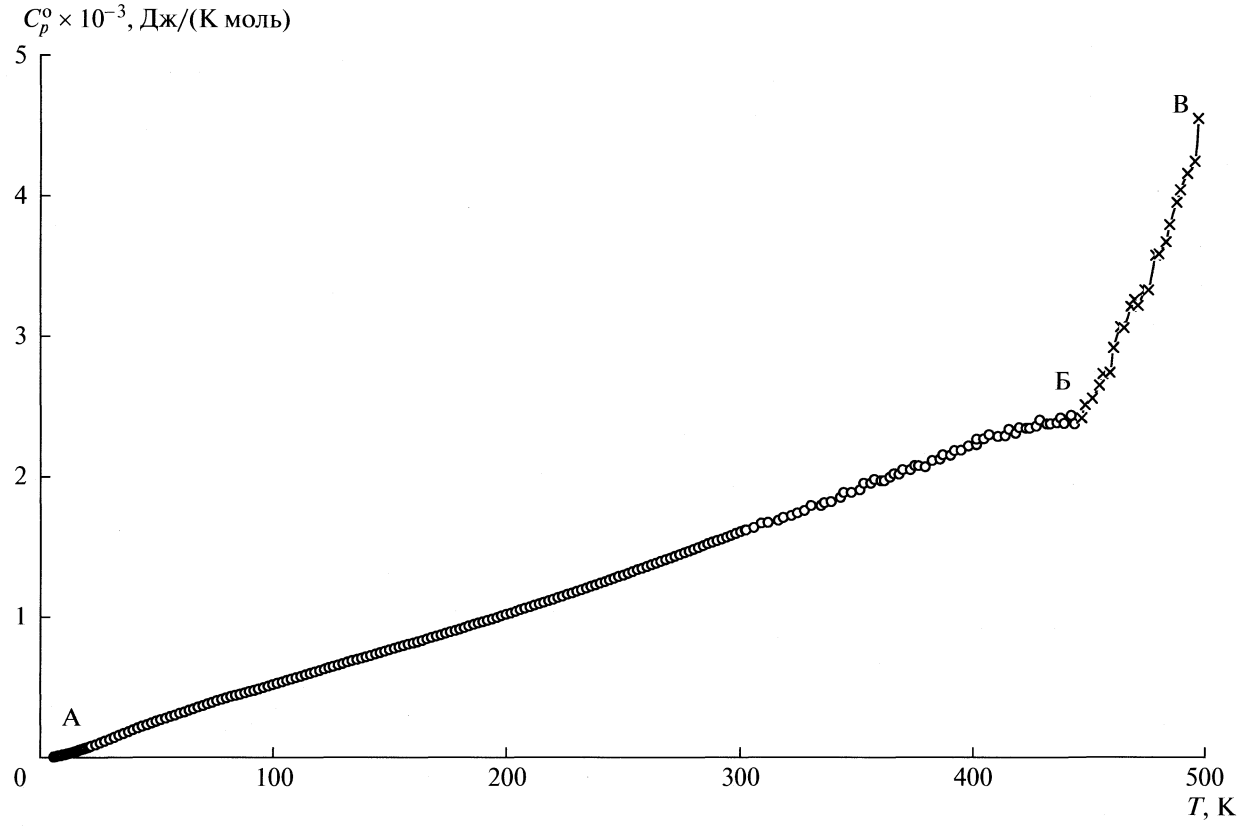


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Теплоемкость $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ изучена в температурном интервале 6–500 K. В табл. 1 приведены экспериментальные значения C_p° до температуры начала его термического разрушения, $T = 420$ K. В калориметрические ампулы были помещены следующие массы образца: в БКТ – 0.2412×10^{-3}, в АДКТТМ – 0.2564×10^{-3} кг. В БКТ в двух сериях, отражающих последовательность проведения эксперимента, получено 189 экспериментальных значений C_p°. Измерения C_p° в области 330–500 K осуществляли в дифференциальном сканирующем калориметре при средней скорости нагрева ампулы с веществом 0.025 K/с. Теплоемкость исследуемого соединения всюду составляла от 30 до 60% суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Сглаживание экспериментальных точек C_p° проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов, соответствующие коэффициенты подбирались с помощью специальных компьютерных программ. Так, например, в области 19–86 K использовали уравнение вида

$$\ln C_p^\circ(T) = 4.899357 + 1.4722132\ln(T/30) - 2.02051 \times$$
$$\times 10^{-1}\{\ln(T/30)\}^2 - 5.87382 \times 10^{-1}\{\ln(T/30)\}^3 +$$
$$+ 1.366981 \times 10^{-1}\{\ln(T/30)\}^4 + 1.089924\{\ln(T/30)\}^5 -$$
$$-7.36434 \times 10^{-1}\{\ln(T/30)\}^6,$$

в интервале 82–250 K –

$$C_p^\circ(T) = 2.65602 \times 10^3 - 3.61796 \times 10^3(T/30) +$$
$$+ 2.35731 \times 10^3(T/30)^2 - 8.47747 \times 10^2(T/30)^3 +$$
$$+ 1.920 \times 10^2(T/30)^4 - 27.9758(T/30)^5 +$$
$$+ 2.54686(T/30)^6 - 1.3157 \times 10^{-1}(T/30)^7 +$$
$$+ 2.936368 \times 10^{-3}(T/30)^8.$$

В приведенных уравнениях C_p° – в Дж/(К моль), температура – в Кельвинах.

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_p° от соответствующей сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало ±0.17% в интервале 6–85 K, ±0.06% – в области 80–350 K и ±0.3% в области 350–420 K.

Экспериментальные точки C_p° и сглаженная кривая $C_p^\circ = f(T)$ фуллеренового комплекса $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ представлены на рис. 1 (участок АБ). На рис. 1 также показаны значения кажущейся теплоемкости, соответствующие продуктам разложения образца (участок БВ). Теплоемкость, начиная с $T = 420$ K, резко увеличивается с ростом температуры, происходит разрыв связи между атомами углерода C_{60} и заместителя. После калориметрического эксперимента изменилась масса на-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) производного фуллерена $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ (M = 1406.05 г/моль)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		21.06	79.12	87.31	457.6	186.69	952.9	287.74	1539	361.8	1987
6.02	8.91	22.60	88.57	89.61	466.5	189.10	965.0	290.16	1556	362.9	1996
6.13	9.32	24.18	98.00	92.43	483.2	191.51	979.3	292.58	1569	364.2	2004
6.35	10.2	25.77	106.7	94.45	491.7	193.91	991.2	294.99	1584	365.4	2013
6.53	10.8	27.37	116.5	96.45	499.7	196.31	1001	297.40	1599	366.9	2029
6.76	11.7	28.97	127.5	98.45	509.6	198.72	1015	299.80	1613	368.2	2024
7.09	13.0	30.59	138.5	100.43	519.7	201.12	1028	302.52	1627	369.6	2038
7.38	14.2	32.22	148.8	102.60	532.9	203.39	1042	305.75	1644	370.9	2047
7.65	15.3	33.86	159.8	104.96	546.3	205.77	1054	308.96	1662	372.0	2056
7.86	16.1	35.51	170.9	107.34	560.1	208.15	1069	311.84	1679	373.6	2065
8.03	16.8	37.16	181.7	109.72	569.7	210.54	1082	314.92	1695	374.9	2074
8.21	17.5	38.83	191.6	112.09	580.0	212.92	1094	318.32	1715	376.5	2083
8.38	18.1	40.50	201.9	114.48	592.7	215.31	1109	321.37	1731	377.7	2093
8.55	18.8	42.18	212.4	116.87	602.6	217.71	1119	324.39	1748	379.4	2102
8.73	19.4	43.86	222.7	119.26	615.7	220.11	1133	327.37	1766	380.9	2119
8.93	20.2	45.55	232.7	121.66	627.6	222.50	1147	330.31	1784	382.4	2122
9.08	20.7	47.30	245.1	124.06	639.1	224.90	1160	333.22	1802	384.3	2132
9.26	21.4	49.00	253.7	126.37	649.5	227.30	1176	336.07	1823	385.5	2145
9.44	22.1	50.71	262.1	128.78	662.8	229.71	1191	338.89	1843	386.8	2152
9.63	22.7	52.42	272.7	131.19	675.1	232.12	1203	341.87	1860	388.6	2163
9.81	23.4	54.13	281.8	133.60	687.3	234.53	1215	344.35	1873	390.3	2173
10.00	24.1	55.85	290.8	136.02	700.1	236.94	1230	347.61	1895	391.9	2191
10.30	25.4	57.57	300.5	138.43	711.5	239.35	1246	349.73	1911	393.5	2194
10.72	26.6	59.29	311.2	140.84	724.3	241.67	1260	Серия 3		394.7	2204
11.15	28.6	61.01	319.3	143.26	735.2	244.09	1273	330.1	1782	396.6	2214
11.59	30.1	62.74	329.9	145.67	748.8	246.51	1290	332.2	1789	398.0	2225
12.04	32.1	64.47	339.9	148.09	762.1	248.94	1299	334.2	1809	399.8	2234
12.53	34.1	66.20	350.2	150.51	772.4	251.36	1315	336.3	1820	401.3	2238
13.01	36.3	67.93	360.8	152.93	785.7	253.78	1329	338.3	1836	402.7	2261
13.50	38.8	69.67	370.4	155.35	796.2	256.20	1345	340.3	1859	404.4	2275
14.0	41.0	71.62	380.8	157.77	808.2	258.64	1360	342.3	1862	405.9	2268
14.5	44.0	73.76	392.8	160.19	820.3	261.07	1375	344.2	1874	407.5	2285
15.0	46.2	75.93	405.6	162.61	831.7	263.50	1386	346.1	1886	409.0	2305
15.53	49.1	78.08	416.8	164.94	842.5	265.93	1406	347.8	1898	410.5	2302
16.01	51.4	80.22	426.4	167.37	855.6	268.37	1418	349.6	1909	412.0	2318
16.58	54.9	82.37	437.6	169.79	867.4	270.81	1432	351.3	1920	413.6	2328
17.11	57.7	84.51	445.6	172.20	880.9	273.24	1448	352.9	1930	415.1	2319
17.65	60.6	86.65	456.0	174.62	892.2	275.67	1463	354.5	1941	416.6	2326
18.08	63.4	Серия 2		177.04	903.0	278.12	1478	356.0	1959	418.1	2316
18.74	66.9	80.51	428.8	179.45	915.3	280.45	1494	357.4	1960	419.6	2355
19.29	69.7	82.81	440.0	181.87	928.8	282.88	1508	358.9	1975	421.2	2328
19.85	72.43	84.91	449.6	184.28	940.4	285.31	1523	360.3	1978		

вески и ее внешний вид. Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с данными ТГА.

Как видно из рис. 1 теплоемкость фуллерена плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо видимых аномалий вплоть до температуры начала разложения (участок АБ). Отсутствие на кривой $C_p^\circ = f(T)$ $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ эффектов, соответствующих ориентационному фазовому превращению в области 185–275 K [16, 17] и стеклоподобному переходу *G*-типа в области 81.0–88.5 K [16, 18], проявляющихся у фуллерита C_{60}, обусловлено полной связанностью фуллерена в составе фуллеренового комплекса. Подобное утверждение вполне обосновано, учитывая высокую экспериментальную точность определения C_p° и термодинамические характеристики указанных превращений.

Теплоемкость в изученном интервале сравнительно быстро увеличивается с ростом температуры, что характерно, как мы уже отмечали ранее [19], для исходного фуллерита C_{60} (рис. 2) и его функциональных производных. Как видно из рис. 2, численные значения C_p° изученного фуллеренового производного во всей изученной области значительно больше теплоемкости фуллерита C_{60}, что, конечно, обусловлено вкладом в общую теплоемкость комплекса двенадцати *t*-бутильных групп.

Теплоемкость в области низких температур ($20 \le T, K \le 50$) кристаллического образца $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ представлялось интересным обработать на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального варианта [20, 21]. В фрактальном варианте теории теплоемкости твердых тел Дебая [20] показатель степени при *T* в функции теплоемкости обозначается как *D* и называется фрактальной размерностью. Значения *D* позволяют судить о характере гетеродинамичности (типе топологии) структуры твердых тел. Согласно теории теплоемкости твердых тел Тарасова [22, 23], являющейся частным случаем мультифрактального обобщения теории теплоемкости твердых тел Дебая, для тел цепной структуры зависимость C_p° от *T* в области пониженных температур пропорциональна T^1, твердых тел слоистой структуры – T^2, пространственной – T^3, т.е. для них значения *D* соответственно равны 1, 2, 3. Значения *D* представляется возможным оценить по экспериментальным данным низкотемпературной зависимости теплоемкости, по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_V$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения:

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

где *N* – число частиц, *k* – постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ – гамма-функция, $\xi(D+1)$ – функция Римана, Θ_{max} – характеристическая температура

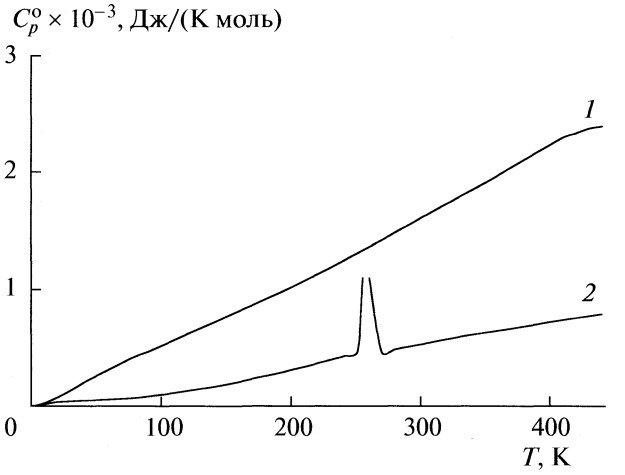


Рис. 2. Сглаженные кривые $C_p^\circ = f(T)$ производного фуллерена $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ (*1*) и фуллерита C_{60} (*2*) [16].

и *D* – фрактальная размерность, которая может, в принципе, принимать значения от 1 до 4 [21]. Обозначив в уравнении (1) $3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)$ как *A*, запишем его в форме

$$C_V = A(T/\Theta_{max})^D. \quad (2)$$

Без существенной погрешности можно принять, что при $T \le 50$ K величина $C_p^\circ = C_V$, тогда по зависимости $\ln C_p^\circ$ от $\ln T$ находим, что в интервале $20 \le T, K \le 50$ для производного фуллерена $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ $D = 1.5$, Θ_{max} $(m = 64) = 264$ K. Здесь $m = 64$ – число степеней свободы, для которых была определена характеристическая температура мультифрактального варианта теории теплоемкости твердых Дебая. С найденными параметрами уравнение (2) воспроизводило значения C_p° в указанном интервале температур с погрешностью около ±0.4 %. Рассчитанное по экспериментальным данным значение *D* должно сохраняться и при температуре выше 50 K. Таким образом, установили, что изученный образец $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ имеет цепочечно-слоистую топологию структуры, в отличие от ГЦК структуры фуллерита C_{60} [16], для которого $D = 3$.

При понижении температуры ($T \le 12$ K) теплоемкость $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$, так же как и у фуллерита C_{60} [16], хорошо описывается функцией теплоемкости твердых тел Дебая, что, в принципе, характерно для кристаллических бездефектных структур. При этом численные значения *D* увеличиваются, по-видимому, из-за роста межмолекулярного взаимодействия, так же как и для других тел любой структуры, так при $T \le 12$ K для сравниваемых объектов $D = 3$.

Термодинамические функции. Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 2) температурную зависимость теплоемкости

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции производного фуллерена $(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$, $M = 1406.05$ г/моль

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
5	5.50	0.00710	1.90	0.00239
10	24.1	0.0805	11.3	0.0327
15	46.3	0.253	25.0	0.122
20	73.52	0.5522	42.03	0.2883
25	102.7	0.9912	61.48	0.5458
30	134.1	1.582	82.95	0.9066
40	199.5	3.251	130.5	1.969
50	258.8	5.549	181.5	3.529
60	314.5	8.415	233.7	5.604
70	371.7	11.85	286.4	8.204
80	426.5	15.84	339.7	11.33
90	470.5	20.33	392.5	15.00
100	519.0	25.27	444.6	19.18
110	569.4	30.72	496.4	23.89
120	620.0	36.66	548.1	29.11
130	670.1	43.11	599.7	34.85
140	719.7	50.06	651.2	41.10
150	769.1	57.51	702.5	47.87
160	818.6	65.44	753.7	55.15
170	868.5	73.88	804.9	62.95
180	919.2	82.82	855.9	71.25
190	970.9	92.27	907.0	80.06
200	1024	102.2	958.1	89.39
210	1078	112.7	1009	99.23
220	1133	123.8	1061	109.6
230	1190	135.4	1112	120.4
240	1248	147.6	1164	131.8
250	1308	160.4	1216	143.7
260	1368	173.8	1269	156.2
270	1429	187.7	1322	169.1
280	1491	202.3	1375	182.6
290	1553	217.6	1428	196.6
298.15	1603	230.4	1472	208.4
300	1615	233.4	1482	211.2
310	1676	249.8	1536	226.2
320	1737	266.9	1590	241.9
330	1798	284.6	1644	258.0
340	1856	302.9	1699	274.8
350	1913	321.7	1754	292.0
360	1978	341	1808	309
370	2043	361	1863	328
380	2108	382	1919	347
390	2173	403	1974	366
400	2237	425	2030	386
410	2300	448	2086	407
420	2338	471	2142	428

$(t\text{-Bu})_{12}C_{60}$ экстраполировали от 6 до 0 K по функции теплоемкости твердых тел Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \qquad (3)$$

здесь D – функция теплоемкости Дебая, а $n = 8$ и $\Theta_D = 53.3$ K – число степеней свободы и характеристическая температура Дебая соответственно. Уравнение (3) с указанными параметрами воспроизводит значения C_p° в интервале 6–12 K с погрешностью ±0.8%. Полагали, что с этой же погрешностью уравнение (3) описывает значения теплоемкости в области от $T \longrightarrow 0$ до 6 K.

Расчет энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и энтропии $S^\circ(T)$ выполняли численным интегрированием по кривым $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно по температуре. Функцию Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ рассчитали по значениям $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ и при соответствующих температурах. Методика расчета функций опубликована, например, в работе [24].

Стандартную энтропию образования $\Delta_f S^\circ = -6204 \pm 9$ Дж/(K моль) изученного комплекса при $T = 298.15$ K рассчитали согласно уравнению (4), используя значения абсолютных энтропий для него (табл. 2) и простых веществ – углерода [25] и водорода [26].

$$108C(\text{гр.}) + 54H_2(\text{г}) \longrightarrow (t\text{-Bu})_{12}C_{60}(\text{кр.}), \qquad (4)$$

где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: гр. – графит, г – газ, кр. – кристаллическое.

Большое отрицательное значение $\Delta_f S^\circ$ связано с тем, что в результате реакции связываются 54 моль газообразного водорода и, как следствие, при этом уменьшается число степеней свободы рассматриваемой системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00214а) и Федерального агентства по науке и инновациям (Госконтракт 02.513.11.0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C.* et. al. // Nature. 1985. V. 318. № 6042. P. 162.
2. *Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* // Ibid. 1990. V. 347. P. 354.
3. *Murayama H., Tomonoh S., Alford J.M., Karpuk M.E.* // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2004. V. 12. № 1. P. 1.
4. *Сидоров Л.Н., Юровская М.А.* Фуллерены. М.: Экзамен, 2004. 688 с.
5. *Hirsch A., Brettreich M.* Fullerenes: Chemistry and Reactions. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2005. 383 с.
6. *Birkett P.R.* // Ann. Rep. Org. Chem. Book A. 1997. V. 29. P. 611.
7. *Караулова Е.Н., Багрий Е.И.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 979.
8. *Gorina E.A., Titova S.N., Kalakutskaya LV. et al.* // Abstr. Int. Conf. IWFAC 07. Russia. St. Petersburg. 2007. P. 101.
9. *Markin A.V., Smirnova N.N., Bykova T.A. et al.* // Abstr. 9 European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (9ESTAC). Poland. Krakow. 2006. P. 331.
10. *Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Рученин В.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 6. С. 985.
11. *Markin A.V., Smirnova N.N., Bykova T.A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 39. № 5. P. 798.
12. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // Ibid. 1997. V. 29. P. 623.
13. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // ПТЭ. 1985. Т. 6. С. 195.
14. *Ягфаров М.Ш.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
15. *Kabo A.G., Diky V.V.* // Thermochimica Acta. 2000. V. 347. P. 79.
16. *Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2229.
17. *Heiney P.A., Fisher J.E., McChie A.R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 22. P. 2911.
18. *Dworkin A., Szwarc H., Leach S. et al.* // C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II. 1991. V. 312. P. 979.
19. *Маркин А.В., Рученин В.А., Смирнова Н.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1451.
20. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
21. *Изотов А.Д., Шебершнёва О.В., Гавричев К.С.* // Тр. Всесоюзн. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань: 1996. С. 200.
22. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
23. *Тарасов В.В., Юницкий Г.А.* // Там же. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.
24. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
25. Codata Key Values for Thermodynamics / Ed. By J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y.: 1984.
26. *Chase M.W.Jr.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph. 9. 1998. P. 1951.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2238–2243

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.623:541.18.03:665.64.097.3

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ γ-ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2009 г. В. Ю. Трегубенко, И. Е. Удрас, В. А. Дроздов, А. С. Бе́лый

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт проблем переработки углеводородов, Омск

E-mail: kalinina_ihcp1@mail.ru

Поступила в редакцию 06.08.2008 г.

Изучены закономерности формирования высокодефектного оксида γ-Al_2O_3, полученного прокаливанием псевдобемита, пластифицированного органическими кислотами. Обнаружено значительное влияние природы органической кислоты-пластификатора гидроксида алюминия на степень дефектности получаемого γ-Al_2O_3, качественным критерием которой является разность между рентгеноструктурной и эффективной плотностью по гелию оксида алюминия. Показано, что высокая дефектность обусловливает возрастание интенсивности полосы поглощения при 3775 $см^{-1}$, соответствующей ОН-группам, локализованным на пентакоординированном Al^{3+}, и увеличение концентрации сильных льюисовских кислотных центров. Исследованы адсорбционные и каталитические свойства систем на основе данных носителей.

Современные представления о состоянии Pt в катализаторах риформинга основываются на существовании, по крайней мере, трех видов платинусодержащих центров: дисперсные частицы металлической платины (Pt^0), двухмерные дисперсные кластеры ($Pt^{\delta+}$), платина в ионном состоянии (Pt^{σ}) [1, 2]. Ионные формы платины – это поверхностные комплексы состава $PtCl_xO_yL_z$, являющиеся продуктами сильного взаимодействия соединения предшественника активного компонента катализатора с поверхностными группами γ-Al_2O_3 [2]. Установлено, что платина в ионном состоянии обладает (по сравнению с дисперсной металлической платиной) на порядок более высокой атомной активностью в реакциях ароматизации *н*-алканов [1, 3].

На формирование Pt-центров оказывают влияние такие факторы как природа и параметры структуры носителя, условия нанесения предшественника активного компонента, лигандное окружение платины, присутствие металлов (Zr, Re, Sn и др.) в катализаторах [1, 4]. Ряд исследований в литературе указывает на возможность встраивания комплексов платины в приповерхностные слои оксида алюминия по местам локализации дефектов носителя с образованием заряженных форм платины [2, 5, 6]. Следовательно, воздействие на свойства образующейся активной фазы катализатора возможно посредством формирования дефектности структуры носителя.

Цель настоящей работы – разработка приемов синтеза высокодефектного γ-оксида алюминия, а также исследование адсорбционных и каталитических свойств систем на основе данных носителей.

Известно, что дефекты представляют собой анионные вакансии, связанные с координационно-ненасыщенными катионами алюминия Al^{3+} (кислотные центры Льюиса) и образующиеся в результате прокаливания гидроксида алюминия при повышенных температурах [7]. Одним из эффективных способов воздействия на параметры структуры является введение в массу гидроксида алюминия минеральных и органических кислот с образованием основных солей алюминия на поверхности первичных частиц AlOOH [8, 9], термическое разложение которых приводит к возникновению дефектов. В рамках данной работы проведены исследования влияния природы органических кислот-пластификаторов гидроксида алюминия (уксусная, щавелевая, лимонная) на физико-химические свойства γ-Al_2O_3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления носителя использовали псевдобемит непрерывного холодного осаждения производства ЗАО "Промышленные катализаторы" (г. Рязань) [10]. Содержание микропримесей железа и натрия менее 0.01 мас. %. Пептизацию проводили обработкой AlOOH растворами органических кислот (уксусной (Н-1), лимонной (Н-2), щавелевой (Н-3)) при перемешивании с последующей формовкой в экструдаты d = 1.5 мм, сушкой при 120°С и прокаливанием при 520°С. Кислоты вводили в количестве 10 мас. % в расчете на прокаленный Al_2O_3. В качестве образца сравне-

ния использовали носитель на основе чистого псевдобемита (Н-0).

На прокаленный носитель наносили 0.5 мас. % платины из раствора H_2PtCl_6 в смеси с разбавленными растворами соляной и уксусной кислот. Просушенные (120°С) катализаторы подвергали прокаливанию в токе сухого воздуха при 500°С. Образцы катализаторов обозначались в соответствие с индексом взятого на приготовление носителя с добавлением буквы "К" (например, КН-0).

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов с масс-спектрометрией выделяющихся газовых продуктов проводили на приборе STA-449C "Netzsch" в потоке газовой смеси 20 об. % O_2–Ar при скорости повышения температуры 10 К/мин. Эффективную плотность образцов определяли при помощи автоматического гелиевого пикнометра AccuPyc-1330 "Micromeritics". Точность измерения данной серии образцов составляла ±0.002 г/см^3.

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3 в CuK_α излучении с β-фильтром. Определение средних размеров областей когерентного рассеяния (о.к.р.) проводили методом аппроксимации линии 440 и рассчитывали по формуле Селякова–Шерера. Определение рентгеноструктурной плотности образцов оксида алюминия проводили по положению линии 440, вычисляя межплоскостное расстояние d_{440} по формуле Вульфа–Брэгга [11].

Исследование образцов методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ) проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 "Micromeritics" с детектором по теплопроводности. В экспериментах использовали смесь 10 об. % H_2 в Ar и чистый аргон как газ-носитель. Чистота используемых газов составляла 99.999 об. %.

Кислотные свойства поверхности Al_2O_3 изучали методом ИК-спектроскопии молекул адсорбированного CO. ИК-спектры сняты на Фурье-спектрометре Shimadzu 8300 с разрешением 4 см$^{-1}$ и числом накоплений спектра 50. Образцы размалывали и прессовали в таблетки без связующего, вакуумировали в ИК-кювете в течение 2 ч при 500°С и остаточном давлении 10^{-4} Торр. Адсорбцию CO проводили при –196°С и давлении 10 Торр. Спектры регистрировали в диапазоне 1200–4000 см$^{-1}$. Минимальная надежно регистрируемая концентрация льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) составляла 0.2 мкмоль/г. Концентрацию центров вычисляли из интегральной интенсивности полос поглощения, соответствующих ОН-групп или ЛКЦ. Точность количественных измерений составляла ±25%.

Катализаторы тестировали в модельной реакции риформинга *н*-гептана в проточной установке при повышенном давлении водорода в изотермическом реакторе идеального вытеснения [12]. По результатам тестирования рассчитывали значения констант скорости основных направлений превращения *н*-C_7 (ароматизация – k_a, крекинг – $k_{кр}$). Селективность ароматизации (S) определяли как соотношение k_a/k_o, где k_o – общая константа скорости превращения *н*-C_7. Интегральным критерием активности (A) в целевой реакции является величина удельной производительности по толуолу, усредненная в диапазоне температур 460–520°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При взаимодействии растворов органических кислот с влажным псевдобемитом образуются соответствующие основные соли алюминия, которые размещаются на поверхности в местах контакта первичных частиц гидроксида алюминия между собой, исполняя роль "связующего" [9]. Применение термогравиметрического метода позволяет детализировать изменения, протекающие в основных солях алюминия, получаемых в процессе пептизации гидроксида алюминия. На рис. 1 представлены дифференциальные ТГ-кривые (ДТГ-кривые) чистого псевдобемита (образец сравнения) и псевдобемита, пептизированного различными органическими кислотами. Кроме наблюдаемых при 110°С потерь масс, отвечающих выделению адсорбционной и капиллярно-конденсированной воды, присутствуют минимумы на кривых ДТГ при 320–430°С, отвечающие химическим процессам разложения пептизированной композиции, т.е. основных солей алюминия и псевдобемита до оксида алюминия [13]. Наблюдается смещение максимума скорости разложения для образцов, пластифицированных органическими кислотами, в низкотемпературную область относительно образца сравнения. Положение данных минимумов определяется природой кислоты и соответствует температуре, при которой происходит разложение соответствующих основных солей алюминия, что подтверждается данными масс-спектрометрии. Качественный состав выделяющихся газовых продуктов терморазложения для образцов, пластифицированных органическими кислотами, одинаков: H_2O, CO, CO_2. Выделения более высокомолекулярных продуктов не наблюдается во всем исследованном интервале температур, что свидетельствует о полном разложении органических солей.

Следует отметить, что и по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии химический состав поверхности исследуемых носителей практически одинаков, так как модифицирующие кислоты и продукты их разложения полностью удаляются после прокаливания на воздухе. По фазовому составу это чистые модификации γ-Al_2O_3 с о.к.р. 5.0–4.5 нм.

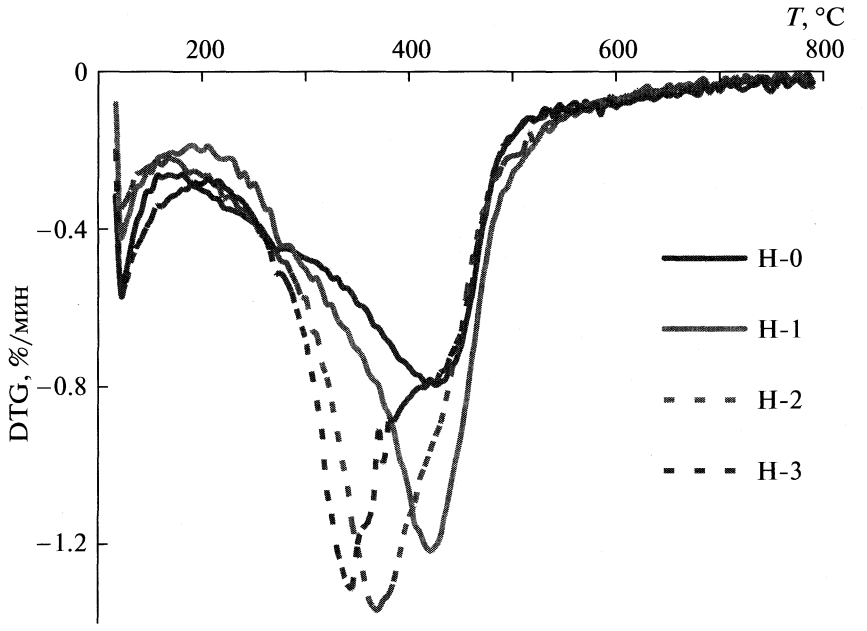


Рис. 1. ДТГ-кривые чистого псевдобемита и пептизированного различными кислотами.

Величины эффективной плотности (ρ_{He}) свежепрокаленных при 520°С носителей существенно различаются между собой. Так изменение плотности ($\Delta\rho_{He}$) для носителей, приготовленных с использованием органических кислот, относительно немодифицированного образца, возрастает в ряду: ацетат – цитрат – оксалат (табл. 1). В такой же последовательности (рис. 2) повышается сила кислот-пластификаторов, характеризуемая значением показателя кислотности pK_a (для многоосновных кислот приведено значение, характеризующее диссоциацию только по первой ступени) [14].

Известно, что эффективная плотность по гелию для большинства пористых тел может быть принята с малой долей ошибки за истинную плотность [15], которая является фундаментальной характеристикой твердых тел, но обычно рассчитывается из рентгеноструктурных данных [16]. При этом дефектами кристаллической решетки пренебрегают. Поэтому различие между рентгеноструктурной плотностью и эффективной плотностью по гелию может качественно отражать степень дефектности твердого вещества без детализации типов дефектов [17].

Таблица 1. Эффективная плотность по гелию и рентгеноструктурная плотность исследуемых образцов носителей (г/см^3)

Параметр	H-0	H-1	H-2	H-3
ρ_{He}	3.267	3.214	3.195	3.177
$\rho_{рентг}$	3.652	3.638	3.632	3.648

Примечание. По данным ICDD, PDF-2 № 10–425 рентгеноструктурная плотность γ-Al_2O_3 составляет 3.674 г/см^3.

Таким образом, можно предполагать, что в результате разложения пластифицирующих органических кислот и выгорания органических остатков в структуре образующихся образцов γ-Al_2O_3 формируются дефекты, вероятно, в приповерхностных слоях, причем степень дефектности зависит от природы кислоты-пластификатора.

На рис. 3 приведены ИК-спектры, снятые в области ОН-групп, для носителя (γ-Al_2O_3):

$$AlOOH \xrightarrow{520^\circ C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \text{ (образец 1);}$$

носителя, приготовленного пластификацией растворами уксусной и щавелевой кислот:

$$AlOOH + C_2H_4O_2 + C_2H_2O_4 \xrightarrow{520^\circ C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \text{ (образец 2)}$$

и катализатора: образец 2 + H_2PtCl_6 $\xrightarrow{500^\circ C,\ H_2}$ 0.5 мас. % Pt/Al_2O_3 (образец 3). Наблюдаемые полосы соответствуют терминальным и мостиковым группам ОН [18, 19]. В табл. 2 дано отнесение наблюдаемых полос поглощения к разным структурным фрагментам носителей. Индексы при атомах алюминия обозначают координационное число по кислороду: т, о, п – соответственно тетра-, окта- и пентаэдрический алюминий.

Наибольший интерес представляет полоса поглощения 3775 см$^{-1}$, соответствующая терминальным ОН-группам, связанным с пентаэдрическим алюминием [18]. Пятикоординированные атомы алюминия относятся к дефектным участкам поверхности оксида алюминия. Интенсивность полосы $Al_п$ОН-групп качественно характери-

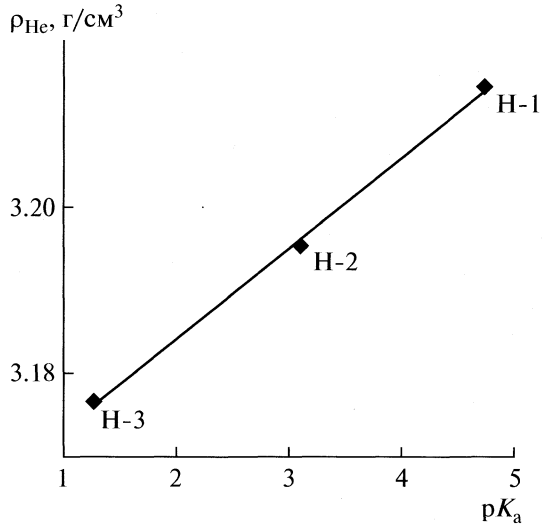


Рис. 2. Зависимость эффективной плотности по гелию от силы кислоты-пластификатора.

зует дефектность оксида алюминия. В образце 2 наблюдается двукратное увеличение количества соответствующих ОН-групп по сравнению с носителем, приготовленным без пластифицирования кислотами. После нанесения платины (образец 3), заметно уменьшается интенсивность терминальных ОН-групп, что ярче всего видно на примере полосы 3775 см$^{-1}$. Следовательно, можно предположить, что закрепление предшественника активного компонента осуществляется на дефектных участках поверхности оксида алюминия.

ИК-спектры адсорбированного CO для образцов 1 и 2 представлены на рис. 4. Полоса при 2155–2165 см$^{-1}$ (B1) относится к комплексам CO со слабыми бренстедовскими кислотными центрами [18]. Также в спектрах идентифицируются два типа ЛКЦ различной силы: первый характеризуется полосой 2175–2180 см$^{-1}$ (L1) и относится к слабым центрам, образованным, вероятно, катионами алюминия на низкоиндексных гранях кристаллов оксида алюминия; полосы второй области 2190–2195 см$^{-1}$ (L2) отвечают пятикоординированным атомам алюминия, вероятно, на дефектных гранях. Видно, что носителю, приготовленному пластификацией органическими кислотами, соответствует в 2 раза большая интенсивность, а, следовательно, и концентрация L2-центров.

Можно предположить, что формирование дефектов осуществляется в результате процессов совместного терморазложения основных солей алюминия и псевдобемита с образованием химически чистого γ-Al_2O_3. Так как количество кислот, взятых на пластификацию, составляло менее 2% от стехиометрического количества, необходимого для полного превращения гидроксида в соответствующие соли, можно допустить, что органические соли алюминия образуются преимущественно на поверхности первичных частиц гидроксида. Процессы выгорания органических остатков на поверхности образующихся кристаллитов оксида с одновременно протекающим процессом перехода AlOOH $\longrightarrow$ γ-Al_2O_3, очевидно, способствуют образованию координационно-ненасыщенных катионов алюминия. Об этом свидетельствует существенное увеличение концентрации L2-центров. Наблюдаемое при этом уменьшение эффективной плотности образцов при прокаливании может быть результатом глубокого структурного (разрыхляющего) влияния органи-

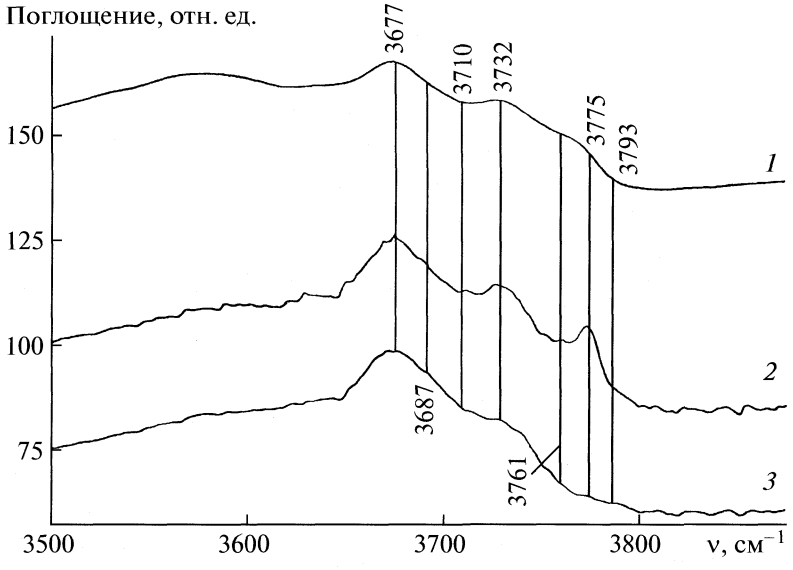


Рис. 3. ИК-спектры образцов (*1*–*3*) в области ОН-групп после вакуумирования при 500°C.

Таблица 2. Положение полос поглощения ОН-групп, их природа и относительная интенсивность (отн.ед./г) для образцов 1–3

ν, $см^{-1}$	Отнесение	1	2	3
3793	$Al_тOH$	3	4	0
3775	$Al_пOH$	8	17	0
3760	Al_oOH	9	12	5
3732	Al_oOHAl_o	14	19	15
3709	$Al_oOHAl_п$	8	9	13
3687	$Al_oOHAl_т$	9	15	16
3667	$Al_пOHAl_т$	10	18	17

ческих кислот. Причем наибольшее влияние на снижение эффективной плотности оказывают сильные кислоты (рис. 2). Линейная корреляция между pK_a кислот и эффективной плотностью получаемых носителей свидетельствует о том, что увеличение силы кислоты-пластификатора способствует более глубокому разрыхлению структуры оксида, что в свою очередь способствует развитию дефектности носителя.

С использованием метода ТПВ H_2 были изучены закономерности восстановления катализаторов 0.5 мас. % Pt/Al_2O_3, высушенных при 200°C. На основе экспериментальных данных ТПВ было рассчитано количество водорода, пошедшего на восстановление поверхностных атомов платины, равное 4.6–5.4 H/Pt (ат/ат). Методом хемосорбции кислорода на чистой поверхности и в реакциях O_2–H_2-титрования был определен вклад в данную величину адсорбции водорода на Pt, которая составляет от 1.2 до 1.6 (ат/ат). Расчетные данные показывают, что полное восстановление платины протекает по уравнению реакции

$$PtCl_6^{2-} + H_2 \longrightarrow PtH_{1.2} + 6HCl, \quad H/Pt = 7.2. \quad (1)$$

Следовательно, для исследуемых образцов глубина восстановления соответствует реакциям

$$PtCl_6^{2-} + H_2 \longrightarrow PtCl_2H_{1.4} + 4HCl, \quad H/Pt = 5.4, \quad (2)$$

$$PtCl_6^{2-} + H_2 \longrightarrow PtCl_3H_{1.6} + 3HCl, \quad H/Pt = 4.6. \quad (3)$$

Это значит, что расход водорода на образование $Pt^σ$-центров соответствует превращениям $PtCl_6^{2-} \longrightarrow Pt^σCl_{2.5}$, в соответствии с ранее полученными методом ИК-спектроскопии данными по адсорбции CO [20].

Результаты проведенных каталитических испытаний исследуемых образцов катализаторов представлены в табл. 3. Наблюдается значительное увеличение активности (до 1.8 раз) для образцов, приготовленных на основе носителей, пластифицированных органическими кислотами, по сравнению с КН–0, при небольшом повышении селективности процесса. Данные каталитических испытаний хорошо согласуются с ранее полученными и подтверждают корреляцию "эффективная плотность по гелию – доля $Pt^σ$-центров – активность в реакциях риформинга" [21].

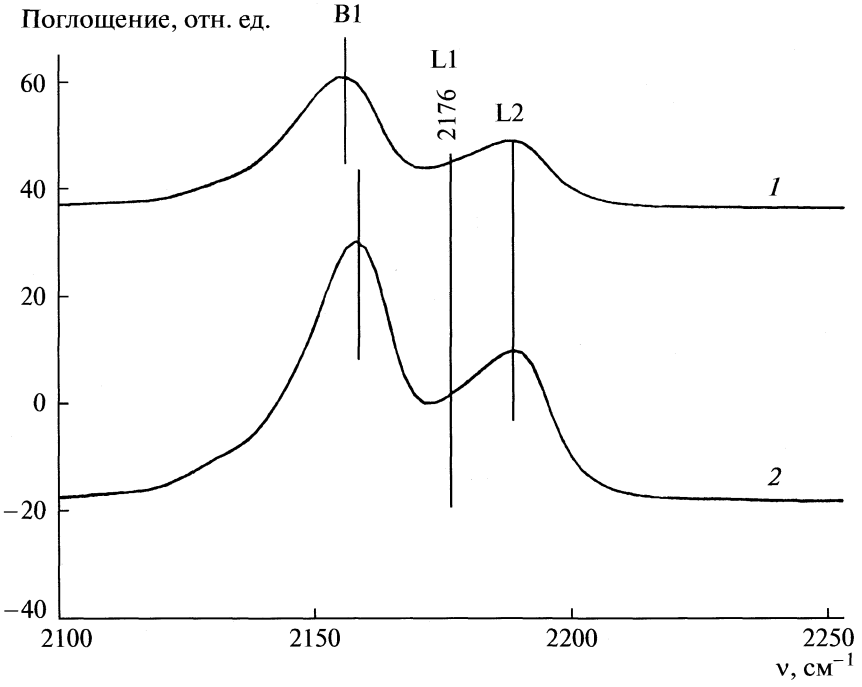


Рис. 4. ИК-спектры CO, адсорбированного на образцах 1, 2 при –196°C и давлении 10 Торр.

Таблица 3. Результаты каталитических испытаний образцов в риформинге *н*-гептана (p = 1.0 МПа, H_2/C_7 = = 5 (моль/моль); 460, 480, 500, 520°C)

Величина	КН-0	КН-1	КН-2	КН-3
A	2.15	3.47	3.67	3.76
S	0.558	0.596	0.596	0.608

Обозначения: A – активность при 490°C, г толуола/(г катализатора ч); S – селективность.

Таким образом, увеличение дефектности кристаллической структуры γ-Al_2O_3, обусловленное разложением органических кислот на поверхности первичных частиц гидроксида алюминия и образованием анионных вакансий, способствует увеличению "жесткости" закрепления комплексов платины, в оубсловленному сильным взаимодействием с носителем. Результатом является образование ионных форм платины, которые определяют эффективность катализаторов в реакциях риформинга.

Авторы выражают благодарность Н.В. Антоничевой, Н.Н. Войтенко, сотрудникам Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН д.х.н. Е.А. Паукштису и д.х.н. А.И. Боронину за участие в проведении физико-химических исследований образцов, а также д.х.н. П.Г. Цырульникову за помощь в анализе и обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белый А.С.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 728.
2. *Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е.* // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51. № 4. С. 38.
3. *Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И. и др.* // Катализ в пром-сти. 2003. № 6. С. 3.
4. *Калинина В.Ю., Удрас И.Е., Белый А.С.* // Матер. Всеросс. научн. молодежной школы – конф. "Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии". Омск. Май 19–23. 2008. С. 115.
5. *Ушаков В.А., Мороз Э.М., Ждан П.А. и др.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 3. С. 744.
6. *Скляров А.В., Крылов О.В., Келкс Дж.* // Там же. 1977. Т. 18. № 6. С. 1487.
7. *Лыгин В.И.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1469.
8. *Мальцева Н.В., Белоцерковский Г.М., Федоров Н.Ф., Яшакина И.А.* // Журн. прикл. химии. 1985. № 11. С. 2422.
9. *Ламберов А.А., Левин О.В., Егорова С.Р. и др.* // Там же. 2003. Т. 76. № 3. С. 365.
10. *Белый А.С., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. и др.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 4. С. 34.
11. *Ормонт Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. школа, 1968. 93 с.
12. *Островский Н.М., Белый А.С., Коломыцев Ю.Н., Дуплякин В.К.* // Химия и технология топлив и масел. 1986. № 10. С. 13.
13. *Коронцевич А.Ю., Мороз Э.М., Воробьев В.Н., Агзамходжаева Д.Р.* // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 1. С. 29.
14. Справочник химика. М.: Химия, 1964. Т. 3. 1008 с.
15. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
16. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 864 с.
17. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М. Высш. школа, 1976. 392 с.
18. *Паукштис Е.А.* ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 256 с.
19. *Кулько Е.В., Иванова А.С., Буднева А.А., Паукштис Е.А.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 141.
20. *Smolikov M.D., Belyi A.S., Kiryanov D.I. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1994. V. 53. № 1. P. 161.
21. *Белый А.С.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 4. С. 587.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2244–2249

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

СТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРАЗМЕРНОГО КАТОДНОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА PtCoCr НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ

© 2009 г. В. А. Богдановская, М. Р. Тарасевич, Л. Н. Кузнецова, М. В. Радина

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: bogd@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 04.09.2008 г.

Представлены данные (методов рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии), характеризующие структуру триметаллических (PtCoCr) катализаторов, синтезированных на дисперсном углеродном носителе (сажа ХС 72), и влияние структуры на величины электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода в 0.5 М H_2SO_4. Показано, что механизм реакции восстановления кислорода на платиновом и триметаллическом катализаторах аналогичен. Более высокая активность платины в составе триметаллического катализатора обусловлена меньшим заполнением поверхности PtCoCr/C-катализатора кислородсодержащими частицами, образующимися из воды и препятствующими адсорбции молекулярного кислорода, что в свою очередь определяется электронной структурой наноразмерных частиц триметаллических систем.

Успешное осуществление электрохимических процессов трансформации энергии основано на обязательном использовании наноматериалов и, прежде всего, катализаторов, обеспечивающих быстрое и селективное протекание электрохимических реакций. Одна из наиболее важных реакций – катодное восстановление кислорода, которое в значительной степени определяет эффективность преобразования энергии в топливных элементах. Современное направление в области синтеза катодных катализаторов – замена моноплатиновой системы на би- и триметаллические сплавы, сформированные на высокодисперсных углеродных носителях [1–3].

Сплавообразование в системе PtM (M = Ni, Co, Fe, Cr) приводит к достоверному двух-, трехкратному увеличению удельной активности платины в кислородной реакции по сравнению с моноплатиновым катализатором с близкой величиной удельной поверхности [1, 4–9]. В литературе обсуждаются различные эффекты, обусловленные сплавообразованием, которые могут приводить к ускорению реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Это – изменение расстояния между атомами платины при внедрении M в решетку, изменение электронной плотности *d*-уровня платины [10], снижение заполнения поверхности платины в сплаве прочносвязанными кислородсодержащими частицами, затрудняющими адсорбцию молекулярного кислорода [11]. Эффекты сплавообразования, обсуждаемые в литературе, могут оказывать влияние на восстановление O_2, изменяя энергию и скорость его адсорбции.

В данной работе изучены триметаллические катодные катализаторы PtCoCr, синтезированные на углеродном носителе с использованием органических азотсодержащих прекурсоров кобальта и хрома. Характеристики синтезированных катализаторов сопоставлены с коммерческими, нанесенными на сажу моноплатиновыми катализаторами. При этом исследовали особенности механизма электровосстановления молекулярного кислорода и его связь со структурой триметаллических катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод синтеза катализаторов и их структурные параметры

Синтез катализаторов PtCoCr с атомным соотношением металлов 1:0.5:0.5 и массовым содержанием платины: 15, 20 и 30% осуществляли на коммерческой саже ХС 72.В качестве исходных реагентов при синтезе использовали платинохлористоводородную кислоту (H_2PtCl_6) (Аурат, Россия), тетраметоксифенилпорфирин кобальта (ТМФП-Co) (Aldrich) и фталоцианин хрома (ФцCr), синтезированный в лабораторных условиях. Сажу и органические прекурсоры диспергировали в растворителях: сажу – в этиловом спирте, ФцCr – в хлороформе и ТМФПCo – в смеси хлороформа и этилового спирта. Полученные суспензии смешивали и добавляли расчетное количество H_2PtCl_6 в виде спиртового раствора. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 2 ч. Затем растворители выпаривали на водяной бане, полученный порошок тщательно измельчали и

подвергали пиролизу в атмосфере аргона при 850–870°C в течение 2 ч. Катализатор после пиролиза обрабатывали в 0.5 М H_2SO_4 при 60°C в течение 4–6 ч для удаления легкорастворимых компонентов с последующей отмывкой деионизованной водой и сушкой.

Исследования по оптимизации описанного выше метода синтеза показали, что наиболее высокие и воспроизводимые результаты достигаются при соотношении исходных компонентов Pt-CoCr (в атомных долях) 1:0.5:0.5.

Структурные и морфологические параметры катализаторов определяли с помощью электронных микроскопов ЕМ-301 Philips и ЕМ-400Т при ускоряющем напряжении 80 кэВ при разрешении 1.8 Å. Удельную поверхность металлической фазы катализаторов рассчитывали также из вольтамперограмм по количеству электричества, расходуемого на десорбцию водорода и CO, как описано в работах [12, 13]. Фазовый состав синтезированных катализаторов анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200, в диапазоне углов (2θ) 10–120 град с шагом 0.02 град, излучение CuK_α (λ = = 1.5406). Для обработки спектров и качественного анализа применяли пакет программ Rigaku Application Data Processing. При идентификации фаз использовали базовые данные, параметр a = = 3.854(Pt_3Co), 3.923(Pt), 2.883(Cr), 3.545(Co).

Анализ состава катализаторов на содержание Pt, Co, Cr проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage ("Thermo Jarrell Ash", США).

Электрохимические измерения

Кинетику реакции электровосстановления кислорода исследовали с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Площадь дискового электрода из пирографита составляла 0.2 $см^2$. Катализатор в количестве 100 мкг $см^{-2}$ наносили на дисковый электрод из суспензии в этаноле с добавкой раствора нафиона (5%-ный раствор нафиона в смеси алифатических спиртов (Aldrich)). Для приготовления суспензии 2 мг катализатора подвергали диспергированию в смеси 0.5 мл C_2H_5OH + 0.7 мкл 5%-ного раствора нафиона. Аликвоту смеси наносили на диск и сушили на воздухе. На дисковом электроде с нанесенным тонким слоем катализатора измеряли поляризационные кривые электровосстановления кислорода и циклические вольтамперограммы для определения величины удельной поверхности платины по десорбции водорода и CO [12, 13]. Измерения выполняли с использованием бипотенциостата Pine Instrument.

При построении поляризационных кривых в тафелевских координатах в величину плотности тока вводили поправку, учитывающую изменение концентрации O_2 вблизи поверхности электрода, путем экстраполяции в координатах $1/i - 1/\omega^{1/2}$ в соответствии с уравнением Коутецкого–Левича [14]. Все измерения проводили в 0.5М растворе H_2SO_4: поляризационные кривые получали в атмосфере кислорода при температуре электролита 60°C, скорости развертки потенциала 5 мВ/с; циклические вольтамперограммы – в инертной атмосфере при 20°C и скорости наложения потенциала 50 или 100 мВ/с. Для сравнения аналогичные измерения выполняли с коммерческими моноплатиновыми катализаторами 20%Pt (E-TEK); 40%Pt(HiSPEC) и 72%Pt(HiSPEC).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображение типичного триметаллического катализатора и распределение частиц металлической фазы по размерам. Все катализаторы независимо от количества нанесенной платины характеризуются достаточно равномерным распределением частиц по поверхности. При среднем размере частиц металлической фазы 2–4 нм при содержании платины 20 мас. % и выше появляется некоторое количество более крупных частиц.

В табл. 1 сопоставлены величины удельной поверхности (s) металлической фазы, определенные по десорбции водорода и CO, и средние размеры частиц (d), рассчитанные по данным электронно-микроскопических исследований. Как видно, величина удельной поверхности составляет от 52 до 75 $м^2/г$, а размер частиц – 2–7 нм. На рис. 2 представлена циклическая вольтамперограмма, на основании которой рассчитывали поверхность триметаллического катализатора по количеству электричества, пошедшего на десорбцию водорода и десорбцию CO. Как видно (табл. 1), величины поверхности, определенные двумя методами, достаточно близки.

На рис. 3 представлена типичная рентгенограмма, а в табл. 1 сопоставлены результаты РФА для катализаторов с различным содержанием платины. Для всех катализаторов, прошедших предварительную обработку в 0.5М H_2SO_4, в соответствии с базой данных PDF-2, превалирующей является кристаллическая фаза интерметаллида Pt_3Co. Кроме того, в образцах с содержанием 20 мас. % Pt и выше наблюдается появление незакристаллизовавшейся фазы графита. Уширение пиков Pt_3Co обусловлено малыми размерами частиц сплава (3–7 нм) и их частичным зауглероживанием аморфным углеродом. Как видно из табл. 1, по мере увеличения содержания платины наблюдается приближение параметра a фазы Pt_3Co к базовым данным. Наблюдаемое на спектрах некоторое смещение линии Pt_3Co по сравнению с базовым значением может быть обусловлено

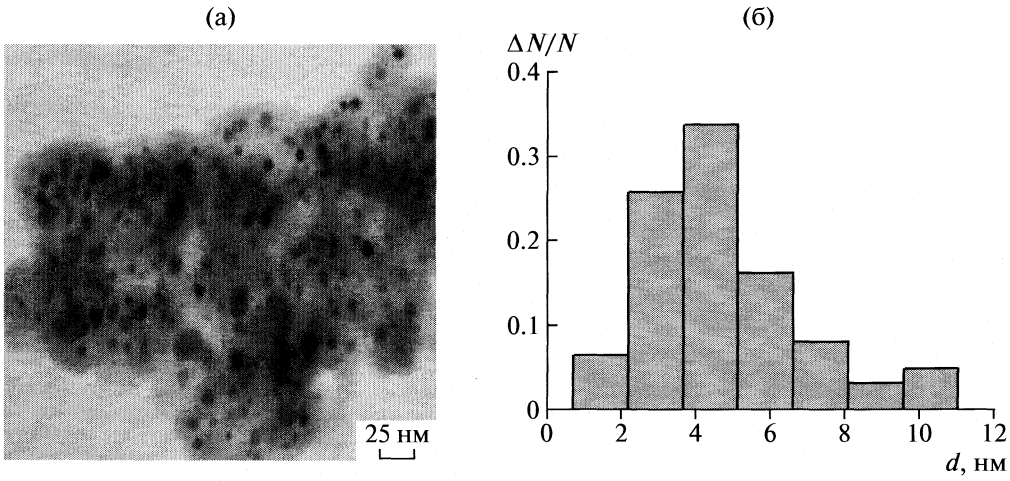


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) для катализатора (30%Pt)Pt-CoCr/C.

образованием тройного твердого раствора Pt_3Co–Cr. Если рассматривать такую систему как твердый раствор хрома в платине, то по правилу Вегарта, содержание хрома в таком растворе для разных образцов составляет от 3 до 8%.

Следует также отметить, что обработка в кислоте в течение относительно небольшого времени приводит к некоторому увеличению активности катализатора при сохранении величины удельной поверхности (табл. 2). Вероятно повышение активности обусловлено образованием структур типа ядро–оболочка (core–shell) [1, 12], когда поверхность наночастиц обогащена платиной (вымывание кобальта и хрома), а внутри находится сплав. При этом электронные свойства платины изменены за счет взаимодействия со сплавом (кобальтом). По данным РФЭС, полученным ранее для PtCo-катализатора [12, 15], изменение электронных свойств платины в составе сплава приводит к смещению максимума энергии связи в отрицательную сторону, повышению электронной плотности на атомах Pt и, как следствие, к снижению прочности связи с платиной кислородсодержащих частиц, блокирующих поверхность в области потенциалов, близких к стационарному (0.95–1.0 В). В свою очередь это приводит к повышению восстановительной активности платины в составе сплава [3, 16, 17].

Таким образом, триметаллические катализаторы, синтезированные на саже ХС 72, после обработки в кислоте представляют собой наночастицы Pt_3Co с примесью Cr, по-видимому, декорированные аморфным углеродом, образовавшимся при пиролизе органических прекурсоров. При этом поверхность частиц обогащена платиной в результате обработки в кислоте. Наличие аморфного углерода приводит к закреплению частиц сплава на поверхности сажи и повышению гидрофобности катализатора в целом.

Кинетические характеристики триметаллических катализаторов в реакции восстановления кислорода представлены в табл. 1. Для сравнения приведены данные для коммерческих Pt/C-катализаторов. Как следует из представленных дан-

Таблица 1. Структурные и электрохимические характеристики различных типов триметаллических и Pt коммерческих катализаторов (тонкослойный ВДЭ, 0.5 М H_2SO_4, 60°C, атмосфера кислорода)

Катализатор	Pt, мас. %	Фазовый состав	a, Å	d, нм	s_{H_2}	s_{CO}	$E_{ст}$, В	i_1	i_2
PtCoCr	15	Pt_3Co	3.847	2–4	70	66	0.96	4.7	31.3
PtCoCr	20	Pt_3Co, PtCo–Cr	3.849	2–4	60	62	0.99	9.3	42.5
PtCoCr	30	Pt_3Co, PtCo–Cr	3.860	3–7	50	55	1.00	16.0	53.0
E-TEK	20	Pt	3.923	–	60	64	0.95	4.4	22.0
HiSPEC	40	Pt	3.923	2–4	57	62	0.98	7.6	19.0
HiSPEC	72	Pt	3.923	–	65		0.98	15.8	22.0

Обозначения: d – размер частиц; s_i – удельная поверхность, $м^2/г$ Pt; i_1 и i_2 – плотности тока при $E = 0.90$ В, мА/мг катализатора и мА/мг Pt соответственно.

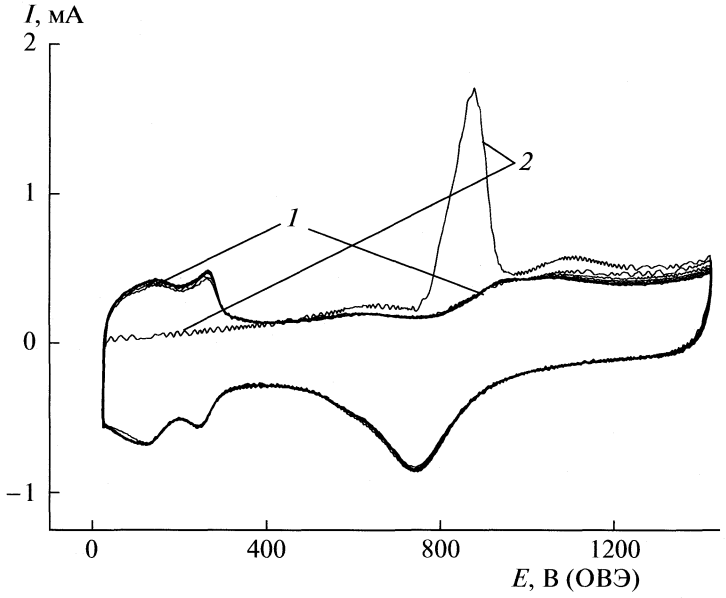


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма катализатора PtCoCr с содержанием платины 30 мас. %. Дисковый электрод с тонким слоем катализатора (100 мкг/см^2), 0.5 М H_2SO_4, 20°C, атмосфера – аргон, скорость развертки потенциала 50 мВ/с; *1* – до адсорбции CO, *2* – десорбция CO.

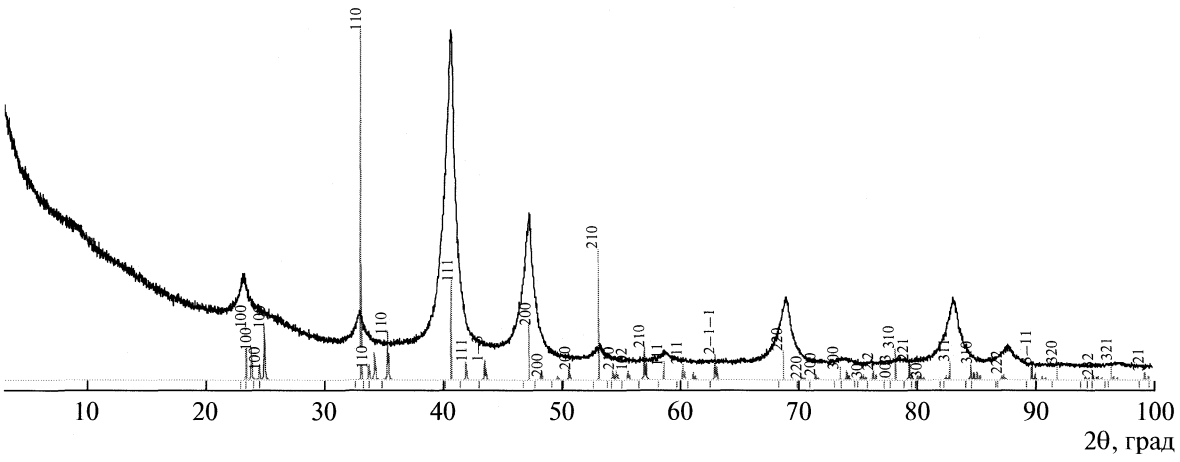


Рис. 3. Рентгенограмма катализатора PtCoCr (20% Pt).

ных, исследованные катализаторы близки между собой по величинам удельной поверхности и размеру частиц металлической фазы. Величины удельной поверхности для триметаллических систем с содержанием 15–30 мас. % Pt составляют от 50 до 70 м^2/г, что следует из данных измерения поверхности по десорбции водорода и CO (табл. 1), а также из расчета по данным ПЭМ (рис. 1). По активности на единицу массы платины триметаллические катализаторы превосходят моноплатиновые коммерческие катализаторы HiSPEC и E-TEK. Как видно (табл. 1), в реакции электровосстановления кислорода активность платины в триметаллических катализаторах в 2 раза выше по сравнению с моноплатиновыми при измерениях на тонкослойном ВДЭ.

Особенности механизма реакции восстановления кислорода на синтезированных системах были сформулированы на основании измерений на ВДЭ. Показано, что PtCoCr-катализаторы и ком-

Таблица 2. Влияние времени обработки (τ) в 0.5 M H_2SO_4 при 60°C на электрокаталитическую активность катализатора (обработка при барботировании воздуха; *i*, мА/мг катализатора (0.90 В); *s*, $м^2/г$ Pt)

τ, ч	*i*	*s*	τ, ч	*i*	*s*
2	8.4	49	17	9.0	50
7	12.0	48	22	8.9	58
12	8.35	49	27	9.4	46

мерческие катализаторы имеют близкие по величине стационарные потенциалы (табл. 1, 2) и тафелевские наклоны (0.059–0.070 В) в области малых поляризаций и ~0.120 В в области больших поляризаций (рис. 4). Это свидетельствует в пользу того, что механизм реакции для указанных типов катализаторов одинаков, и медленной стадией является перенос первого электрона к адсорбированной молекуле O_2, как было установлено для платиновых катализаторов [18].

В серии работ, выполненных в 60–70-х годах и обобщенных в [18, 19], было показано, что кинетика восстановления O_2 на платине в области потенциалов 1.0–0.7 В существенным образом зависит от присутствия на поверхности адсорбированных частиц, блокирующих активные центры, необходимые для адсорбции и восстановления молекулярного кислорода. Такими частицами являются O и OH, адсорбированные за счет разряда молекул воды, а также анионы электролита. При сдвиге потенциала в катодную сторону имеет место снижение заполнения поверхности блокирующими частицами. Это приводит к изменению энергии адсорбции O_2 в соответствии с изотермой Темкина. В области малых поляризаций ($\theta_{PtOH} > 0.1$) на тафелевской зависимости (рис. 4) наблюдается участок с наклоном ~0.06 В. В области больших поляризаций ($\theta_{PtOH} < 0.1$) энергия адсорбции O_2, в соответствии с изотермой Ленгмюра, не зависит от заполнения и наклон зависимости $\lg I - E$ составляет ~0.12 В. Как в области наклона $2.3RT/F$, так и $2 \cdot 2.3RT/F$ медленной стадией является перенос первого электрона.

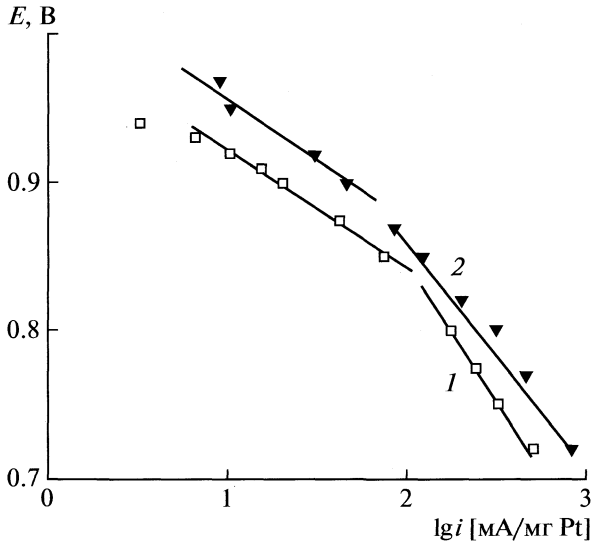


Рис. 4. Поляризационные кривые восстановления кислорода в тафелевских координатах, полученные на тонкослойном ВДЭ, 0.5 M H_2SO_4, 60°C; *1* – HiSPEC(40 мас. % Pt), *2* – PtCoCr (20 мас. % Pt).

Сплавообразование и образование структуры core–shell изменяют электронные свойства платины в би- и триметаллических катализаторах в отношении заполнения поверхности блокирующими кислородсодержащими частицами по сравнению с моноплатиновым катализатором. На триметаллическом катализаторе кислород в заметных количествах адсорбируется только при потенциалах положительнее 0.9 В. На платине величина адсорбции выше. В результате этого на Pt-CoCr-катализаторе значительно меньшая часть каталитически активных центров блокируется кислородсодержащими частицами и анионами электролита, что облегчает адсорбцию молекулярного кислорода и является одной из основных причин более высокой активности триметаллических катализаторов.

Необходимо проведение более детальных исследований по выяснению влияния величины адсорбции кислородсодержащих частиц из воды и анионов электролита на электрокаталитическую активность синтезированных систем в реакции восстановления кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stamenkovic V., Schmidt T.J., Ross P.N., Markovic N.M.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 11970.
2. *Antolini E., Salgaro J., Gonzalez E.* // J. Power Sources. 2006. V. 160. P. 957.
3. *Thompsett D.* Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications / Ed. by W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger. Ch. 37. N.Y. etc.: J. Wiley&Sons, 2003.
4. *Markovich N.M., Gasteiger H.A., Ross P.N.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 3411.
5. *Paulus U.A., Wokan A., Scherer G.et al.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 4181.
6. *Mukerjee S., Srinivasan S., Soriaga M.P., McBreen J.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 4577.
7. *He T., Kreidler E., Xiong L. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. 1637.
8. *Gasteiger H.A., Kocha S.S., Sompalli B., Wagner F.T.* // Appl. Catalysis B: Environmental. 2005. V. 56. P. 9.
9. *Paulus U.A., Schmidt T.J., Gasteiger H.A., Behm R.J.* // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 495. P. 134.
10. *Mukerjee S., Srinivasan S., Soriaga M.P., McBreen J.* // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 1409.

11. *Paffett M.T., Beery J.G., Gottesfeld* // Ibid. 1988. V. 135. P. 1431.
12. *Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Лубнин Е.Н., Резникова Л.А.* Коррозия: материалы, защита. 2006. №.10. С. 22.
13. *Tarasevich M.R., Chalykh A.E., Bogdanovskaya V.A. et al.* // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 4455.
14. *Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987. 247 с.
15. *Watanabe M., Tsurumi K., Mizukami T., Nakamura T. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. P. 2659.
16. *Tarasevich M.R., Bogdanovskaya V.A., Kuznetsova L.N. et al.* // J. Appl. Electrochem. 2007. V. 37. P. 1503.
17. *Witkowska A., Dsoke S., Principi E. et al.* // J. Power Sources. 2008. V. 178. P. 603.
18. *Tarasevich M.R., Sadkovsky A., Yeager E.* / Ed. by B.E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Kahn, R.E. White. Comprehensive Treatise of Electrochemistry, V. 7. N.Y.: Plenum Publishing Corp., 1983. P. 301.
19. *Damjanovic A., Genshaw M.A., Bockris J.O'M.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 114. P. 466, 1107.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2250–2254

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.4:546.73:547.759:546.173

ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНАТ КОБАЛЬТА – КАТАЛИЗАТОР ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРИТА ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ

© 2009 г. А. С. Погорелова*, С. В. Макаров, Е. С. Агеева**, Р. Силаги-Думитреску*****

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

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

****Университет Бабеш-Больяй, Румыния*

E-mail: makarov@isuct.ru

Поступила в редакцию 24.12.2008 г.

Исследована кинетика процесса восстановления нитрита диоксидом тиомочевины в присутствии тетрасульфофталоцианината кобальта. Показано, что в ходе процесса реализуется каталитический цикл $Co^{II} \leftrightarrow Co^{I}$. Определены кинетические параметры процессов восстановления тетрасульфофталоцианинатов Co^{II} и Co^{I}.

В последние годы точка зрения на место и роль нитрита в биологических процессах существенно изменилась. Ранее нитрит рассматривался исключительно как вредное вещество. Исследования последних десяти лет показали, что нитрит играет важнейшую роль в регулировании давления крови [1, 2]. Он является главным резервуаром оксида азота (II) в организме, особенно важным при гипоксии [1, 2]. Значительные перспективы имеет использование нитрита при лечении такого тяжелого заболевания, как цистический фиброз [3]. Выявлена ранее неизвестная роль гемоглобина и миоглобина как нитрит-редуктаз [4–6].

Установлено, что высокую каталитическую активность в процессах восстановления нитрита и нитрата дитионитом в щелочных растворах проявляет тетрасульфофталоцианинат кобальта [7]. Конечными продуктами реакции в зависимости от природы окислителя являются аммиак и оксид азота (I). Указанные различия обусловлены, по-видимому, тем, что в ходе реакции между восстановленной формой фталоцианината и нитритом или нитратом образуются промежуточные комплексы, структура которых неодинакова: в случае нитрита координация субстрата осуществляется по атому азота, в случае нитрата – по атому кислорода [7]. Показано, что на состав продуктов восстановления нитрита существенно влияет природа восстановителя, а также металла в его комплексе с тетрасульфофталоцианином. Так, использование тетрасульфофталоцианината железа в качестве катализатора восстановления нитрита дитионитом и сульфоксилатом (в качестве его предшественника использовался диоксид тиомочевины) приводит к образованию оксида азота (I) и аммиака соответственно [8].

В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики процесса восстановления нитрита диоксидом тиомочевины (ДОТМ) в присутствии тетрасульфофталоцианината кобальта ($Co^{II}(TSPc)^{4-}$). Полученные данные сопоставлены с результатами исследований кинетики каталитического восстановления нитрита дитионитом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрасульфофталоцианинат кобальта получен и очищен по известной методике [9, 10]. Нитрит натрия и диоксид тиомочевины (Aldrich) использовались без дополнительной очистки. При определении продуктов восстановления нитрита методом ЯМР ^{15}N использовали $N^{15}NO_2$ (95% ^{15}N). Для поддержания заданного значения pH растворов применяли универсальную буферную смесь Бриттона–Робинсона. Кинетические эксперименты проводили в режиме термостатирования на спектрофотометре Specord M-40 в бескислородных условиях (предварительно через растворы пропускали аргон). Полученные данные анализировали, используя программу Origin 7.5. ЯМР-эксперименты проводили с использованием спектрометра Bruker Avance DRX400 WB. Металлокомплекс восстанавливали с помощью как свежеприготовленных растворов ДОТМ, так и выдержанных. Под термином "выдержанные" подразумеваются растворы ДОТМ, которые предварительно выдерживались 4 ч в 0.1 н. NaOH в анаэробных условиях [8], при этом образуется восстанавливающая частица SO_2^{2-} (SO_2H^-) – сульфоксилат (единственный азотсодержащий продукт разложения диоксида тиомочевины в сильнощелочных средах – мочевина не влияет на скорость

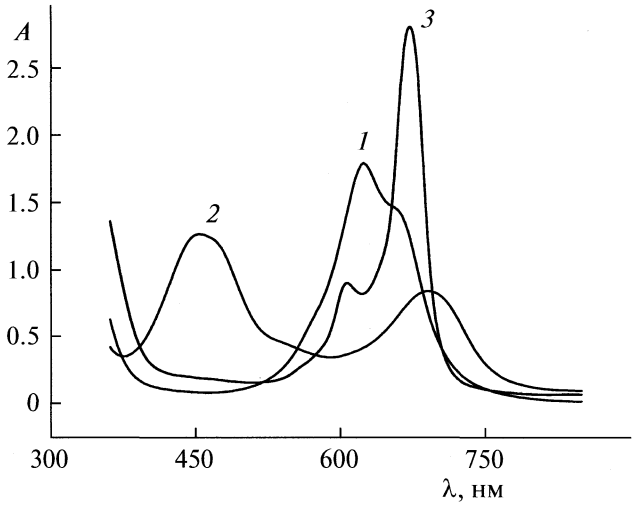


Рис. 1. Спектры поглощения $Co^{II}(TSPc)^{4-}$ (*1*), продукта его восстановления ($Co^{I}(TSPc)^{5-}$) (*2*), продукта окисления восстановленной формы кислородом ($Co^{III}(TSPc)^{3-}$) (*3*), $[Co^{II}(TSPc)^{4-}] = 4.96 \times 10^{-5}$ моль/л, $T = 298$ K.

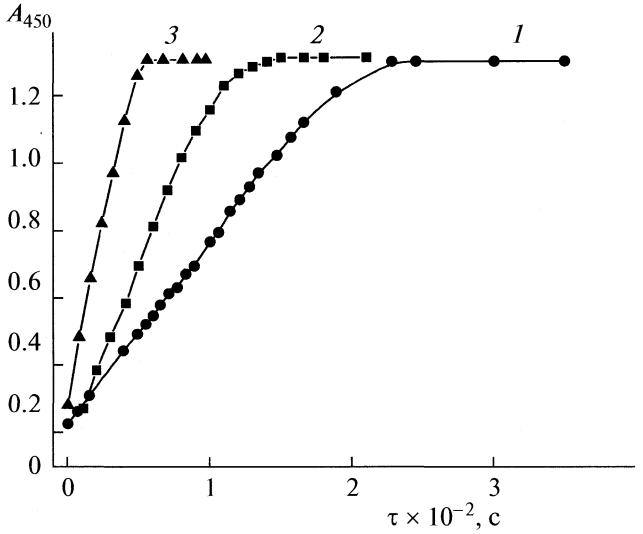


Рис. 2. Кинетические кривые восстановления $Co^{II}(TSPc)^{4-}$ диоксидом тиомочевины при различных pH, [ДОТМ] = 1×10^{-3} моль/л, $[Co^{II}(TSPc)^{4-}] = 4.96 \times 10^{-5}$ моль/л, $T = 298$ K, pH: 9.4 (*1*), 10.9 (*2*), 13 (0.1 моль/л NaOH) (*3*).

редокс-процессов). Использование сульфоксилата дает возможность исключить влияние разложения ДОТМ и изучить реакцию SO_2^{2-} (SO_2H^-) с $Co^{I}(TSPc)^{5-}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Восстановление $Co^{II}(TSPc)^{4-}$ диоксидом тиомочевины сопровождается изменением цвета раствора с синего на оливковый. В спектре поглощения появляется интенсивная полоса на 450 нм (рис. 1), одновременно наблюдается батохромный сдвиг *Q*-полосы. Полученный спектр, согласно литературным данным, соответствует поглощению $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ [7, 11, 12].

Кинетику восстановления $Co^{II}(TSPc)^{4-}$ исследовали в условиях реакции псевдопервого порядка при избытке ДОТМ (в данной серии экспериментов использовались свежеприготовленные растворы диоксида тиомочевины; восстановление сульфоксилатом протекает практически мгновенно). На рис. 2 представлены кинетические кривые, полученные путем измерения оптической плотности на длине волны 450 нм, соответствующей восстановленной форме, при различных значениях pH. Установлено, что скорость восстановления не зависит от концентрации металлокомплекса, то есть реакция описывается следующим кинетическим уравнением: $r = k$[ДОТМ]. Рассчитанные на основании экспериментальных данных константы скорости сопоставимы с константами скорости разложения ДОТМ в щелочных растворах. Так, при pH 11 и $T = 298$ K константа скорости разложения ДОТМ в растворе составляет 6×10^{-4} c^{-1} [13], а константа скорости восстановления фталоцианината, определенная делением наблюдаемой константы скорости нулевого порядка на концентрацию ДОТМ, в тех же условиях равна 4.4×10^{-4} c^{-1}. Следовательно, можно полагать, что разложение ДОТМ в растворе по реакции

$$NH_2NHCSO_2^- + H_2O \longrightarrow SO_2H^- + (NH_2)_2CO \quad (1)$$

является лимитирующей стадией процесса.

Спектр поглощения восстановленного комплекса остается неизменным в течение 2–3 мин, после чего наблюдается медленное снижение оптической плотности во всем диапазоне длин волн. Раствор постепенно обесцвечивается. Таким образом, $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ не является конечным продуктом рассматриваемой реакции. Аналогичные эффекты наблюдались при радиолитическом восстановлении $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ [11]. Авторы [11] полагают, что при этом протекает процесс восстановления макроцикла.

На рис. 3 представлены кинетические кривые восстановления $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ диоксидом тиомочевины при различных температурах. Кинетику восстановления исследовали в условиях реакции псевдопервого порядка при избытке ДОТМ. Установлено, что реакция описывается следующим кинетическим уравнением: $r = k[Co^{I}(TSPc)^{5-}]$[ДОТМ]. Из зависимости Эйринга найдены следующие активационные параметры данного процесса: $\Delta H^{\neq} = 50 \pm 2$ кДж/моль, $\Delta S^{\neq} = -160 \pm 10$ Дж/(моль · K). Важно отметить, что кинетические характеристики практически не зависят от того, какие растворы диоксида тиомочевины – свежеприготовленные или выдержан-

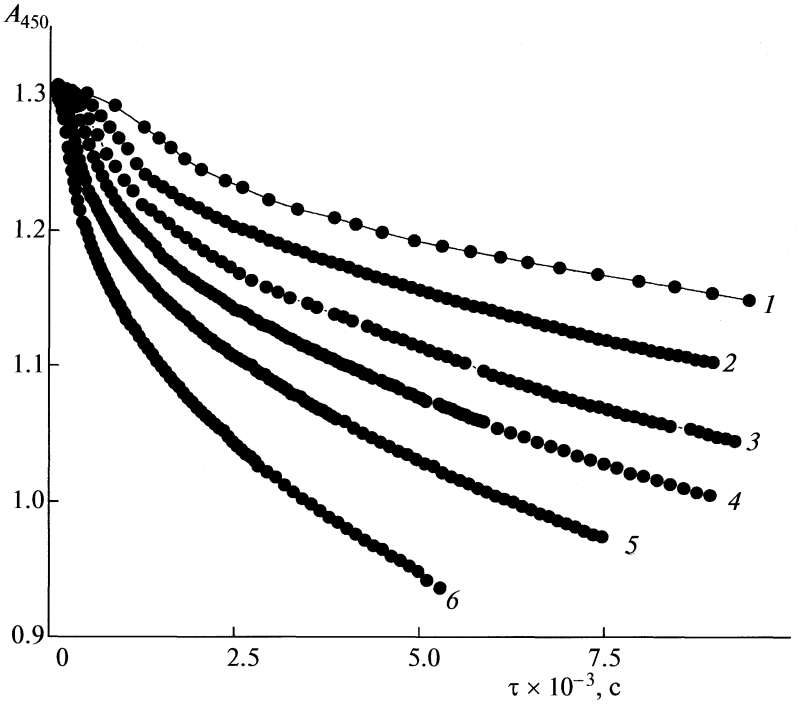


Рис. 3. Кинетические кривые восстановления $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ диоксидом тиомочевины при различных температурах (pH 10.7): 298 (*1*), 303 (*2*), 308 (*3*), 313 (*4*), 318 (*5*), 323 K (*6*), [ДОТМ] = 1×10^{-3} моль/л, $[Co^{I}(TSPc)^{5-}] = 4.96 \times 10^{-5}$ моль/л.

ные используются в исследованиях. Следовательно, можно полагать, что скоростьопределяющей стадией является образование комплекса $[Co^{I}(TSPc)SO_2H]^{6-}$:

$$Co^{I}(TSPc)^{5-} + SO_2H^- \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow [Co^{I}(TSPc)^{5-} \cdot SO_2H^-] \longrightarrow \text{продукты}. \quad (2)$$

Следует отметить, что введение кислорода в систему сразу после достижения максимальной оптической плотности на 450 нм, т.е. в раствор $Co^{I}(TSPc)^{5-}$, приводит к образованию исходного комплекса $Co^{II}(TSPc)^{4-}$. В то же время окисление кислородом продукта восстановления $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ приводит к образованию комплекса $Co^{III}(TSPc)^{3-}$ (λ_{max} – 605, 670 нм) (рис. 1) [7, 12], что сопровождается изменением цвета раствора с оливкового на сине-зеленый. Рассмотрим причины указанных различий. Известно, что $Co^{III}(TSPc)^{3-}$ получается в результате реакции $Co^{II}(TSPc)^{4-}$ с сульфитом в присутствии кислорода [7]. В этих условиях образуется частица SO_5^- – сильный окислитель. В нашем случае имеет место образование сульфита в ходе реакции разложения ДОТМ. Поскольку восстановление $Co^{II}(TSPc)^{4-}$ до $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ протекает быстро, то концентрация сульфита в этом случае мала, и он не оказывает влияния на процесс окисления комплекса. Напротив, восстановление $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ протекает медленно, и за время реакции в системе накапливается значительное количество сульфита, который, реагируя с кислородом, дает SO_5^-, что приводит к более глубокому окислению металлокомплекса до $Co^{III}(TSPc)^{3-}$.

Исследования кинетики взаимодействия $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ и нитрита проводили в анаэробных условиях при pH 10 и 298 K. Для кинетических измерений использовали изменение поглощения при длине волны 450 нм. Реакцию восстановления изучали в условиях псевдопервого порядка при избытке нитрита, который вводили в раствор восстановленной формы фталоцианината сразу после достижения максимальной оптической плотности на 450 нм, то есть до начала второй стадии восстановления металлокомплекса. При этом использовали свежие растворы ДОТМ. Типичная кинетическая кривая приведена на рис. 4. Из рис. 4 видно, что окисление $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ нитритом имеет индукционный период, который зависит как от концентрации нитрита, так и ДОТМ. Следует отметить, что по форме кинетические кривые аналогичны полученным ранее при восстановлении нитрита дитионитом натрия в присутствии фталоцианината кобальта [7].

Наличие индукционного периода объяснено редокс-циклом металлокомплекса, во время которого $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ окисляется нитритом до $Co^{II}(TSPc)^{4-}$, вновь восстанавливающегося избыт-

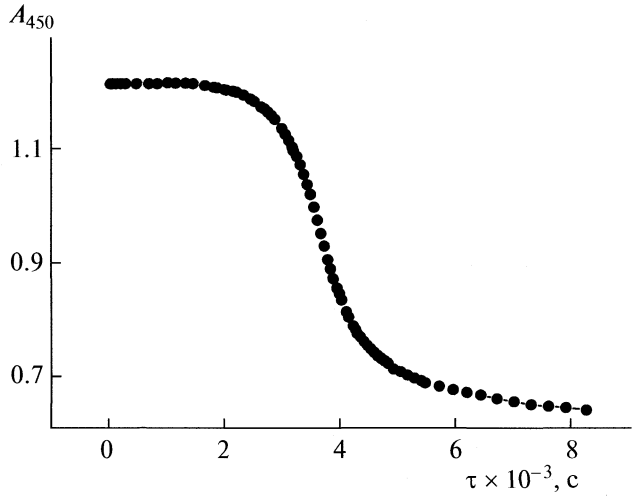


Рис. 4. Кинетическая кривая восстановления нитрита диоксидом тиомочевины в присутствии $Co^{I}(TSPc)^{5-}$, [ДОТМ] = 1×10^{-3} моль/л, [$NaNO_2$] = 0.03 моль/л, [$Co^{I}(TSPc)^{5-}$] = 4.96×10^{-5} моль/л, T = 298 K, pH 10.0.

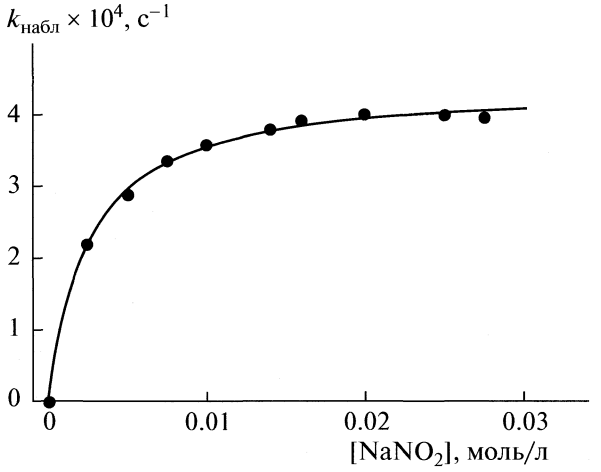


Рис. 5. Зависимость константы скорости восстановления нитрита диоксидом тиомочевины в присутствии $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ от концентрации нитрита, [ДОТМ] = 1×10^{-3} моль/л, [$Co^{I}(TSPc)^{5-}$] = 4.96×10^{-5} моль/л, T = 298 K, pH 10.0.

ком дитионита в растворе. Данный цикл работает до тех пор, пока не израсходуется весь восстановитель. После этого протекает только окисление $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ до $Co^{II}(TSPc)^{4-}$, и уменьшение концентрации восстановленной формы во времени хорошо описывается экспоненциальным законом. В настоящей работе установлено, что, как и в случае дитионита [7], при концентрациях нитрита до 0.025–0.03 моль/л наблюдаемая константа скорости увеличивается линейно с ростом концентрации нитрита и достигает постоянного значения (рис. 5).

Обращает на себя внимание тот факт, что наблюдаемые константы скорости, полученные в настоящей работе по убыли оптической плотности при 450 нм, значительно меньше, чем при использовании в качестве восстановителя дитионита [7]. Так, константа скорости, соответствующая плато на рис. 5, равна 4.4×10^{-4} $с^{-1}$, а в случае дитионита – 1.21×10^{-2} $с^{-1}$ [7]. Очевидно, это связано с различной природой лимитирующей стадии при использовании двух разных восстановителей. В случае дитионита константа скорости восстановления комплекса Co^{II} составляет 2.2 $с^{-1}$ [7], а в случае ДОТМ – 4.4×10^{-4} $с^{-1}$. Таким образом, в первом случае скоростьопределяющей стадией процесса восстановления нитрита является его взаимодействие с $Co^{I}(TSPc)^{5-}$, а в случае ДОТМ – восстановление комплекса $Co^{II}(TSPc)^{4-}$. В связи с этим в настоящей работе не были получены кинетические характеристики процесса взаимодействия нитрита и $Co^{I}(TSPc)^{5-}$.

Сравнивая наблюдаемую константу скорости взаимодействия $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ и NO_2^-, значение которой рассчитано на основании данных [7] (9.2×10^{-3} $с^{-1}$, [NO_2^-] = 0.03 M, pH 10.0, 298 K), и полученную в тех же условиях в настоящей работе величину $k_{набл.}$ процесса восстановления $Co^{I}(TSPc)^{5-}$ (5.8×10^{-6} $с^{-1}$), можно полагать, что в ходе каталитической реакции реализуется цикл $Co^{II} \leftrightarrow Co^{I}$. В пользу этого предположения свидетельствует также состав продуктов восстановления нитрита. Известно, что в щелочных растворах сульфоксилат медленно восстанавливает нитрит до оксида азота(I) и N_2 [14]. В присутствии $Co^{II}(TSPc)^{4-}$ происходят изменения в механизме реакции, что приводит к образованию другого продукта. В ^{15}N ЯМР-спектрах наблюдаются сигналы –283 и –381 ppm. Первый относится к координированному $^{15}NH_3$, второй к свободному $^{15}NH_3$ [7]. Аммиак является также продуктом восстановления нитрита дитионитом в присутствии $Co^{II}(TSPc)^{4-}$, в ходе которого реализуется каталитический цикл $Co^{II} \leftrightarrow Co^{I}$. Таким образом, данные настоящей работы свидетельствуют об определяющем влиянии природы каталитического цикла на состав продуктов восстановления нитрита.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Румынской Академии (код проекта № 07-03-91687-РА-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bryan S.N.* // Free Radical Biology & Medicine. 2006. V. 41. P. 691.
2. *Gladwin M.T., Schechter A.N., Kim-Shapiro D.B. et al.* // Nature Chem. Biology. 2005. V. 1. № 6. P. 308.
3. *Yoon S.S., Coakley R., Lau G.W. et al.* // J. Clin. Invest. 2006. V. 116. № 2. P. 436.

4. *Cossins A., Berenbrink M.* // Nature. 2008. V. 454. № 416.
5. *Hendgen-Cotta U.B., Merx M.W., Shiva S. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2008. V. 105. № 29. P. 10256.
6. *Yi J., Safo M.K., Richter-Addo G.B.* // Biochemistry. 2008. V. 47. № 32. P. 8247.
7. *Kudrik E.V., Makarov S.V., Zahl A., van Eldik R.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 618.
8. *Kudrik E.V., Makarov S.V., Zahl A., van Eldik R.* // Ibid. 2005. V. 44. P. 6470.
9. *Weber J.N., Busch D.H.* // Ibid. 1965. V. 4. P. 469.
10. *Yang Y.-C., Ward R.J., Seiders R.P.* // Ibid. 1985. V. 24. P. 1765.
11. *Grodkowski J., Dhanasekaran T., Neta P. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 11332.
12. *Nevin W.A., Liu W., Melnik M., Lever A.B.P.* // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 213. P. 217.
13. *Svarovsky S.A., Simoyu R.H., Makarov S.V.* // Dalton Trans. 2000. V. 4. P. 511.
14. *Makarov S.V., Kudrik E.V., van Eldik R., Naidenko E.V.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002. V. 22. P. 4074.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2255–2259

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.022

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

© 2009 г. Н. С. Кучерепа*, Ф. М. Самигуллин**, С. Ф. Малацион***, М. Н. Родникова*, А. А. Сырбу****

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

**Казанский химико-технологический университет

***Казанский государственный энергетический университет

****Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ

E-mail: nach@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.09.2008 г.

На уникальном вискозиметре класса CS-реометров-вискозиметров с контролируемым напряжением сдвига измерены вязкости трех производных бензойной кислоты: (*п-н*-гептилокси-, *п-н*-децилокси- и *п-н*-додецилокси-) во всем температурном интервале жидкокристаллического состояния. По измеренным напряжениям сдвига с учетом поправки Рабиновича–Муни рассчитаны скорости сдвига и построены кривые течения и вязкости. Показано, что во всех исследуемых образцах смектическая фаза характеризуется неньютоновской вязкостью, а нематическая – ньютоновской. Для ньютоновской вязкости рассчитаны активационные параметры вязкого течения. Полученные результаты обсуждены с позиции межмолекулярных взаимодействий и структурных особенностей жидкокристаллических фаз.

Алкилоксибензойные кислоты, как и все карбоновые кислоты, образуют устойчивые димеры через связанные водородной связью карбоксильные группы. Два первых производных этого ряда: метилокси- и этилоксибензойные кислоты не образуют жидкокристаллических фаз [1, 2],что объясняется высокой температурой плавления этих веществ вследствие сильного взаимодействия между слоями, образованными димерами [3]. От *п-н*-пропилокси- до *п-н*-гексилокси- (включительно) производные бензойной кислоты образуют нематическую фазу в определенном температурном интервале. Более высокие гомологи с увеличением температуры переходят из кристаллического состояния сначала в смектическую, а затем в нематическую фазу жидкокристаллического состояния [4].

Для наших исследований мы выбрали три достаточно высоких гомолога: *п-н*-гептилокси-, *п-н*-децилокси- и *п-н*-додецилоксибензойные кислоты. Все они имеют смектическую и нематическую жидкокристаллические фазы. Для них были определены кристаллические структуры [4–6], температуры фазовых переходов [7] и плотности кристаллических структур. Отметим еще одну особенность молекул алкилоксибензойных кислот – наличие эфирного кислорода в молекуле, что играет большую роль в межмолекулярном взаимодействии смежных слоев, образованных димерами бензойных кислот.

Для исследования межмолекулярных взаимодействий и структурных особенностей жидкокристаллических фаз алкилоксибензойных кислот мы выбрали метод вискозиметрии, отдавая себе отчет в трудностях измерения вязкости таких сильновязких и анизотропных систем как жидкие кристаллы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались алкилоксибензойные кислоты (*п-н*-гептилокси-, *п-н*-децилокси- и *п-н*-додецилокси-) заводского производства марки “ч.д.а.” без перекристаллизации. Температуры фазовых переходов в них представлены в табл. 1.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов (°С) жидкокристаллического состояния исследованных алкилоксибензойных кислот [7]

Кислота	$C \longrightarrow S$	$S \longrightarrow N$	$N \longrightarrow I$
п-н-Гептилокси-	92	98	146
п-н-Децилокси-	97	122	142
п-н-Додецилокси-	95	129	137

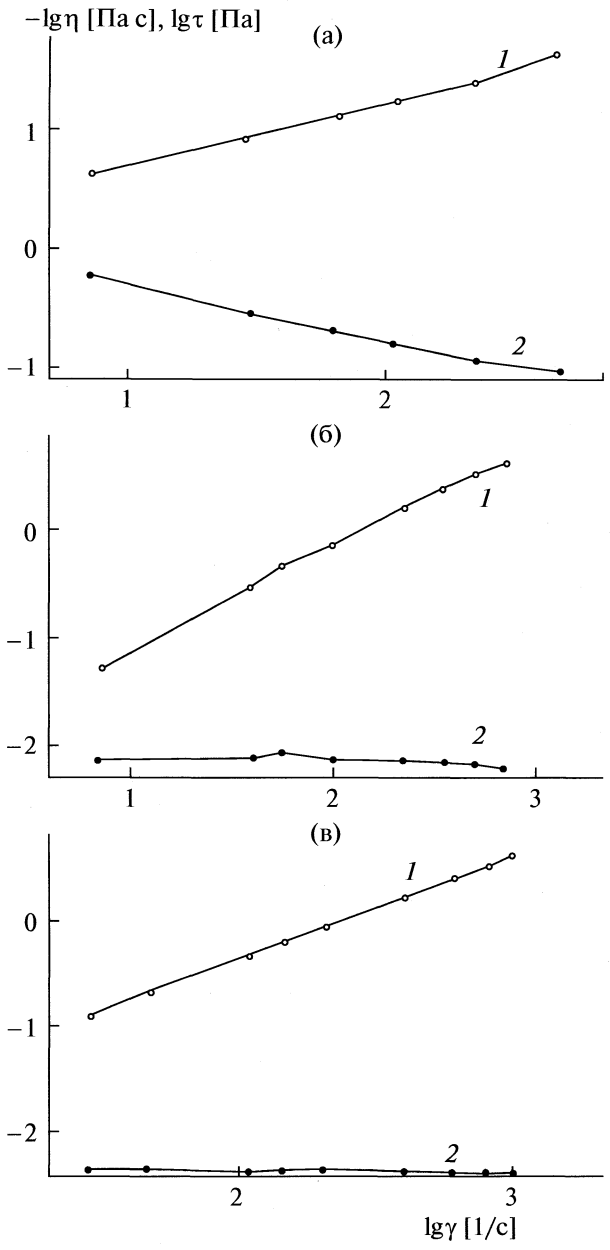


Рис. 1. Зависимости напряжения сдвига τ (*1*) и вязкости η (*2*) от скорости сдвига γ для жидкофазного состояния *п-н*-гептилоксибензойной кислоты; а – при 95°С – смектическая фаза, б – при 120°С – нематическая фаза, в – при 147°С – изотропная жидкость.

Отметим, что с увеличением алкилоксихвоста в молекуле производных бензойной кислоты увеличивается температурный интервал смектической фазы и уменьшается температурный интервал нематической фазы.

Измерения вязкости проводились на капиллярном вискозиметре ВКГП-4, сконструированном в Казанском государственном технологическом университете [8]. Прибор относится к классу CS-реометров-вискозиметров с контролируемым напряжением сдвига τ.

Измерение вязкости основано на времени истечения определенного объема жидкости через капилляры поршня при постоянном подпоршневом давлении, создаваемым массой определенного груза. Температура образцов задавалась термостатом. Точность термостатирования ±0.5 K.

Измерения динамической вязкости проводились при постоянном напряжении сдвига 4.34 Па в температурном интервале 96–154°С для *п-н*-гептилоксибензойной кислоты, 98–147°С для *п-н*-децилоксибензойной кислоты и 97.5–145°С для *п-н*-додецилоксибензойной кислоты. Для *п-н*-гептилоксибензойной кислоты в температурном интервале смектической фазы 93–95°С вязкость измерялась при напряжении сдвига 8.68 Па, что продиктовано большой вязкостью образца.

Динамическая вязкость ньютоновской жидкости вычислялась по формуле

$$\eta = C_\eta\left(\frac{m_2 - m_1}{1/t_2 - 1/t_1}\right), \qquad (1)$$

где C_η – константа вискозиметра, m_i – масса груза, задающая напряжение сдвига, t_i – время, за которое поршень вискозиметра пройдет установленное расстояние при массе груза m_i. Для расчета эффективной (неньютоновской) вязкости и определения реологических свойств исследованных жидкофазных систем применялись специальная методика и алгоритм обработки экспериментальных данных, в основу которых положено уравнение Рейнера [9] . При расчете скорости течения использовалась поправка Рабиновича–Муни [10]. Для ньютоновской вязкости наших образцов были рассчитаны активационные характеристики вязкого течения по известным формулам Френкеля–Эйринга [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной закон вискозиметрии для ньютоновской вязкости $\tau = \eta\gamma$, где τ – напряжение сдвига, η – вязкость, γ – скорость сдвига, т.е. напряжение сдвига пропорционально скорости сдвига, а вязкость не зависит от скорости сдвига. Полученные данные по реологии исследованных жидкокристаллических фаз представлены графически в виде кривых течения и вязкости при трех разных температурах, отвечающих смектической, нематической и изотропной фазам (рис. 1–3). Из приведенных рисунков видно, что смектическая фаза всех исследованных алкилоксибензойных

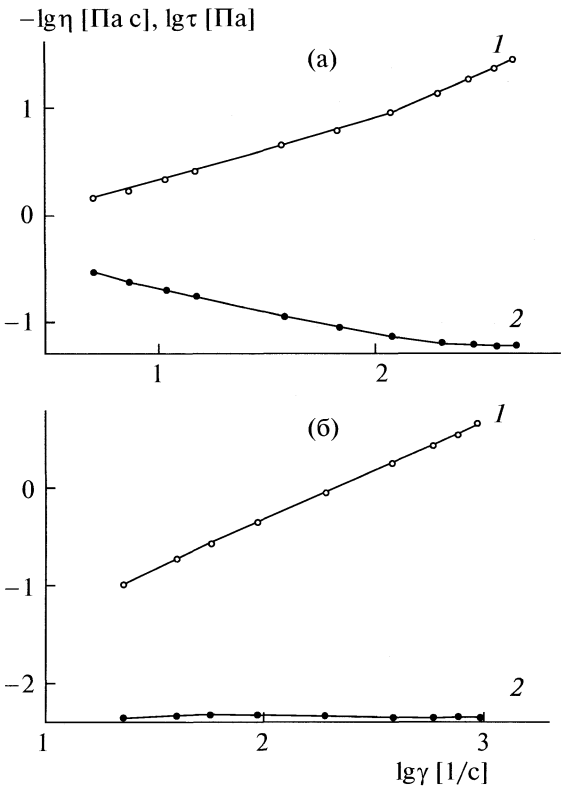


Рис. 2. Зависимости напряжения сдвига τ (*1*) и вязкости η (*2*) от скорости сдвига γ для жидкофазного состояния *п-н*-децилоксибензойной кислоты; а – при 115°С – смектическая фаза; б – при 135°С – нематическая фаза.

кислот имеет неньютоновскую вязкость, наибольшую у *п-н*-гексилоксибензойной кислоты. При температурах нематической фазы и особенно изотропной жидкости наблюдалась ньютоновская вязкость.

Температурная зависимость вязкости при постоянном напряжении сдвига 4.34 Па для всех трех алкоксибензойных кислот представлена на рис. 4. Исключением является смектическая фаза гептилоксибензойной кислоты – температурный интервал 92–98°С, измерения в котором проводились при напряжении сдвига 8.48 Па вследствие большой вязкости образца. Мы объясняем это сильным взаимодействием между слоями, образованными димерами молекул гептилоксибензойной кислоты за счет водородных связей, в которых участвуют карбоксильные и эфирные кислороды и протоны ароматических групп. Это весьма наглядно продемонстрировано в работе [12] на примере *п-н*-гексилоксибензойной кислоты. С увеличением числа алифатических групп молекула становится более подвижной, роль водородных связей между слоями уменьшается на

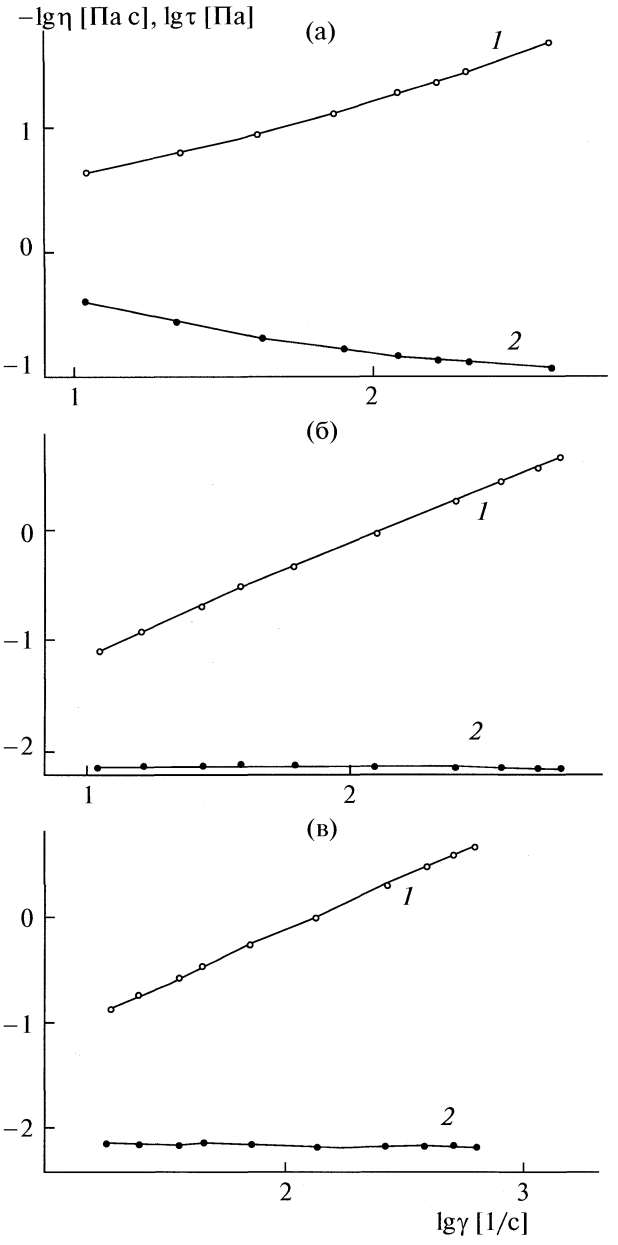


Рис. 3. Зависимости напряжения сдвига τ (*1*) и вязкости η (2) от скорости сдвига γ для жидкофазного состояния *п-н*-додецилоксибензойной кислоты; а – при 100°С – смектическая фаза; б – при 131°С – нематическая фаза; в – при 140°С – изотропная жидкость.

фоне более слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, вследствие чего уменьшается и вязкость при переходе от гептилокси- к децилоксибензойной кислоте. Некоторое увеличение вязкости при переходе от децилокси- к додецилоксибензойной кислоте мы объясняем увеличением молекулярной массы. Во всех случаях при фазовом переходе смектик–нематик вязкость

Таблица 2. Активационные характеристики вязкого течения во всем интервале жидкофазного состояния алкилоксибензойных кислот

T, °C	η_0, Па с	ΔH, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(К моль)	ΔF, кДж/моль
Гептилоксибензойная кислота				
100–120 (~110)	$(5.0 \pm 0.1) \times 10^{-9}$	47 ± 1	0.832	365.7
125–143 (~135)	$(3.8 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	31 ± 3	0.868	385.2
146–154 (~150)	$(5.2 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	40 ± 1	0.851	400.2
Децилоксибензойная кислота				
100–118 (~110)	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{-10}$	65 ± 7	0.809	374.8
122–137 (~130)	$(2.2 \pm 0.1) \times 10^{-9}$	49 ± 4	0.826	382.1
140–147 (~145)	$(9.1 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	30 ± 3	0.876	396.5
Додецилоксибензойная кислота				
100–122 (~120)	$(8.2 \pm 0.4) \times 10^{-9}$	56 ± 4	0.838	385.5
138–145 (~140)	$(1.27 \pm 0.02) \times 10^{-7}$	37 ± 2	0.861	392.6

Примечание. Плотность принималась $\rho = 10^3$ кг/м^3 для всех веществ, молярный объем – 2.36×10^{-4}, 2.78×10^{-4} и 3.06×10^{-4} м^3/моль для гептилокси-, децилокси- и додецилокси-бензойной кислоты соответственно; ΔS, ΔH и ΔF – соответственно энтропия, энтальпия и стандартная энергия Гельмгольца активации вязкого течения на моль.

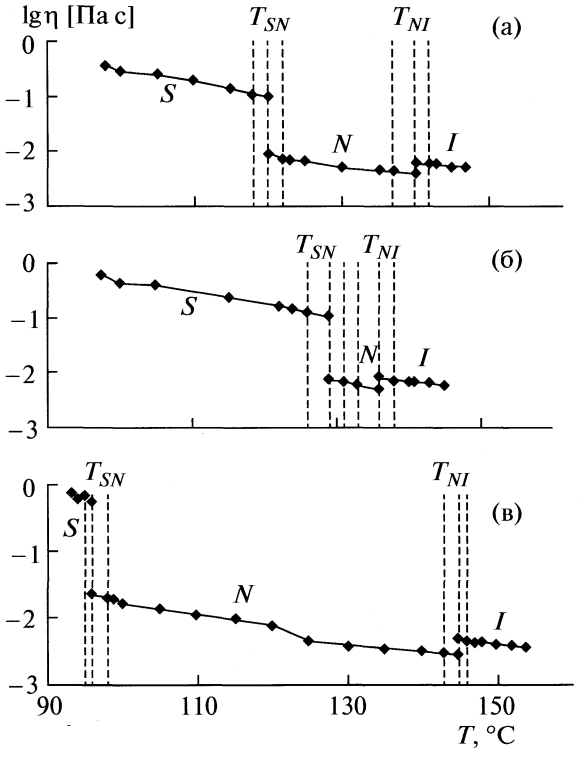


Рис. 4. Температурные зависимости вязкости жидкофазного состояния *п-н*-гептилокси- (а), *п-н*-децилокси- (б) и *п-н*-додецилоксибензойной (в) кислот при постоянном напряжении сдвига 4.34 Па (для смектической фазы *п-н*-гептилоксибензойной кислоты в интервале 92–98°C напряжение сдвига составляло 8.68 Па – а); *S* – смектик, *N* – нематик, *I* – изотроп.

сильно уменьшается, а при переходе нематик–изотропная жидкость несколько увеличивается. Мы объясняем это направленностью движения слоев в нематике и хаотичностью движения в изотропной жидкости.

Этот вывод подтверждается и активационными характеристиками вязкого течения, рассчитанными нами по известным формулам Френкеля–Эйринга [11] и приведенными в табл. 2.

Напомним, что η_0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении

$$\eta = \left(\frac{hN}{V}\exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right)\right)\exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right),$$

в пределах одной фазы значение $\eta_0 = \text{const}$ и зависит в основном от энтропийного члена. При фазовых переходах оно меняется на порядок, отражая структурные изменения в системе.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32605) и Отделением химии и наук о материалах РАН (грант ОХНМ-2.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bryan R.* // J. Chem. Soc. (B) 1967. P. 1311.
2. *Bryan R., Jenkins J.J.* // J. Chem. Soc. Perkin II. 1975. P. 1171.
3. *Bryan R., Fallon L.* // Ibid. 1975. P. 1175.
4. *Bryan R.* // J. Chem. Soc. 1960. P. 2517.

5. *Bryan R., Hartley P., Miller R.W., Shen M.-Sh.* // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1980. V. 62. № 3. P. 281.
6. *Bunning J.D., Lydom J.E.* // J. Chem. Soc. Perkin II. 1979. P. 1621.
7. *Demus D., Demus H., Zaschke H.* Flussiqe Kristalle in Tabellen I, II. Leipzig VEB: Deut. Verlag, 1974, 1984.
8. *Самигуллин Ф.М., Нефедьев Е.С., Идиятуллин З.Ш. и др.* // Матер. докл. VII Научно-методической конф. стран Содружества "Современный физический практикум". 2002. СПб., 2002.
9. *Reiner M., Schoenfeld-Reiner R.* // Kolloid Z. 1933. B. 65. S. 44.
10. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии. М.: Колос, 2003. С. 277.
11. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977. С. 140.
12. *Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г., Чураков А.В. и др.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 1. С. 59.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2260–2267

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.12 + 536.712

СЖИМАЕМОСТЬ СМЕСИ ВОДА–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД В ИНТЕРВАЛАХ ТЕМПЕРАТУР 278–323.15 K И ДАВЛЕНИЙ 1–1000 БАР

© 2009 г. Г. И. Егоров, Д. М. Макаров

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: gie@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 25.09.2008 г.

Измерены коэффициенты сжимаемости $k = (v_0 - v)/v_0$, бинарной жидкой смеси вода–диметилсульфоксид (ДМСО) в интервалах температур 278–323.15 K и давлений от атмосферного до 1000 бар. Рассчитаны для этих параметров состояния парциальные мольные объемы воды и ДМСО, парциальные мольные коэффициенты сжимаемости $\bar{k}_1$ и $\bar{k}_2$. Найдено, что зависимости коэффициентов сжимаемости смеси от состава проходят через минимум, который с увеличением температуры смещается в область малых концентраций ДМСО, характеризуются областью инверсии, где величина k не зависит от давления. Обнаружено, что при 278.15 K предельный мольный парциальный коэффициент сжимаемости ДМСО $\bar{k}_2$ отрицательный, и что увеличение температуры приводит к его росту.

Смесь вода–диметилсульфоксид (ДМСО), представляющая отдельный класс бинарных систем водноорганических растворителей, широко применяется и в фундаментальных исследованиях, и в технологических процессах. Данная система является хорошо изученной, так как ранее различными методами были исследованы термодинамические [1–3], оптические [4–7], акустические [8, 9] и структурные свойства [10–23], которые указывают, что в этой системе присутствуют сильные межмолекулярные взаимодействия. Практически все исследования проводились при атмосферном давлении. Малоизученными остаются упругие свойства смеси вода–диметилсульфоксид, где наибольший интерес вызывает поведение смеси при температуре, близкой к температуре максимальной плотности воды.

Хотя, следует отметить, что ДМСО, как индивидуальный растворитель, исследовался при высоких давлениях [24–27]. В этих работах обнаружено, что повышение давления способствует формированию ассоциатов в жидком диметилсульфоксиде, и это приводит к образованию более связанной локальной структуры ДМСО.

Сжимаемость смеси вода–ДМСО при 298.15 до $x = 0.5$ (x – мольная доля ДМСО) ранее измерена только в работе [28], результаты ее были представлены в виде уравнения Тейта, и рассчитанные по нему коэффициенты сжимаемости k для сравнения приведены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе измерены коэффициенты сжимаемости (k) смеси вода–диметилсульфоксид при температурах от 278.15 до 323.15 K и давлениях от атмосферного до 1000 бар. Измерения проводили при составах смеси (x = 0; 0.01, 0.025, 0.050, 0.075, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.70, 0.90, 0.95, 1.00), при температурах (278.15, 288.15, 298.15, 308.15 и 323.15 K) и давлениях (100.0, 250.0, 500.0, 750.0, 1000.0 бар). При 278.15 и 288.15 измерения проведены не по всему составу вследствие замерзания смеси под давлением.

Измерения сжимаемости проводили на установке, описанной ранее [29–31]. Объемы пьезометров (~40 см^3) и коэффициенты сжимаемости стекла определены индивидуально для каждого пьезометра с использованием уравнений состояния для ртути и воды [32–34]. Погрешность в измерении температуры не превышала 0.01 K. Давление создавали и измеряли грузопоршневым манометром МП-2500 (класс точности 0.02%). Подъем и спуск давления проводили в течение времени, достаточном для соблюдения изотермичности процесса. Массу ртути определяли взвешиванием с точностью 5×10^{-5} г.

В работе использовали: свежеперегнанный бидистиллят, ДМСО марки "х.ч.", который сначала выдерживали в течение суток над NaOH и затем дважды перегоняли над вакуумом ($t_{кип}$ = 42°C) с отбором средней фракции. Очищенный растворитель хранили над молекулярными ситами 4 Å. Содержание воды в диметилсульфоксиде не превышало 0.04 мас. % (0.17 мол. %). Водные растворы ДМСО готовили весовым методом с точностью 1×10^{-3} мол. % из дегазированных растворителей.

Таблица 1. Коэффициенты сжимаемости ($k \times 10^2$) смеси вода–ДМСО в интервале температур 278–323.15 K до 1000 бар (x – мольная доля диметилсульфоксида)

x, мол. доли	100.0 бар	250.0 бар	500.0 бар	750.0 бар	1000.0 бар
			278.15 K		
0.000	0.479	1.177	2.271	3.284	4.217
0.010	0.444	1.119	2.190	3.149	4.053
0.025	0.424	1.081	2.108	2.995	3.853
0.050	0.403	1.012	1.955	2.782	3.591
0.075	0.384	0.941	1.813	2.624	3.380
0.100	0.349	0.857	1.688	2.506	3.246
0.200	0.317	0.744	1.484	2.309	2.935
0.300	0.318	0.770	1.527	2.301	2.919
0.400	0.330	0.812	1.594	2.339	2.962
0.500	0.340	0.865	1.678	2.377	3.065
			288.15 K		
0.000	0.456	1.121	2.166	3.139	4.047
0.010	0.446	1.082	2.095	3.066	3.915
0.025	0.419	1.035	2.006	2.906	3.767
0.050	0.403	0.983	1.878	2.707	3.535
0.075	0.385	0.935	1.781	2.572	3.354
0.100	0.371	0.894	1.707	2.485	3.224
0.200	0.323	0.790	1.561	2.331	3.014
0.300	0.326	0.819	1.616	2.363	3.045
0.400	0.341	0.860	1.698	2.466	3.141
0.500	0.363	0.901	1.776	2.595	3.244
0.700	0.400	1.000	1.956	2.826	3.582
			298.15 K		
0.000	0.441	1.086	2.101	3.047	3.930
0.010	0.412	1.029	2.030	2.974	3.840
0.025	0.401	1.001	1.967	2.877	3.726
0.050	0.390	0.960	1.859; 1.861 [28]	2.714	3.559; 3.504 [28]
0.075	0.381	0.931	1.788	2.603	3.409
0.100	0.367	0.899	1.738; 1.737 [28]	2.531	3.280; 3.268 [28]
0.200	0.337	0.842	1.651; 1.647 [28]	2.412	3.130; 3.132 [28]
0.300	0.357	0.874	1.689; 1.685 [28]	2.467	3.208; 3.202 [28]
0.400	0.371	0.925	1.796; 1.786 [28]	2.587	3.339; 3.335 [28]
0.500	0.400	0.991	1.910; 1.907 [28]	2.737	3.486; 3.504 [28]
0.700	0.453	1.115	2.139	3.050	3.825
0.900	0.496	1.211	2.348	3.387	4.174
0.950	0.511	1.246	2.398	–	–
1.000	0.527	1.275	2.449	–	–
			308.15 K		
0.000	0.433	1.066	2.063	2.994	3.868
0.010	0.418	1.030	2.012	2.942	3.766
0.025	0.410	1.007	1.968	2.884	3.658
0.050	0.406	0.979	1.888	2.777	3.552

Таблица 1. Окончание

x, мол. доли	100.0 бар	250.0 бар	500.0 бар	750.0 бар	1000.0 бар
0.075	0.389	0.952	1.845	2.695	3.448
0.100	0.374	0.932	1.817	2.631	3.385
0.200	0.362	0.914	1.781	2.551	3.283
0.300	0.390	0.960	1.835	2.632	3.390
0.400	0.426	1.038	1.958	2.765	3.515
0.500	0.459	1.114	2.086	2.917	3.665
0.700	0.502	1.229	2.325	3.247	3.988
0.900	0.557	1.342	2.551	3.618	4.313
0.950	0.572	1.364	2.598	3.716	4.417
1.000	0.572	1.389	2.670	3.798	4.522
			323.15 K		
0.000	0.430	1.059	2.047	2.970	3.837
0.010	0.426	1.050	2.023	2.922	3.782
0.025	0.418	1.039	2.015	2.896	3.710
0.050	0.415	1.035	1.990	2.825	3.623
0.075	0.412	1.033	1.971	2.764	3.547
0.100	0.413	1.036	1.960	2.717	3.492
0.200	0.424	1.062	1.980	2.686	3.434
0.300	0.452	1.121	2.075	2.807	3.565
0.400	0.475	1.186	2.204	2.965	3.726
0.500	0.500	1.259	2.347	3.134	3.890
0.700	0.532	1.351	2.580	3.497	4.221
0.900	0.603	1.479	2.796	3.856	4.560
0.950	0.609	1.503	2.854	3.942	4.655
1.000	0.615	1.526	2.917	4.021	4.716

Коэффициенты сжимаемости k, представленные как

$$k = (v_0 - v)/v_0, \quad (1)$$

где v_0 и v – удельные объемы смеси вода–диметилсульфоксид при атмосферном давлении (p_0 = = 1.013 бар) и давлении p, соответственно рассчитывали по выражению

$$k = 1 - \frac{(V_{\text{пьез}} - V_{\text{кап}})(1 - k_{\text{ст}}) - V_{\text{рт}}(1 - k_{\text{рт}})}{V_{\text{пьез}}}, \quad (2)$$

где $V_{\text{пьез}}$ – объем пьезометра, $V_{\text{кап}}$ – объем капилляра, $V_{\text{рт}}$ – объем ртути при атмосферном давлении и температуре эксперимента; $k_{\text{ст}}$ – коэффициент сжимаемости стекла и $k_{\text{рт}}$ – коэффициент сжимаемости ртути при давлении и температуре эксперимента.

Коэффициенты сжимаемости k смеси вода–диметилсульфоксид, полученные из серии трех измерений и приведенные к средней величине, представлены в табл. 1. Максимальная погрешность в величинах k не превышает ±0.2%. Плотности системы вода–диметилсульфоксид при атмосферном давлении измерены ранее [35].

Парциальные мольные коэффициенты сжимаемости компонентов воды ($\bar{k}_1$) и ДМСО ($\bar{k}_2$) рассчитаны по уравнениям

$$\bar{k}_1 = (\bar{V}_1^\circ - \bar{V}_1)/\bar{V}_1^\circ, \quad (3)$$

$$\bar{k}_2 = (\bar{V}_2^\circ - \bar{V}_2)/\bar{V}_2^\circ, \quad (4)$$

где $\bar{V}_1^\circ$ и $\bar{V}_1$ – парциальные мольные объемы воды, $\bar{V}_2^\circ$ и $\bar{V}_2$ – парциальные мольные объемы ДМСО при атмосферном давлении p_0 и давлении p соответственно. Величины $\bar{V}_1^\circ$ и $\bar{V}_2^\circ$ взяты из работы [35].

Парциальные мольные объемы воды $\bar{V}_1$ (табл. 2) и ДМСО $\bar{V}_2$ (табл. 3) для каждого значения давления и температуры рассчитывались по уравнениям

$$\bar{V}_1 = V_m - x(\partial V_m/\partial x)_{p,T}, \quad (5)$$

Таблица 2. Парциальные мольные объемы воды ($\bar{V}_1$, $см^3$/моль) в смесях вода–ДМСО при 278–323.15 K до 1000 бар

x, мол. доли	100.0 бар	250.0 бар	500.0 бар	750.0 бар	1000.0 бар
			278.15 K		
0.000	17.93	17.80	17.61	17.42	17.26
0.010	17.94	17.81	17.61	17.43	17.26
0.025	17.94	17.82	17.61	17.44	17.27
0.050	17.96	17.83	17.63	17.47	17.31
0.075	17.98	17.85	17.65	17.50	17.34
0.100	17.99	17.86	17.66	17.52	17.36
0.200	17.81	17.73	17.59	17.43	17.29
0.300	17.37	17.33	17.21	17.03	16.95
0.400	16.77	16.75	16.53	16.42	16.39
0.500	16.55	16.84	16.26	15.95	16.79
			288.15 K		
0.000	17.95	17.83	17.64	17.47	17.30
0.010	17.95	17.83	17.64	17.46	17.31
0.025	17.96	17.84	17.65	17.47	17.31
0.050	17.98	17.85	17.67	17.50	17.34
0.075	17.99	17.87	17.69	17.53	17.37
0.100	18.00	17.88	17.71	17.55	17.39
0.200	17.85	17.77	17.63	17.49	17.36
0.300	17.42	17.36	17.26	17.13	17.01
0.400	16.92	16.83	16.78	16.71	16.58
0.500	16.56	16.29	16.45	16.59	16.47
0.700	15.00	12.77	16.16	16.93	17.70
			298.15 K		
0.000	17.99	17.87	17.69	17.52	17.36
0.010	17.99	17.88	17.69	17.52	17.36
0.025	18.00	17.88	17.70	17.52	17.36
0.050	18.02	17.90	17.72	17.55	17.38
0.075	18.03	17.92	17.74	17.58	17.41
0.100	18.04	17.93	17.76	17.60	17.44
0.200	17.90	17.81	17.66	17.52	17.39
0.300	17.49	17.43	17.33	17.21	17.10
0.400	17.03	16.99	16.92	16.83	16.70
0.500	16.64	16.63	16.59	16.53	16.37
0.700	16.21	16.22	16.27	16.30	16.32
0.900	15.82	15.98	15.99	16.37	14.09
0.950	15.95	16.21	16.12	–	–
1.000	16.45	16.86	16.59	–	–
			308.15 K		
0.000	18.04	17.93	17.75	17.58	17.42
0.010	18.05	17.93	17.75	17.58	17.43
0.025	18.05	17.94	17.76	17.58	17.44
0.050	18.07	17.95	17.78	17.60	17.45
0.075	18.08	17.97	17.80	17.63	17.48

Таблица 2. Окончание

x, мол. доли	100.0 бар	250.0 бар	500.0 бар	750.0 бар	1000.0 бар
0.100	18.09	17.98	17.81	17.64	17.50
0.200	17.96	17.87	17.71	17.57	17.44
0.300	17.59	17.52	17.39	17.27	17.14
0.400	17.13	17.09	17.00	16.91	16.78
0.500	16.72	16.71	16.68	16.60	16.48
0.700	16.27	16.27	16.32	16.40	16.20
0.900	15.99	16.03	16.13	16.43	16.23
0.950	16.05	16.16	16.37	16.53	16.54
1.000	16.31	16.55	16.95	16.80	17.22
			323.15 K		
0.000	18.15	18.04	17.86	17.69	17.53
0.010	18.15	18.04	17.86	17.69	17.53
0.025	18.16	18.05	17.86	17.69	17.54
0.050	18.17	18.06	17.88	17.71	17.55
0.075	18.19	18.07	17.89	17.73	17.58
0.100	18.19	18.08	17.90	17.74	17.59
0.200	18.07	17.97	17.81	17.67	17.54
0.300	17.70	17.63	17.51	17.40	17.28
0.400	17.26	17.21	17.14	17.06	16.93
0.500	16.85	16.80	16.79	16.77	16.61
0.700	16.38	16.34	16.35	16.49	16.32
0.900	16.02	16.07	16.23	16.50	16.31
0.950	15.99	16.10	16.44	16.64	16.34
1.000	16.08	16.26	16.93	16.97	16.47

$$\bar{V}_2 = V_m + (1-x)(\partial V_m/\partial x)_{p,T}. \quad (6)$$

Для получения производных $\partial V_m/\partial x$ соответствующие зависимости описаны полиномом шестого порядка.

Предельные парциальные мольные объемы воды ($\bar{V}_1^\infty$) и ДМСО ($\bar{V}_2^\infty$) найдены линейной экстраполяцией соответствующих кажущихся мольных объемов, которые находили с использованием выражений

$$V_{\phi_1} = (V_m - xV_2^\circ)/(1-x), \quad (7)$$

$$V_{\phi 2} = (V_m - (1-x)V_1^\circ)/x. \quad (8)$$

Известно, что экстраполяция $V_{\phi 1}$ к $x \longrightarrow 1$ приводит к искомой величине $\bar{V}_1^\infty$ и, соответственно, экстраполяция $V_{\phi 2}$ к $x \longrightarrow 0$ – к величине $\bar{V}_2^\infty$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из приведенных данных в табл. 1 зависимости $k = f(x)$ при постоянном давлении проходят через минимум, который при 1000 бар и 278.15 K находится при $x \approx 0.3$, а при 323.15 K и этом же давлении – в области $x \approx 0.2$. Похожие закономерности наблюдаются и на аналогичных зависимостях смесей вода–неэлектролит, молекулы которых содержат две гидрофобные CH_3-группы: в системе вода–2-пропанол и вода–ацетон данный минимум при 278.15 K и 1000 бар в области составов $x \sim 0.1$ [31] и $x \sim 0.075$ [36] соответственно, а при 323.15 K и 1000 бар в системе вода–2-пропанол минимум находится в области $x \sim 0.05$ [31], а в системе вода–ацетон экстремум нивелируется, т.е. совпадает с составом $x = 0$ [36]. Замена в молекуле органического компонента группы >C=O (ацетон) на >CH–OH (2-пропанол) приводит к смещению экстремума на зависимостях $k = f(x)$ в область составов более богатых неводным компонентом. Образование бóльшего количества водородных связей и, вследствие этого, снижение колебательных движений и степени свободы молекул в системе вода–2-пропанол, по сравнению с системой вода–ацетон, приводит к образованию упругого состава при больших концентрациях неэлектролита. А аналогичное смещение экстремума в смеси вода–ДМСО, по-видимому, также связано со

Таблица 3. Парциальные мольные объемы ДМСО ($\bar{V}_2$, $см^3$/моль) в смесях вода–ДМСО при 278–323.15 K до 1000 бар

x, мол. доли	100.0 бар	250.0 бар	500.0 бар	750.0 бар	1000.0 бар
			278.15 K		
0.000	67.39	67.34	67.27	67.22	67.16
0.010	67.03	66.99	66.93	66.87	66.82
0.025	66.55	66.52	66.47	66.41	66.34
0.050	66.02	65.92	65.78	65.67	65.54
0.075	65.75	65.63	65.44	65.26	65.10
0.100	65.68	65.52	65.23	64.96	64.75
0.200	66.61	66.34	65.86	65.38	65.09
0.300	67.93	67.52	66.99	66.57	66.06
0.400	69.00	68.62	68.21	67.67	67.13
0.500	69.11	68.80	68.35	67.95	67.34
			288.15 K		
0.000	68.08	68.03	67.96	67.89	67.80
0.010	67.79	67.71	67.59	67.45	67.31
0.025	67.38	67.27	67.13	66.97	66.79
0.050	66.91	66.80	66.61	66.43	66.19
0.075	66.63	66.47	66.23	66.00	65.74
0.100	66.51	66.31	66.01	65.69	65.43
0.200	67.30	66.97	66.45	65.97	65.55
0.300	68.59	68.19	67.56	67.04	66.56
0.400	69.54	69.17	68.45	67.82	67.38
0.500	69.97	69.53	68.85	68.17	67.55
0.700	70.28	69.79	68.99	68.27	67.62
			298.15 K		
0.000	68.65	68.52	68.29	68.01	67.71
0.010	68.47	68.33	68.08	67.83	67.52
0.025	68.09	67.93	67.72	67.48	67.12
0.050	67.60	67.42	67.15	66.88	66.56
0.075	67.34	67.13	66.81	66.48	66.19
0.100	67.27	67.03	66.65	66.28	65.98
0.200	68.01	67.67	67.11	66.61	66.12
0.300	69.19	68.77	68.11	67.53	66.95
0.400	70.09	69.62	68.89	68.27	67.73
0.500	70.56	70.06	69.29	68.63	68.13
0.700	70.80	70.24	69.46	68.80	68.25
0.900	70.87	70.29	69.52	68.86	68.33
0.950	70.90	70.26	69.52	–	–
1.000	70.90	70.30	69.55	–	–
			308.15 K		
0.000	69.21	69.07	68.88	68.67	68.49
0.010	69.02	68.85	68.61	68.37	68.14
0.025	68.69	68.48	68.19	67.87	67.64
0.050	68.26	68.04	67.64	67.25	66.93
0.075	68.08	67.80	67.34	66.96	66.56

Таблица 3. Окончание

x, мол. доли	100.0 бар	250.0 бар	500.0 бар	750.0 бар	1000.0 бар
0.100	68.03	67.71	67.21	66.82	66.36
0.200	68.69	68.28	67.68	67.17	66.64
0.300	69.78	69.31	68.63	68.02	67.50
0.400	70.66	70.13	69.37	68.73	68.20
0.500	71.16	70.59	69.77	69.11	68.57
0.700	71.49	70.91	70.03	69.33	68.77
0.900	71.58	70.99	70.09	69.36	68.78
0.950	71.57	70.99	70.08	69.36	68.78
1.000	71.57	70.98	70.06	69.33	68.76
			323.15 K		
0.000	70.01	69.73	69.33	68.94	68.58
0.010	69.89	69.56	69.12	68.80	68.45
0.025	69.66	69.30	68.80	68.45	68.13
0.050	69.30	68.91	68.36	68.00	67.69
0.075	69.11	68.69	68.14	67.79	67.42
0.100	69.07	68.64	68.07	67.67	67.28
0.200	69.72	69.21	68.54	68.07	67.53
0.300	70.77	70.20	69.40	68.83	68.27
0.400	71.64	71.02	70.12	69.49	68.94
0.500	72.13	71.50	70.54	69.86	69.34
0.700	72.48	71.84	70.85	70.06	69.55
0.900	72.56	71.90	70.90	70.07	69.57
0.950	72.56	71.90	70.88	70.07	69.55
1.000	72.55	71.88	70.87	70.06	69.56

снижением колебательного движения, но причиной этого, прежде всего, вероятно, является бóльшая масса молекул диметилсульфоксида по сравнению с массой молекул ацетона. Однако в системе вода–ДМСО не наблюдается отмеченного ранее [31] заметного смещения минимума на зависимости $k = f(x)$ с изменением давления.

Если с ростом температуры в условиях постоянного давления и состава парциальные мольные коэффициенты сжимаемости воды $\bar{k}_1$ уменьшаются, то парциальные коэффициенты сжимаемости $\bar{k}_2$ диметилсульфоксида – увеличиваются, причем при 278.15 K и 1000 бар при бесконечно малых концентрациях ДМСО величина $\bar{k}_2 < 0$, означающее, что молекулы ДМСО при попадании в воду в этих условиях не испытывают сжатия, т.е. полярная >S=O-группа, образуя две сильные водородные связи с молекулами воды, не нарушает другие связи вода–вода [37, 38]. Это согласуется и с результатами работы [39], что малые количества ДМСО не вносят возмущения в общую сетку водородных связей воды, т.е. молекулы ДМСО стремятся занять пустоты в объемной структуре воды и в этом случае молекулы ДМСО полностью гидратируются кластерами воды.

Следует отметить, что природа наблюдаемого на зависимостях $\bar{k}_1 = f(x)$ и $\bar{k}_2 = f(x)$ экстремума в области состава $x \sim 0.3$ при 278.15 K, не совсем понятна. Можно предположить, что это проявления существующих в смеси комплексов H_2O–ДМСО, которые с понижением температуры должны быть более очевидными.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96322а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Westh P.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 12. P. 3222.
2. *de Visser C., Heuvelsland W. J.M., Dunn L.A., Somsen G.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans 1. 1978. V. 74. P. 1159.
3. *Lai J.T.W., Lau F.W., Robb D. et al.* // J. Solution Chem. 1995. V. 24. № 1. P. 89.

4. *Higashigaki Y., Christensen D.H., Wang C.H.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 17. P. 2531.
5. *Fox M.F., Whittingham K.P.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1975. V. 74. P. 1407.
6. *Brink G., Falk M.* // J. Mol. Struct. 1970. V. 5. № 1–2. P. 27.
7. *Kelm H., Klowoski J., Steger E.* // Ibid. 1975. V. 28. № 1. P. 1.
8. *Kaatze U., Brai M., Sholle F.-D., Pottel R.* // J. Mol. Liq. 1990. V. 44. № 3–4. P. 197.
9. *Kondo T., Kirschenbaum L.L., Kim H., Riesz P.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 2. P. 522.
10. *Vaisman I.I., Berkowitz M.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 20 P. 7889.
11. *Kaatze U., Pottel R., Schafer M.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 14. P. 5623.
12. *Safford G.J., Schaffer P.C., Leung P.S. et al.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 5. P. 2140.
13. *Luzar A., Chandler D.* // Ibid. 1993. V. 98. № 10. P. 8160.
14. *Gordalla B.C., Zeidler M.D.* // Mol. Phys. 1991. V. 74. № 5. P. 975.
15. *Borin I.A., Skaf M.S.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 296. P. 125.
16. *Soper A.K., Luzar A.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. №.2. P. 1320.
17. *Kirchner B., Hutter J.* // Che. Phys. Letters. 2002. V. 364. P. 497.
18. *Allerhand A., Schleyer P.V.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 4. P. 371.
19. *Lindberg J.J., Majani C.* // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. № 5. P. 1477.
20. *Mancera R.L., Chalaris M., Samios J.* // J. Molec. Liq. 2004. V. 110 P. 147.
21. *Wiewior P.P., Shirota H., Castner Jr. E.W.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 11. P. 4643.
22. *Shin D.N., Wijnen J.W., Engberts J.B.F.N., Wakisaka A.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 29. P. 6759.
23. *Koga Y., Kasahara Y., Yoshino K., Nishikawa K.* // J. Solut. Chem. 2001. V. 30. № 10. P. 885.
24. *Czeslik C., Jonas J.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 17. P. 3222.
25. *Prtitet J.P., Bezot P., Hosse-Bezot C.* // Physica B. 1988. V. 153. № 1–3. P. 181.
26. *Fuchs A.H., Ghelfenstein M., Szwarc H.* // J. Chem. Eng. Data. 1980. V. 25. № 3. P. 206.
27. *Brewer K. R., Ernst R. L, Chen J. S.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 12. P. 3814.
28. *Moriyoshi T., Uosaki Y.* // J. Soc. Mater. Sci., Japan. 1984. V. 33. № 365. P. 127.
29. *Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Крестов Г.А.* // Развитие технологии промышленных синтетических сверхтвердых материалов и создание оборудования. Минск, 1990. С. 61.
30. *Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Грузнов Л.П., Егоров Г.И.* // Устройство для измерения объемной прочности жидкости. А.с. № 1636724 СССР. // Б.И. 1991. № 11. С. 123.
31. *Егоров Г.И., Макаров Д.М.* //. Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1175.
32. *Kell G.S., Whaley E.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 9. P. 3496.
33. *Grindley T., Lind J.E.* // Ibid. 1971. V. 54. P. 3983.
34. *Chen Ch.-T., Fine R.A., Millero F.J.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 5. P. 2142.
35. *Егоров Г.И., Макаров Д.М.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 805.
36. *Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М.* // Там же. 2007. Т. 81. № 10. С. 1742.
37. *Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф., Шевчук Т.С.* // Там же. 1997. Т. 71. № 5. С. 838.
38. *Lyashchenko A.K., Novskova T.A., Gaiduk V.I.* // J. Mol. Liquids. 2001. V. 94. № 1. P. 1.
39. *Bebahani G.R., Dunnion D., Falvey P. et al.* // J. Solut. Chem. 2000. V. 29. № 6. P. 521.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2268–2270

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.7

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ ЦИНКА(II) И НИКЕЛЯ(II)

© 2009 г. Т. Д. Орлова, А. В. Катровцева, С. А. Бычкова

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: ail@isuct.ru

Поступила в редакцию 20.10.2008 г.

Прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты комплексообразования ионов цинка(II) и никеля(II) с малеиновой кислотой при 298.15 K и нескольких значениях ионной силы на фоне $NaNO_3$. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики реакций комплексообразования в водном растворе.

В литературе имеются многочисленные данные по константам образования малеатов цинка(II) и никеля(II) [1–7]. Литературные данные о составе и устойчивости образующихся комплексов весьма противоречивы. В качестве наиболее вероятных мы приняли данные, приведенные в работе [7]. Значения констант устойчивости определены авторами [7] методом потенциометрического титрования в широком интервале концентрационных соотношений при I = 0.1 ($NaNO_3$) с учетом взаимодействия лиганда с фоновым электролитом; установлено существование частиц ZnL, NiL и NiL_2^{2-}. Значения констант образования, полученные в [7] и пересчитанные на другие ионные силы [8], представлены в табл. 1. Данные по тепловым эффектам образования комплексов цинка(II) и никеля(II) с малеиновой кислотой в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое измерение тепловых эффектов реакций образования комплексов цинка(II) и никеля(II) с малеиновой кислотой в водном растворе, исследование влияния концентрации фонового электролита на термодинамические характеристики процессов комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали малеиновую кислоту марки "х. ч.". Чистоту реактива определяли потенциометрическим титрованием. Она составляла 99.7–99.9%. Растворы нитратов никеля и цинка готовили из перекристаллизованного препарата марки "х. ч.". Концентрацию солей в растворе определяли комплексонометрически. Для создания ионной силы использовали нитрат натрия марки "х. ч.". Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [9].

Для выбора условий проведения калориметрического опыта рассчитывали равновесный состав раствора по программе "RRSU" [10] с учетом реакций:

$$M^{2+} + L^{2-} = ML, \quad (1)$$

$$M^{2+} + 2L^{2-} = ML_2^{2-}, \quad (2)$$

$$M^{2+} + H_2O = MOH^+ + H^+, \quad (3)$$

$$H^+ + L^{2-} = HL^-, \quad (4)$$

$$2H^+ + L^{2-} = H_2L, \quad (5)$$

$$Na^+ + L^{2-} = NaL^-, \quad (6)$$

$$H_2O = H^+ + OH^-. \quad (7)$$

Для расчета использовали константы кислотно-основного взаимодействия малеиновой кислоты [9], комплексообразования малеиновой кислоты с ионами Zn^{2+} и Ni^{2+} [7], Na^+ [11]. Гидролиз ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} учитывали по данным [12].

Относительный вклад каждого из указанных процессов в экспериментально измеренный тепловой эффект зависит от концентрационных соотношений и величины pH раствора. Условия проведения калориметрического опыта выбирали таким образом, чтобы вклад побочных процессов был минимальным.

Для определения энтальпий образования комплексов Zn^{2+} с малеиновой кислотой экспериментально измеряли теплоты взаимодействия

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов Zn^{2+} и Ni^{2+} с малеиновой кислотой

I	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
	Zn^{2+}	Ni^{2+}	
0 [7]	3.39 ± 0.1	3.67 ± 0.1	5.53 ± 0.1
0.1 [7]	2.48 ± 0.05	2.76 ± 0.07	4.62 ± 0.07
0.5	2.11	2.39	4.25
1.0	1.98	2.26	4.12

раствора $Zn(NO_3)_2$ (концентрации 0.7636 моль/кг раствора) с 0.02 M раствором малеиновой кислоты, имеющими pH 6.5–7.0. Для определения тепловых эффектов образования NiL и NiL_2^{2-} измеряли теплоты взаимодействия раствора $Ni(NO_3)_2$ (концентрации 0.8490 моль/кг раствора) с 0.04 M или 0.02 M растворами малеиновой кислоты, имеющими pH 6.5–7.0. Измерения проводили при 298 K, значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0 ($NaNO_3$) и различных соотношениях металла и лиганда. В реакционный сосуд калориметра помещали нейтрализованные до заданного значения pH растворы малеиновой кислоты. В ампулу вводили точную навеску раствора нитрата цинка или нитрата никеля. Были также измерены теплоты разведения растворов $Zn(NO_3)_2$ и $Ni(NO_3)_2$ в растворах фонового электролита. Экспериментальные результаты приведены в табл. 2–4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальный тепловой эффект имеет вид:

$$\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H = \alpha_1\Delta H_{ML} + \alpha_2\Delta H_{ML_2^{2-}} + \sum\alpha_i\Delta_r H_i, \quad (8)$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловые эффекты взаимодействия растворов $Zn(NO_3)_2$ или $Ni(NO_3)_2$ с растворами малеиновой кислоты, имеющими заданное значение pH; $\Delta_{dil}H$ – теплота разведения нитрата цинка или нитрата никеля в растворах фонового электролита; α_1 и α_2 – полнота протекания процессов (1) и (2) соответственно; $\sum\alpha_i\Delta_r H_i$ – вклад одновременно протекающих побочных процессов (3)–(7) в измеряемый тепловой эффект.

Экспериментальные данные обрабатывали по программе "RRSU" с учетом реакций (1)–(7). Рассчитывали ионный состав до и после калориметрического опыта. Расчет экспериментальных данных по определению тепловых эффектов образования комплекса ZnL показал, что в интервале pH от 6.0 до 7.0 и при соотношении металл : лиганд, равном 1 : 1 или 1 : 4, можно ограничиться учетом только реакции (1). В условиях калориметрического опыта ионы цинка вступают в реакцию образования комплекса ZnL на ~50–70% в зависимости от соотношения металл : лиганд. Тепловые эффекты образования комплексов цинка(II) с малеиновой кислотой рассчитывали по уравнению:

$$\Delta H_{ZnL} = (\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H)/\alpha_1, \quad (9)$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловые эффекты взаимодействия растворов $Zn(NO_3)_2$ с малеиновой кислотой, имеющей заданное значение pH; $\Delta_{dil}H$ – теплота разведения нитрата цинка в растворах фонового электролита; α_1 – полнота протекания процесса (1).

Таблица 2. Тепловые эффекты взаимодействия (Дж/моль) 0.02 M раствора малеиновой кислоты с раствором $Zn(NO_3)_2$ (c = 0.7636 моль/кг раствора)

I	Масса $Zn(NO_3)_2$, г	$\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$\Delta H = \Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H$
0.1	0.25775	6200	1640 ± 50	7840
	0.25795	6050		7690
	0.98705	4610	960 ± 30	5570
	0.99200	4710		5670
0.5	0.25835	3880	1700 ± 50	5580
	0.27605	3830		5530
	0.98100	3130	1110 ± 50	4240
	0.98150	3210		4320
	0.99900	3240		4350
	1.00005	3270		4380
1.0	0.25675	2770	2070 ± 80	4840
	0.26000	2810		4880
	0.27800	2750		4820
	0.97360	2230	1720 ± 60	3950
	0.97480	2350		4070
	1.00250	2280		4000

Таблица 3. Тепловые эффекты взаимодействия (Дж/моль) 0.02 M раствора малеиновой кислоты с раствором $Ni(NO_3)_2$ (c = 0.8490 моль/кг раствора)

I	Масса $Ni(NO_3)_2$, г	$\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$\Delta H = \Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H$
0.1	0.54645	3530	510 ± 50	4040
	0.58365	3440		3950
	0.77315	3390		3900
0.5	0.59745	1700	810 ± 50	2510
	0.64840	1570		2380
	0.66120	1660		2470
	0.71590	1630		2440
1.0	0.70380	680	1150 ± 70	1830
	0.72690	660		1810
	0.73465	590		1740
	0.78145	670		1820

При определении энтальпии образования комплексов никеля(II) с малеиновой кислотой наряду с равновесием (1) протекала реакция образования комплекса NiL_2^{2-}. Доля образования комплекса NiL в зависимости от навески металла колебалась от 30 до 50%, а NiL_2^{2-} – от 20 до 60%. Тепловые эффекты образования NiL и NiL_2^{2-} рассчитывали по универсальной программе HEAT [13] путем минимизации критериальной функции F по искомым параметрам:

Таблица 4. Тепловые эффекты взаимодействия (Дж/моль) 0.04 М раствора малеиновой кислоты с раствором $Ni(NO_3)_2$ (c = 0.8490 моль/кг раствора)

I	Масса $Ni(NO_3)_2$, г	$\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$\Delta H = \Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H$
0.1	0.38035	5590	360 ± 40	5950
	0.40680	5710		6070
	0.40965	5400		5760
	0.41245	5450		5810
0.5	0.39350	3300	740 ± 50	4040
	0.39550	3330		4070
	0.40145	3430		4170
1.0	0.38715	2120	990 ± 70	3110
	0.39620	2110		3100
	0.39765	2160		3150
	0.41745	1990		2980

Таблица 5. Термодинамические характеристики комплексообразования Ni^{2+} и Zn^{2+} с малеиновой кислотой

I	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль K)
	$Zn^{2+} + L^{2-} = ZnL$		
0	19.35 ± 0.57	11.09 ± 0.21	102.1 ± 2.0
0.1	14.16 ± 0.28	9.32 ± 0.12	78.8 ± 1.0
0.5	12.04 ± 0.28	8.45 ± 0.15	68.7 ± 1.1
1.0	11.30 ± 0.28	7.58 ± 0.15	63.4 ± 1.1
	$Ni^{2+} + L^{2-} = NiL$		
0	20.95 ± 0.57	5.94 ± 0.32	90.2 ± 2.2
0.1	15.75 ± 0.40	4.35 ± 0.28	67.5 ± 1.6
0.5	13.64 ± 0.40	2.91 ± 0.14	55.5 ± 1.4
1.0	12.90 ± 0.40	2.48 ± 0.06	51.6 ± 1.3
	$Ni^{2+} + 2L^{2-} = NiL_2^{2-}$		
0	31.56 ± 0.57	8.97 ± 0.30	136.0 ± 2.2
0.1	26.37 ± 0.40	7.16 ± 0.23	112.5 ± 1.5
0.5	24.26 ± 0.40	5.35 ± 0.14	99.4 ± 1.4
1.0	23.52 ± 0.40	4.00 ± 0.06	92.3 ± 1.3

$$F = \sum_{i=1}^{N} \omega_i (\Delta H_i^{эксп} - \Delta H_i^{выч})^2, \qquad (10)$$

где $\Delta H_i^{выч}$ – рассчитанный тепловой эффект при заданных значениях общих концентраций $c^0_{M^{2+}}$, $c^0_{L^{2-}}$ и текущих значениях lgβ и $\Delta_r H$; N – число опытов; ω_i – весовые множители. Рассчитанные тепловые эффекты образования ZnL, NiL и NiL_2^{2-} приведены в табл. 5. Погрешность $\Delta_r H$ рассчитывали как среднеквадратичное отклонение от среднеарифметического значения.

Изменение энтальпии в процессах образования комплексов ZnL, NiL и NiL_2^{2-} эндотермично при всех значениях ионной силы и уменьшается с ростом концентрации фонового электролита. Наиболее положительное значение имеет тепловой эффект образования комплекса с наименьшей устойчивостью ZnL. Изменение энтропии в реакциях комплексообразования положительно и уменьшается с ростом ионной силы. Подобные закономерности изменения ΔS объясняются главным образом гидратационными эффектами, которыми сопровождается образование комплексов в водном растворе [8].

Тепловые эффекты при фиксированных значениях ионной силы были экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению [8]:

$$\Delta H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \qquad (11)$$

где ΔH и ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически [8]. Результаты расчета термодинамических характеристик при $I = 0$ и фиксированных значениях ионной силы приведены в табл. 5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yasada M., Yamasaki K., Ohtaki H.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1960. V. 33. P. 1067.
2. *Harada S., Yasunaga T.* // Ibid. 1973. V. 46. P. 502.
3. *Gaur J., Sharma V.* // Electrochim. Acta. 1977. V. 22. P. 1419.
4. *Balman J., Christie G., Duffield J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 152. P. 81.
5. *Azab H., E-Nadi A.* // Monatsh Chem. 1993. V. 124. P. 637.
6. *Khalil M., Radalla A.* // Talanta. 1998. V. 46. P. 53.
7. *Бычкова С.А., Катровцева А.В., Козловский Е.В.* // Журн. коорд. химии. 2008. Т. 34. С. 97.
8. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
9. *Орлова Т.Д., Бычкова С.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 806.
10. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
11. *Daniele P., Robertis A.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 2353.
12. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 120 с.
13. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2271–2275

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.355–128:532.13

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ НА ВЯЗКОЕ ТЕЧЕНИЕ РАСТВОРОВ Et_4NBF_4 В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

© 2009 г. В. Н. Афанасьев*, Е. Ю. Тюнина*, М. Д. Чекунова**

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

***Ивановский государственный архитектурно-строительный университет*

E-mail: tey@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 25.10.2008 г.

Методами вискозиметрии и денситометрии исследованы растворы тетрафторбората тетраэтиламмония в пропиленкарбонате в интервале концентраций 0.08–1 моль/кг при 283.15, 298.15 и 308.15 K. Для описания концентрационной зависимости вязкости исследуемых растворов использованы уравнения Анжелла и Бачинского. Проведена оценка термодинамических параметров активации вязкого течения растворов Et_4NBF_4 в пропиленкарбонате на основе подхода Эйринга и Андраде. Показано, что сольватация тетрафторбората тетраэтиламмония в пропиленкарбонате незначительна. Установлено, что в изученном интервале температур энергия активации вязкого течения в исследуемых растворах остается неизменной. Сделан вывод, что вязкое течение при повышении концентрации электролита и температуры, в основном, определяется разрушением структуры растворителя.

Разработка новых неводных электролитов является основным способом повышения энергоемкости ионисторов – нового класса электрохимических приборов хранения энергии, превосходящих по своим характеристикам традиционные Ni–Cd- и Li-ионные аккумуляторы [1]. Необходимо изучение различных физико-химических свойств электролитов, в качестве которых наиболее эффективны растворы сложных ионофоров в пропиленкарбонате [2], и выявление взаимосвязи между состоянием ион-молекулярных форм в растворах и процессами их переноса. Поскольку ионисторы накапливают энергию за счет перераспределения зарядов в электролите и их концентрации на границе между электродом и электролитом, то сведения о вязкости растворов, оказывающей существенное влияние на электрическую проводимость и коэффициенты диффузии [3], т.е. на работоспособность самого устройства, позволят разработать ионисторы с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

В настоящее время механизм ионного транспорта в концентрированных растворах электролитов с органическим катионом недостаточно изучен [4]. Учитывая большое значение вязкости в этих процессах, в центре внимания данной работы – исследование процессов переноса импульса в растворах тетрафторбората тетраэтиламмония (Et_4NBF_4) в пропиленкарбонате (ПК), перспективных для использования в ионисторах. Работа является продолжением исследований физико-химических свойств в электролитных растворах на основе диполярных апротонных растворителей [5–7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соль Et_4NBF_4, синтезированную из бромида тетраэтиламмония "ч." и борфтористой кислоты "ч.". Полученную соль очищали от продуктов реакции перекристаллизацией из изопропилового спирта и ацетона. Тетрафторборат тетраэтиламмония проверяли на отсутствие бромид-иона добавлением к водному раствору соли нескольких капель раствора 0.05 M $AgNO_3$ и на содержание кислых примесей титрованием водного раствора соли 0.01 M раствором NaOH. Синтезированная таким образом соль, содержащая не менее 99.5% основного вещества, высушивалась под вакуумом при температуре не более 50°C. Содержание воды в Et_4NBF_4 контролировалось методом кулонометрического титрования Фишера [8], для чего соль растворяли в сухом растворителе.

Очистку пропиленкарбоната осуществляли по методике, описанной в [9]. Концентрация остаточной воды, определенная методом кулонометрического титрования по К. Фишеру, составляла не более 0.005%.

Измерения кинематической вязкости (ν) растворов проводили на капиллярном вискозиметре с висячим уровнем, снабженным фотоэлектронной системой слежения и приспособленным для работы без контакта с атмосферой. Относительная погрешность определения динамической вязкости не превышала 0.1%. Для расчета динамической вязкости исследуемых растворов ($\eta = \nu\rho$) использовали значения плотности (ρ). Плотность растворов измеряли на вибрационном плотномере "Anton Paar DMA-602" с погрешностью 0.02 кг/м^3.

Таблица 1. Экспериментальные значения динамической вязкости в системе Et_4NBF_4 – пропиленкарбонат

m, моль/кг	η, мПа с	m, моль/кг	η, мПа с	m, моль/кг	η, мПа с
283.15 K		298.15 K		308.15K	
0	3.551	0	2.531	0	2.090
0.07347	3.702	0.08975	2.657	0.11360	2.209
0.08935	3.739	0.10910	2.680	0.13140	2.228
0.10430	3.769	0.12420	2.701	0.20210	2.303
0.13820	3.835	0.18090	2.774	0.29200	2.396
0.30150	4.177	0.29300	2.924	0.47340	2.586
0.38221	4.356	0.48570	3.189	0.60600	2.728
0.46080	4.515	0.75620	3.580	0.64540	2.775
0.58730	4.813	0.84530	3.716	0.83431	2.988
0.60420	4.842	0.90203	3.808	0.88234	3.043
0.76710	5.243	1.04500	4.050	0.91652	3.084
0.84523	5.439			1.10230	3.319
0.90231	5.593				
1.04501	6.001				

Для поддержания стабильности температуры с точностью не хуже 0.005 K применяли метод двойного термостатирования. Значения динамической вязкости (мПа с) и плотности (кг/м^3) чистого пропиленкарбоната находились в разумном согласии с надежными литературными данными: при 298.15 K величина $\rho_{эксп.} = 1199.48$, $\rho_{литер.} = 1199.16$ [10], 1199.83 [11]; $\eta_{эксп.} = 2.531$, $\eta_{литер.} = 2.526$ [12], 2.530 [13].

Приготовление растворов и проведение измерений выполняли без контакта с атмосферой. Растворы готовили весовым методом на весах "Sartorius-ME215S" (точность взвешивания 1×10^{-5} г) с учетом приведения веса к вакууму. Экспериментальные значения вязкости растворов Et_4NBF_4 в ПК при 283.15, 298.15 и 308.15 K в области концентраций от 0.08 до 1 m приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения динамической вязкости растворов Et_4NBF_4 в пропиленкарбонате увеличиваются с ростом концентрации соли и уменьшаются при повышении температуры (табл. 1). Значения плотности исследуемых растворов уменьшаются с ростом концентрации соли и с повышением температуры. Концентрационная зависимость плотности растворов Et_4NBF_4 в пропиленкарбонате при разных температурах может быть аппроксимирована линейной функцией:

$$\rho = a + bm, \qquad (1)$$

где m – моляльность раствора (моль / кг растворителя). Значения коэффициентов a и b с их стандартными отклонениями приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1) для растворов Et_4NBF_4 в ПК

T, K	a	$-b$	$\sigma(\rho)$, кг/м^3	r
283.15	1215.07 ± 0.018	9.76 ± 0.05	0.056	0.99977
298.15	1198.72 ± 0.009	8.14 ± 0.03	0.026	0.99989
308.15	1188.09 ± 0.012	7.20 ± 0.03	0.035	0.99984

Для описания вязкого течения растворов в области средних и высоких концентраций электролита обычно используют эмпирические уравнения (Вогеля–Фульчера–Таммана, Эйнштейна, Ванда–Стокса и др.) [14, 15]. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что изменение вязкости растворов Et_4NBF_4 в ПК в изученной области концентраций успешно описывается модифицированным уравнением Анжелла [16, 17]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\left(\frac{c_0^2}{k'}\frac{1}{c} - \frac{c_0}{k'}\right)^{-1}\right], \qquad (2)$$

где η, η_0 – динамическая вязкость раствора и растворителя, соответственно; k' – константа; c_0 – гипотетическая концентрация, при которой раствор переходит в стеклообразное состояние при температуре измерения вязкости.

Уравнение (2) основано на распространении теории свободного объема, применявшейся ранее к процессам переноса в жидкостях и расплавах солей, на ионные растворы [14]. По мнению автора [16], для концентрированных растворов электролитов за точку отсчета удобнее принимать со-

стояние "идеального стекла", чем бесконечно разбавленного раствора. Коэффициенты уравнения (2) представлены в табл. 3. Как видно, величина c_0 возрастает с повышением температуры.

Для выяснения влияния изменения молярного объема раствора на его вязкое течение при увеличении концентрации электролита, содержащего столь большие по размеру ионы, как Et_4N^+ и BF_4^-, представляло интерес применить уравнение Бачинского [18], выведенное для описания температурной зависимости жидкости, в виде соотношения:

$$1/\nu = A - B\rho, \qquad (3)$$

где ν – кинематическая вязкость раствора, ρ – плотность раствора, A, B – константы, зависящие от температуры, значения которых представлены в табл. 4 наряду с коэффициентами корреляций (r).

Как видно из данных табл. 4, для исследуемых растворов характерно увеличение значений коэффициента B с ростом температуры. Это указывает на возрастание объемного вклада в вязкое течение исследуемых растворов и в характер межчастичных взаимодействий [6, 19]. Обнаружено, что существуют линейные зависимости между коэффициентом B и температурой T ($r = 0.998$), а также между коэффициентом A и концентрацией c_0 из уравнения (2) ($r = 0.999$). В растворах тетрафторбората тетраэтиламмония в ПК преобладают взаимодействия растворенное вещество – растворитель, но они слабее, чем в системе $LiAsF_6$ – ПК примерно в 3 раза [6], что обусловлено меньшей напряженностью электрического поля вокруг ионов Et_4N^+ и BF_4^- по сравнению с ионом лития Li^+ [20]. Для исследуемой системы вклад сольватации в вязкое течение присутствует, но он незначителен, так как эффективный радиус аниона и катиона в данном апротонном растворителе близок к кристаллографическому, равному 0.2–0.3 нм [14].

На вязкость растворов электролитов заметное влияние оказывает температура. Согласно Эйрингу [21], вязкое течение осуществляется как ряд последовательных элементарных процессов, сводящихся к перемещению частиц раствора в сторону действия сдвиговой силы из одного положения равновесия в другое с преодолением потенциального барьера, высота которого определяет свободную энергию активации вязкого течения. В этом случае температурная зависимость вязкости описывается уравнением:

$$\eta = [hN_A/V_m]\exp(-\Delta S^{\#}/R)\exp(\Delta H^{\#}/RT), \qquad (4)$$

где $\Delta H^{\#}$ и $\Delta S^{\#}$ – энтальпия активации и энтропия активации вязкого течения, соответственно, V_m – молярный объем, h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения Анжелла (2) для растворов Et_4NBF_4 в ПК

T, K	c_0/k'	c_0^2/k'	c_0, моль/л	$\sigma(\eta)$, мПа с
283.15	0.049 ± 0.019	2.123 ± 0.003	43	0.001
298.15	0.047 ± 0.020	2.264 ± 0.003	48	0.001
308.15	0.045 ± 0.019	2.359 ± 0.002	52	0.003

Таблица 4. Коэффициенты уравнения Бачинского (3) для растворов Et_4NBF_4 в ПК

T, K	$-A$	B	$\sigma(1/\nu)$, $(м^2/с)^{-1}$	r
283.15	16.94 ± 0.25	14.21 ± 0.21	0.002	0.99898
298.15	25.52 ± 0.35	21.68 ± 0.29	0.002	0.99909
308.15	32.19 ± 0.42	27.56 ± 0.36	0.003	0.99876

В подходе Андраде [22] для описания зависимости вязкости от температуры используется соотношение:

$$\eta = A_\eta \exp(E_\eta/RT), \qquad (5)$$

в котором энергия активации при постоянном давлении E_η может быть идентифицирована как $\Delta H^{\#}$ в уравнении (4) и A_η как $[hN_A/V_m]\exp(-\Delta S^{\#}/R)$. Величину $\Delta H^{\#}$ обычно рассматривают как сумму двух энергетических вкладов, один из которых требуется для образования вакансии в жидкости, а второй необходим для совершения прыжка молекулы в эту полость. Предэкспоненциальный коэффициент A_η содержит энтропийный вклад $\Delta S^{\#}$, который связан с изменением молекулярного порядка при образовании активированного комплекса в переходном состоянии по сравнению с исходным состоянием.

В исследуемом температурном интервале при всех концентрациях Et_4NBF_4 в пропиленкарбонате наблюдается линейный ход зависимости $\ln\eta = f(1/T)$ с коэффициентом корреляции $r = 0.999$. Полученные значения $E_\eta (= \Delta H^{\#})$ и $\Delta S^{\#}$ приведены в табл. 5. Проведенный термодинамический анализ данной системы показал, что повышение концентрации соли в исследуемых растворах ведет к росту значений энергии (энтальпии) активации вязкого течения. Это свидетельствует о том, что процесс вязкого течения энергетически затрудняется.

Интересно отметить, что зависимость между энергией активации вязкого течения раствора и молярной концентрацией электролита может быть описана соотношением [23]:

$$E_\eta^{\neq} = E_\eta^{\neq 0} + V_{m,s} c E_\eta^{\neq el}, \qquad (6)$$

Таблица 5. Энтальпия активации и энтропия активации вязкого течения растворов Et_4NBF_4 в ПК при 298.15 K

m	$E_\eta(=\Delta H^\#)$, кДж/моль	$-\Delta S^\#$, Дж/(моль K)
0	14.49	175.9
0.08	14.68	175.8
0.09	14.71	175.8
0.1	14.76	175.7
0.2	14.97	175.5
0.3	15.18	175.3
0.4	15.38	175.1
0.5	15.61	174.8
0.6	15.86	174.4
0.7	16.13	173.9
0.8	16.25	173.5
0.9	16.44	173.0
1.0	16.62	172.5

где $E_\eta^{\neq}$ – энергия активации вязкого течения раствора, $V_{m,s}$ – молярный объем растворителя, c – молярная концентрация раствора, моль/л, $E_\eta^{\neq 0}$ – энергия активации вязкого течения чистого растворителя, $E_\eta^{\neq el}$ – вклад электролита в активационную энергию процесса переноса импульса.

В соответствии с уравнением (6) показано, что энергия активации вязкого течения исследуемого раствора ($E_\eta^{\neq}$) находится в линейной зависимости от молярной концентрации c электролита (r = = 0.995). Это позволило определить вклады растворителя и электролита в энергию активации вязкого течения растворов Et_4NBF_4 в пропиленкарбонате, которые оказались соизмеримыми и составили $E_\eta^{\neq 0}$ = 14.46 кДж / моль и $E_\eta^{\neq el}$ = = 26.1 кДж/моль. Основываясь на этом, можно сделать вывод, что вязкое течение исследуемых растворов с ростом концентрации электролита, в соответствии с теорией переходного состояния [21], определяется в значительной степени затратой энергии на разрушение структуры растворителя для образования дополнительного количества вакансий, чтобы обеспечить перескоки не только собственным молекулам, но и введенным ионам. Пропиленкарбонат относится к среднеструктурированным растворителям, находящимся в так называемой "серой зоне" (постоянная Трутона S_V = 11.63, а фактор дипольной ориентации Кирквуда g = 12.3 [24]).

Отрицательные значения энтропии активации ($\Delta S^\#$) для растворов Et_4NBF_4 в ПК указывают на то, что образование переходного состояния сопровождается повышением упорядоченности по сравнению с исходным состоянием. Вместе с тем, поверхностного заряда на ионах с ростом концентрации соли вполне достаточно для определенного воздействия на молекулы растворителя, что приводит к увеличению упорядоченности в исходном состоянии системы. Как следствие, наблюдается снижение отрицательных значений энтропии активации в изученном концентрационном интервале. Следует отметить, что для растворов Et_4NBF_4 в ПК характерны большие значения энтропии активации вязкого течения, которые почти в 10 раз превышают аналогичные параметры для растворов $LiAsF_6$ в ПК [6]. В то же время значения $E_\eta(=\Delta H^\#)$ для этих двух электролитных систем отличаются не столь значительно.

Величины $\Delta S^\#$ постоянны в пределах погрешности их оценки ($\sigma_{\Delta S^\#} = \pm 0.2$ Дж/(моль · K)) в исследуемом температурном интервале. Это может быть связано с тем, что структура сольватных комплексов остается практически неизменной при увеличении температуры от 283.15 до 308.15 K. Согласно модели Эйринга [21], такое отсутствие изменений во взаимодействиях между ионом и растворителем не приводит к изменению энергии активации вязкого течения, что и подтверждается линейностью изоконцентрационных зависимостей $\ln\eta = f(1/T)$.

Таким образом, уменьшение динамической вязкости растворов Et_4NBF_4 в пропиленкарбонате при повышении температуры может происходить в результате протекания двух процессов. Один из них – разрушение структуры растворителя в объеме раствора под действием температуры и объемных эффектов ионов растворенного электролита. Вторым процессом является воздействие на растворитель электрического поля ионов и определенная ориентация молекул растворителя, связанных с ионом [25], которым благоприятствует повышение температуры, вследствие повышения кинетической энергии. Поскольку плотность заряда ионов тетрафторбората и тетраэтиламмония невелика, то преобладающим является первый процесс.

Следовательно, вязкость исследуемых растворов в значительной степени определяется разрушением структуры ПК, имеющего высокую плотность упаковки молекул [26], под действием больших по объему ионов Et_4N^+ и BF_4^- электролита. При повышении концентрации соли Et_4NBF_4 этот процесс сопровождается увеличением затраты энергии, тогда как повышение температуры способствует разрушению структуры растворителя за счет увеличения кинетической энергии молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карабанов С.М., Кухмистров Ю.В.* // Электронные компоненты. 1997. № 1–2. С. 24.

2. *Muhuri P.K., Hazra D.K.* // J .Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 21. P. 3511.
3. *Фиалков Ю.А.* Растворитель как средство управления химичесаким процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
4. *Chagnes A., Carre B., Willmann P., Lemordant D.* // J. Power Sources. 2002. V. 109. P. 203.
5. *Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д., Голубев В.А.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 11. С. 1376.
6. *Афанасьев В.Н., Зятькова Л.А., Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д.* // Там же. 2001. Т. 37. № 1. С. 56.
7. *Афанасьев В.Н., Чекунова М.Д., Тюнина Е.Ю.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2167.
8. *Ничуговский Г.Ф.* Определение влажности химических веществ. Л.: Химия, 1977. 200 с.
9. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика / Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 541 с.
10. *Bottomley G.A., Bremers M.T.* // Aust. J. Chem. 1986. V. 39. P. 1959.
11. *Muhuri P.K., Hazra D.K* . // J. Chem. Eng. Data.1995. V. 40. P. 582.
12. *Barthel J., Utz M., Gross K., Gores H.-J.* // J. Sol. Chem. 1995. V. 24. P. 1109.
13. *Jenkins H.D.B., Marcus Y.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 8. P. 2695.
14. *Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
15. *Клугман И.Ю.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 3. С. 337.
16. *Angell C.A., Bressel R.D.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 22. P. 3244.
17. *Haldau P., Majumdar D.K.* // Z. Physikal. Chem. 1990. B. 168. Hart II. S. 217.
18. *Бачинский А.И.* Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 276 с.
19. *Афанасьев В.Н., Мерщикова Е.Ю.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 232.
20. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов М.: Химия, 1966. 576 с.
21. *Глесстон С., Лейдер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
22. *Andrade E.N.* // Nature. 1930. V. 125. P. 309
23. *Chagnes A., Carre B., Willmann P., Lemordant D.* // Electrochemica Acta. 2001.V. 46. P. 1783.
24. *Marcus J.* Ion solvation. Chichester: Wiley, 1985. P. 306.
25. *Эрдей-Груз Т.* Явление переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.
26. *Zana R., Desnoyers J., Perron G. et al.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3996.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2276–2282

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.63 + 530.145

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *цис*-, *транс*-ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭПОКСИЦИКЛОГЕКСАНОВ И ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

© 2009 г. В. В. Зайцева*, Т. Г. Тюрина*, С. Ю. Зайцев**

**Национальная академия наук Украины,*

Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко, Донецк

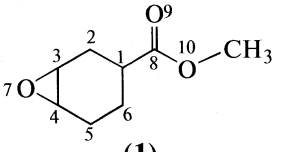
E-mail: zaitseva@infou.donetsk.ua

***Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина*

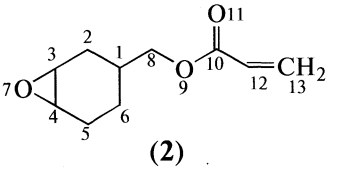
Поступила в редакцию 11.08.2008 г.

При изучении 1-метоксикарбонил- и 1-акрилоилоксиметил-3.4-эпоксициклогексанов методами AM1, ИК, ЯМР спектроскопии найдено, что соотношение *транс*- и *цис*-изомеров составляет 0.60:0.40 и 0.45:0.55, наиболее энергетически выгодными являются экваториальные формы (0.86 и 0.67 мол. доли). Получены Н-комплексы *транс-е*- и *цис-е*- указанных эпоксициклогексанов с малеиновым ангидридом, теплота образования которых составляет от 0.8 до 3.3 ккал/моль (AM1). Установлено, что участие в образовании комплексов эпоксидной, карбонильной, метильной или виниловой групп дает структуры I, III, IIа или IIб и IV с С–Н···О (I–III) и С–Н···π (IV) взаимодействием. В комплексе II виниловая группа выступает как донор, а в IV – как акцептор протона. Наличие в структурах водородной связи приводит к поляризации связи С=С 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксициклогексана и малеинового ангидрида, что увеличивает их реакционную способность. Наибольшую активность в реакции сополимеризации будут проявлять структуры IIIб и IV, а при раскрытии оксиранового цикла – комплекс Iб.

Ранее [1, 2] при проведении конформационного анализа 1-метоксикарбонил-3.4-эпоксициклогексана (соединение **1**) обнаружено наличие смеси *транс*- и *цис*-изомеров, каждый из которых содержит по два конформера в *а*- и *е*-форме, как это показано для других монозамещенных эпоксициклогексанов [3]. Для этого соединения в приближении CNDO с применением программ [4] рассчитано и экспериментально методами препаративной ГЖХ, ИК-, ЯМР ^{1}Н-спектроскопии доказано существование нескольких возможных конфигураций, определено их соотношение и выявлен переход *транс*-изомера в *цис*-изомер [2]. Кроме того, расчетные и экспериментальные значения дипольных моментов, величина угла между плоскостями С2–С3–С4–С5 и С1–С7-О10–С11, равная 45° (CNDO) и 50° для *е*-форм изомеров (AM1), найденные двумя методами длины связей С1–С8, С8–О10, С8=О9, равные 1.52, 1.36, 1.22 (CNDO) и 1.51, 1.37, 1.23 Å (AM1), валентные углы С2–С1–С8, С1–С8–О10, С1–С8–О9, составляющие 110, 116, 124° (CNDO) и 110, 114, 128° (AM1), хорошо согласуются между собой. Приведенные выше в качестве примера характеристики структуры соединения **1** позволяют считать, что оба метода дают приемлемые результаты, поэтому теоретическое изучение 1-акрилоилоксиметил–3,4-эпоксициклогексана (соединения **2**) проведено методом AM1.



(1)



(2)

Соединения **1** и **2** часто применяются для получения полимеров и композиционных материалов на их основе [5, 6], поэтому важно знать возможность образования ими молекулярных комплексов.

Цель работы состоит в получении электронных и энергетических параметров изомеров **1** и **2** и их молекулярных комплексов с малеиновым ангидридом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения **1** и его основные характеристики описаны в работе [5]. Спектры ЯМР ^{1}Н и ^{13}С регистрировали на приборе "Gemini–200" (200 МГц, растворитель – ацетон-d_6, эталон – тетраметилсилан, 293 K).

Квантово-химические расчеты свободных и комплексно-связанных молекул выполняли полуэмпирическим методом AM1 (пакет программ MOPAC 6 [7]), который характеризуется как вполне приемлемый по адекватности и близости результатов к эксперименту для кислородсодержа-

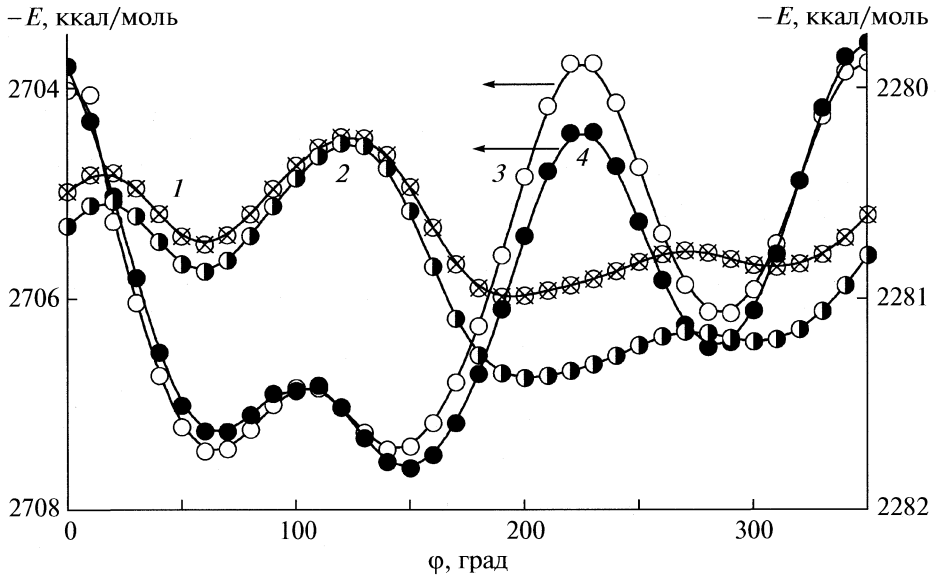


Рис. 1. Зависимости потенциальной энергии от величины торсионного угла C2–C1–C(=O)–O соединения **1** (*1*, *2*) и C2–C1–C(H_2)–O соединения **2** (*3*, *4*) для *е*-форм их *цис-* (*1*, *3*) и *транс*-изомеров (*2*, *4*).

щих соединений. Оптимизацию изомеров, конформеров и комплексов с малеиновым ангидридом проводили как описано ранее [8]. Теплоту образования комплекса находили как разность между стандартной теплотой образования комплекса и суммой этих величин для замещенного эпоксициклогексана и малеинового ангидрида: $\Delta H = H^{комп} - \Sigma H^{мон}$.

Количественное соотношение как изомеров, так и конформеров (N_i, мол. доли) оценивали, исходя из соотношения [9]:

$$N_1/N_2 = \exp(-\Delta H_1/RT)/\exp(-\Delta H_2/RT), \quad (1)$$

где ΔH_1 и ΔH_2 – теплоты образования конформеров. Дипольный момент соединения с учетом количества изомеров в смеси рассчитывали по формуле [9]:

$$\mu^2_{см} = N_1\mu_1^2 + N_2\mu_2^2. \quad (2)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость потенциальной энергии (E) от величины торсионного угла C2–C1-C(=O)–O соединения **1** и C2–C1–C(H_2)–O соединения **2** для *цис-е-* и *транс-е*-изомеров соответственно. Наблюдаемые при ~60°, ~200° (соединение 1) и ~60°, ~150°, ~280° (соединение **2**) энергетические минимумы имеют величину барьеров ΔE, не превышающую 1 и 4 ккал/моль. В то же время вращение вокруг связи C(=O)–O дает глубокий минимум E [10] и H°_{298} с торсионным углом, равным 180° (рис. 2, кривая *1*, соединение **1**). Отметим, что величина 180° характерна для углов C1–C8–O10–C11 и C8–O9–C10–C12 всех изомеров соединений **1** и **2**, поэтому фрагменты C1–C(=O)–O–C и C–O–C(=O)–CH=CH_2 в них являются стабильно планарными.

Если происходит вращение вокруг связи C10–C12 соединения **2**, то обнаруживаются два минимума потенциальной энергии с величиной барьера 2.2 и 1.5 ккал/моль, соответствующие торсионному углу O=C–C=C, равному 0 и 180° (рис. 2, кривая *2*). Это приводит к образованию конформеров *син-пери*-планарной (*sp-*) и *анти-пери*-планарной (*ap-*) формы (табл. 1) с несколько большим содержанием первой (∠O=C–C=C = 0°). Образование этих форм, как и *цис*-расположение метильной группы относительно карбонильной в соединении **1**, обусловлено, по нашему мнению, взаимодействием эфирного и карбонильного атомов кислорода с протонами виниловой группы соединения **2** или метильной группы соединения **1** и образованием водородной связи. На возможность этого указывает, например, расстояние между атомами O9···H25(–C12), O11···H27(–C13) в *sp*-форме и O9···H27, O11···H25 в *ap*-форме соединения **2**, которое составляет 2.50, 2.64 и 2.48 и 2.72 Å соответственно, что в обоих случаях меньше суммы атомных радиусов.

На основании расчетных данных поворотной изомерии заместителя в положении 1 (рис. 1, 2) оптимизированы четыре изомерные структуры соединений **1** и **2** с величинами углов C2–C1–C(=O)–O, равными 206, 208, 170, 310°, и C2–C1–C(H_2)–O, равными 144, 149, 293, 291° для *транс-е*, *цис-е-*, *транс-а*, *цис-а* форм соответственно [10]. Кроме того, за счет вращения вокруг связи C(=O)–C(=C) соединения **2** при понижении температуры воз-

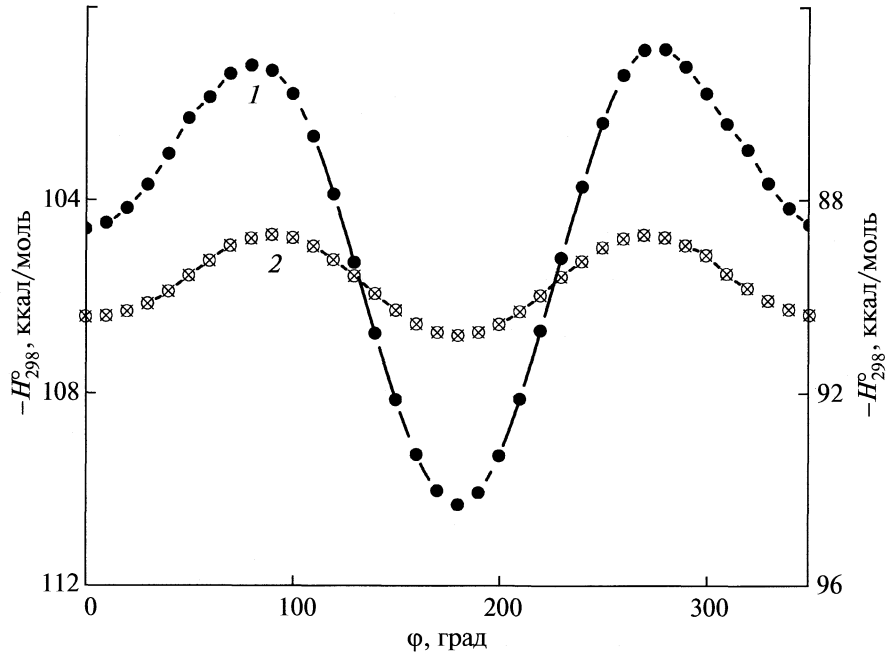


Рис. 2. Зависимость стандартной теплоты образования соединения **1** и **2** от величины торсионного угла C1–C(=O)–C–CH_3 (*1*) и O=C–C=C (*2*).

можно появление его устойчивых конформеров, соответствующих заторможенным *sp*- и *ap*-формам, с различием в теплоте образования ~ 0.6 ккал/моль (табл. 1). Разность между расчетной теплотой образования *транс*- и *цис*-изомеров соединения **1** составляет 0.35 ккал/моль для эквато-

Таблица 1. Величины стандартной теплоты образования (H°_{298}, ккал/моль) и дипольных моментов изомеров соединений **1** и **2**

Изомер	$-H^\circ_{298}$	Количество, мол. доли		μ, D		
		изомеров	конформеров	конформеров	изомеров	смеси изомеров
1-метоксикарбонил-3,4-эпоксициклогексан (**1**)						
транс-е	110.45	0.60 (0.63)	0.504	1.571	1.60 (1.83)	2.26 (2.24)
транс-а	108.81		0.098	1.740		
цис-е	110.10	0.40 (0.37)	0.355	3.003	2.98 (2.79)	
цис-а	107.99		0.043	2.825		
1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксициклогексан (**2**)						
цис-е-*sp*	90.97	0.55	0.36	1.229	2.45	2.90
цис-е-*ap*	90.59			1.093		
цис-а-*sp*	90.34		0.19	1.541		
цис-а-*ap*	89.97			1.635		
транс-е-*sp*	90.86	0.45	0.31	3.379	3.36	
транс-е-*ap*	90.42			3.876		
транс-а-*sp*	90.10		0.15	2.715		
транс-а-*ap*	89.63			3.014		

Примечание. Расположение заместителя: экваториальное (*е*), аксиальное (*а*), связей C=C и C=O: *син-пери*-планарное (*sp*), *анти-пери*-планарное (*ap*). В скобках указаны экспериментальные данные [1, 2] для соединения **1**.

Таблица 2. Данные спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксициклогексана

Протоны	Хим. сдвиг ЯМР ^{1}H		Углероды	Хим. сдвиг ЯМР ^{13}C	
	опыт	расчет		опыт	расчет
$=CH_2$	6.40–6.30 5.92–5.85	6.40–6.30 5.92–5.85	–C(O)–O–	166.19	165.66
=CH–	6.22–6.07	6.22–6.07	$=CH_2$	130.91	129.58
CH_2–O	4.06–3.90	3.94–3.91 3.75–3.71	=CH–	129.26	128.70
C4H	3.16–3.02	3.07–3.02	O–CH_2–	68.90 68.78	67.36
C3H		2.99–2.94	C4	52.48 52.26	52.83
C1H	2.15–2.05	2.15–2.10 2.09–2.07	C3	51.50 51.01	51.61
$C2H_2$	1.90–1.60	1.84–1.81	C2	32.91 30.33	35.78
$C5H_2$	1.60–1.25	1.81–1.75	C1	28.76 27.70	32.7
$C6H_2$	1.25–0.95	1.65–1.60	C5	25.12 24.24	25.55
			C6	23.58 21.72	24.75

риальных и 0.82 ккал/моль – для аксиальных конформеров, тогда как в случае соединения **2** эти величины намного меньше: 0.1 и 0.3 ккал/моль (табл. 1).

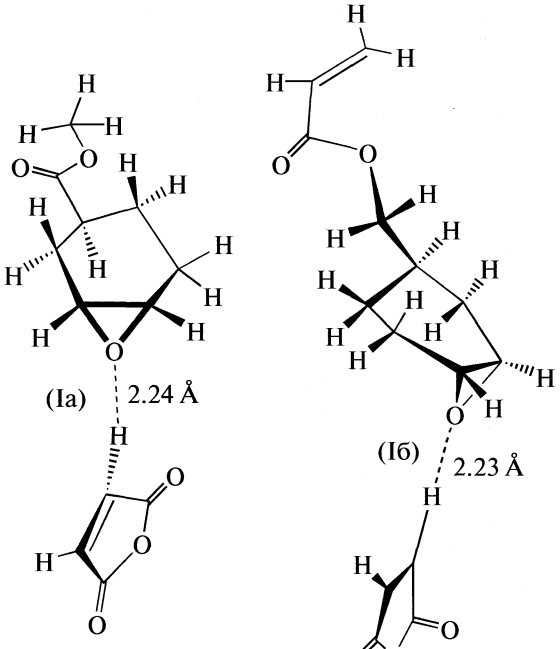
Количественное соотношение *транс*- и *цис*-изомеров соединений **1** и **2**, рассчитанное по уравнению (1), составляет 0.60:0.40 и 0.45:0.55 (табл. 1). Оно хорошо согласуется с найденным ранее 0.63:0.37 [2] по данным ИК-спектроскопии соединения **1**, для которого также практически совпадают расчетная (уравнение (2)) и экспериментальная [1, 2] величины дипольного момента (2.26 и 2.24 D). Для обоих соединений превалируют *транс-е*- и *цис-е*-конформеры, суммарное количество которых составляет 0.86 и 0.67 мол. доли.

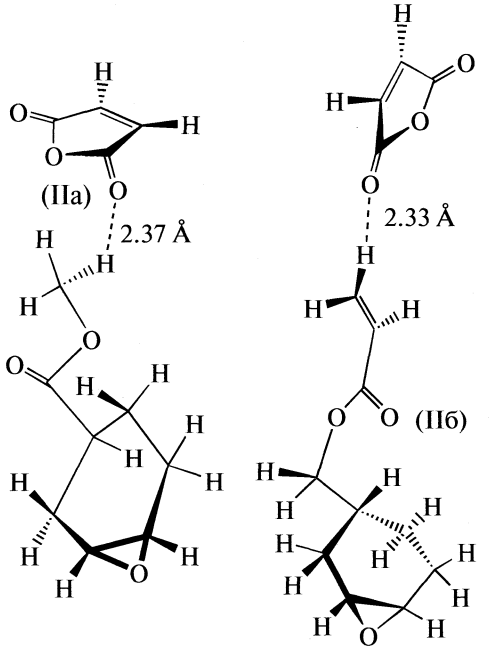
Поскольку изомеры соединения **1** описаны в работах [1, 2], то мы анализировали спектры ЯМР ^{13}C только соединения **2** (табл. 2). При этом обнаружено по два сигнала атомов С3 и С4 оксиранового цикла, соответствующих *цис*- и *транс*-изомерам. Равная высота этих сигналов свидетельствует об одинаковом количестве изомеров, что близко к расчетному (табл. 1). Атомы С1, С2, С5 и С6 гексанового цикла дают восемь сигналов одинаковой интенсивности в диапазоне 32.9–21.7 м. д., т.е. их доли примерно равны. Для углерода С8 метиленовой группы заместителя наблюдается двойной сигнал, который, по нашему мнению, соответствует *а*- и *е*-конформерам. Указанное удвоение сигналов атомов С3, С4 и С8 в спектрах ЯМР ^{1}H отражается как два и четыре дублета протонов эпоксидной и $-CH_2$–О-групп соответственно. Атомы углерода фрагмента С(=О)–СН=CH_2 проявляются одиночными сигналами, и это подтверждает обсуждавшееся выше свободное вращение вокруг связи С10–С12 при ~20°С.

Таким образом, проведенный конформационный анализ соединений **1** и **2**, а также сопоставление расчетных и экспериментальных результатов показали, что наиболее энергетически выгодны экваториальные формы *транс*- и *цис*-изомеров, количество которых примерно равно. Можно предположить, что их участие в образовании молекулярных комплексов с малеиновым ангидридом будет мало различаться. Для изучения комплексообразования мы использовали структуру *транс*-изомера в *е*-форме.

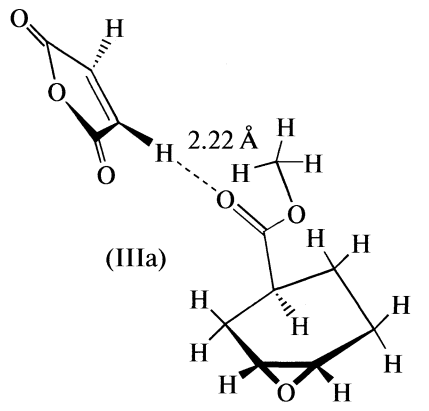
Так как исследуемые эпоксициклогексаны и малеиновый ангидрид содержат эпоксидную, метильную или виниловую, а также карбонильную группы, прежде всего изучали комплексы с их участием. Так, при сближении атома водорода малеинового ангидрида с атомом кислорода эпоксидного цикла и пересечении плоскостей реагирующих групп по линии О···Н–С под углом ~45° образуются структуры Iа и Iб. Участие в комплексообразовании метильной или виниловой группы, если ее С–Н-связь расположить на одной ли-

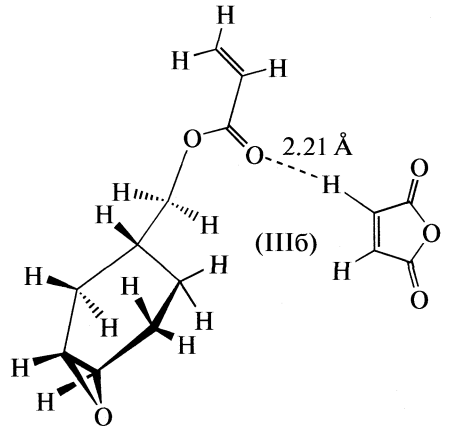
нии со связью C=O молекулы МА, приводит к структурам IIа и IIб.





Совмещая плоскости группы C1–C(=O)–O–$C(H_3)$ или O–C(=O)–CH=CH_2 соединения **1** или **2** и молекулы МА, а также располагая связи C=O и H–C примерно на одной линии, получали оптимальную структуру IIIа или IIIб, в которой взаимодействие протекает по карбонильному атому кислорода изучаемых эпоксициклогексанов:





Комплексы I–III имеют $-\Delta H$ в пределах 1–3.3 ккал/моль и характеризуются расстоянием O···H, равным 2.37–2.21 Å (табл. 3). Кроме того, найдено увеличение зарядов на взаимодействующих атомах водорода и кислорода, а также удлинение связей, включающие эти атомы (табл. 3), причем изменяется длина не только связей C–H во всех комплексах, но и C3–O7, C4–O7 и C=O соединений **1**, **2** в структурах I и III, а также C=O (МА) в II.

Наибольшие изменения зарядов: +0.029 и –0.034 а. е. на взаимодействующих атомах H и O, а также длины связей (~0.004 и 0.002 Å для C–H и C=O) отмечаются для комплексов IIIа и IIIб. Эти же структуры имеют теплоту образования на ~0.6 и ~2 ккал/моль больше по сравнению с I и II (табл. 3). Таким образом, взаимодействие с участием карбонильной группы заместителя эпоксициклогексанов **1** и **2** сильнее, чем с участием других функциональных групп. Причиной этого, вероятно, является как большой отрицательный

Таблица 3. Расчетные данные теплоты образования (ΔH, ккал/моль), удлинения связей (Δl), изменения заряда на атомах (Δq) и частичного заряда молекулы изомера ($q_ч$) для молекулярных комплексов малеинового ангидрида и *транс-е*-изомеров 1-метоксикарбонил- и 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксициклогексана

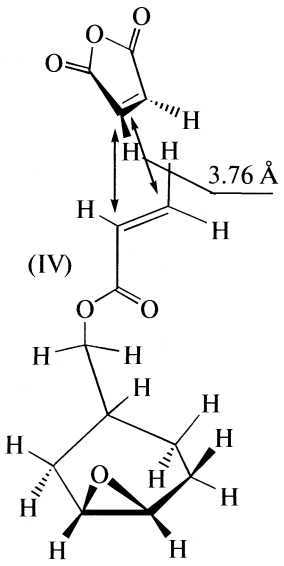
Комплекс	$-\Delta H$	O...H, Å	$\Delta l \times 10^3$, Å		Δq, а. е.				$q_ч$, а. е.
			C–H	C=O (C–O)	H	O	C12, C13 соединения **2**	C=C (MA)	
Ia	2.56	2.24	3.9	1.8	0.023	0.030	–	+0.006, –0.009	+0.0012
Iб (*ар*)	2.85	2.23	4.0	1.8	0.024	0.031	–0.001, +0.002	+0.009, –0.011	+0.0012
IIa	1.01	2.37	1.6	0.8	0.020	0.011	–	+0.002, 0	–0.0005
IIб (*ар*)	1.45	2.33	2.3	1.2	0.023	0.018	–0.010, +0.004	+0.004, –0.001	–0.0007
IIIa	3.16	2.22	4.6	2.3	0.029	0.034	–	+0.008, –0.012	+0.0015
IIIб (*ар*)	3.31	2.21	4.7	2.4	0.029	0.033	–0.006, +0.009	+0.008, –0.011	+0.0018
IV *цис-е-sp*	0.82	2.76, 2.72*	2.5	–	0.001	–	–0.004, –0.009	–0.008, +0.005	+0.002

* Расстояние между атомом H35 малеинового ангидрида и атомами C13; C12 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксициклогексана.

заряд на карбонильном атоме O (~0.35 а. е.), так и возможность смещения электронной плотности к этому атому в группах C8(=O9)–O10 и –O9–C10(=O11)–C12H=CH_2. Действительно, атомы C8, C10 и O10, O9 указанных соединений получают в комплексе III дополнительный положительный заряд 0.015 и 0.006 а. е., а связи C8–O10 и C10–O9 становятся короче на 0.0024 Å. При этом в расчетных ИК-спектрах полосы валентных колебаний $\nu_{C=O}$ карбонильной и ν_{C-O} эфирной группы заместителя обоих эпоксициклогексанов смещаются на –8 и +6 $см^{-1}$ с увеличением интенсивности первого типа колебаний в 1.4 раза по сравнению с исходными молекулами.

Теоретическое рассмотрение комплексообразования *цис-е*-изомера свидетельствует о том, что подход MA к его карбонильной группе может затруднять оксирановый цикл. Поэтому данный изомер дает такой комплекс только при дополнительном взаимодействии по метильной или виниловой группе, что приводит к структуре с двумя *H*-связями. Образование комплексов, аналогичных структурам I и II, протекает для *цис-е*-изомера без затруднений, и такие комплексы мало отличаются по величине ΔH для обоих изомеров. Полученные энергетические, геометрические и электронные параметры структур I–III позволяют нам отнести их к слабым *H*-комплексам.

Для соединения **2** (*цис-е-ар*-формы) возможно также образование комплекса с участием двойных связей его и MA (структура IV), если плоскости этих групп расположены под углом ~70°друг к другу.



При этом атомы H35 и C28 MA находятся на расстоянии 2.72 и 3.76 Å от каждого из атомов C12=C13 соединения **2**. В этом случае $-\Delta H$ = = 0.82 ккал/моль (табл. 3), заряд на атоме H35 увеличивается на 0.001 а. е., связь C28–H35 MA удлиняется на 0.0025 Å, а расчетная частота ν_{C-H} снижается на 21 $см^{-1}$.

Структура IV, хотя и не является π–π-комплексом, однако кажется нам перспективной для реакции сополимеризации. Следует обратить внимание на то, что образование водородной связи между карбонилом соединения **2** и атомом водорода MA в структуре IV приводит к изменению заряда на атомах C12 и C13 на –0.010 и +0.004 а. е. соответственно (табл. 3), т.е. связь C12=C13 поляризуется. Такой же эффект наблюдается и для комплекса IIб. Если учесть, что в структурах I–IV

поляризуется также связь C=C малеинового ангидрида, то можно ожидать, что реакционная способность таких комплексов в радикальных реакциях и раскрытии оксиранового цикла будет возрастать по сравнению со свободными молекулами.

Для комплексов I, III и IV характерно также появление на молекулах соединения **1** или **2** частичного положительного заряда (табл. 3). Это означает, что при взаимодействии по атому кислорода эпоксидной, карбонильной групп и по π-системе виниловой группы соединения **1** и **2** выступают в роли акцепторов протона. Если образование комплекса осуществляется с участием атома водорода метильной или виниловой группы (структура II), то молекула замещенного эпоксициклогексана приобретает отрицательный заряд и действует как донор протона.

Таким образом, при изучении 1-метоксикарбонил- и 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксициклогексанов методами AM1, ИК-, ЯМР-спектроскопии найдено, что количество *транс-* и *цис*-изомеров примерно одинаково, их отношение составляет 0.60:0.40 и 0.45:0.55, причем наиболее энергетически выгодны их экваториальные формы. Теоретическое изучение образования Н-комплексов с участием карбонильной, эпоксидной, метильной или виниловой групп *транс-е-* и *цис-е*-эпоксициклогексанов и малеинового ангидрида показало, что 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксициклогексан в отличие от насыщенного соединения **1**, образует комплекс не только с C–H···O, но и с C–H···π-связью. Более того, группы C=C комплексно-связанных молекул соединения **2** и малеинового ангидрида поляризуются, причем наиболее значительно в структурах IIIб, IIб и Iб, IIIб соответственно, что предположительно может увеличивать их реакционную способность по сравнению с исходными веществами. Наибольшую активность в реакции сополимеризации будут проявлять структуры IIIб и IV, а при раскрытии оксиранового цикла – комплекс Iб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нарижная О.Н.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Донецк, 1987. 17 с.
2. *Зайцева В.В., Нарижная О.Н.* // Журн. орган. химии. 1996. Т. 32. № 4. С. 503.
3. *Верещагин А.Н.* // Усп. химии. 1983. Т. 52. № 11. С. 1879.
4. *Грибов Л.А., Дементьев В.А.* Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул М.: Наука, 1981. 356 с.
5. *Батог А.Е., Зайцев С.Ю., Кирюшина Н.П., Зайцева В.В.* // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. № 1. С. 90.
6. *Зайцев С.Ю., Батог А.Е., Бондаренко А.В., Зайцева В.В.* // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24 А. № 4. С. 778.
7. *Stewart J.J.P.* MOPAC manual. http://www.fujitsu.co.jp / hypertext/
8. *Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Фарафонова А.В., Зайцев С.Ю.* // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 6. С. 961.
9. *Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г.* Конформационный анализ. М.: Мир, 1969. С. 34.
10. *Тюрина Т.Г.* // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. 2008. Вип. 134 (10). С. 103.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2283–2288

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12.011.2

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ Zn–Mn-ФЕРРИТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА

© 2009 г. М. И. Ивановская, А. И. Толстик, Д. А. Котиков, В. В. Паньков

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск

E-mail: ivanovskaya@bsu.by

Поступила в редакцию 19.09.2008 г.

На образцах $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$, синтезированных методом пиролиза аэрозолей водных растворов нитратов соответствующих металлов, показана применимость ИК-спектроскопии для изучения структурных особенностей шпинельной фазы феррита. Для выявления степени концентрационной и структурной однородности шпинельной фазы феррита сравнены ИК-спектры в области характеристических частот валентных колебаний связей M–O и деформационных колебаний связей M–O–H в синтезированных ферритах $(ZnMn)Fe_2O_4$, индивидуальных оксидах Fe_2O_3, ZnO, MnO, Mn_2O_3 и смесях этих оксидов.

Магнитные свойства Zn–Mn-ферритов зависят от их структурно-фазового состояния. Для достижения высокой намагниченности важно, чтобы образующийся в процессе ферритизации продукт был однофазным с высокой однородностью распределения компонентов в кристаллической решетке и определенным расположением катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям шпинели. Поэтому процессы синтеза Zn–Mn-ферритов стремятся проводить в условиях, исключающих не только возможность формирования отдельных оксидных фаз, но и образование Mn^{3+} в кристаллической решетке шпинели. Известно, что окисление Mn^{2+} до Mn^{3+} наиболее эффективно происходит при 900–1000°C и может сопровождаться перераспределением катионов по узлам кристаллической решетки [1]. Катионы Mn^{3+} в отличие от катионов Mn^{2+} предпочитают октаэдрическую координацию, а переход Mn^{2+} (тетр.) $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ Mn^{3+} (окт.) приводит к снижению величины намагниченности насыщения феррита.

Для предотвращения образования Mn^{3+} при изготовлении ферритов керамическим методом разработаны специальные режимы охлаждения в условиях с контролируемой концентрацией кислорода [2]. Один из путей, позволяющих избежать образования Mn^{3+}, – это снижение температуры синтеза. В [3] показано, что пиролиз аэрозолей нитратов является перспективным методом синтеза оксидных магнитных материалов разного назначения, в том числе и ферритов. Достоинство метода состоит в том, что он обеспечивает высокую степень гомогенности распределения компонентов в прекурсорах, тем самым способствует эффективному взаимодействию между ними при более низкой температуре, чем при синтезе традиционным керамическим методом [4]. Формирование структуры феррита в малом объеме обеспечивает высокую степень однородности распределения в ней компонентов.

Задача данной работы – методом распылительного пиролиза при низкой температуре получить однофазные ферриты со структурой шпинели. Поскольку ферриты представляют собой твердые растворы, а характер распределения компонентов зависит от многих факторов синтеза, то важно установить степень их структурной и концентрационной однородности. Как известно, наличие включений, обогащенных одним из компонентов, а также остаточных оксидных фаз в количествах, не регистрируемых рентгенографически, оказывает отрицательное влияние на магнитные свойства ферритных материалов. Прямым методом, который позволяет установить природу и характер распределения катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам кристаллической решетки, является дифракция нейтронов. Однако этот метод малодоступен. Поэтому разработка разных подходов к исследованию тонкой структуры ферритов с применением доступных является актуальной при массовом производстве магнитных материалов и необходимости контроля их качества. Цель данной работы – установить возможность применимости ИК-спектроскопии для изучения структурных особенностей высокодисперсных образцов Zn–Mn-ферритов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выявления тонких различий в структуре Zn–Mn-феррита, связанных с возможностью окислительно-восстановительных превращений

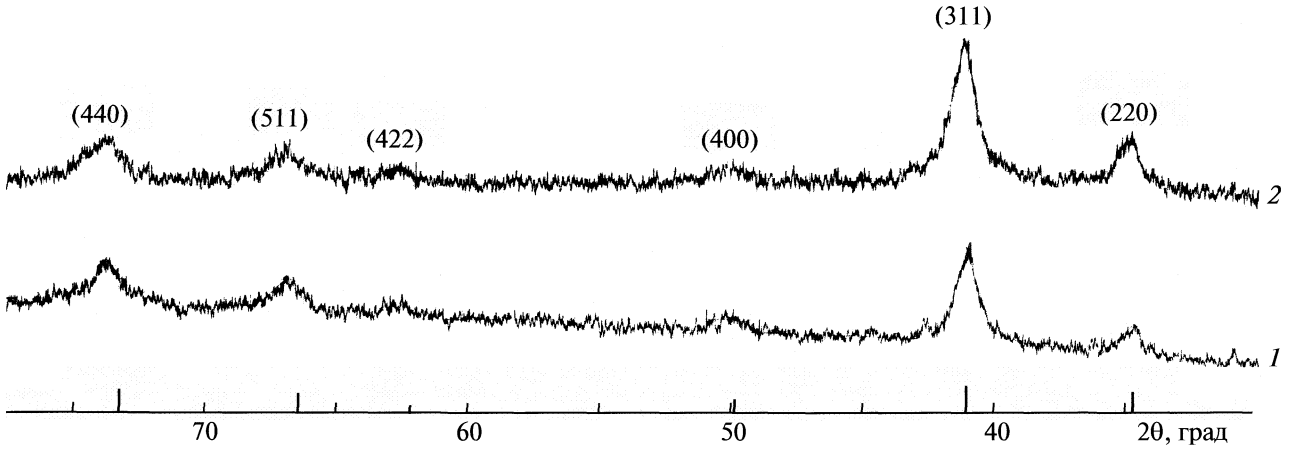


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, синтезированных на воздухе (*1*) и в атмосфере азота (*2*).

$Mn^{2+} \longrightarrow Mn^{3+}$ и $Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$, сравнивали образцы, синтезированные на воздухе и в потоке азота. При этом важно было установить, обеспечивает ли низкотемпературный пиролиз аэрозолей нитратов Zn (II), Mn (II) и Fe (III) достижение того же структурно-фазового состояния сложной оксидной системы, что и синтез в токе азота, когда окисление ионов Mn (II) заведомо исключено.

Для синтеза образца $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ использовали раствор нитратов Zn (II), Mn (II) и Fe (III) с суммарной концентрацией 0.25 моль/л. Такой раствор готовили смешением растворов нитратов отдельных компонентов в требуемом соотношении. При синтезе ферритов использовали ультразвуковое распыление исходного раствора. Последующий пиролиз аэрозолей нитратов проводили при 650°C на воздухе и в потоке азота. Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием CoK_α-излучения ($\lambda = 0.178896$ нм) и Ni-монохроматора в интервале $2\theta = 20°–80°$. Идентификацию проводили с использованием данных JCPDS. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по стандартной формуле Шерера с использованием в качестве стандарта KI. Параметр элементарной ячейки определяли по отражениям в области углов $2\theta = 34–75°$.

ИК-спектроскопическое исследование проводили на спектрометре AVATAR FTIR-330 (Thermo Nicolet) методом диффузного отражения в тонком слое неразбавленного образца (без применения KBr) в области волновых чисел (ν) 400–4000 $см^{-1}$. Для этого небольшое количество порошка наносили на отполированную стальную подложку.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгенограммы образцов, синтезированных на воздухе и в потоке азота, имеют одинаковый вид, но различаются интенсивностью отражений (рис. 1). В случае образца, синтезированного в атмосфере азота, интенсивность линий выше в ~1.5 раза. В обоих случаях наблюдаются уширенные линии, относящиеся к кубической фазе феррита $(ZnMn)Fe_2O_4$. Средний размер ОКР составляет 7 ± 1 нм. Данные электронной микроскопии подтверждают, что образующиеся при синтезе сферические глобулы с размерами 200–800 нм состоят из мелких частиц с размерами ~ 10 нм [5].

Среднее значение параметра элементарной ячейки составляет 8.465 ± 0.005 Å в образце, синтезированном на воздухе, и 8.450 ± 0.005 Å – в азоте. Поскольку в инертной атмосфере при низкой температуре окисления Mn^{2+} до Mn^{3+} не происходит, то наблюдаемое уменьшение параметра *a* можно объяснить образованием кислородных вакансий. Согласно данным [6], для структуры шпинели состава $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ характерны дефекты в виде кислородных вакансий, при наличии которых размер элементарной ячейки уменьшается.

Следует отметить, что указанные выше величины параметра элементарной ячейки типичны для низкотемпературных образцов ферритов при исследованном соотношении компонентов [4]. В однофазных образцах $(ZnMn)Fe_2O_4$ со структурой шпинели, прокаленных при 1000–1200°C, по данным [6, 7] параметр элементарной ячейки $a = (8.459–8.472) \pm 0.002$ Å. В справочной литературе для близких по химическому составу образцов ферритов приводятся следующие значения *a*: 8.4794 Å ($Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$, JCPDS 74-2400) и 8.4975 ($Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$, JCPDS 74-2401).

ИК-спектроскопическое изучение тройных оксидных шпинелей представляет некоторые сложности, что связано не только с особенностями их структуры, но и с отсутствием теоретического обоснования активных в ИК-спектрах колебаний в многокомпонентной системе [8]. По-

этому разделение смешанных и индивидуальных характеристических колебаний связей в шпинельной решетке затруднительно. Отмечается, что нет различий в ИК-спектрах, обусловленных колебаниями связей Fe–O в случае нахождения ионов железа в октаэдрических и тетраэдрических позициях шпинели. Анализ ферритов со структурой шпинели усложняют и нарушения локальной симметрии кислородного окружения вследствие присутствия разноименных катионов и вакансий, что приводит к расщеплению линии характеристических колебаний на составляющие.

С учетом отмеченных сложностей для выявления структурных особенностей синтезированных ферритов целесообразно сравнивать их ИК-спектры со спектрами индивидуальных оксидов (ZnO, MnO, Mn_2O_3, Fe_2O_3) и механической смеси этих оксидов. Для таких исследований использовали реактивные оксиды цинка и марганца марки "ос. ч". Поскольку оксид железа в ферритах является структурообразующей фазой, а в высокодисперсных образцах ферритов могут присутствовать фрагменты FeO_x с разной симметрией координационного окружения Fe(III), то для их выявления необходимо знание характеристических частот поглощения высокодисперсного, в том числе и рентгеноаморфного оксида железа, образующегося при термической дегидратации гидроксида железа (III). Для выявления тонких структурных различий в сложнооксидных системах на основе оксидов железа невозможно воспользоваться приведенными в литературе величинами характеристических частот колебаний связей Fe–O и Fe–OH, которые авторы относят к разным структурным модификациям оксидов железа. Данные разных авторов могут существенно различаться, что связано с присутствием в образцах воды и гидроксильных групп, количество которых зависит от условий синтеза и термообработки. По этой причине для сравнительных исследований синтезировали оксид железа путем термообработки ксерогеля рентгеноаморфного гидроксида железа (III). Ксерогель гидроксида железа получали золь–гель-методом с использованием азотной кислоты в качестве стабилизатора коллоидного раствора, что в наибольшей степени приближает условия получения оксида железа к синтезу феррита [9]. Согласно данным ДТА, удаление воды наиболее интенсивно происходит при 110°C. При нагреве до 300°C формируется высокодисперсная фаза α-Fe_2O_3; по данным ДТА она соответствует моногидрату $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (FeOOH). Полное удаление воды из такого образца происходит только при нагревании до 800°C. В [9, 10] отмечается, что в процессе превращений $Fe(OH)_3 \longrightarrow FeOOH \longrightarrow \alpha$-$Fe_2O_3$ в качестве промежуточных фаз при невысокой температуре могут формироваться кристаллические фазы β-FeOOH и β-Fe_2O_3.

Характеристические частоты валентных колебаний связи M–O в ИК-спектрах оксидов, использованные для анализа структурных особенностей ферритов

Оксид	ν, $см^{-1}$
ZnO	496, 558
MnO, Mn_2O_3	<400, 550–565, 648–651
β-FeOOH, 100°C	420, 560, 658 (плечо)
β-Fe_2O_3, 500°C	445, 540, 600 (плечо)
α-Fe_2O_3, 800°C	<400, 475, 525, 610 (плечо)
γ-Fe_2O_3	418, 560–585, 631, 691
Fe_3O_4	440, 480 (плечо), 580

Известно, что в ИК-спектрах различных модификаций железа существуют наиболее активные и интенсивные характеристические полосы поглощения. При исследовании низкотемпературных образцов ферритов необходимы спектроскопические данные об основных линиях в указанных выше структурных модификациях оксида железа. В таблице приведены частоты наиболее важных для анализа валентных колебаний связей Fe–O в синтезированных нами образцах оксидов железа и связей Zn–O и Mn–O в реактивных образцах ZnO, MnO и Mn_2O_3.

Согласно данным [11, 12], при формировании ферритов кобальта или цинка из оксидов имеет место сдвиг полос поглощения валентных колебаний связи Fe–O в оксидах железа, при этом они приобретают симметричную форму, и исчезают "плечи" в области 600 $см^{-1}$, что мы и наблюдаем в ИК-спектрах синтезированных нами ферритов (рис. 2а). При этом в спектре не проявляются линии колебаний связей M–O, характерные для оксидов ZnO и MnO_x.

В спектре смеси трех оксидов в этой области наблюдаются асимметричные полосы поглощения с разрешением некоторой структуры, которая может быть обусловлена взаимодействием валентных колебаний связей M–O в отдельных фазах оксидов, причем выявляются полосы поглощения, наиболее характерные для колебаний связей Fe–O в α-FeOOH (445 $см^{-1}$) и α-Fe_2O_3 (525 $см^{-1}$). Сравнение ИК-спектров смесей (ZnO + Mn_2O_3) и (ZnO + Mn_2O_3 + Fe_2O_3) (рис. 3) позволяет выявить те линии, которые обусловлены колебаниями связей в свободной фазе оксида железа, что очень важно при анализе ферритов. В ИК-спектрах смеси оксидов наиболее интенсивны полосы поглощения, относящиеся к фазе Fe_2O_3 (445, 526 и 1098 $см^{-1}$), из которых только частота колебаний Fe–O–H несколько больше, чем в индивидуальном оксиде железа (1045 $см^{-1}$).

Следует отметить, что большей симметричностью полос поглощения характеризуется спектр образца феррита, синтезированного в токе азота.

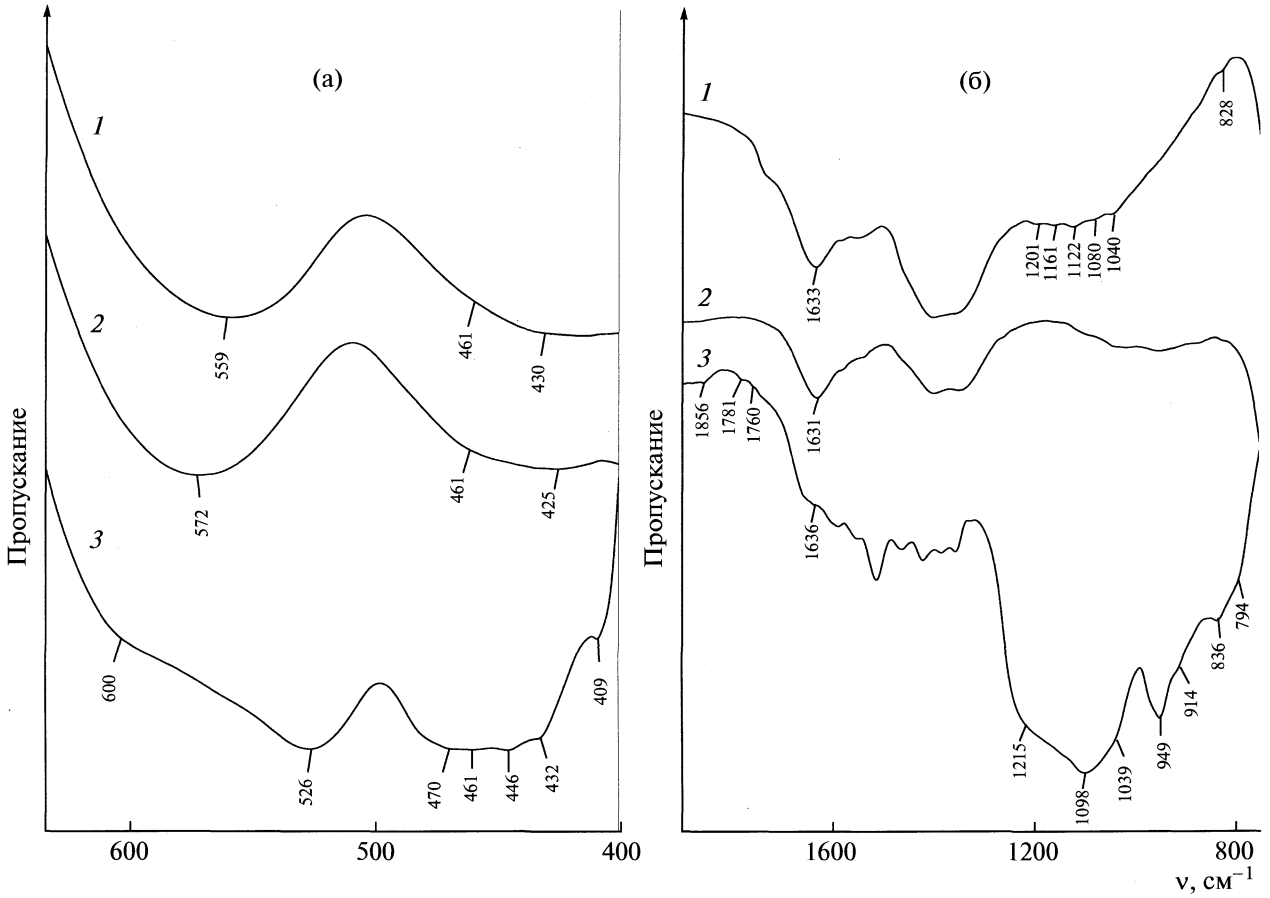


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров в длинно- (а) и коротковолновой областях (б) ферритов $(ZnMn)Fe_2O_4$, синтезированных методом пиролиза на воздухе (*1*) и в атмосфере азота (*2*), и смеси оксидов $ZnO + Mn_2O_3 + Fe_2O_3$ (*3*).

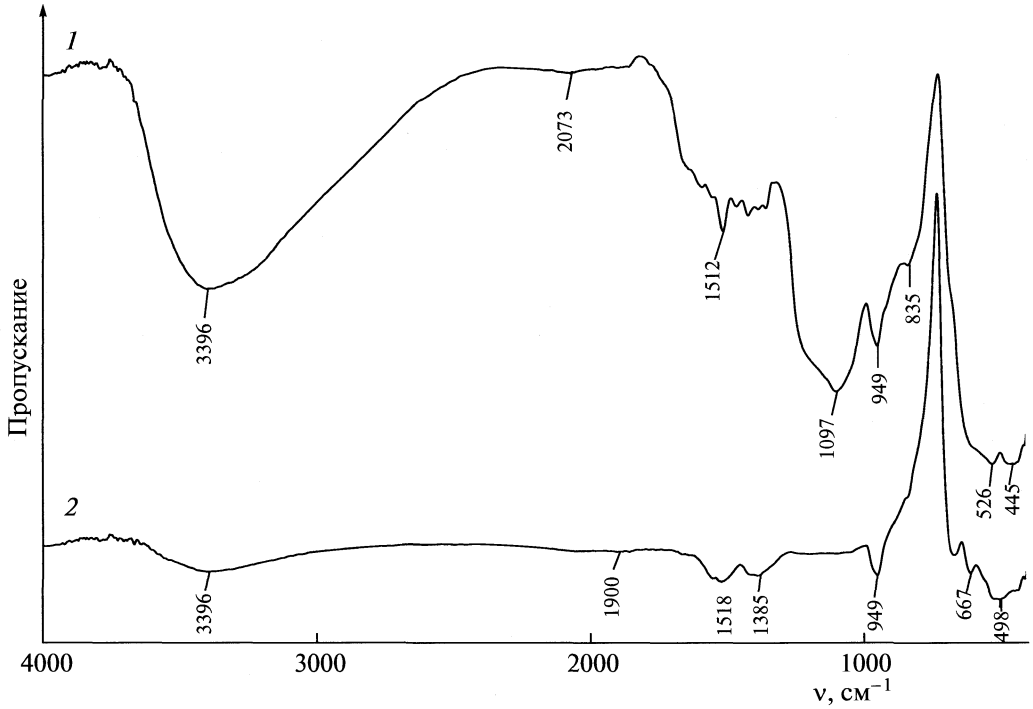


Рис. 3. ИК-спектры смесей оксидов $ZnO + Mn_2O_3 + Fe_2O_3$ (*1*) и $ZnO + Mn_2O_3$ (*2*).

Как указано выше, этот образец феррита более закристаллизован, чем синтезированный на воздухе. Бóльшая частота комбинированных колебаний Fe–O–Zn(Mn) в спектре этого образца (572 $см^{-1}$) по сравнению со спектром образца, синтезированного на воздухе (559 $см^{-1}$), может быть следствием более высокой концентрации катионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях кристаллической решетки шпинели.

Из литературных данных следует, что к структурному совершенству сложнооксидных систем и составу твердых растворов весьма чувствительны в ИК-спектрах полосы поглощения, обусловленные деформационными колебаниями гидроксильных групп δ(OH), которые непосредственно связаны с катионами: M–O–H. Силовая постоянная угла M–O–H в основном определяется электронным состоянием атома кислорода, связанного с металлом. Из этого следует, что оценка степени упорядоченности структуры шпинели возможна и по характеру спектра в области деформационных колебаний M–O–H. В случае оксидов цинка, марганца и железа наиболее характеристические колебания в ИК-спектрах проявляются при следующих волновых числах: 832 $см^{-1}$ (Zn–O–H), 946 $см^{-1}$ (Mn–O–H) и 1045 $см^{-1}$ (Fe–O–H). В случае низкотемпературных образцов Fe_2O_3 (или FeOOH) в ИК-спектрах появляются дополнительные полосы поглощения колебаний Fe–O–H в интервале от 790 до 1390 $см^{-1}$.

Поэтому при анализе спектров ферритов в области деформационных колебаний Fe–O–H полезно сравнивать их со спектрами отдельных оксидов и их смесей. Так, в ИК-спектре смеси оксидов $ZnO + Mn_2O_3 + Fe_2O_3$ в области 790–1300 $см^{-1}$ наблюдается интенсивное поглощение с большим количеством и разных по интенсивности и разрешению полос, в том числе и полос поглощения при 836 $см^{-1}$ (Zn–O–H), 949 $см^{-1}$ (Mn–O–H) и 1098 $см^{-1}$ (Fe–O–H) (рис. 2б). Кроме того, наблюдается большое количество полос поглощения в области 1355–1588 $см^{-1}$, которые могут быть обусловлены присутствием не только OH-групп, но и адсорбированных форм O_2 и CO_2. Следует отметить, что большое разнообразие и количество адсорбированных форм характерно для низкотемпературной формы оксида железа. В спектре смеси реактивных образцов оксидов марганца и цинка они практически отсутствуют (см. рис. 3).

Характер ИК-спектра феррита, синтезированного на воздухе, в рассматриваемой области отражает образование структуры шпинели с достаточно однородным расположением катионов (см. рис. 2б). Наблюдаемая серия полос поглощения в области 1040–1205 $см^{-1}$ с близкой интенсивностью, которые могут быть отнесены к колебаниям связи Fe–O–H, отражает влияние присутствия Zn^{2+} и Mn^{2+} в кристаллической структуре шпинели, вызывающее снятие вырождения колебаний в результате локального изменения симметрии в расположении атомов кислорода в координационном окружении Fe (III). Практически равная величина (~40 $см^{-1}$) расщепления полос поглощения (1040, 1080, 1122, 1161, 1201 $см^{-1}$), обусловленных колебаниями связи Fe–O–H, может свидетельствовать о регулярности шпинельной структуры и равномерности распределения в ней цинка и марганца.

В спектре Zn–Mn-ферритов, синтезированных на воздухе и в азоте, не разрешается полоса поглощения при 949 $см^{-1}$, характерная для колебаний связи Mn–O–H в индивидуальном оксиде Mn_2O_3, но слабо разрешается линия (и смещается ее положение от 832 до 828 $см^{-1}$), относящаяся к колебаниям связи Zn–O–H. Разрешение этой линии в ИК-спектрах ферритов может быть обусловлено резонансом колебаний связей Zn–O–H и Fe–O–H поскольку известно, что в гидратированных образцах FeOOH наряду с отмеченными выше частотами может присутствовать и колебание Fe–OH с частотой 822 $см^{-1}$.

В спектре образца Zn–Mn-феррита, синтезированного в потоке азота, в области колебаний связи Fe–O–H наблюдаются некоторые количественные отличия от спектра образца, полученного на воздухе (см. рис. 2б). Полосы поглощения, обусловленные деформационными колебаниями этих связей, имеют меньшую интенсивность и бóльшую величину расщепления, что может быть обусловлено влиянием потока азота, вызывающим уменьшение адсорбции воды и препятствующим стабилизации OH-групп на поверхности частиц. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полос поглощения, обусловленных деформационными колебаниями связей M–OH, может быть связано и с укрупнением частиц и совершенствованием их кристаллической структуры, что находит отражение на рентгенограммах.

Следует отметить, что однофазная структура Zn–Mn-феррита при 650°C формируется из указанного выше раствора нитратов Fe (III)–Zn (II)–Mn (III) только в условиях его распылительного пиролиза. В том случае, когда проводится нагревание в обычных условиях до 650°C сравнительно большого объема раствора, формируется продукт, включающий в качестве основных фазы феррита и α-Fe_2O_3 с примесью аморфной фазы оксида железа и γ-Fe_2O_3. Имеются данные о том, что в области невысоких температур Mn (II) способен стабилизировать кубическую структуру, характерную для гидратированных образцов гидроксидов железа, что и может приводить к ее стабилизации и образованию γ-Fe_2O_3. Наблюдаемая структурно-фазовая неоднородность такого образца находит отражение и в ИК-спектре в области характеристических частот колебаний связей Fe–O и Fe–O–H. В спектре присутствуют линии характеристических

колебаний связей как в феррите (430, 550, 1044 $см^{-1}$), так и в оксидах железа (415, 460, 525, 796, 919 $см^{-1}$). Полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей в оксидах цинка и марганца, при этом в ИК-спектре отсутствуют.

Таким образом, показана применимость метода ИК-спектроскопии для изучения особенностей шпинельной структуры Zn–Mn-феррита. Анализ линий валентных колебаний M–O (M = = Fe, Zn, Mn) и деформационных колебаний M–O–H-ферритов в сравнении с индивидуальными оксидами ZnO, Mn_2O_3, MnO, Fe_2O_3 и их смесями позволил установить отличительные признаки ИК-спектров при формировании структуры сложнооксидной шпинели с концентрационной и структурной однородностью. Наиболее информативными для описания структурных особенностей ферритов оказались данные о положении линий, обусловленных деформационными колебаниями δ(O–H) групп, координированных катионами металлов, поскольку в этой области спектра отсутствует перекрывание полос поглощения M–O–H в отличие от характеристических частот валентных колебаний Fe–O, Zn–O и Mn–O. Полученные спектроскопические данные показывают, что при распылительном пиролизе растворов нитратов соответствующих металлов при относительно невысокой температуре (650°C) формируется однофазный продукт – $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ – с высокой однородностью состава и структуры, в котором отсутствуют фрагменты оксидных фаз отдельных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Мелешко Л.И. и др.* // Марганец-содержащие ферриты. Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1986. С. 52.
2. *Журавлев Г.И.* Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1970. 192 с.
3. *Pankov V.V.* // J. Aerosol Sci. 1995. V. 26. № 1. P. 813.
4. *Pankov V.V.* // Mater. Sci. Engineering. 1997. V. A224. P. 101.
5. *Толстик А.И., Ивановская М.И., Паньков В.В.* // Матер. междунар. конф. "Наноструктурные системы: технологии–структура–свойства–применение" (НСС-2008), Ужгород: Изд-во УНТЦ МОНИ ИПРИ НАНУ, 2008. С. 87.
6. *Варшавский М.Т., Пащенко В.П., Мень А.Н. и др.* Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей. М.: Наука, 1988. С. 104.
7. *Новосадова Е.Б., Дригибка Я.Г., Пашкова Е.В. и др.* // Марганецсодержащие ферриты. Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1986. С. 18.
8. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 100.
9. *Котиков Д.А., Ивановская М.И.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География. 2005. № 2. С. 11.
10. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 400 с.
11. *Gillot B., Benloucif R.M., Rousset A.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. P. 329.
12. *Gillot B., Jemmali F., Rousset A.*// Ibid. 1983. V. 50. P. 138.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2289–2296

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.117

МАЛЫЕ КЛАСТЕРЫ НИКЕЛЯ. ДВА НИЗКОЛЕЖАЩИХ СОСТОЯНИЯ Ni_3

© 2009 г. Д. И. Давлятшин, Л. В. Серебренников, А. В. Головкин

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

E-mail: lvs49@mail.ru, lvs@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 14.10.2008 г.

При совместном использовании ИК-спектроскопии матричной изоляции и квантово-химических расчетов найдена система полос, отнесенная к кластерам Ni_3. Определено положение двух низколежащих электронных состояний, оценены колебательные частоты и геометрия в основном и возбужденных состояниях. Найдено, что во всех рассчитанных состояниях Ni_3 имеет геометрию равнобедренного треугольника, причем в основном состоянии X^3B_2 и в нижнем из возбужденных состояний a^3B_1 этот треугольник остроугольный, а в возбужденных состояниях b^3B_2 и c^3B_1 – тупоугольный.

Ранее мы изучали реакцию метана с пероксидом водорода по ИК-спектрам [1] и установили, что добавление в систему кластеров, полученных при взрывном испарении никелевой проволоки, приводит к существенному усложнению спектров за счет образования новых продуктов реакции. При этом большую часть этих продуктов идентифицировать не удалось. Для систематического изучения каталитических реакций такого типа необходимо в первую очередь оценить характерный размер кластеров, присутствующих в системе. При этом прямое использование собственно спектров, получаемых в процессе матричных реакций, затруднительно из-за недостаточности литературных данных о малых кластерах Ni_n.

Исследованиям кластеров переходных металлов в последние 30 лет уделялось довольно много внимания. Однако реальных успехов в понимании их электронного строения не так уж и много. Для кластеров Ni_n, которые предполагается использовать в работе, экспериментальные измерения проводились всего в нескольких работах [2–5], причем согласие их между собой не слишком хорошее. Первые три работы посвящены матричным исследованиям спектров атомов и малых кластеров никеля в видимой и УФ-области. В [2] измерен один колебательно разрешенный переход, отнесенный к молекуле димера никеля, определены начало перехода и частота колебания в верхнем состоянии. В [3] для Ni_2 найдены три электронных перехода в области 18000–27000 $см^{-1}$, причем два из них имели разрешенную колебательную структуру. Однако ни один из них не совпал с данными [2], а измеренные частоты колебаний для верхних состояний превышают найденную в [2] более чем в 1.5 раза. В [3] две полосы в видимой области отнесены к Ni_3. В [4] получена лазерно-индуцированная флуоресценция Ni_2, измерена колебательная частота в основном состоянии, однако приводимое в работе начало перехода не совпадает с приведенным в [2] и [3].

В работе [5] димер никеля изучен в сверхзвуковом потоке с использованием резонансной двухфотонной ионизации. Переходов в областях, исследуемых в [2–4], не наблюдали, возможно, по мнению авторов, вследствие сильной предиссоциации при энергиях выше 16680 $см^{-1}$. Зато зарегистрировано несколько систем полос в диапазоне 11000–16000 $см^{-1}$. Для одного из переходов частично разрешена вращательная структура, определено межъядерное расстояние в основном состоянии Ni_2 и оценена энергия диссоциации. Кроме того, в [6, 7] изучались реакции димеров никеля с кислородом и водой: эти результаты могут быть использованы для сопоставления при установлении состава продуктов реакций.

Мы провели исследование в ИК-области, ориентированное на получении информации о спектрах малых кластеров никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основная проблема получения достоверной информации о спектрах кластеров в ИК-области состоит в том, что в матрицах, получаемых осаждением из газовой фазы, всегда присутствует некоторое количество остаточных газов – паров воды, диоксида углерода, углеводородов и (если вакуумная система не полностью герметична) кислорода и азота. Поэтому за полосы кластеров легко принять полосы продуктов реакции кластеров с примесями. Чтобы обойти эту трудность, была использована следующая методика. Формировались матрицы двух типов идентичного состава (Ar(Xe) + H_2O (0.2%) + CO_2 (0.2%) + CH_4 (0.5%) + N_2O (0.2%) + Ni_n); первый тип – при сов-

местном осаждении всех компонентов, а второй – при осаждении слоями. Слои из смеси газов чередовались со слоями, состоящими из аргона и Ni_n. Таким образом, в спектрах матриц первого типа сразу после их формирования можно ожидать появления полос продуктов взаимодействия присутствующих в системе молекул с атомами и кластерами никеля. В матрицах второго типа (слоистых) реакции кластеров никеля должны быть заторможены и те полосы, которые отсутствуют в матрицах первого типа, могут быть связаны с кластерами никеля. Использовались матрицы из аргона при 15 K и из ксенона при 45 K. Применяемые методики более подробно описаны в [1].

Спектры матриц из аргона регистрировались на фурье-спектрометре IFS-55 с разрешением 0.5 или 1 $см^{-1}$ в диапазоне 400–7000 $см^{-1}$. Матрицы из ксенона изучались на спектрометре IFS-113 в том же диапазоне с разрешением 1 или 2 $см^{-1}$. Для работы в области температур 15–30 K использовался гелиевый микрохолодильник с замкнутым циклом (криотип) типа CS-202, для работы с ксеноном при 45–78 K – криостат на твердом азоте собственной конструкции [1].

Для интерпретации спектров использовался набор расчетных и экспериментальных методов, включающий квантово-химические расчеты, а также изучение температурных и концентрационных зависимостей спектров.

Кластеры никеля образовывались при взрывном испарении проволочек, расположенных перед поверхностью оптической подложки, при этом использовалась конструкция, позволяющая за один эксперимент взорвать до 10 проволочек. При распылении одной проволочки в матрицу попадает $\sim 10^{-5}$ металлического никеля (оценка сделана по геометрии испарителя), что соответствует среднему разбавлению $\sim 1{:}10^4$ (по инертному газу). Состав кластеров никеля не контролировался, однако известно, что при испарении никеля с открытой поверхности в матрицах образуются как атомы, так и кластеры Ni_n (см., например, [8]). Предполагалось, что в условиях матриц из ксенона и относительно высоких температур подложки, вследствие полимеризации металла на поверхности матриц стабилизация атомов менее вероятна, чем в матрицах из аргона.

Изучались системы трех типов: Ni_n в Ar, Ni_n в Xe и $Ni_n + (H_2O + CH_4 + CO_2 + N_2O)$ в Ar при совместном и послойном напылении. При соосаждении смеси кластеров с аргоном в спектре наблюдались полосы 611 (слабая, полуширина 8 $см^{-1}$), 790 (сильная, широкая), 1091 (сл., 22 $см^{-1}$, растет со временем), 1180 (сл., 3 $см^{-1}$, растет со временем) и широкие 1480 (сл.), 1655 (сл.), 2220 (сл.), 2440 (ср.), 3260 (с.) $см^{-1}$. В системе Ni_n в Xe, помимо этих полос (немного сдвинутых относительно полос в Ar) при низких концентрациях никеля сразу после формирования матриц наблюдалась интенсивная, довольно узкая (6 $см^{-1}$) полоса 6602 $см^{-1}$. Интенсивность ее довольно быстро уменьшалась со временем, и, ~10 ч она исчезала. Несколько существенно менее интенсивных полос наблюдалось одновременно с полосой 6602 $см^{-1}$ в той же области (рис. 1). К сожалению, из-за сильной зависимости интенсивности полос от времени не удалось добиться регистрации этой области спектра с хорошим отношением сигнала к шуму. Поэтому мы не смогли достоверно зарегистрировать контуры указанных полос и провести их идентификацию по изотопной структуре.

Наиболее информативными оказались спектры, полученные в третьем варианте, в частности при послойном напылении матриц из аргона. В этих спектрах, помимо полос молекул воды, закиси азота, углекислого газа и метана, наблюдалось довольно много новых полос, связанных с продуктами различных матричных реакций. Эти полосы будут обсуждаться отдельно, в данной работе мы сосредоточимся на кластерах никеля. При относительно низкой интенсивности полос, наблюдавшихся в системе Ni_n (Ar), в спектре матриц с послойным напылением появляются новые полосы в области 2500–2800 (подробно обсуждаемые ниже), 4099 и 4406 $см^{-1}$.

На рис. 2 приведен участок спектра аргоновых матриц двух типов – полученных при совместном и послойном осаждении компонентов. Видно, что при послойном напылении в спектре присутствует ряд полос в области 2500–2800 $см^{-1}$, причем некоторые из них имеют более или менее сложную структуру. Относительные интенсивности компонент самого интенсивного квадруплета 2710/2707/2703/2701 $см^{-1}$ хорошо соответствуют содержанию изотопных модификаций в молекуле с тремя эквивалентными атомами никеля (основные изотопы никеля имеют массы 58–67.7% и 60–26.1% а.е.м.). Полоса 2770 $см^{-1}$ не имеет разрешенной изотопной структуры. Кроме того, имеется очень слабый дублет 2660/2658, сложная структура в области 2600–2638 $см^{-1}$ и очень слабое поглощение при 2586 $см^{-1}$. Все эти полосы одинаковым образом зависят от отжига и выдержки матриц при постоянной температуре в течение нескольких часов. Отнесение этих полос обсуждается ниже, вместе с результатами расчетов для Ni_3. Появляющиеся в той же области полосы 2723 и 2615 $см^{-1}$ при отжиге матриц изменяются по интенсивности другим по сравнению с перечисленными выше полосами образом и, следовательно, относятся к другим молекулам.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Для расчетов электронных энергий, равновесных геометрических структур и колебательных частот малых кластеров никеля использовался пакет JAGUAR [9]. Расчеты проводились методом

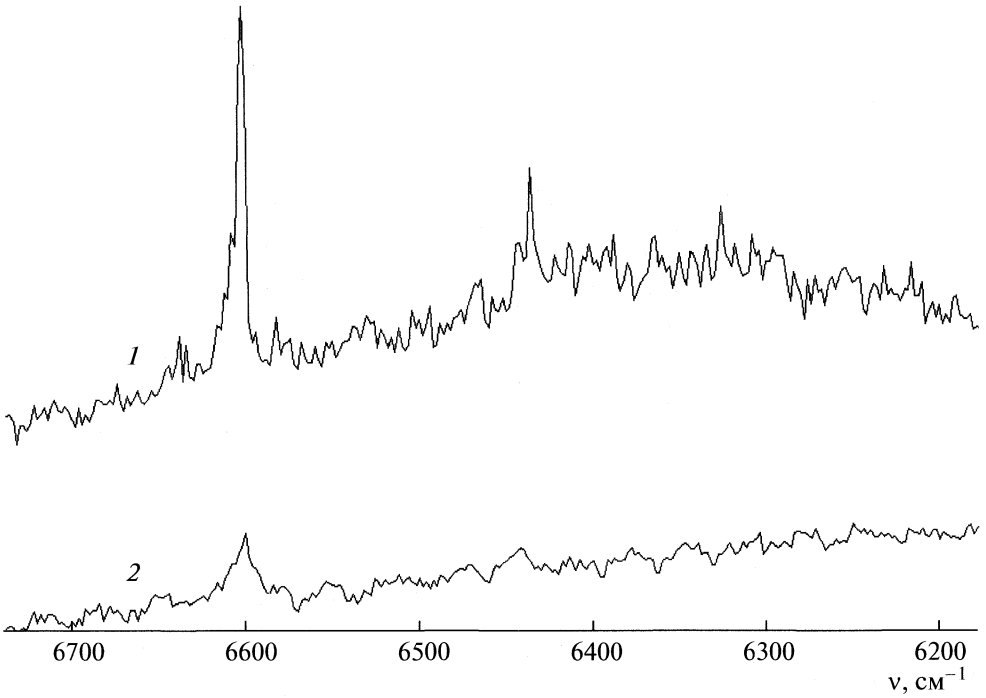


Рис. 1. Участок спектра кластеров никеля в ксеноне при 45 K сразу после формирования матрицы (*1*) и через 10 ч (*2*).

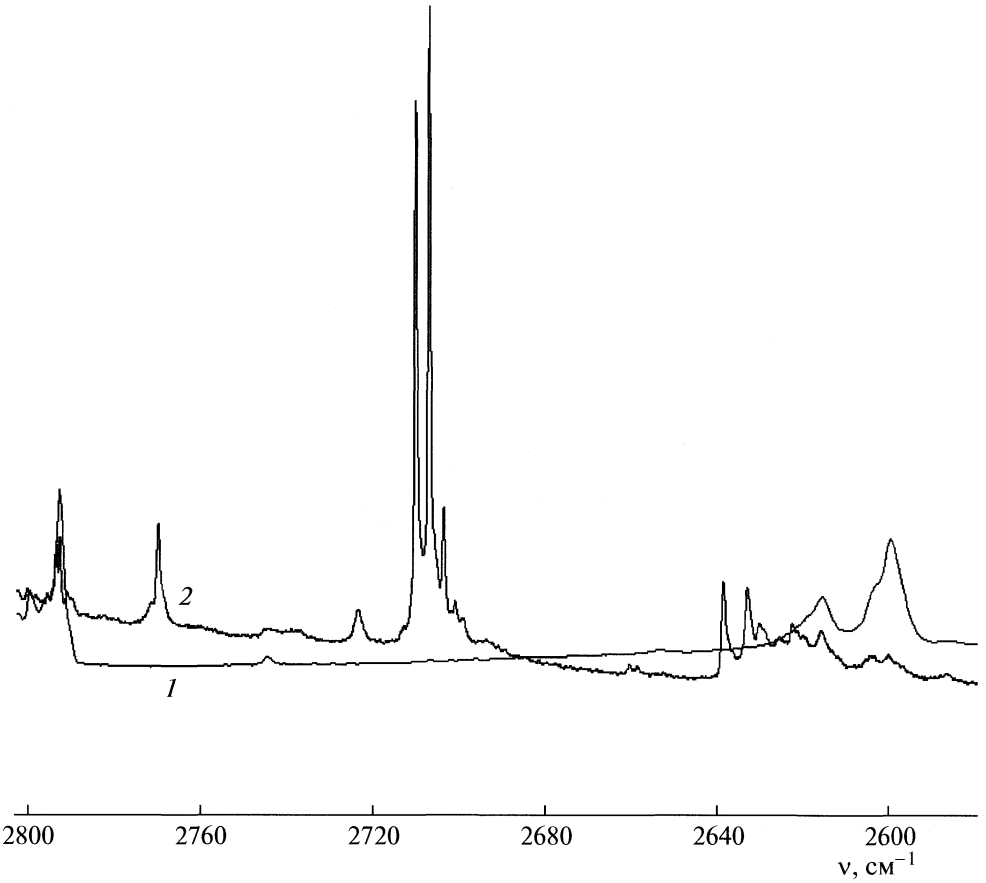


Рис. 2. Участок спектра с переходами Ni_3 в матрицах из аргона: *1* – спектр матриц, полученный при совместном осаждении кластеров никеля и газовой смеси Ar + CH_4 + N_2O + H_2O + CO_2, *2* – спектр, полученный при осаждении кластеров никеля в слой чистого Ar.

Таблица 1. Результаты расчетов кластеров Ni_2 и Ni_3

Кластер	Метод	Базис	$-E_0$, а.е.	R, Å	Тип	ν, $см^{-1}$
$^1Ni_2$	B3LYP	6-311++G(3*df*)	3016.496195	2.075	?	345
	MP2 + PP_{hf}	8*s*7*p*6*d*2*f*1*g*	338.691191	2.485	$^1\Sigma_g^+$	195
	B3LYP + PP	8*s*7*p*6*d*2*f*1*g*	341.781696	2.067	?	357
			341.756061	2.174	?	304
$^3Ni_2$	B3LYP	6-311++G(3*df*)	3016.548582	2.07	$^3\Sigma_g^+$	352
	MP2 + PP_{hf}	8*s*7*p*6*d*2*f*1*g*	338.693840	2.37	$^3\Sigma_u^+$	246
	MP2 + PP	8*s*7*p*6*d*2*f*1*g*	341.029532	2.344	$^3\Sigma_u^+$	255
	B3LYP + PP	8*s*7*p*6*d*2*f*1*g*	341.828861	2.11	$^3\Sigma_g^+$	329
			341.849539	2.37	$^3\Sigma_u^+$	231
$^5Ni_2$	B3LYP	6-311++G(3*df*)	3016.478974	2.19	$^3\Sigma_u^+$	265
	MP2 + PP	8*s*7*p*6*d*2*f*1*g*	340.875842	2.034	?	318
	B3LYP + PP	8*s*7*p*6*d*2*f*1*g*	341.836880	2.32	?	238
$^7Ni_2$	B3LYP + PP	8*s*7*p*6*d*2*f*1*g*	341.620958	2.13	?	313
$^1Ni_3$	B3LYP	6-311++G(3*df*)	4524.815638	2.21, 2.21, 2.21	$^1A_1$	226, 227, 333
	B3LYP + PP	8*s*7*p*6*d*2*f*1*g*	512.734190	2.20, 2.20, 2.20	$^1A_1$	237, 239, 340
$^3Ni_3$	B3LYP	6-311++G(3*df*)	4524.838812	2.25, 2.25, 2.25	$^3B_1$	238(B_2), 239, 309
		6-311++G(*d*)	4524.848550	2.20, 2.32, 2.32	$^3B_1$	197(B_2), 227, 303
			4524.835992	2.25, 2.25, 2.25	$^3B_1$	235(B_2), 237, 310
	MP2	6-311++G(3*df*)	4521.445159(E_e)	2.35, 2.45, 2.45	$^3A_1$	
	B3LYP + PP	8*s*7*p*6*d*2*f*1*g*	512.776719	2.19, 2.32, 2.32	$^3B_1$	210, 226(B_2), 295
			512.776902	2.39, 2.31, 2.31	$^3B_2$	187, 206(B_2), 250
			512.765919	2.31, 2.26, 2.26	$^3B_1$	206, 261(B_2), 273
			512.787893	2.32, 2.40, 2.40	$^3B_2$	86(B_2), 186, 244
$^5Ni_3$	B3LYP	6-311++G(*d*)	4524.850692	2.54, 2.33, 2.33	$^5B_2$	135, 196(B_2), 229
	B3LYP + PP	8*s*7*p*6*d*2*f*1*g*	512.786531	2.28, 2.48, 2.48	$^5A_1$	166, 257(B_2), 277
$^7Ni_3$	B3LYP	6-311++G(*d*)	4524.777221	2.26, 2.26, 2.26	$^7B_1$	263(E), 308(A_1)

функционала плотности в двух вариантах – с учетом всех электронов (B3LYP/6-311++G(3*df*)) и с использованием псевдопотенциалов [10] со встроенными согласованными базисами. Кроме того, аналогичные расчеты проводились методом MP2, как с псевдопотенциалами, так и с учетом всех электронов. Поиск низколежащих возбужденных состояний проводился при выборе различных стартовых геометрических конфигураций.

В табл. 1 приведены основные результаты расчетов для ди- и тримеров никеля, полученные с использованием различных приближений. Видно, что результаты расчетов методом функционала плотности (ФП) с учетом всех электронов в целом согласуются с результатами, полученными с использованием псевдопотенциала [10] и заметно отличаются от полученных в приближении MP2. Это вполне согласуется с данными работ [7, 11], в которых отмечалось, что наилучшего согласия с экспериментом дают различные варианты ФП. Наиболее информативным оказался метод B3LYP с псевдопотенциалом MDF [10], в рамках этого метода найдено больше всего состояний для Ni_2 и Ni_3. Конечно, не проводился поиск всех состояний, мы надеялись только получить исходные данные для интерпретации полученных ИК-спектров.

Из табл. 1 видно, что для Ni_2 найдено по два состояния для синглета $^1Ni_2$ и триплета $^3Ni_2$ и по одному для $^5Ni_2$ и $^7Ni_2$. Для квинтета результаты полноэлектронного расчета и расчета с использованием псевдопотенциала существенно отличаются по геометрии. Возможно, это два разных состояния. Симметрия двух синглетных состояний также не определена. Если переход между ними возможен, он должен наблюдаться в области 5000 $см^{-1}$. Основным состоянием в используемых вариантах

Таблица 2. Частоты ($см^{-1}$) переходов a^3B_1–X^3B_2 и b^3B_2–X^3B_2 изотопомеров Ni_3

Переход	58–58–58	58–60–58	58–58–60	58–60–60	60–60–58	60–60–60
	C_{2v}	C_s	C_{2v}	C_s	C_{2v}	C_{2v}
			a^3B_1			
$2\omega_1$	2873.009	2870.27	2870.39	2867.112	2867.092	2864.253
$\omega_1 + \omega_2$	2888.409	2885.97	2884.69	2881.812	2883.192	2879.253
$2\omega_2$	2903.709	2901.77	2898.99	2896.612	2899.392	2894.453
$\omega_1 + \omega_3$	2957.559	2953.67	2955.79	2951.412	2949.342	2947.353
$\omega_2 + \omega_3$	2972.909	2969.47	2970.09	2966.212	2965.492	2962.453
$2\omega_3$	3042.109	3037.07	3041.19	3035.812	3031.592	3030.453
			b^3B_2			
$2\omega_1$	2773.445	2771.066	2771.426	2768.887	2768.387	2766.567
$\omega_1 + \omega_2$	2799.295	2796.826	2797.026	2794.337	2794.137	2791.967
$2\omega_2$	2825.145	2822.626	2822.626	2819.787	2819.887	2817.367
$\omega_1 + \omega_3$	2842.395	2839.826	2839.726	2836.927	2836.987	2834.267
$\omega_2 + \omega_3$	2868.245	2865.626	2865.326	2862.387	2862.687	2859.667
$2\omega_3$	2911.345	2908.626	2908.026	2904.987	2905.587	2902.067

расчета является $^3\Sigma_u^+$, выше (2780 $см^{-1}$) лежит квинтетное состояние, затем $^3\Sigma_g^+$ (4540 $см^{-1}$), далее два синглетных (14890 и 20515 $см^{-1}$). В исследуемой области может наблюдаться переход из основного состояния в состояние $^3\Sigma_g^+$ в области выше 4000 $см^{-1}$, а также не исключено проявление в спектре перехода из основного в квинтетное состояние, хотя из-за запрета по спину этот переход должен быть слабым.

Для синглетного тримера никеля найдено одно состояние, для триплетного – четыре в варианте B3LYP + PP и два – в полноэлектронном расчете. По одному состоянию найдено для $^5Ni_3$ и $^7Ni_3$. Основным (B3LYP + PP) оказалось триплетное состояние $^3B_2$, выше на 300 $см^{-1}$ – квинтетное $^5A_1$, затем следуют состояния $^3B_2$ (2410), $^3B_1$ (2450), $^3B_1$ (4820) и $^1A_1$ (11790 $см^{-1}$). В полноэлектронном расчете нижним оказалось квинтетное состояние, на 470 $см^{-1}$ выше лежит состояние $^3B_1$, а затем еще два состояния $^3B_1$ (3225) и $^1A_1$ (7690 $см^{-1}$).

Оба варианта расчета методом ФП предсказывают возможность наблюдения переходов в ИК-области в интервале 2000–3000 $см^{-1}$ между триплетными состояниями Ni_3. В варианте расчета с псевдопотенциалом во всех состояниях Ni_3 имеет геометрию равнобедренного треугольника, причем в основном состоянии (X^3B_2) и нижнем возбужденном состоянии (a^3B_1) этот треугольник остроугольный, а в возбужденном (b^3B_2) и верхнем (c^3B_1) состоянии – тупоугольный. В расчете B3LYP в основном состоянии триникель имеет геометрию остроугольного равнобедренного треугольника, а в возбужденном состоянии треугольник практически равносторонний. Линейная конфигурация Ni_3 с полной энергией –512.783114 а.е. (на 1056 $см^{-1}$ выше основного состояния) является седловой точкой с мнимой частотой деформационного колебания и расстояниями Ni–Ni, равными 2.337 Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку вид изотопной структуры полосы 2710 $см^{-1}$ прямо указывает на присутствие трех атомов никеля, т.е. на кластер Ni_3, рассмотрим, насколько наблюдаемые спектры соответствуют расчетным. В табл. 2 приведены расчетные частоты переходов различных изотопомеров триникеля из основного состояния на колебательные уровни состояний a^3B_1 и b^3B_2 с суммой колебательных квантовых чисел верхнего состояния $\Sigma v_i' = 2$. Эти уровни представляют особый интерес, поскольку для переходов на колебательные уровни с $v_i' = 1$ изотопный сдвиг между частотами изотопомеров 58–58–58 и 60–60–60 не превышает 5 $см^{-1}$, для уровней с суммой $\Sigma v_i' = 3$ – от 10 до 15 $см^{-1}$. Экспериментальный сдвиг в полосе 2710 $см^{-1}$ составляет 9.1 $см^{-1}$, что возможно для рассматриваемых переходов. Общий контур полос, соответствующий переходам на различные колебательные уровни верхних состояний, зависит от взаимного положения полос "смешанных" молекул, а для запрещенного электронного перехода $b^3B_1 - X^3B_2$ – еще и от симметрии изотопомеров. Для всех изотопомеров с симметрией C_{2v} пе-

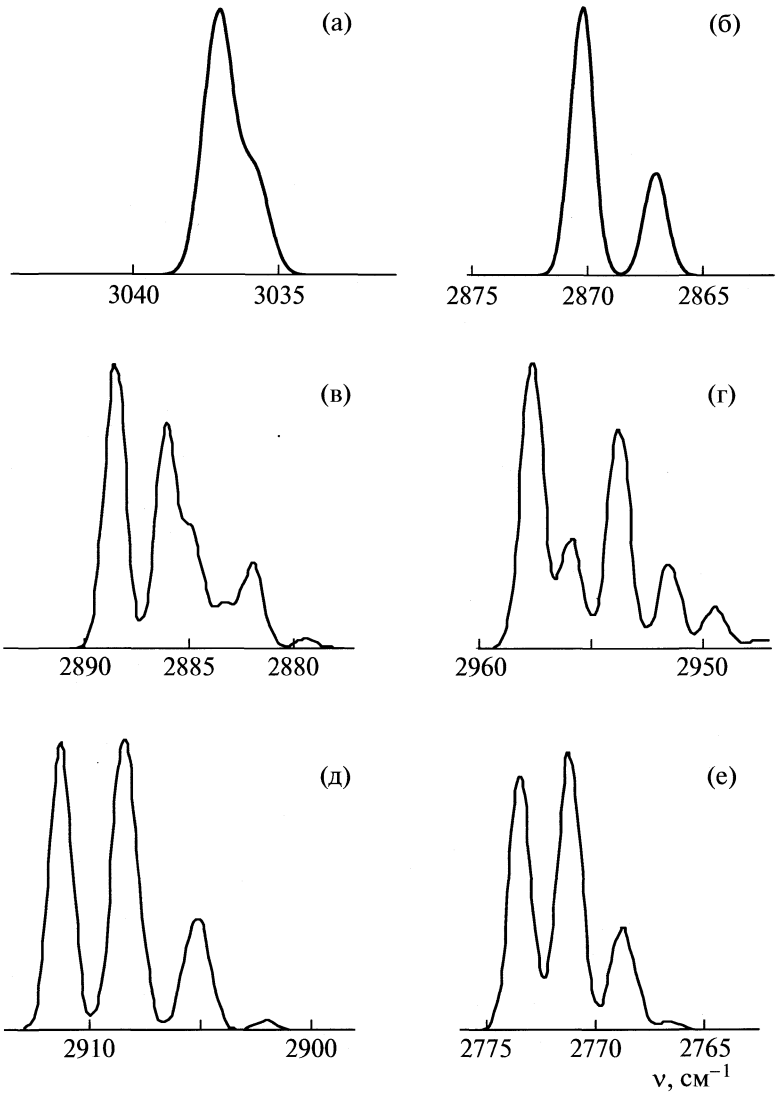


Рис. 3. Типичные расчетные контуры полос перехода a^3B_1–X^3B_2 (а–г) и b^3B_2–X^3B_2 (д, е) с суммарным изменением колебательных квантовых чисел верхнего состояния на 2; а, д – $2\omega_3$, б, е – $2\omega_1$, в – $\omega_1 + \omega_2$, г – $\omega_1 + \omega_3$.

реходы на колебательные уровни с симметрией A_1 запрещены; разрешены только переходы на уровни типа B_2. Для изотопомеров с симметрией C_s разрешены все переходы.

Исходя из этих соображений и данных расчета, были построены контуры для переходов, описанных в табл. 2 (рис. 3). Каждая линия описывалась гауссовским контуром с одинаковой для всех линий полушириной 1 см$^{-1}$, предэкспоненциальный множитель соответствовал процентному содержанию данного изотопомера (0.313, 0.121, 0.242, 0.093, 0.047 и 0.01 для $^{58}Ni_3$ (C_{2v}), $^{58}Ni_2{}^{60}Ni$ (C_{2v}), $^{58}Ni^{60}Ni^{58}Ni$ (C_s), $^{58}Ni^{60}Ni^{60}Ni$ (C_s), $^{60}Ni_2{}^{58}Ni$ (C_{2v}) и $^{60}Ni_3$ (C_{2v}) соответственно).

Из рис. 3 видно, что для рассматриваемых переходов при спектральном разрешении 1 см$^{-1}$ возможны три типа контуров: квадруплет с распределением интенсивности компонент 0.313–0.363–0.140–0.01, характерный для всех переходов b^3B_2–X^3B_2; более или менее разрешенный секстет 0.313–0.121–0.242–0.093–0.047–0.01 для переходов a^3B_1–X^3B_2 с антисимметричным и дублет 0.242–0.093 для a^3B_1–X^3B_2 с полносимметричным верхним состоянием. Среди последних переходов два имеют расщепление меньше 2 см$^{-1}$, а два – сравнительно большое – 4–8 см$^{-1}$ (табл. 2, рис. 3). Из сравнения с экспериментальным спектром (рис. 1) видно, что полоса 2710 см$^{-1}$ относится к переходу b^3B_2–X^3B_2, а 2770 см$^{-1}$ – к a^3B_1–X^3B_2 с полносимметричным верхним состоянием и расщеплением не больше 2 см$^{-1}$. Величина изотопных сдвигов в полосе 2710 см$^{-1}$ лучше всего согласуется с расчетом для перехода на уровень 002 состояния b^3B_2. В расчете частота соответствующего перехода 2911 см$^{-1}$, т.е. сдвиг возбужденного состояния b^3B_2 относитель-

но эксперимента составляет 201 $см^{-1}$. Полоса 2770 $см^{-1}$ соответственно может быть отнесена к переходу на уровень 002 состояния a^3B_1, что дает (с использованием расчетных частот колебаний) сдвиг рассчитанной частоты относительно экспериментальной на 266 $см^{-1}$. Соответственно расщепление между возбужденными состояниями $^3B_1$ и $^3B_2$ может быть оценено в 25 $см^{-1}$, причем $^3B_1$ лежит ниже, чем $^3B_2$ (расчет дает 40 $см^{-1}$, ниже лежит $^3B_2$). Если учесть, что экспериментальные спектры получены в матрицах из аргона, согласие расчета с экспериментом можно считать разумным.

В табл. 3 приведены расчетные частоты переходов с $\Sigma v_i' = 2$ с поправками, полученными выше для a^3B_1 и b^3B_2-состояний $^{58}Ni_3$, и соответствующие экспериментальные частоты.

Таблица 3. Сравнение экспериментальных ($\nu_э$) и рассчитанных ($\nu_р$) частот переходов Ni_3 ($см^{-1}$)

$\nu_э$	$\nu_р$	Отнесение
2770 ср.	2770	$2\omega_3$ (a^3B_1)
2710 с.	2710	$2\omega_3$ (b^3B_2)
	2703	$\omega_2+\omega_3$ (a^3B_1)
	2691	$\omega_1+\omega_3$ (a^3B_1)
2660 о.сл.	2667	$\omega_2+\omega_3$ (b^3B_2)
2639 ср.	2641	$\omega_1+\omega_3$ (b^3B_2)
2633 ср.	2633	$2\omega_2$ (a^3B_1)
2623 сл.	2624	$2\omega_2$ (b^3B_2)
	2622	$\omega_1+\omega_2$ (a^3B_1)
2604 о.сл.	2604	$2\omega_1$ (a^3B_1)
2600 о.сл.	2598	$\omega_1+\omega_2$ (b^3B_2)
2586 о.сл.	2572	$2\omega_1$ (b^3B_2)

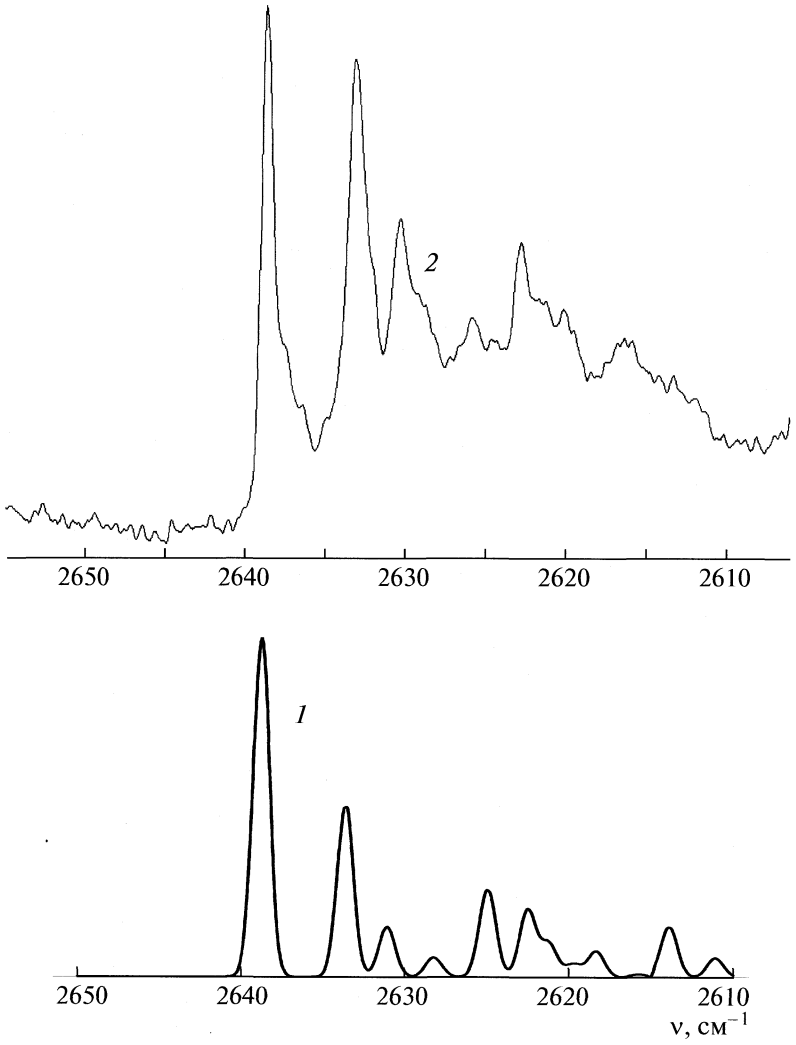


Рис. 4. Сравнение синтетического (*1*) и экспериментального (*2*) спектров в области перекрывания четырех переходов Ni_3.

Рассмотрение характерной изотопной структуры четырех полос в области 2610–2640 $см^{-1}$ позволяет поставить в соответствие экспериментальной полосе 2639 $см^{-1}$ расчетную полосу (для $^{58}Ni_3$) 2633 $см^{-1}$ ($2\omega_2$ (a^3B_1)), а полосе 2633 $см^{-1}$ – расчетную 2641 $см^{-1}$ (($\omega_1 + \omega_3$ (b^3B_2)). При таком отнесении синтетический спектр достаточно хорошо согласуется с экспериментальным.

На рис. 4 приведен участок синтетического спектра с интенсивностями, подобранными таким образом, чтобы картина была близкой к экспериментальному спектру. Согласие расчетного (с эмпирическими поправками) и экспериментального спектров достаточно хорошее, что подтверждает предложенный вариант отнесения.

Выше указывалось на появление в спектрах матриц с послойным напылением полос в области 750–810, 1457, 2723, 4099 и 4406 $см^{-1}$. Все эти полосы (кроме 2723 и 1457 $см^{-1}$) имеют очень низкую интенсивность, что не позволило изучить их подробнее. Можно только отметить, что полосы 4099 и 4406 $см^{-1}$ появляются и исчезают одновременно и лежат близко к расчетной области перехода $^3\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_u^+$ молекулы Ni_2 с частотой колебания в верхнем состоянии 330 $см^{-1}$. Полоса 2723 $см^{-1}$ попадает в область запрещенного перехода $^5\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_u^+$ той же молекулы. Все эти полосы не имеют разрешенной изотопной структуры по никелю, и их отнесение остается неясным. Следует еще отметить, что при совместном напылении смесей газов и кластеров никеля в ряде спектров матриц из аргона, содержащих N_2O, наблюдалась известная [6] полоса монооксида никеля 822/819 $см^{-1}$.

С учетом данных расчета нельзя полностью исключить, что в матрицах из ксенона наблюдается фрагмент колебательной структуры перехода $c^3B_1 - X^3B_2$, начало которого по расчету находится в области 4820 $см^{-1}$. Однако более вероятным представляется отнесение этого перехода к кластеру Ni_n с $n > 3$.

Таким образом, с использованием расчетных и экспериментальных данных получена оценка положения возбужденных состояний Ni_3: $^3B_1$ (2185 $см^{-1}$) и $^3B_2$ (2210 $см^{-1}$). Из использованных вариантов расчета метод функционала плотности B3LYP с псевдопотенциалом [10] дает результаты, наилучшим образом согласующиеся с экспериментом. В матрицах из аргона используемая методика позволяет получать как атомы, так и малые кластеры (Ni_3), причем при плавном увеличении концентрации никеля постепенно растет содержание больших кластеров, что достаточно надежно контролируется по ИК-спектрам. В матрицах из ксенона зарегистрирована полоса в области 6600 $см^{-1}$, вероятно, связанная с кластером Ni_n, где $n > 3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00635).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *DeVore T.C.* // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. P. 78.
2. *Moskovits M., Hulse J.E.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 9. P. 3988.
3. *Ahmed F, Nixon E.R.* // Ibid. 1979. V. 71. № 8. P. 3547.
4. *Morse M.D., Hansen G.B., Langride-Smith P.R.R. et al.* // Ibid. 1984. V. 80. № 11. P. 5400.
5. *Park M., Hauge R.G., Margrave J.L.* // High Temp. Sci. 1988. V. 25. P. 1.
6. *Allouti F., Marceron L., Alikhani M.E.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 3715.
7. *Головкин А.В., Уваров Н.А., Серебренников Л.В., Шевельков В.Ф.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 4. С. 243.
8. *Mann D.M., Broida H.P.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 84.
9. Jaguar 3.5. Schrodinger Inc., Portland. Oregon, 1998.
10. *Bergner A., Dolg M., Kuechle W. et al.* // Mol. Phys. 1993. V. 80. P. 1431.
11. *Allouti F., Marceron L., Alikhani M.E.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 448.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2297–2305

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ПРОТОНА В АМИНОПОЛИЕНАХ

© 2009 г. А. Н. Исаев, В. В. Бердюгин

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: isaevaln@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 21.10.2008 г.

Для основного и нижнего триплетного электронно-возбужденного состояния модельных молекул ω-диметиламинополиенов $(CH_3)_2N(CH = CH)_nCH = C(CN)_2$, $n = 1–3$ методом B3LYP/6-31 + G** исследовано влияние донорного и акцепторного заместителей на концах цепи на геометрию цепи и распределение заряда на атомах. Установлено, что с удлинением цепи сопряжения влияние заместителя на длины валентных связей усиливается и амплитуда отклонений от равновесной длины углерод–углерод в незамещенном полиене возрастает; однако отклонения от аддитивности эффекта обеих групп, донорной и акцепторной, уменьшаются. Сделан вывод, что в нижнем триплетном электронно-возбужденном состоянии молекулы эффект затухания в изменении длин связей С–С вдоль цепи для заместителя не наблюдается. Проведен анализ сечения поверхности потенциальной энергии для реакции внутримолекулярного перехода протона от донорной аминогруппы к акцепторной нитрильной в "циклических" (*цис*-) конформерах молекул $H_2N–CH=CH–CN$ и $H_2N–CH=CH–CH=CH–CN$. Рассчитана структура переходного состояния реакции и барьер переноса протона.

Молекулы с сильным донорно-акцепторным (ДА) взаимодействием через сопряженную π-электронную систему (часто их называют ДπА-молекулами) давно привлекают исследователей в области оптико-электроники, а в последние годы такие соединения рассматриваются как прототипы молекулярных проводников (это молекулы или соединения, обладающие сильной электронной связью концевых фрагментов и обеспечивающие транспорт энергии и заряда). На основе органических π-сопряженных полимеров созданы различные фотонные устройства, включая светоизлучающие диоды, электрохимические элементы, фотодетекторы, транзисторы и биосенсоры [1–5]. Наиболее простым классом ДπА соединений являются донорно-акцепторные полиены, представляющие удобную и поэтому часто используемую модель для установления взаимозависимостей структура – свойства. Из структурных особенностей этих молекул широко используется альтернирование длин связей [6] (усредненная, часто нормированная, разница в длине одинарных и двойных связей), которое рассматривается как основной структурный параметр, коррелирующий с гиперполяризуемостями β и γ, при оптимизации геометрии желаемых молекул и материалов. (В простой двухуровневой модели β пропорциональна разнице дипольных моментов основного и первого возбужденного состояний).

С целью исследования электронной структуры и ДА взаимодействия через полиеновую цепь ранее нами были проведены спектроскопические и квантово-химические полуэмпирические исследования [7] ряда ω-диметиламинополиеновых соединений: $(CH_3)_2N(CH=CH)_{n-1}CH=C(X)Y$, где X = Y = $COOCH_3$ (I); X = CN, Y = $COOCH_3$ (II); X = Y = CN (III); X = $COCH_3$, Y = $COOCH_3$ (IV); $n = 2$ (a), 3 (b) и 4 (c). Получены спектры резонансного КР (РКР) соединений Ib-c, IIb, IIIa-c и IVb. Наличие сильных электронодонорных (ЭД) и электроноакцепторных (ЭА) групп на концах полиеновой цепи делает такие соединения удобными моделями для изучения эффектов донорно-акцепторного взаимодействия в сопряженной молекулярной системе.

До настоящего времени вопрос о механизме кооперативных взаимодействий в подобных структурах остается недостаточно изученным. В частности, не исследовано влияние длины сопряженной цепи и электронного возбуждения на затухание возмущающего эффекта заместителя на конце, обуславливающего перенос заряда вдоль цепи. Ответ на этот вопрос прямо связан с разработкой методов контроля электронной проводимости в сопряженных системах. Отдельный интерес представляет исследование динамики внутримолекулярного переноса протона в ДπА

системах, поскольку перенос протона Д ⟶ А в таких системах должен быть связан с переносом электронного заряда в сопряженной цепи и сопровождаться перестройкой ее структуры.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Расчеты геометрии и электронной структуры аминополиенов проведены на уровне post-SCF в базисе 6-31+G**, включающем диффузные функции на гетероатомах (атомы углерода и азота) и поляризационные функции на гетероатомах и атомах водорода. Для учета электронной корреляции использован метод B3LYP функционала плотности. Оценки величин эффективных зарядов на атомах сделаны по данным анализа заселенности по Малликену. В реакции внутримолекулярного переноса протона проведен анализ топологии электронной плотности по Бейдеру (AIM-анализ).

При расчете сечения поверхности потенциальной энергии для реакции переноса протона расстояние между переносимым атомом водорода и атомом азота аминогруппы увеличивалось с шагом 0.1 Å; при этом остальные геометрические параметры молекулы, включая расстояние между аминогруппой и нитрильной группой, оптимизировались. Поиск структуры переходного состояния реакции выполнен с использованием процедуры QST2 по расчетным данным для геометрии исходной равновесной структуры и продукта переноса протона.

Все расчеты проведены с использованием пакета программ Gaussian03 [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние взаимодействия донор–акцептор и длины цепи сопряжения на РКР- и УФ-спектры молекул ω-диметиламинополиенов

Основной чертой спектров РКР ω-диметиламинополиенов является увеличение числа линий, сопоставимых по интенсивности, по сравнению со спектрами 1,3,5-гексатриена (ГТ) и β-каротина, где наблюдаются только две интенсивные линии РКР, принадлежащие полносимметричным колебаниям одинарных и двойных валентных связей С–С. Это увеличение числа интенсивных линий в спектрах изученных соединений с ЭД и ЭА заместителями объясняется понижением симметрии, в том числе и в электронно-возбужденном состоянии. Отметим, что и в спектрах незамещенных полиенов с малым числом двойных связей [9, 10] кроме линий полносимметричных колебаний двойных и одинарных С–С-связей значительную интенсивность имеют линии неполносимметричных валентных колебаний С=С-связей (1550–1580 $см^{-1}$) и полносимметричных деформационных колебаний С–Н-связей (1280–1300 и 1400–1440 $см^{-1}$). Линии этих колебаний также наблюдаются и в спектрах исследованных нами соединений; при удлинении цепи сопряжения относительная интенсивность этих линий в РКР-спектрах уменьшается (при переходе от соединений I к соединениям III с разным числом двойных связей).

В работе [11] измерены максимальные абсолютные дифференциальные сечения (АДС) линий РКР полносимметричных колебаний С=С-связей ($\sigma^{max}_{C=C}$) в соединениях Ib,c, IIb, IIIb,c и IVb, а также у β-каротина. Отмечено уменьшение $\sigma^{max}_{C=C}$ в исследованных диметиламинополиеновых соединениях по сравнению с ГТ, β-каротином и дифенилполиенами, что связано с уменьшением дипольного момента электронного перехода. Частота актуального (для РКР) длинноволнового $\pi \longrightarrow \pi^*$-перехода значительно меньше, чем в незамещенных полиенах с таким же числом сопряженных двойных связей [12], что объясняется эффектом взаимодействия заместителей. Последнее подтверждают проведенные нами квантово-химические расчеты электронных спектров и строения этих соединений, а также ряда сходных молекул – ГТ, $Me_2N(CH{=}CH)_2CH{=}CH_2$ (V) и $H(CH{=}CH)_2CH{=}C(CN)CHO$ (VI).

При исследовании спектров РКР сходных полиеновых соединений с ЭД и ЭА заместителями (которые также выявили батохромный сдвиг спектров электронного поглощения в полярных растворителях) в работе [13] высказано предположение об ослаблении альтернирования длин связей в таких донорно-акцепторных полиенах. Отмечалось также, что альдегидные соединения в наиболее полярных растворителях имеют спектры, сходные со спектрами дициановинильных соединений в слабо полярном растворителе.

По данным проведенных нами по программе Gaussian03 квантово-химических расчетов диметиламинополиенов IIIa,b,c методом функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP в базисе 6-31+G** исследованные соединения имеют в основном электронном состоянии большой дипольный момент, вектор которого ориентирован примерно вдоль цепи. Первый электронный переход – почти чистый переход с верхней занятой π-МО (молекулярной орбитали) на нижнюю вакантную π-МО с силой осциллятора ~1; в нижнем электронно-возбужденном состоянии альтернирование связей в полиеновой цепи имеет обратный порядок по сравнению с основным состоянием молекулы. Последующие электронные переходы носят характер $n \longrightarrow \pi^*$ с сильной примесью $\pi \longrightarrow \pi^*$-типа, они имеют сильно смешанный характер и даже в первом приближении не описываются как переход с одной занятой МО на одну вакантную.

При этом изменения заряда локализованы вблизи акцепторов (в отличии от первого $\pi \longrightarrow \pi^*$-перехода). Сила осциллятора этих переходов на порядок меньше, чем для первого перехода, а соответствующая полоса поглощения находится в значительно более коротковолновой области спектра (<250 нм). Сила осциллятора перехода в первое электронно-возбужденное состояние у триена в полтора раза больше, чем у диена.

Влияние заместителей на геометрию и электронную структуру полиеновой цепи

Данные о геометрической и электронной структуре исследуемых молекул получены в расчетах методом B3LYP/6-31+G**. Сравнение расчетной геометрии ДπА-систем (рис. 1а) с молекулами, содержащими только донорный или только акцепторный заместители, весьма показательно. Оно позволяет установить, насколько влияние донорной и акцепторной групп на геометрические параметры и электронное распределение (в основном и возбужденном состояниях) отличается от простой суммы влияний отдельных заместителей, т.е. насколько велика неаддитивность влияния последних на различные характеристики ДπА-молекулы в условиях сильного донорно-акцепторного взаимодействия через сопряженную систему. В табл. 1 приведены данные по изменению длин валентных связей и зарядов на атомах сопряженной цепи в простейших ДπА-молекулах $Me_2N(CH{=}CH)_nCH{=}C(CN)_2$, $n = 1–3$, по сравнению с незамещенными полиенами.

Рассмотрим вначале простейшую структуру $Me_2N–CH{=}CH–CH{=}C(CN)_2$. Из табл.1 видно, что изменение расчетных длин валентных связей в этой молекуле заметно превосходит ожидаемое при простом сложении эффектов для донорной и акцепторной групп. Заметные отклонения от аддитивности наблюдаются также для изменения эффективных зарядов на атомах. Влияние донорной и акцепторной группы на длины валентных связей углерод–углерод затухает вдоль цепи. Для молекулы в основном электронном состоянии эффект заместителя ослабевает примерно на порядок с удалением от конца цепи на два звена углерод–углерод; при этом влияние на длины связей углерод–углерод двух нитрильных групп проявляется сильнее, чем влияние аминогруппы на другом конце молекулы. При наличии в молекуле обеих групп, донорной и акцепторной, изменение длин связей для звеньев сопряженной цепи оказывается примерно одинаковым.

Что касается зарядов (по Малликену) на атомах углерода, то здесь не наблюдается заметного ослабления влияния заместителя вдоль цепи, хотя наибольшие изменения зарядов наблюдаются на двух атомах углерода ближних к заместителю. Как следует из данных табл.1, в молекуле

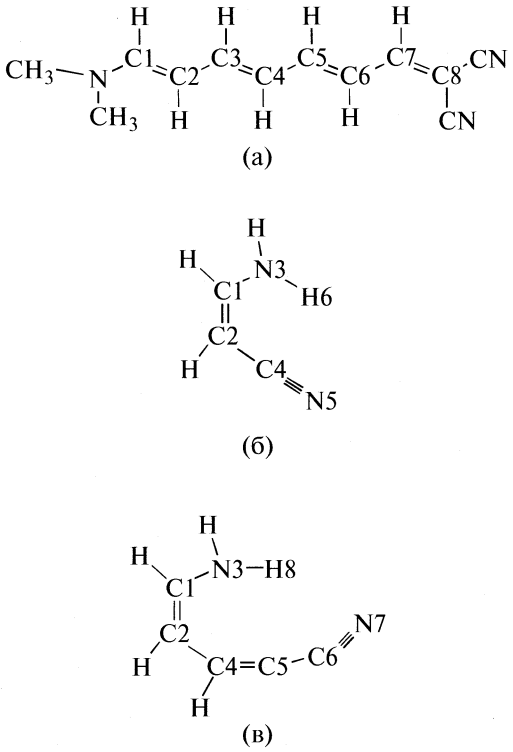


Рис. 1. Нумерация атомов в молекулах аминополиенов: а) *z*-цепь диметиламинополиена, б) и в) *цис*-конформеры аминополиена.

$Me_2N–CH{=}CH–CH{=}C(CN)_2$ аминогруппа и нитрильная группа влияют на заряды на атомах углерода сходным образом, заметно усиливая эффект друг друга (за исключением атома углерода, соседнего с группой CN). Проведенные расчеты показывают, что отклонения от аддитивности в изменении величин зарядов атомов углерода полиеновой цепи достигают 50% и более; изменение зарядов сглажено вдоль цепи и составляет порядка 0.2 а.е. При удлинении полиеновой цепи наблюдается альтернирование знака изменения заряда на атомах углерода, однако отклонения от аддитивности заметно ослабевают и в молекуле $Me_2N(CH{=}CH)_3CH{=}C(CN)_2$ составляют не более 0.01 а.е. Интересено, что по данным работы [7], в соединениях V и VI вектор неаддитивности вкладов в дипольный момент в основном состоянии направлен вдоль самого дипольного момента и примерно на 12% больше, чем это следует из аддитивной схемы при допущении независимости влияния донорной и двух акцепторных групп.

С удлинением цепи сопряжения влияние заместителя на длины валентных связей усиливается, и амплитуда отклонений от равновесной длины в незамещенном полиене возрастает. Из данных табл.1 для молекул $Me_2N(CH{=}CH)_3CH{=}CH_2$ и $CH_2{=}CH–(CH{=}CH)_2–CH{=}C(CN)_2$ видно, что область изменений составляет пять связей угле-

Таблица 1. Влияние донора и акцептора на длины валентных связей углерод–углерод и на величины эффективных зарядов (по Малликену) на атомах углерода цепи сопряжения в молекулах замещенных полиенов

Структура	Изменение длины валентной связи, Å							Изменение заряда на атомах углерода, а.е.							
	C1=C2	C2–C3	C3=C4	C4–C5	C5=C6	C6–C7	C7=C8	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
1-A	0.002	–0.005	0.018					0.067	–0.042	0.109	0.263				
1-B	0.011	–0.004	0.0					0.022	–0.036	0.013	–0.013				
1-C	0.025	–0.028	0.026					0.138	–0.198	0.164	0.187				
D	0.016	–0.011	0.019					0.116	–0.072	0.117	0.248				
2-A	0.001	–0.001	0.003	–0.008	0.020			0.039	–0.028	0.072	–0.055	0.113	0.253		
2-B	0.017	–0.013	0.003	–0.002	0.001			0.084	–0.138	0.046	–0.046	0.015	–0.021		
2-C	0.022	–0.020	0.010	–0.014	0.023			0.117	–0.178	0.127	–0.115	0.139	0.215		
3-A	0.0	0.0	0.001	–0.002	0.003	–0.008	0.020	0.024	–0.017	0.042	–0.035	0.076	–0.061	0.116	0.249
3-B	0.018	–0.013	0.004	–0.002	0.001	0.0	0.0	0.085	–0.139	0.048	–0.048	0.019	–0.023	0.009	–0.013
3-C	0.020	–0.017	0.007	–0.007	0.005	–0.011	0.021	0.105	–0.164	0.097	–0.091	0.101	–0.091	0.131	0.228
1-A*	–0.037	0.021	0.034					0.032	0.037	–0.029	0.336				
1-B*	0.01	0.046	–0.060					–0.155	0.019	0.0	0.0				
1-C*	–0.059	0.038	–0.044					–0.026	–0.090	0.162	0.012				
2-A*	–0.005	0.006	–0.005	–0.017	0.031			0.018	0.014	–0.023	0.074	–0.013	0.313		
2-B*	–0.014	0.001	–0.098	0.035	–0.034			–0.060	–0.109	0.151	–0.196	0.019	–0.070		
2-C*	–0.015	0.007	–0.099	0.018	–0.009			–0.021	–0.101	0.189	–0.172	0.047	0.171		
3-A*	–0.008	0.012	–0.019	0.010	0.011	–0.024	0.035	0.015	0.0	0.0	0.040	–0.045	0.066	0.004	0.305
3-B*	0.032	–0.030	0.012	0.014	–0.024	0.014	–0.009	–0.124	0.047	–0.075	0.021	–0.022	0.002	–0.002	–0.006
3-C*	0.027	–0.025	0.006	0.008	–0.015	–0.002	0.019	–0.113	0.052	–0.095	0.080	–0.064	0.046	0.023	0.287

Обозначения: *n*-A – $H(CH{=}CH)_n{-}CH{=}C(CN)_2$, *n*-B – $(CH_3)_2N{-}(CH{=}CH)_n{-}CH{=}CH_2$, *n*-C – $(CH_3)_2N{-}(CH{=}CH)_n{-}CH{=}C(CN)_2$, D – $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH{=}C(CN)_2$, *n*-A*, *n*-B* и *n*-C* – те же молекулы в нижнем электронно-возбужденном триплетном состоянии.

род–углерод; далее эффект заместителя затухает. Так же как и для зарядов, отклонения от аддитивности для эффекта обеих групп, донорной и акцепторной, с удлинением цепи уменьшаются. Результирующее влияние донора и акцептора на длины связей углерод–углерод оказывается наибольшим на концах цепи, а в середине цепи выражено намного слабее.

В табл. 1 приведены также данные для нижнего триплетного электронно-возбужденного состояния рассматриваемых молекул. По данным расчетов суммарное влияние заместителей на длины валентных связей углерод–углерод при $\pi \longrightarrow \pi^*$-возбуждении в молекулах с четырех- и шестизвенной углеродной цепью сопряжения обратно тому, которое наблюдается в основном состоянии молекул, а длины связей выравнены и близки к 1.4 Å. При этом изменение зарядов при электронном возбуждении максимально в середине цепи, а не вблизи заместителей. Интересно, что в отличие от основного состояния молекулы при введении только одного из заместителей (донора или акцептора) в изменении длин связей C–C вдоль цепи не наблюдается эффект затухания; а само изменение, как видно из данных табл. 1, для диметиламиногруппы может быть противоположным тому, которое наблюдается при введении нитрильных групп. В электронно-возбужденном состоянии молекул $Me_2N(CH{=}CH){-}CH{=}CH_2$ и $CH_2{=}CH{-}CH{=}C(CN)_2$ заместитель заметным образом влияет на заряд только на соседнем атоме углерода, тогда как при введении и донора, и акцептора изменение зарядов на атомах углерода на концах цепи оказывается заметно меньшим, чем на центральных атомах. Интересно, что в шестизвенной цепи сопряжения влияние заместителей на заряды на атомах углерода оказывается прямо противоположным, а результирующий эффект донора и акцептора очень сильно отличается от простой суммы изменений (см. табл.1). Заряд на донорной и акцепторной группах в основном и возбужденном состояниях молекул по данным расчетов примерно одинаков, +0.3 а.е. на диметиламиногруппе и -0.3 а.е. на двух нитрильных группах.

Донорно-акцепторное взаимодействие при валентных колебаниях донорной и акцепторной групп и внутримолекулярном переносе протона аминогруппы

Валентные колебания атомов донорной и акцепторной групп моделируют ситуацию активного донорно-акцепторного взаимодействия при переносе электронного заряда вдоль цепи сопряжения. Анализ сопряженных систем показывает, что моды нормальных колебаний в таких системах делокализованы. Подобная делокализация предполагает, что нормальная координата колебаний определяется изменением межатомных расстояний вдоль всей цепи сопряжения. В основе структурной подвижности лежит процесс перераспределения электронного заряда в системе сопряженных связей.

Одним из критериев сопряжения является интенсивность ИК-полос валентных колебаний донорной и акцепторной групп. Значительное усиление интенсивности ИК-полосы нитрильной группы при сопряжении в условиях активного донорно-акцепторного взаимодействия определяется изменениями в распределении электронного заряда на атомах цепи сопряжения [14]. Перераспределение заряда в цепи приводит к заметному изменению дипольного момента молекулы при валентном колебании атомов группы CN. В [14] показано, что изменение электронной структуры при нормальном колебании должно затрагивать всю цепь сопряжения и влиять на ее геометрию. Поэтому заметный вклад в дипольный момент молекулы могут также вносить изменения в положении атомов цепи сопряжения, связанные с валентным колебанием атомов акцепторной и донорной групп.

С целью анализа количественных оценок соответствующих изменений зарядов на атомах цепи сопряжения и межатомных расстояний при валентных колебаниях донорной и акцепторной групп были проведены расчеты молекулы $Me_2N{-}CH{=}CH{-}CH{=}C(CN)_2$ в приближении B3LYP/6-31+G**. Данные этих расчетов, представленные в табл. 2, показывают, как варьирование длины валентных связей C≡N и $N{-}CH_3$ в молекуле влияет на межатомные расстояния углерод–углерод цепи сопряжения, распределение заряда на атомах углерода и дипольный момент молекулы. Отдельно рассмотрено влияние межатомного расстояния $C{-}N(Me)_2$ между атомом углерода и электронодонорной диметиламиногруппой.

Любопытно, что изменение межатомного расстояния $N{-}CH_3$ очень слабо влияет на длины связей C–C в цепи, тогда как валентные колебания связи C≡N, а также связи $C{-}N(Me)_2$ должны сказываться на них заметным образом; при этом наблюдается линейная корреляция между варьируемым параметром и изменением длины связи углерод–углерод. Из табл. 2 видно также, что изменение длин валентных связей при движении вдоль полиеновой цепи убывает примерно вдвое при переходе к следующему звену цепи. Согласно расчетам величины эффективных зарядов на атомах углерода и дипольный момент молекулы должны расти линейно с увеличением длины связей $C{-}N(Me)_2$ и C≡N. Для амплитуды колебаний этих связей, равной 0.1 Å, изменение дипольного момента по данным расчетов составляет ~1 D.

Таблица 2. Влияние валентных колебаний донорной и акцепторной групп в молекуле $(CH_3)_2N–CH=CH–CH=C(CN)_2$ на длины связей углерод–углерод и эффективные заряды на атомах углерода цепи сопряжения

Изменение параметра		r(C≡N) = 1.162 Å			r(C1–N) = 1.388 Å			r(N–C(CH_3)) = 1.470 Å		
		1.20	1.25	1.30	1.30	1.25	1.20	1.55	1.60	1.65
l, Å	C1=C2	0.002	0.005	0.008	0.012	0.020	0.028	0.001	0.002	0.003
	C2–C3	–0.003	–0.007	–0.013	–0.006	–0.011	–0.015	–0.001	–0.002	–0.003
	C3=C4	0.005	0.011	0.019	0.003	0.005	0.007	0.001	0.001	0.001
	C4–C5	–0.010	–0.018	–0.026	–0.001	–0.002	–0.004	–0.001	–0.001	–0.001
Q, а.е.	C1 (–0.010)	0.004	0.009	0.015	–0.020	–0.033	–0.047	0.020	0.032	0.042
	C2 (–0.308)	–0.004	–0.008	–0.013	–0.047	–0.077	–0.109	–0.012	–0.019	–0.025
	C3 (0.054)	0.011	0.023	0.040	0.016	0.026	0.036	0.005	0.007	0.010
	C4 (0.039)	–0.004	–0.020	–0.049	–0.028	–0.048	–0.069	–0.007	–0.011	–0.015
μ, D (3.72)		0.53	0.86	1.20	0.80	1.15	1.51	0.41	0.50	0.60

Обозначения: r – межатомное расстояние, l – длина валентной связи, Q – заряд на атоме углерода, μ – дипольный момент. В скобках указаны соответствующие равновесные расстояния, а также заряды на атомах углерода цепи сопряжения и дипольный момент молекулы в равновесном состоянии.

Перенос электронного заряда в цепи сопряжения может быть связан с внутримолекулярным переходом протона от донорной аминогруппы к акцепторной нитрильной группе в молекулах псевдоциклических *цис*-конформеров $H_2N–CH=CH–CN$ и $H_2N–CH=CH–CH=CH–CN$ (см. рис. 1б,в). При переходе протона к нитрильной группе в этих молекулах должен наблюдаться перенос электронного заряда в противоположном направлении к аминогруппе; при этом донорная и акцепторная группа формально могут остаться электронейтральными в результате перестройки системы сопряженных связей.

Моделируя пошаговое смещение протона в направлении от аминогруппы к нитрильной группе HN–H ⟶ ...N≡C, можно проанализировать изменения длин связей углерод–углерод, связанные с перераспределением электронного заряда в цепи сопряжения. Такой анализ позволяет получить качественные представления о роли углеродной цепи в процессах переноса заряда.

На первом этапе нами был рассмотрен процесс

$$H_2N–CH=CH–CN \longrightarrow HN=CH–CH=C=NH \quad (1)$$

переноса протона в простейшей системе (см. рис. 1). Расчеты показывают, что поскольку в исходной структуре атом азота аминогруппы находится в sp^2-гибридизованном состоянии, представляя собой эффективный донор электронов для π-системы, траектория движения протона к нитрильной группе лежит в плоскости молекулы. На рис. 2 показано изменение длин валентных связей вдоль цепи с увеличением расстояния между атомами азота аминогруппы и водорода. Из рис. 2 видно, что влияние расстояния R(N3...H6) на геометрию цепи остается слабым вплоть до 1.6 Å; затем отмечается заметная структурная перестройка, которой отвечает излом кривых. При R(N3...H6) = = 1.7 Å, которое близко к расчетной величине для переходного состояния реакции (1), протон оказывается примерно посередине между атомами азота амино- и нитрильной групп (рис. 2в).

Другой особенностью структуры переходного состояния являются равные длины связей углерод–углерод 1.39 Å, что указывает на делокализацию электронного заряда на углеродном мостике. Расстояние между атомами азота в переходном состоянии найдено равным примерно 3.1 Å, что близко к характерной длине водородной связи N–H...N. Однако водородная связь должна быть довольно слабой, поскольку угол N3–H6–N5 по данным расчетов составляет только 140°. В переходном состоянии водород оказывается примерно на одинаковом расстоянии ~2.4 Å от атомов C1 и C2 углеродного мостика. Анализ топологии электронной плотности по Бейдеру (AIM-анализ) показывает наличие трех связывающих путей между атомом водорода, атомами азота донора и акцептора и атомом углерода нитрильной группы с образованием трехцентровой водородной связи.

При дальнейшем движении протона отмечается его переход к атому азота нитрильной группы, валентная связь C1–C2 приобретает характер одинарной, а межатомное расстояние C2–C4 уменьшается до значения, характерного для двойной

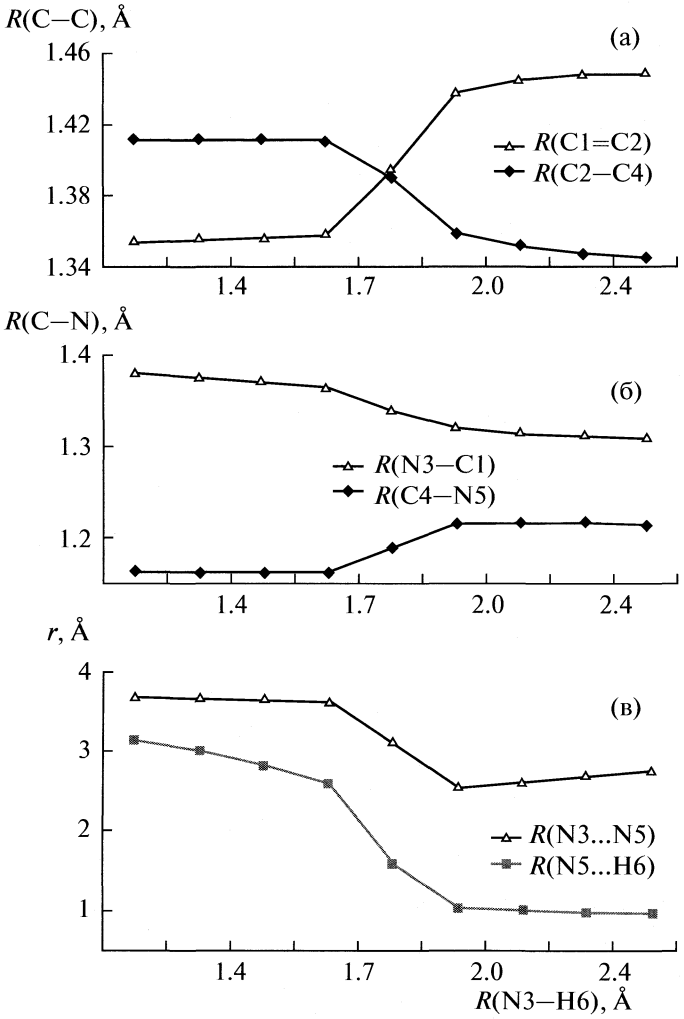


Рис. 2. Изменение при переносе протона в молекуле *цис*-конформера H_2N–CH=CH–CN длин валентных связей (*R*) углерод–углерод цепи сопряжения (а), и углерод–азот (б), расстояния между атомами (*r*) мостика N–H...N (в).

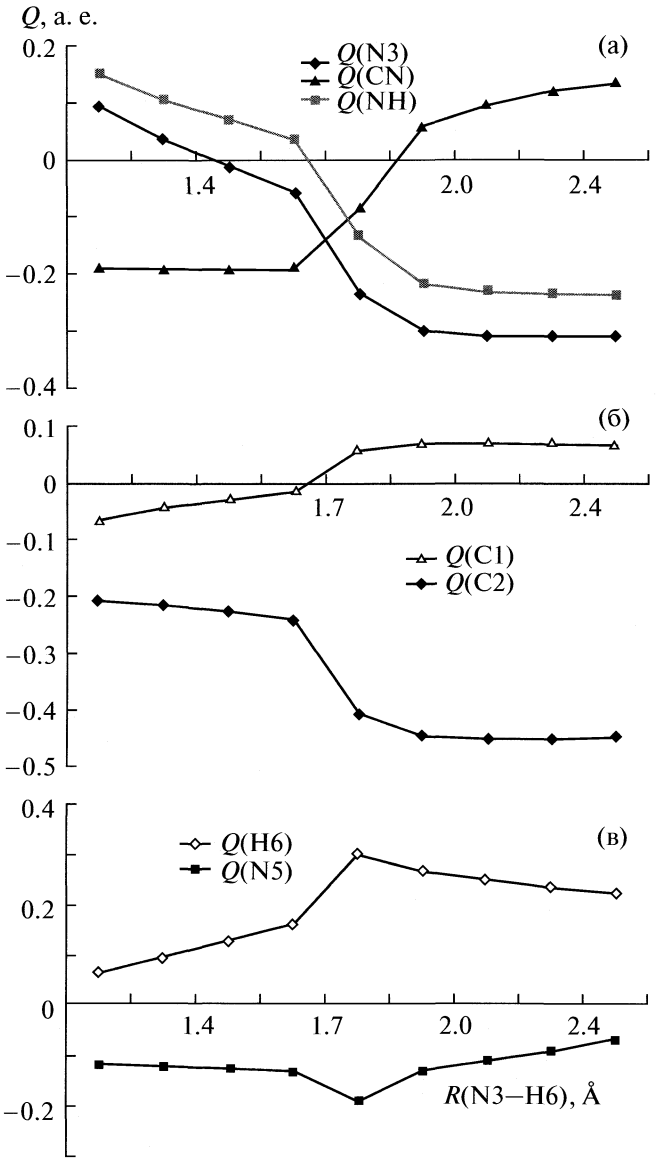


Рис. 3. Изменение при переносе протона заряда *Q* на донорной и акцепторной группах (а), на атомах углерода мостика (б), на перемещаемом атоме водорода и атоме азота нитрильной группы (в).

связи. Из рис. 2а видно, что кривые являются зеркально-симметричными.

На рис. 3 показано изменение зарядов на донорной и акцепторной группе, а также на атомах углерода C1 и C2 мостика при переходе протона от донора к акцептору. При расстояниях <1.6 Å электронный заряд с атома водорода переходит главным образом на атом азота N3 (аминогруппа), что иллюстрируют кривые на рис. 3а. В дальнейшем, как видно из рис. 3в, происходит перераспределение заряда между атомами водорода и азота N5 нитрильной группы. Из рис. 3а видно также, что заряды на группе NH и нитрильной группе в переходном состоянии реакции переноса протона примерно одинаковы. Окончанию перехода протона отвечает уменьшение электронного заряда на нитрильной группе примерно на 0.3 а.е. и увеличение отрицательного заряда на такую же величину на группе NH. Барьер переноса протона для рассмотренной реакции найден довольно высоким ~40 ккал/моль, поскольку расстояние между атомами азота амино- и нитрильной групп в исходной равновесной структуре составляет 3.7 Å и в силу геометрии молекулы остается значительным в переходном состоянии (3.1 Å). Продукт переноса протона по данным расчетов является стабильной структурой, энергия которой на 10 ккал/моль выше, чем у исходной структуры.

Интересно, что расчеты реакции

$$H_2N{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CN \longrightarrow HN^{-}{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CNH^{+} \quad (2)$$

не показывают заметного перераспределения электронной плотности и структурной перестройки цепи сопряжения при переходе атома водорода от аминогруппы к нитрильной группе. Расстояние (N)H...N в основном состоянии молекулы псевдоциклического цис,цис-конформера H_2N–CH=CH–CH=CH–CN (рис.1) равно 2.4 Å, а в переходном состоянии реакции переноса протона – 2.2 Å, что на 0.9 Å меньше, чем в реакции переноса протона в цис-конформере H_2N–CH=CH–CN. Поэтому барьер переноса протона оказывается заметно меньшим ~25 ккал/моль. Однако согласно расчетам, траектория протона лежит вне плоскости углеродного скелета молекулы (перенос протона в плоскости молекулы оказывается энергетически невыгодным); при этом перенос протона приводит к нарушению сопряжения в результате выхода атомов углерода цепи из одной плоскости. В результате перенос протона практически не меняет длин связей углерод–углерод в цепи и их значения в структуре с протоном у нитрильной группы близки к расчетным для исходной структуры с протонированной аминогруппой. При протонировании нитрильной группы происходит переориентация дипольного момента молекулы относительно исходной структуры; однако полная энергия молекулы меняется незначительно.

Таким образом, методом B3LYP/6-31+G** изучено совместное влияние донорной и акцепторной групп в модельных молекулах ω-диметиламинополиенов $(CH_3)_2N(CH{=}CH)_nCH{=}C(CN)_2$, $n = 1–3$.

В основном электронном состоянии молекулы влияние заместителя на конце углеродной цепи на длины валентных связей углерод–углерод ослабевает примерно на порядок с удалением от заместителя на два звена углерод–углерод. Область изменений составляет пять связей углерод–углерод, далее эффект заместителя затухает. При удлинении цепи сопряжения наблюдается усиление влияния заместителя на длины валентных связей; при этом амплитуда отклонений от равновесной длины углерод–углерод в незамещенном полиене возрастает, а отклонения от аддитивности эффекта донорной и акцепторной групп уменьшаются. Расчеты молекулы в нижнем триплетном электронно-возбужденном состоянии не показывают затухания эффекта заместителя в изменении длин связей C–C вдоль цепи.

Для реакции внутримолекулярного перехода протона от донорной аминогруппы к акцепторной нитрильной в "циклических" (*цис*-) конформерах молекул H_2N–CH=CH–CN и H_2N–CH=CH–CH=CH–CN проведен анализ сечения поверхности потенциальной энергии. Показано, что в цис-конформере H_2N–CH=CH–CN траектория протона лежит в плоскости молекулы, и переходным состоянием реакции является структура, в которой связи углерод–углерод выровнены; и протон занимает центральное положение между атомами азота. Барьер прямой реакции переноса составляет порядка 40 ккал/моль, обратной – 30 ккал/моль. В псевдоциклическом конформере H_2N–CH=CH–CH=CH–CN перемещение протона от аминогруппы к нитрильной сопровождается выходом атомов углерода из одной плоскости с ослаблением сопряжения, а перенос протона на нитрильную группу не приводит к заметному изменению длин валентных связей углеродной цепи. Барьер переноса протона ниже, чем в цис-конформере H_2N–CH=CH–CN, и примерно одинаков для прямой и обратной реакции.

Полученные результаты представляют новые данные о механизме кооперативных взаимодействий в сопряженных системах с донорно-акцепторным взаимодействием, в частности, о механизме совместного влияния донора и акцептора на концах цепи на перенос заряда (электрона и протона) вдоль цепи в основном и электронно-возбужденном состоянии молекулярной системы. Установление взаимозависимостей структура–свойства в подобных системах облегчает поиск ДπА-соединений с заданными физико-химическими свойствами, которые в последние годы находят применение в микроэлектронике и нелинейной оптике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shen Z.L., Burrows P.E., Bulovic E. et al.* // Science. 1997. V. 276. P. 2009.
2. *Pei Q.B., Yu G., Zhang C. et al.* // Ibid. 1995. V. 269. P. 1086.
3. *Halls J.J.M., Walsh C.A., Greenham N.C. et al.* // Nature. 1995. V. 376. P. 498.
4. *Katz H.E., Bao Z.N., Gilat S.L.* // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. P. 359.
5. *Wang D.L., Gong X., Heeger P.S et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2002. V. 99. P. 49.
6. *Rettig W., Dekhtyar M.* // Chem. Phys. 2003. V. 293. P. 75.
7. *Бердюгин В.В., Буштейн К.Я., Аникин Н.А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1560.
8. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S.,*

Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.H., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C. and Pople J.A. // Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

9. *Myers A.B., Mathies R.A., Tannor D.J., Heller E.J.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 1357.
10. *Hemley R.J., Dawson J.I., Vajda V.* // Ibid. 1982. V. 78. P. 2915.
11. *Шорыгин П.П., Иванова Т.М.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 15. С. 176.
12. *Красная Ж.А., Стыценко Т.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 855.
13. *Marder S.R., Perry J.W., Tiemann B.G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 2524.
14. *Исаев А.Н., Шорыгин П.П.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2221.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2306–2312

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ И ПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА В ЖИДКОМ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

© 2009 г. И. В. Федорова*, М. Г. Киселев, Л. П. Сафонова****

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

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

E-mail: fiv@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 20.11.2008 г.

Впервые методом молекулярно-динамического (МД) моделирования изучены структурные и энергетические параметры H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, $(ДМФА)H^+$ (протонированный ДМФА) в жидком N,N-диметилформамиде (ДМФА). Ранжированные функции распределения применены для нахождения преимущественной ориентации ближайших соседей около H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, ДМФА и $(ДМФА)H^+$. Определена наиболее вероятная структура образующихся водородно-связанных комплексов. Показано, что H_3PO_4 образует водородные связи с двумя молекулами ДМФА, а $H_2PO_4^-$ и $(ДМФА)H^+$ – с одной. Установлено, что зависимость энергий кулоновского взаимодействия от расстояния между H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, $(ДМФА)H^+$ и ДМФА имеет вид затухающих осцилляций, что характерно для межмолекулярных взаимодействий в чистом ДМФА. МД моделирование тройной системы $H_2PO_4^-$ – $(ДМФА)H^+$–ДМФА показало высокую вероятность образования контактной ионной пары.

Благодаря быстрому развитию методов компьютерного моделирования жидкостей появилась возможность не только рассчитывать экспериментально наблюдаемые физико-химические свойства, но и находить на молекулярном уровне механизмы ряда процессов. В связи с этим методы компьютерного моделирования широко используются при изучении явлений сольватации. В настоящей работе проведено молекулярно-динамическое моделирование H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, ДМФА и $(ДМФА)H^+$ в жидком ДМФА. Следует отметить, что если эффекты гидратации фосфорной кислоты и ее ионов хорошо изучены [1–4], то данные о сольватации в органических растворителях практически отсутствуют.

Одним из важных, но до сих пор открытым вопросом компьютерного моделирования, является определение потенциалов межмолекулярного взаимодействия изучаемых в работе систем. Анализ литературных данных [5—10] показал, что потенциал OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) многократно тестировался различными авторами. Показано, что он позволяет описывать структурные свойства не только жидких амидов и их водных растворов, но и гидратацию белков, поэтому силовое поле, полученное на основе OPLS, включено в ряд коммерческих программ для биомолекулярного моделирования. Так, в работах [6—8] изучена структура и свойства жидких амидов. Рассчитаны значения плотности и энтальпии испарения для формамида, N-метилформамида и N,N-диметилформамида, которые находятся в соответствии с экспериментальными значениями. Кроме того, авторы показали хорошее согласие при сравнении структуры, определенной по результатам молекулярно-динамического (МД) моделирования, с данными, полученными методами рентгеноструктурного анализа, рассеяния медленных нейтронов и электронной дифракции. В связи с этим данный потенциал использовался как для моделирования чистого ДМФА, так и для H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ и $(ДМФА)H^+$ в ДМФА. Данная работа является продолжением проведенных ранее исследований системы ортофосфорная кислота – N,N-диметилформамид физико-химическими [11–13] и квантово-химическими методами [14].

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Геометрические параметры молекул и ионов H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, ДМФА и $(ДМФА)H^+$ получены квантово-химическим расчетом на основе метода функционала плотности, используя гибридный фунционал B3LYP с базисным набором 6-31G(*d*,*p*). Атомные заряды определены с использованием процедуры CHELPG. Все квантово-химические расчеты выполнены с помощью программного па-

кета GAUSSIAN-98 [15]. Геометрические и электронные параметры молекулы фосфорной кислоты были опубликованы ранее в работах [14, 16–19]. Рассчитанные структурные и электронные характеристики иона $H_2PO_4^-$ хорошо согласуются с литературными данными [17, 20]. Геометрия и заряды на атомах ДМФА также получены из квантово-химических расчетов и опубликованы в работах [14, 21–23]. Известно, что донорные свойства молекулы ДМФА реализуются за счет неподеленных электронных пар кислорода карбонильной группы и атома азота [11, 14, 24, 25]. Соответственно, катион (ДМФА)H^+ может иметь две формы: кетонную и енольную (в первой водород связан с азотом, во второй – с кислородом). Проведенные квантово-химические расчеты показали, что енольная форма (ДМФА)H^+ энергетически более выгодная (разница энергий между енольной и кетонной формами составляет 73.1 кДж/моль). Аналогичные выводы были получены авторами работы [26]. В связи с этим в МД моделировании была рассмотрена только енольная форма катиона (ДМФА)H^+.

МД-моделирование ДМФА, а также H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ и (ДМФА)H^+ в ДМФА проводилось в каноническом (*NVT*) ансамбле при $T = 298.15$ K с использованием программного пакета GROMACS [27]. Детали МД-процедуры подробно рассмотрены в ряде работ [28–34]. Отметим, что каждая из метильных $C_м$ (CH_3)- и формильная $C_ф$ (CH)-группы ДМФА и (ДМФА)H^+ описывались как объединенный центр взаимодействия. Кубическая ячейка с периодическими граничными условиями содержала одну изучаемую частицу и 511 молекул ДМФА. Объем ячейки (V) соответствовал экспериментальным данным по плотности чистого ДМФА (0.9445 г/см^3). Ньютоновские уравнения движения частиц интегрировались с помощью алгоритма "leap-frog" с шагом по времени 2 фс. Внутримолекулярные связи удерживались "жесткими" (т.е., сохраняющими постоянную длину) с помощью алгоритма Shake. Время моделирования составляло 1 нс для установления термодинамического равновесия и 300 пс на равновесном участке для накопления данных. Межмолекулярные взаимодействия рассчитывались как сумма атом-атомных взаимодействий и обрезались на расстоянии 0.198 Å, равном половине длины ребра расчетной ячейки.

Атом-атомные функции радиального распределения (ФРР) рассчитаны по формуле:

$$g(r) = \frac{Vn(r)}{4\pi r^2 N \Delta r}, \qquad (1)$$

где V – объем моделируемой ячейки, N – число частиц в ней, $n(r)$ – число атомов, располагающихся в шаровом слое от r до $r + \Delta r$ от выделенного атома.

Энергия межмолекулярного взаимодействия (U) рассматривалась как сумма ван-дер-ваальсова ($U_{вдв}$) и электростатического ($U_{эл}$) взаимодействий, которые рассчитывались по соотношениям:

$$U_{эл} = \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \qquad (2)$$

где q – эффективные заряды атомов, r – расстояние между ними.

$$U_{вдв} = \sum_i \sum_{i \neq j} 4\varepsilon_{ij}\left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right), \qquad (3)$$

где σ и ε – постоянные, которые брались из параметров OPLS модели [27].

Угол между векторами дипольных моментов связи рассчитывался по формуле:

$$\cos\varphi = \mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2, \qquad (4)$$

где $\mathbf{d}_1$ и $\mathbf{d}_2$ – вектора дипольных моментов связи молекул.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурные характеристики изученных систем. Рассчитанные по уравнению (1) атом-атомные ФРР систем ДМФА–ДМФА и (ДМФА)H^+–ДМФА, H_3PO_4–ДМФА и $H_2PO_4^-$–ДМФА приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Сразу же отметим, что центры масс молекул ДМФА и H_3PO_4 близки к атомам N и P. Атом-атомные ФРР ДМФА–ДМФА (см. рис. 1) соответствуют результатам моделирования в работах [6–8] с тем же самым потенциалом OPLS, что свидетельствует о корректном проведении компьютерного эксперимента. Кроме того, рассчитанные значения плотности (0.9445 г/см^3) и энтальпии испарения (45.76 кДж/моль) для N,N-диметилформамида находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями [35–37]. Заметим, что для чистого ДМФА значительных пиков на атом-атомных ФРР на расстояниях <3 Å не наблюдается (см. рис. 1), а, следовательно, в системе не происходит образования водородной связи. Аналогичный вывод был сделан в [38] на основании данных по рентгеновской дифракции и в [39] при измерении диэлектрической проницаемости раствора ДМФА–CCl_4.

В системе (ДМФА)H^+–ДМФА наблюдаются сильные изменения ряда атом-атомных ФРР по сравнению с ДМФА–ДМФА. Высота пиков на $g_{OO}(r)$ и $g_{OH(O)}(r)$ (ДМФА)H^+–ДМФА и их положение указывают на образование в изученной системе водородной связи. Межмолекулярные расстояния O...H(O) и O...O для системы (ДМФА)H^+–ДМФА составляют 1.41 и 2.39 Å соответственно. Эти расстояния значительно короче, чем стандартные

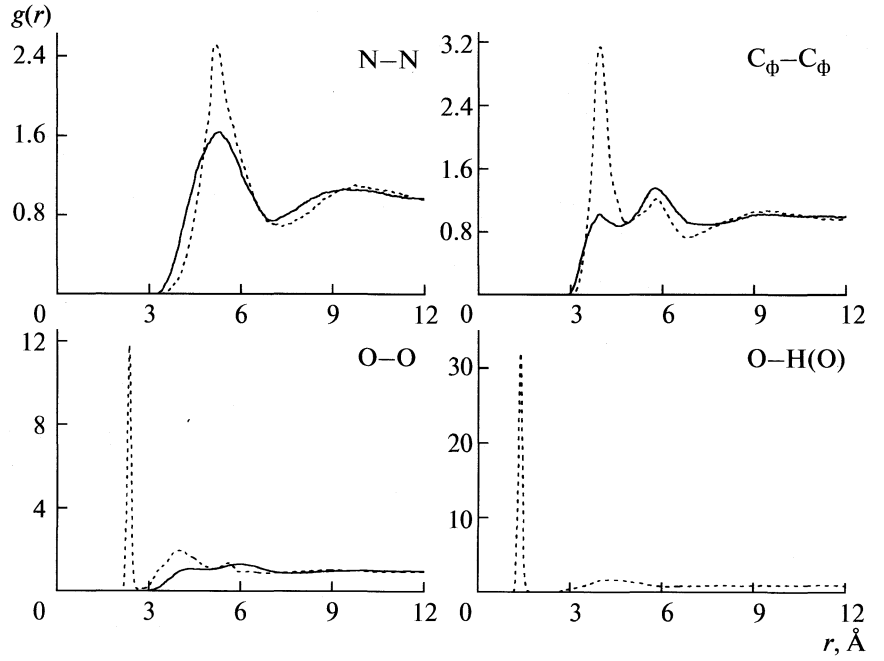


Рис. 1. Атом-атомные функции радиального распределения для систем (ДМФА)H^+–ДМФА (пунктирная линия) и ДМФА–ДМФА (сплошная линия).

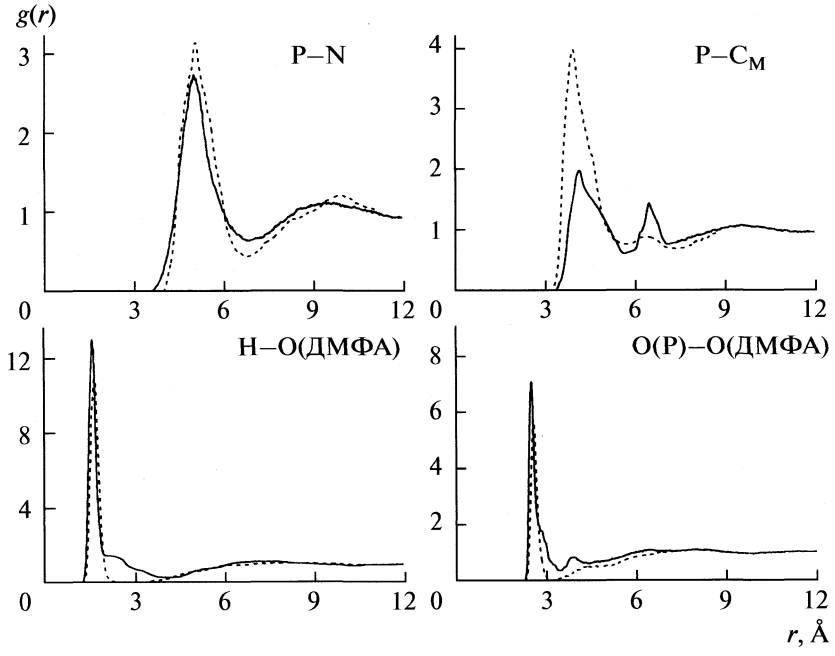


Рис. 2. Атом-атомные функции радиального распределения для систем H_3PO_4–ДМФА (сплошная линия) и $H_2PO_4^-$ – ДМФА (пунктирная линия).

значения длины водородной связи O...O [40], однако в литературе описан случай обнаружения такой короткой водородной связи в кристаллическом состоянии в подобной системе [41]. Высокий пик на $g_{CфCф}(r)$ (ДМФА)H^+–ДМФА в сравнении с чистым ДМФА объясняется тем, что формильный атом углерода ($C_ф$) связан с атомом кислорода ДМФА, участвующим в образовании водородной связи. Следует также отметить, что пик на $g_{NN}(r)$ для ДМФА–(ДМФА)H^+ гораздо вы-

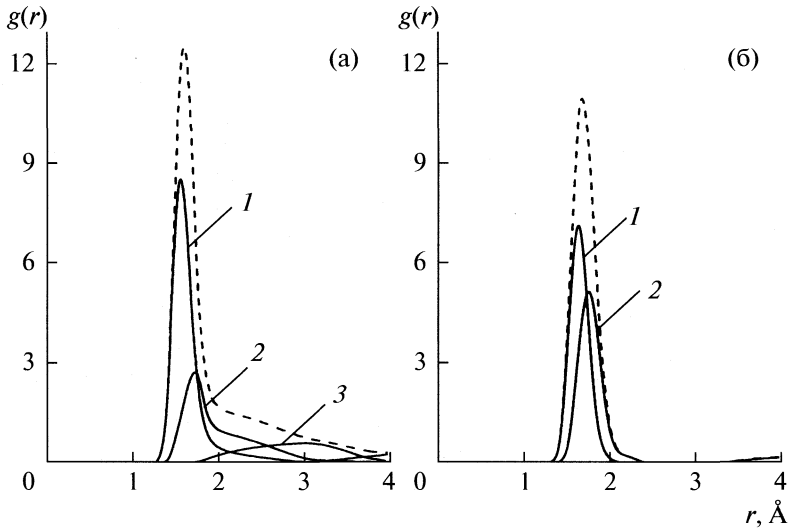


Рис. 3. Ранжированные функции радиального распределения расстояний H...O(ДМФА) в системах H_3PO_4–ДМФА (а), $H_2PO_4^-$–ДМФА (б) (пунктирная линия – полная ФРР); *1–3* – 1–3 сосед соответственно.

ше, чем для ДМФА–ДМФА, хотя его положение одинаково для обеих систем. Следовательно, несмотря на то, что в системе (ДМФА)H^+–ДМФА появляется высокая вероятность образования водородной связи, расстояние между центрами масс частиц не изменяется, однако возможны конформационные изменения.

Высота пика на $g_{HO(ДМФА)}(r)$ для H_3PO_4–ДМФА (см. рис. 2) и его положение, соответствующее расстоянию H...O(ДМФА) 1.614 Å (в газовой фазе рассчитанная величина методом B3LYP/6-31++G** составляет 1.634 Å [14]), указывает на высокую вероятность образования в системе водородной связи. Высокий и узкий пик на ФРР H_3PO_4–ДМФА наблюдается также между O(H)...O(ДМФА), межатомное расстояние составляет 2.517 Å (в газовой фазе 2.633 Å [14]). Отметим, что длины водородной связи в системе H_3PO_4–ДМФА короче, чем их значения в [14], возможно, вследствие переоценки силовым полем OPLS кулоновского взаимодействия. При сравнении ФРР $H_2PO_4^-$ и H_3PO_4 в ДМФА (см. рис. 2) наблюдается не только уменьшение высоты пиков на $g_{HO(ДМФА)}(r)$ и $g_{O(H)O(ДМФА)}(r)$ в случае $H_2PO_4^-$, но и смещение их положения в сторону дальних межатомных расстояний (расстояние H...O(ДМФА) и O(H)...O(ДМФА) равны 1.678 и 2.593 Å соответственно), что свидетельствует об ослаблении водородной связи. Увеличение высоты пика на $g_{PCM}(r)$ для $H_2PO_4^-$–ДМФА в сравнении с H_3PO_4–ДМФА объясняется тем, что метильные группы молекулы ДМФА, имеющие положительный заряд, преимущественно ориентированы по направлению отрицательно заряженного иона $H_2PO_4^-$. Заметим, что положение пиков на $g_{PN}(r)$ и $g_{PCM}(r)$, как для H_3PO_4, так и для $H_2PO_4^-$ остается постоянным, а, следовательно, все изменения связаны с различной ориентацией ДМФА около H_3PO_4 и $H_2PO_4^-$.

Поскольку молекула фосфорной кислоты имеет три –OH-группы, которые потенциально являются донорами протонов, то число водородных связей с ДМФА может быть различным. Для изучения преимущественной ориентации ближайших соседей около H_3PO_4 и $H_2PO_4^-$ проведен анализ ранжированных функций радиального распределения (РФРР) [42]. Смысл РФРР заключается в разбиении корреляционных функций на распределения плотности вероятности первого, второго и т.д. ближайшего соседа вокруг выбранной частицы. В результате, суммирование таких плотностей вероятности дает полную корреляционную функцию. Как видно из рис. 3а, для H_3PO_4–ДМФА пик на полной $g_{HO(ДМФА)}(r)$ определяется первыми тремя ближайшими соседями ДМФА с разной долей вероятности: 0.52; 0.33; 0.15. Тогда как для иона $H_2PO_4^-$ в ДМФА (см. рис. 3б) первый пик на полной корреляционной функции $g_{HO(ДМФА)}(r)$ описывается двумя ближайшими соседями, причем вероятность их практически одинаковая: 0.56; 0.44.

Нами также рассчитаны вероятности распределения косинуса угла φ между векторами дипольных моментов связи O-H молекулы H_3PO_4 или иона $H_2PO_4^-$ и $C_Ф$ = O молекулы ДМФА по уравнению (4). Зависимости углового распределения ближайших соседей ДМФА около H_3PO_4 и $H_2PO_4^-$ пред-

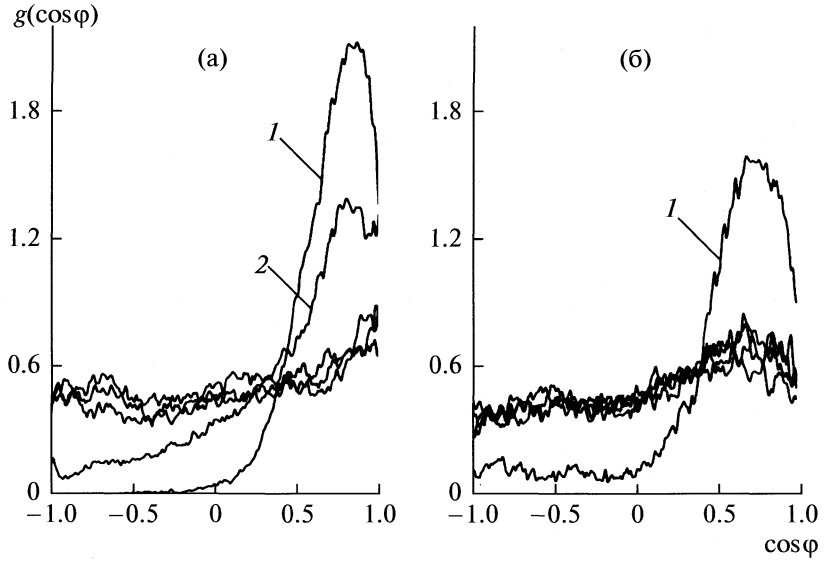


Рис. 4. Распределение косинуса угла между векторами дипольных моментов связей $C_Ф$ = O в ДМФА и (а) O–H в H_3PO_4, (б) O–H в $H_2PO_4^-$; *1* и *2* – 1 и 2 сосед соответственно.

ставлены на рис. 4. Характерные два максимума для системы H_3PO_4–ДМФА наблюдаются на $g(\cos\varphi)$ (см. рис. 4а). Согласно геометрическому критерию водородной связи ($R_{OO} \le 2.5$ Å и <OHO $\ge 140°$) [40] H_3PO_4 образует две водородные связи с ближайшими соседями ДМФА. При этом, как видно из рис. 3а и 4а, второй сосед ДМФА имеет несколько меньшую вероятность образования водородной связи с молекулой H_3PO_4, чем первый. Для $H_2PO_4^-$ – ДМФА на $g(\cos\varphi)$ имеется только один выраженный максимум (см. рис. 4б). Следовательно, $H_2PO_4^-$ образует водородную связь только с первым ближайшим соседом ДМФА. Заметим, что второй сосед ДМФА, имея ту же вероятность образования водородной связи, что и первый (см. рис. 3б), находится вблизи иона только за счет кулоновского взаимодействия.

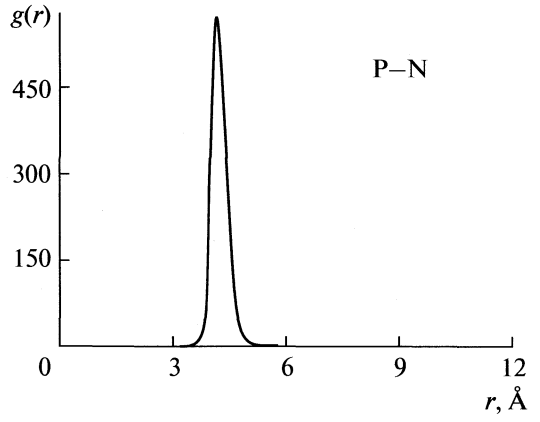


Рис. 5. Атом-атомная функция радиального распределения расстояний между центрами масс частиц $H_2PO_4^-$ и $(ДМФА)H^+$ в системе $H_2PO_4^-$ – $(ДМФА)H^+$–ДМФА.

В работе также проведено МД моделирование тройной системы $H_2PO_4^-$–$(ДМФА)H^+$–ДМФА. Высокий и узкий пик на ФРР атомов P и N, ответственных за центры масс ионов $H_2PO_4^-$ и $(ДМФА)H^+$ в ДМФА, и его положение (см. рис. 5) свидетельствует об образовании контактной ионной пары. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [12, 43], в которых показано низкое значение константы диссоциации фосфорной кислоты ($K_{дис} = 10^{-6} - 10^{-8}$).

Энергетические характеристики изученных систем. Данные, имеющиеся в литературе [44–48] о характере доминирующих межмолекулярных взаимодействий в чистом ДМФА, противоречивы. Однако большинство авторов [5, 8, 49, 50] склоняются к тому, что преобладающим фактором являются диполь-дипольные взаимодействия и для структуры чистого ДМФА характерно наличие так называемых "stack" конфигурации димеров, когда молекула располагается в параллельной плоскости над другой так, что вектора дипольных моментов оказываются антипараллельными.

Расчет энергии взаимодействия (U) и ее составляющих $U_{вдв}$ и $U_{эл}$ в чистом ДМФА, рассчитанных по формулам (2), (3), показал наличие осцилляции в величинах энергий в зависимости от расстояния, что, безусловно, связано с определенной структурой ДМФА. Следует отметить, что осцилляция в межмолекулярных взаимодействи-

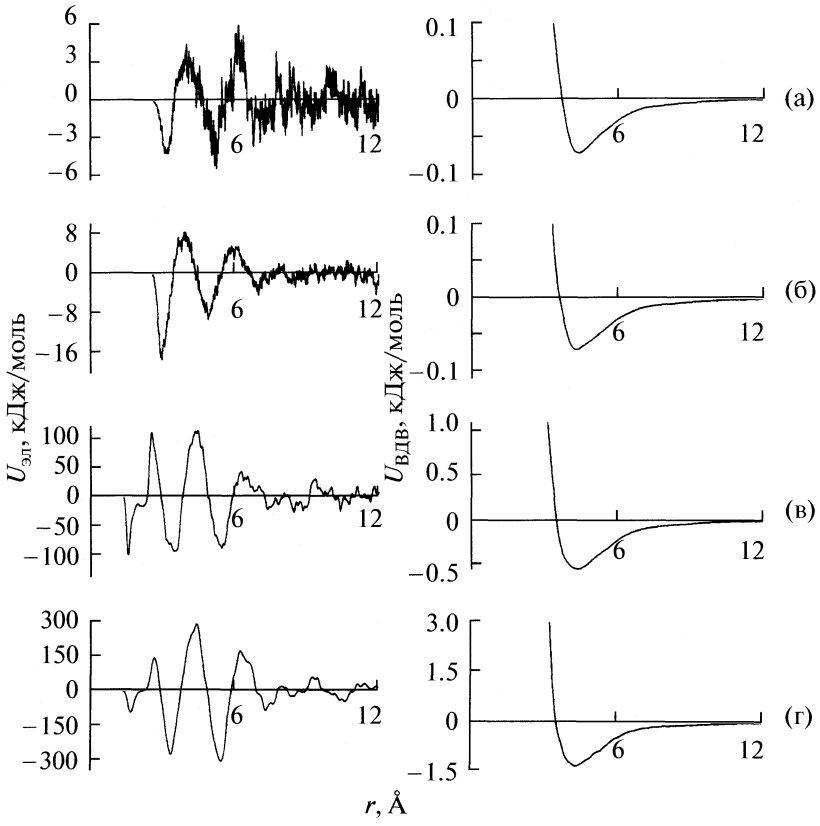


Рис. 6. Средние значения энергии ван-дер-ваальсовых ($U_{вдв}$) и электростатических ($U_{эл}$) взаимодействий ДМФА (а), $(ДМФА)H^+$ (б), H_3PO_4 (в) и $H_2PO_4^-$ (г) с ДМФА.

ях сохраняется и для H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, $(ДМФА)H^+$ в ДМФА, причем, характерно наличие дальних корреляций (~ до 8 Å). На рис. 6 приведены зависимости энергии ван-дер-ваальсовых и электростатических взаимодействий H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ и $(ДМФА)H^+$ с ДМФА. Из рис. 6 видно, что электростатические взаимодействия вносят основной вклад в общую потенциальную энергию для всех исследуемых систем. Заметим, что энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия для H_3PO_4 и $(ДМФА)H^+$ положительна за счет образования сильной водородной связи, приводящей к уменьшению межмолекулярных расстояний. В то время как для системы ДМФА–ДМФА, в которой нет образования водородных связей, и в $H_2PO_4^-$ – ДМФА, где наблюдается слабая водородная связь, $U_{вдв}$ имеет отрицательное значение.

В результате работы определена наиболее вероятная структура водородно-связанных комплексов H_3PO_4–ДМФА, $H_2PO_4^-$–ДМФА и $(ДМФА)H^+$–ДМФА. Показано, что H_3PO_4 образует водородные связи с двумя молекулами ДМФА, а $H_2PO_4^-$ и $(ДМФА)H^+$ – с одной. Установлено, что зависимость энергий кулоновского взаимодействия от расстояния между H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, $(ДМФА)H^+$ и ДМФА имеет вид затухающих осцилляций, что характерно для межмолекулярных взаимодействий в чистом ДМФА. МД моделирование тройной системы $H_2PO_4^-$–$(ДМФА)H^+$–ДМФА показало высокую вероятность образования контактной ионной пары.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00288).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ebner C., Onthong U., Probst M.* // J. Mol. Liquids. 2005. V. 118. P. 15.
2. *Kameda Y., Sugawara K., Hosaka T. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2000. V. 73. P. 1105.
3. *Aihara Y., Sonai A., Hattori M., Hayamizi K.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 24999.
4. *Caminitri R., Cucca P., Atzei D.* // Ibid. 1985. V. 89. P. 1457.
5. *Jorgensen W.L., Swenson C.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 3. P. 569.

6. *Jorgensen W.L., Swenson C.J.* // Ibid. 1985. V.107. № 6. P. 1489.

7. *Lei Y, Li H., Pan H., Han S.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 10. P. 1574.

8. *Chalaris M., Samios J.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 19. P. 8581.

9. *Essex J.W., Jorgensen W.L.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17956.

10. *Gao J., Pavelites J.J., Habibollazadeh D.* // Ibid. 1996. V. 100. P. 2689.

11. *Фадеева Ю.А., Демина Л.И., Горбунова Ю.Г. и др.* // Журн. координац. химия. 2003. Т. 29. № 7. С. 551.

12. *Fadeeva J.A., Shmukler L.E., Safonova L.P., Kinchin A.N.* // J. Mol. Liquids. 2005. V. 121/1. P. 53.

13. *Фадеева Ю.А., Шмуклер Л.Э., Сафонова Л.П.* // Журн. общ. химии. Вып. 2. 2004. С. 197.

14. *Fedorova I.V., Krishtal' S.P., Kiselev M.G., Safonova L.P.* // J. Phys. Chem. 2006. V. 80. Suppl. 1. P. S7.

15. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegelc H.B., Scuseria G.E.* Gaussian 98, Revision A.7. Pittsburg, PA: Gaussian Inc., 1998.

16. *Lagier C.M., Zuriaga M., Monti G., Olivieri A.C.* // J. Phys. Chem Solids. 1996. V. 57. № 9. P. 1183.

17. *Range K., McGrath M.J., Lopez X.* and York D.M. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 1654.

18. *Stefan T., Janoschek R.* // J. Mol. Model. 2000. № 6. P. 282.

19. *Ewig C. S., Van Wazer J.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1965.

20. *Hayes D., Kollman P., Rothenberg S.* // Ibid. 1977. V. 99. № 7. P. 2150.

21. *Zhou X., Krauser J.A., Tate D.R. et al.* // J. Phys. chem. 1996. V. 100. P. 16822.

22. *Schultz G., Hargittai I.* // Ibid. 1993. V. 97. P. 4966.

23. *Vassilev N.G., Dimitriov V.S.* // J. Mol. Struct. 1999. V. 484. P. 39.

24. *Gutman U., Wychera E.* // Inorg. Nucl. Chem. Letters. 1966. V. 2. № 9. P. 257.

25. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1969. С. 432.

26. *Zhang L., Li H., Wang Y., Hu X.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 11016.

27. *Van der Spoel D., VanBuuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Hess B., Feenstra K.A., Lindahl E., Van Drunen R., Berendsen H.J.C.* 2001. Gromacs User Manual version 3.0. Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands Internet: http://www.gromacs.org

28. *Allen M.P., Tildesley D.J.* // Computer Simulation in Chemical Physics.- Dordrecht: Kluwer Academic Publishers 1992.

29. *Ciccoti G., Hoover W.G.* Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems, International school of Physics "Enrico Fermi". Varenna, 1985. P. 219.

30. *Hansen J.P., McDonald I.R.* Theory of Simple Liquids. Academic Press. Second Edition, 1986. P. 431.

31. *Haberlandt R., Frietzsche S., Peinel G., Heinzinger K.* Molecular Dynamic. Grundlagen und Anwendungen. Vieweg. Braunschweig, 1995. P. 252.

32. *Berendsen H.J., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F. et al.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 85. P. 3684.

33. *Hockney R.W.* // Methods Comput. Phys. 1970. V. 9. P. 136.

34. *Ciccotti G., Ferrario M., Ryckaert J.P.* // Mol. Phys. 1982. V. 47. P. 1253.

35. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 80th ed. // Ed. by D.R. Lide. Boca Ration, FL: CRC Press, 1999.

36. *DuPont E.I.*, DMF Product Bulletin; Wilmington, DE: Inc., 1971.

37. *Zegers H.C., Somsen G.J.* // J. Chem. Thermodyn. 1984. 1b. P. 225.

38. *Ohtaki H., Iton S., Yamaguchi I. et al.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983.V. 56. P. 3406.

39. *Kopenci M.M., Laub R.J., Perkovic D.M.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 1595.

40. *Соколова Е.П., Смирнова Н.А.* Межмолекулярные взаимодействия. Основные понятия – СПб: СПбУ, 2008. С. 129.

41. *Behmel P., Jones P.G., Sheldrick G.M., Ziegler M.* // J. Mol. Structure. 1980. V. 69. P. 41.

42. *Keyes T.* // J. Chem.Phys. 1999. V. 110. P. 1097.

43. *Safonova L., Pryhin A., Zatula A.* // Book of Abstracts of the 20th International Conferences on Chemical Thermodynamics. Warsaw. Poland, 2008. P. 27.

44. *Rabinowitz M., Pines A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1585.

45. *Gurunadham G., Thyagarajan G.* // Indian J. Pure Appl. Phys. 1982. V. 20. P. 886.

46. *Галиярова Н.М., Шахпаронов М.И.* Физика и физикохимия жидкостей. М.: МГУ. 1980. Вып. 4. С. 57.

47. *Konrat R., Sterk H.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1291.

48. *Sagarik K., Alrichs R.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 5117.

49. *Gao J., Pavelites J.J., Habibollazadeh D.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 2689.

50. *Puhovski Y.P., Safonova L.P., Rode B.M.* // J. Mol. Liquids. 2003. V. 103–104. P. 15.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2313–2317

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СОРБЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА ЧАСТИЦАМИ МЕЗОПОРИСТОГО СТЕКЛА

© 2009 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: ninel-elt@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.08.2008 г.

При 298 K измерены изменения концентрации растворов четырех образцов полистиролов в четыреххлористом углероде при их взаимодействии с частицами мезопористого стекла. Использованы образцы полистиролов со средневесовыми молекулярными массами 8940, 57400, 187000 и 1500000 Да. К экспериментальным зависимостям начальной скорости поглощения макромолекул полистирола частицами мезопористого стекла применено одноконстантное уравнение кинетики Кармана–Хаула. Вычислены значения начальной скорости поглощения полистиролов и коэффициентов самодиффузии макромолекул в мезопорах сорбента. Обсуждены зависимости кинетических параметров от молекулярной массы и размеров макромолекулярного клубка полистиролов.

Изучение взаимодействия полимеров с твердыми пористыми телами представляет интерес не только для развития теории сорбционных процессов, но и имеет важное практическое значение. При взаимодействии полимеров с твердыми телами нужно учитывать не только молекулярную массу, но и полидисперсность, химическое строение мономерного звена в полимерной цепи, гибкость цепи, растворимость полимера и особенности пористой структуры твердого тела [1–11]. Все эти факторы оказывают существенное влияние также и на скорость процесса взаимодействия полимеров с твердыми телами. Взаимодействие макромолекул полимеров в растворе с пористыми материалами по многим признакам отличается от их взаимодействия с непористыми материалами. Наиболее сильное отличие проявляется во времени достижения адсорбционного равновесия. Обычно время достижения адсорбционного равновесия в системах полимер – растворитель – пористое тело значительно превышает это время для систем с непористыми сорбентами [1, 3, 4, 10, 11].

Низкомолекулярные полимеры поглощаются твердыми телами быстрее, чем высокомолекулярные [1, 3, 10]. В процессе поглощения полидисперсного полимера с течением определенного времени происходит вытеснение низкомолекулярной фракции высокомолекулярной [1, 11]. Процесс взаимодействия твердого тела и полидисперсного полимера с широким молекулярно-массовым распределением протекает на последней стадии весьма медленно, за счет того, что происходит обмен низкомолекулярных фракций на высокомолекулярные в ограниченном объеме твердого тела [1, 11]. Характерный двухстадийный процесс поглощения полистирола на непористой слюде при температуре θ рассмотрен в [6]. Автор отметил быстрое за 30 мин образование монослоя и медленное в течение 100 ч нарастание полислоев полимера на монослойной пленке.

В качестве твердых тел для изучения извлечения (поглощения) полимеров из растворов применяют различные высокодисперсные и пористые материалы на основе диоксида кремния: аэросил, силикагели, силохромы, алюмосиликаты, пористые стекла. Пористые стекла характеризуются весьма узким распределением объема пор по их размерам, что особенно привлекает исследователей, изучающих роль пористой структуры на поведение полимера в ограниченном пространстве [1, 4, 6, 8, 9, 11]. Пористые стекла разработаны С.П. Ждановым в Институте химии силикатов РАН [12]. Их получают выщелачиванием боросиликатного стекла с последующей термообработкой. Пористые стекла широко используются в хроматографии и биохимии для иммобилизации биополимеров.

В настоящей работе процесс поглощения макромолекул полистирола исследован из разбавленных растворов в четыреххлористом углероде частицами мезопористого стекла при 298 K. Для описания начальной скорости поглощения полимера применено уравнение Кармана–Хаула. Вычисленные значения начальной скорости поглощения макромолекул полистиролов мезопористым стеклом и коэффициентов самодиффузии полистиролов в мезопоры сорбента сопоставлены с размерами макромолекулярных клубков полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили образцы полистиролов, синтезированные в Воронежском филиале ВНИИСК. Характеристики образцов полистиролов приведены в табл. 1. Значения

Таблица 1. Средне-весовая молекулярная масса (M_w, Да) и полидисперсность (u) образцов полистирола ($u = M_w/M_n$)

Полистирол	M_w	u
ПС-9	8940	1.08
ПС-57	57400	1.14
ПС-200	187000	1.30
ПС-1500	1500000	2.38

средне-весовой M_w и средне-численной M_n молекулярных масс для каждого образца полистирола вычислены по результатам исследования светорассеяния и осмометрии полистирольных растворов в Воронежском филиале ВНИИСК.

В качестве растворителя взят четыреххлористый углерод (CCl_4) марки "х.ч.", который осушали гранулами цеолита NaA и хранили в темном стеклянном сосуде.

В качестве сорбента служило мезопористое стекло МПС-240 (ГОЗ ВНИИНП, г. Ниж. Новгород) с размером частиц 20 ± 2 мкм. Удельная поверхность сорбента, вычисленная по данным низкотемпературной адсорбции аргона, составила 92 м^2/г. Средний диаметр мезопор и их объем рассчитаны из порограмм и составили 24 нм и 0.54 см^3/г соответственно.

Изучение процесса поглощения макромолекул полистирола из разбавленных растворов в CCl_4 частицами мезопористого стекла проводили в статических условиях при 298 K [3, 11]. В пробирки с притертыми пробками помещали по 0.5 г сорбента, предварительно высушенного в вакуумном сушильном шкафу при 450 K в течение 6 ч. Затем в пробирки к навеске сорбента приливали по 4 мл раствора полимера в CCl_4 и помещали пробирки в аппарат для встряхивания. Для каждого опыта были взяты одни и те же объем и концентрация раствора полимера. Концентрацию полимера в объемном растворе определяли с помощью жидкостного интерферометра ЛИР-2 (ЛОМО, С.-Петербург) через каждые 15 мин в течение первого часа контакта раствора с частицами сорбентом, затем через каждые полчаса в течение 2 ч, затем через каждый час в течение 6 ч. После 44 ч контакта раствора полистирола с частицами мезопористого стекла измерение концентрации полимера в объемном растворе прекращали.

Количество поглощенного полимера рассчитывали по формуле:

$$\Gamma_i = \frac{m_p}{m_a S}(c_0 - c_i), \qquad (1)$$

где m_p и m_a – массы раствора полимера и сорбента соответственно, S – удельная поверхность сорбента, c_0 и c_i – исходная и текущая (измеряемая) концентрации раствора полимера соответственно. Ошибка определения концентрации раствора полистирола составляла не более 3% для области концентраций $c_i > 1$ мг/г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены зависимости изменения концентрации растворов полистиролов в CCl_4 от времени контакта с частицами мезопористого стекла МПС-240. Из этих зависимостей видно, что, как и предполагалось, скорость поглощения мезопористым стеклом макромолекул полистирола снижается по мере роста молекулярной массы полимера. Наибольшая скорость поглощения макромолекул полимера пористым стеклом МПС-240 наблюдается для низкомолекулярного образца полистирола ПС-9. Высокомолекулярный полистирол ПС-1500 практически не проникает в поровое пространство стекла МПС-240. Как видно на рис. 1. наблюдается заметное возрастание концентрации этого полистирола в объемном растворе. При этом мезопоры пористого стекла заполняются молекулами растворителя – четыреххлористого углерода. Такое концентрирование макромолекул полистирола ПС-1500 в объемном растворе приводит к отрицательной сорбции (дефициту) макромолекул полимера в мезопорах МПС-240. Однако, со временем концентрация полистирола П-1500 в объемном растворе немного снижается. Это указывает на то, что полидисперсный образец полистирола ПС-1500 содержит низкомолекулярную часть, макромолекулы которой способны проникать в мезопоры МПС-240 и тем самым снижать концентрацию полимера в объемном растворе.

За сравнительно быстрым проникновением полимеров ПС-9, ПС-57 и ПС-200 через входные отверстия мезопор сорбента МПС-240 наступает стадия медленного постепенного заполнения порового пространства сорбента с возможной самоорганизацией макромолекулярных структур полимера в ограниченном объеме каждой поры (рис. 1). Эта стадия процесса сопровождается дальнейшим медленным вытеснением молекул растворителя из порового пространства сорбента макромолекулами монодисперсного образца полимера. В случае полидисперсного образца полимера одновременно с вытеснением молекул растворителя из порового пространства сорбента происходит медленная замена уже сорбированных низкомолекулярных макромолекул на высокомолекулярные макромолекулы полимера.

В табл. 2 приведены параметры, характеризующие кинетику процесса поглощения образцов полистиролов ПС-9, ПС-57, ПС-200 и ПС-1500 из растворов в CCl_4 мезопористым стеклом МПС-240. Определены значения концентрации c_p, которые соответствуют времени контакта раствора

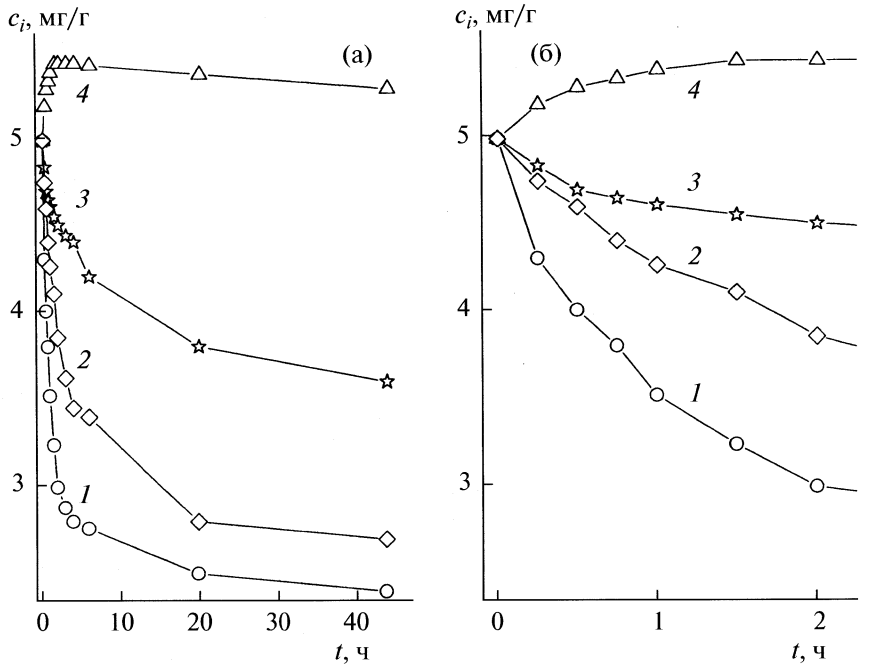


Рис. 1. Изменение концентрации c_i полистирольных растворов от времени контакта с частицами мезопористого стекла МПС-240; t = 44 (а) и 2 ч (б). Образцы полистиролов: ПС-9 (*1*), ПС-57 (*2*), ПС-200 (*3*), и ПС-1500 (*4*); растворитель – CCl_4.

полимера с адсорбентом t = 44 ч и условно принятые как квазиравновесные. Из табл. 2 видно, что с ростом молекулярной массы полимера значения c_p растут, а количество поглощенного полистирола Γ_p снижается. С ростом молекулярной массы образца полистирола также заметно снижаются значения $\partial\Gamma_i/\partial t$ – начальной скорости поглощения макромолекул полистиролов из растворов в CCl_4 мезопористым стеклом ПМС-240.

Значения $\partial\Gamma_i/\partial t$ – начальной скорости поглощения макромолекул полистиролов из растворов в CCl_4 мезопористым стеклом МПС-240 вычислены по уравнению, предложенному в [13] для описания начальной стадии процесса поглощения:

$$\partial\Gamma_i/\partial t = k(c_i - c_p), \qquad (2)$$

где k – кинетический коэффициент.

Для описания зависимости изменения концентрации растворов полистиролов в CCl_4 от времени контакта с мезопористым стеклом МПС-240 нами использовано уравнение Кармана–Хаула [14] и определены границы его применимости для изученных сорбционных систем. В логарифмической форме уравнение Кармана–Хаула принимает слепдующий вид:

$$\lg(c_i - c_p) = \lg 2(c_0 - c_p) - (fD/R^2)t, \qquad (3)$$

где f – безразмерный фактор формы частиц сорбента, D – коэффициент самодиффузии макромолекул полистирола в мезопорах сорбента, R – размер частиц сорбента (для сферической формы это радиус частицы сорбента, для цилиндрической – длина частицы сорбента).

На рис. 2 приведены зависимости скорости поглощения макромолекул полистиролов частицами мезопористого стекла МПС-240 в координатах уравнения Кармана–Хаула. Визуальная оценка приведенных зависимостей указывает на их взаимосвязь с молекулярной массой полистиролов и позволяет определить область применимости уравнения для данных сорбционных систем в интервале от получаса до двух часов контакта раствора полимера с мезопористым стеклом МПС-240.

Из наклона приведенных на рис. 2 зависимостей вычислены занчения D – коэффициентов самодиффузии макромолекул полистиролов в мезопорах стекла МПС-240. Значения коэффици-

Таблица 2. Параметры кинетики абсорбции образцов полистиролов из растворов в CCl_4 мезопористым стеклом МПС-240 при 298 K (c_0 = 5.0 мг/г)

Полистирол	c_p, мг/г	Γ_p, мг/м^2	$\partial\Gamma_i/\partial t$, мг/(м^2 ч) при t = 0.5 ч
ПС-9	2.4	0.57	0.218
ПС-57	2.7	0.49	0.151
ПС-200	3.6	0.32	0.088
ПС-1500	5.3	–0.07	–

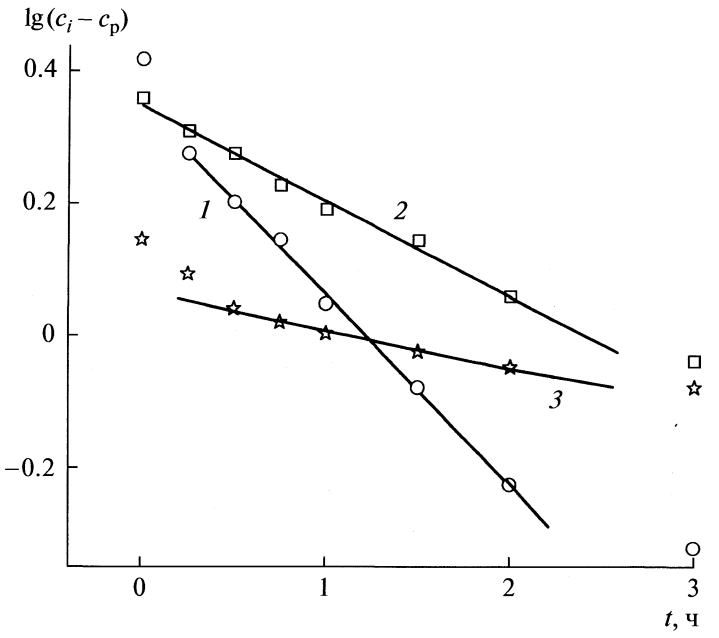


Рис. 2. Применимость уравнения Кармана–Хаула к зависимости $\lg(c_i - c_p)$ от времени контакта полистирольных растворов с частицами мезопористого стекла МПС-240 (t). Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет по уравнению (3). Обозначения см. рис. 1.

ентов самодиффузии для изученных сорбционных систем приведены в табл. 3. В табл. 3 также представлены рассчитанные значения $\langle h^2 \rangle$ – среднеквадратичного радиуса инерции макромолекулярного клубка для изученных образцов полистиролов и значения Δt – временного интервала, в котором выполняется уравнение (3).

Значения $\langle h^2 \rangle$ рассчитаны по уравнению Флори–Фокса [15]

$$\langle h^2 \rangle = ([\eta] M_\eta / \Phi)^{2/3}, \quad (4)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, M_η – средне-вязкостная молекулярная масса, Ф – параметр Флори, равный 2.6×10^{21} моль.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ зависит от молекулярной массы полимера, природы растворителя и температуры, и связана с молекулярной массой полимера следующим эмпирическим соотношением [15]

Таблица 3. Значения $\langle h^2 \rangle$ макромолекулярных клубков полистиролов в растворе CCl_4, значения Δt и D для полистиролов при контакте с мезопористым стеклом МПС-240

Полистирол	$\sqrt{\langle h^2 \rangle}$, нм	Δt, ч	$D \times 10^{-6}$, мм^2/с
ПС-9	8.1	0.25–2.0	2.5
ПС-57	22.6	0.25–2.0	1.2
ПС-200	42.5	0.50–2.0	0.8

$$[\eta] = K M_\eta^\alpha. \quad (5)$$

Для вычисления среднеквадратичного радиуса инерции макромолекулярных клубков полистиролов в растворе CCl_4 при 298 K найдены следующие значения $K = 2.75 \times 10^{-4}$ и $\alpha = 0.69$ [3]. Для системы полистирол – CCl_4 при 298 K совместное решение уравнения (4) и (5) приводит к следующему соотношению

$$\lg M_\eta = 14.78 + 1.78 \lg \langle h^2 \rangle. \quad (6)$$

Анализ данных табл. 3 показал, что макромолекулы полистирола ПС-57 перемещаются в мезопорах сорбента МПС-240 в 2 раза медленнее макромолекул полистирола ПС-9, поскольку размер макромолекулярного клубка полистирола ПС-57 близок к размеру мезопор сорбента. Среднеквадратичный радиус инерции макромолекулярного клубка полистирола ПС-200 в объемном растворе почти в 2 раза превышает средний размер мезопор сорбента. Кажется очевидным, что такой макромолекулярный клубок не сможет проникать в поры сорбента, которые меньше размера клубка. Однако полученные результаты свидетельствуют о том, что макромолекулы ПС-200 медленно проникают в мезопоры, размер которых превышает средний размер пор стекла МПС-240, равный 24 нм. Это может происходить благодаря двум факторам: полидисперсности этого образца полистирола и изменениям конформации макромолекулярных клубков в поле адсорбционных сил. При этом значение коэффи-

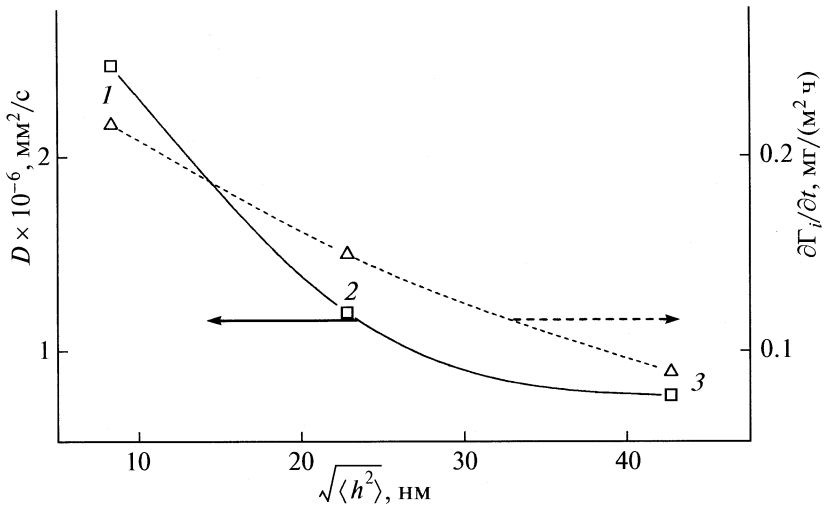


Рис. 3. Зависимость начальной скорости поглощения ($\partial\Gamma_i/\partial t$) и коэффициента самодиффузии макромолекул (D) в мезопорах МПС-240 от среднеквадратичного радиуса инерции макромолекулярного клубка $\sqrt{\langle h^2 \rangle}$ для изученных образцов полистиролов. Обозначения см. рис. 1.

циента самодиффузии макромолекул полистирола ПС-200 в мезопорах сорбента МПС-240 в 3 раза ниже соответствующего значения для полистирола ПС-9 (табл. 3).

На рис. 3 приведены зависимотси $\partial\Gamma_i/\partial t$ – начальной скорости поглощения полистиролов и D – коэффициента самодиффузии макромолекул полистиролов в мезопорах МПС-240 от $\langle h^2 \rangle$ – среднеквадратичного радиуса инерции макромолекулярного клубка полимера. Значения $\partial\Gamma_i/\partial t$ и D для макромолекул изученных образцов полистиролов снижаются с ростом значения $\langle h^2 \rangle$, т.е. скорость процесса поглощения и самодиффузии макромолекул полимера лимитируется размером макромолекулярного клубка и его соотношением с размером пор сорбента.

Таким образом, изучена кинетика поглощения макромолекулярных клубков полистиролов из растворов в CCl_4 частицами мезопористого стекла МПС-240. Показано, что процесс поглощения характеризуется быстрой начальной стадией, которая протекает в первые два часа контакта раствора полимера с сорбентом, и весьма медленной стадией, протекающей в течение 40 ч контакта раствора полистирола с сорбентом.

Процесс поглощения макромолекулярных клубков полистиролов на начальной стадии удовлетворительно описывается уравнением Кармана–Хаула. Рассчитанные с применением этого уравнения коэффициенты самодиффузии макромолекулярных клубков полистиролов в мезопорах стекла МПС-240 лежат в пределах 0.8–2.5 мкм^2/с и существенно зависят от размеров макромолекулярного клубка и молекулярной массы полистирола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липатов Ю.С., Сергеева А.М.* Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. С. 173.
2. *Cosgrove T., Crowley T.L., Vincednt B.* Adsorption from Solution / Ed. by R.H. Ottewill, C.H. Rochester, A.L. Smith. N.Y.: Acad. Press, 1983. P. 287.
3. *Эльтекова Н.А., Назанский А.С., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2112.
4. *Kawaguchi M., Anada S., Nishikawa K.N., Kurata N.* // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 1588.
5. *Dijt J.C., Cohen Stuart M.A., Fleer G.J.* // Ibid. 1994. V. 27. P. 3207.
6. *Terashima H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5252.
7. *Долинный А.И.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. С. 756.
8. *Белякова Л.А., Рогов А.М.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 324.
9. *Липатов Ю.С., Черная В.Н., Тодосейчук Т.Т., Менжерес Г.Я.* // ВМС Сер. А. 2005. Т. 47. С. 456.
10. *Al-Ghout M., Khraishah M.A.M., Ahmad M.N.M., Allen S.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 287. P. 6.
11. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 699.
12. *Жданов С.П., Киселев А.В., Коромальди Е.В. и др.* // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1970. С. 44.
13. *Glueckauf E.* // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 1540.
14. *Carman P.C., Haul R.* // Prog. Roy. Soc. Lond. 1954. V. A 222. P. 109.
15. *Флори П.* // Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2318–2321

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.6

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ Al,Zr-СИЛИКАГЕЛЕЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2009 г. Л. М. Кустов*, В. Ю. Боровков*, О. П. Ткаченко*, Л. А. Бондарь**

**Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва*

***Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев*

E-mail: lmk@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 20.08.2008 г.

Методом ИК-спектроскопии с использованием в качестве молекулы-зонда дейтероацетонитрила изучены кислотные центры Al,Zr-силикагелей с примерно одинаковым содержанием ионов алюминия (~2.4% Al_2O_3) и различной концентрацией ионов Zr. Установлено, что на поверхности таких образцов присутствуют льюисовские кислотные центры двух типов – координационно-ненасыщенные ионы кремния (I) и циркония (II). Увеличение содержания ионов циркония в образцах сопровождается уменьшением интенсивности полосы 2328 $см^{-1}$ в ИК-спектрах, характерной для взаимодействия CD_3CN с льюисовскими кислотными центрами I типа. Высказано мнение, что причиной последнего является уменьшение доступности координационно-ненасыщенных ионов кремния для молекул CD_3CN.

Активность и селективность катализаторов кислотного типа зависят от природы, силы, концентрации поверхностных кислотных центров а также от пористой структуры катализаторов. Для отдельных каталитических процессов микропористые катализаторы являются более эффективными по сравнению с мезо- и крупнопористыми аналогами. Незначительные размеры пор таких материалов препятствуют образованию олигомеров, ведущих к побочным продуктам, что сопровождается повышением выхода основного продукта. В связи с этим интерес представляет разработка методов синтеза и исследование новых микропористых носителей, катализаторов, адсорбентов, в частности силикагелей. Для получения микропористых силикагелей, как известно, необходимо поддерживать такие условия синтеза, которые способствуют формированию глобул минимальных размеров и наиболее плотной их упаковке [1, 2]. Это – сильнокислая среда осаждения и промывки гелей, низкая температура их дегидритации. В работе [3] показано, что введение в силикагели на стадии золеобразования добавок ионов Al и Zr приводит к формированию микро- и ультрамикропористых адсорбентов и в нейтральной среде осаждения (pH7), в которой обычно получают мезопористые образцы. Объясняется это стабилизирующим влиянием ионов Al и Zr на размеры глобул. Поскольку введение ионов металлов в матрицу силикагелей приводит к образованию на поверхности новых активных центров [4], то интерес представляет изучение природы поверхности таких образцов.

Целью настоящей работы является исследование льюисовских кислотных центров Al,Zr-силикагелей методом ИК-спектроскопии с использованием молекул-зондов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые силикагели, содержащие добавки ионов Al и Zr, получены взаимодействием водных растворов серной кислоты, сульфата алюминия, оксихлорида циркония и кремниевокислого натрия при pH7 [3]. После схватывания и синерезиса гели разрезали, отмывали от образовавшихся в ходе синтеза солей дистиллированной водой до отсутствия в промывной воде ионов SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$) и сушили при температуре 293 K. Для сравнения аналогичным методом был получен контрольный образец, содержащий только ионы алюминия и не содержащий ионов циркония. Химический анализ полученных материалов включал определение Al_2O_3 и ZrO_2 и выполнялся стандартными методами. В таблице приведен химический состав изучаемых образцов. Как видно из этих данных, синтезированные адсорбенты имеют примерно одинаковое содержание алюминия и различаются концентрацией ионов циркония.

Активные центры поверхности Al,Zr-силикагелей исследовали методом ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете [5]. Спектры регистрировали в интервале частот 2000–2400 $см^{-1}$ на приборах "Perkin-Elmer 580 B" и "Nicolet Protégé," снабженных специальными приставками, позволяющими проводить исследования в диффузно рассеянном свете. Перед исследованиями

силикагели подвергали ионному обмену с 0.2 М водным раствором NH_4Cl и последующему прокаливанию (773 K, 2 ч) для удаления остаточных ионов Na. В качестве зонда на льюисовские кислотные центры использовали CD_3CN, ранее применявшийся для тестирования бренстедовских и льюисовских кислотных центров оксидов и цеолитов.

Параметры пористой структуры полученных адсорбентов рассчитаны из изотерм адсорбции паров метилового спирта, измеренных на весовой адсорбционно-вакуумной установке.

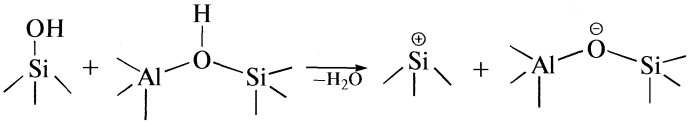
Химический состав и параметры пористой структуры Al,Zr-силикагелей

Образец	$[Al_2O_3]$, мас. %	$[ZrO_2]$, мас. %	S, $м^2/г$	V_s, $см^3/г$	$d_{ср}$, нм
1	2.24	–	510	0.49	3.84
2	2.24	1.13	540	0.47	3.35
3	2.24	2.20	645	0.41	2.54
4	2.49	3.85	660	0.35	2.12
5	2.64	7.76	630	0.30	1.90

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке приведены ИК-спектры дейтероацетонитрила, адсорбированного на Al,Zr-силикагелях с различным содержанием ионов Zr и на контрольном образце. В спектре CD_3CN, адсорбированного на контрольном силикагеле, содержащем только ионы алюминия (рисунок а), присутствуют две интенсивные полосы поглощения с максимумами при 2272 и 2328 $см^{-1}$. Это свидетельствует о наличии на поверхности исследуемого образца двух типов активных центров. Откачка адсорбированного CD_3CN при температуре 293 K приводит к уменьшению интенсивности полосы 2272 $см^{-1}$, а при температуре 393 K – к ее исчезновению (рисунок а), что вызвано удалением молекул, слабо удерживаемых на поверхности. Полоса 2328 $см^{-1}$ не исчезает при откачке адсорбата как при температуре ~293 K, так и при 393 K и, согласно [6], относится к колебаниям молекул, удерживаемых на льюисовских кислотных центрах.

В соответствии с [4], на поверхности силикагелей с добавками ионов алюминия после их термовакуумной обработки при 623 K присутствуют изолированные терминальные Si–OH-группы и льюисовские кислотные центры – трехкоординированные ионы кремния. Полосу 2272 $см^{-1}$ в спектрах контрольного образца, вероятно, можно отнести к молекулам, физически адсорбированным на терминальных Si–OH-группах, поскольку она легко исчезает при откачке CD_3CN. Полоса 2328 $см^{-1}$, вероятно, вызвана колебаниями связи C–N-молекул CD_3CN, более прочно удерживаемых на координационно-ненасыщенных ионах кремния. Образование последних, в соответствии с [4], происходит по схеме



(1)

при температуре 623 K за счет удаления терминальной Si–OH-группы и протона наиболее близко расположенной к ней мостиковой – Si(OH)Al-группы.

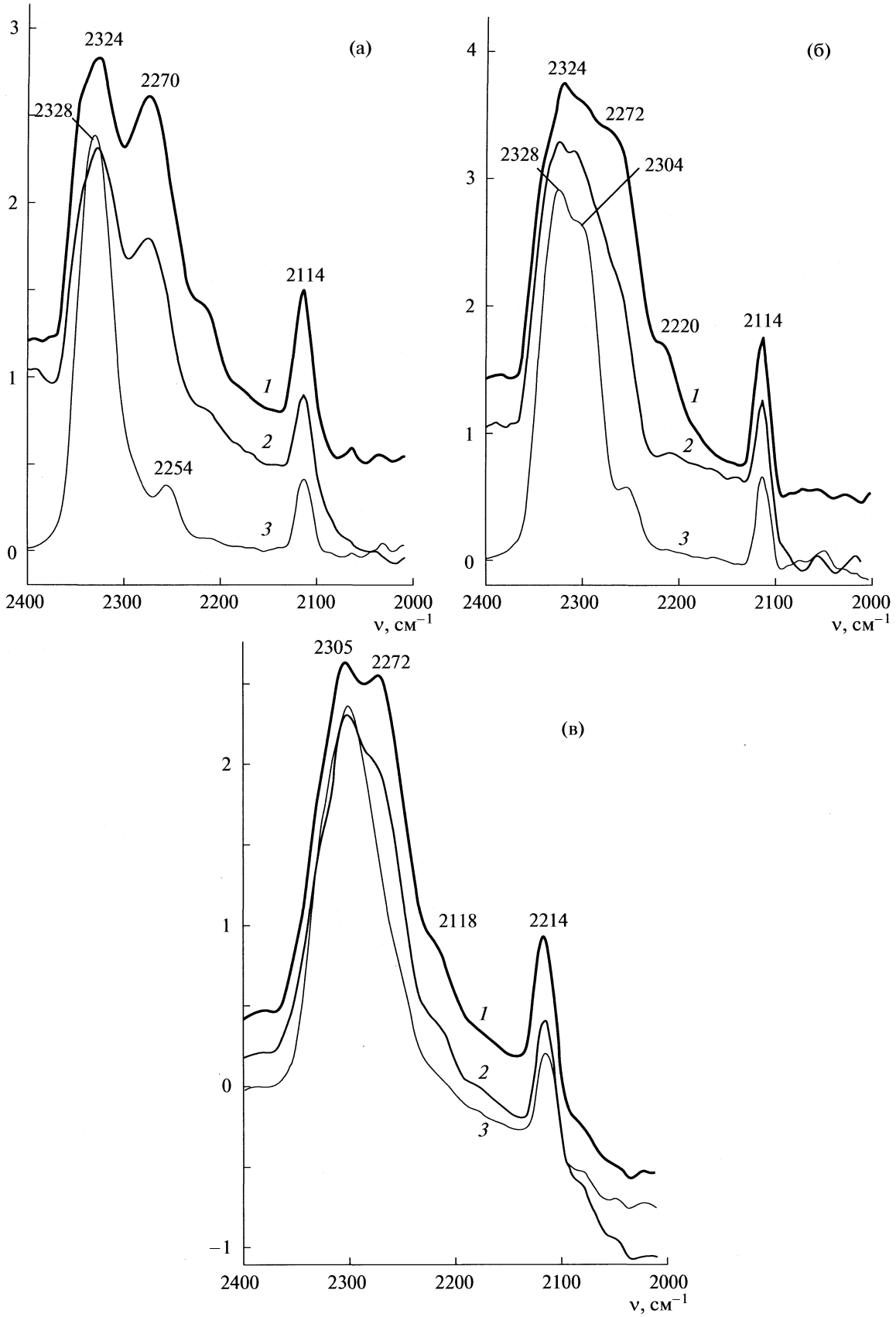
Из полученных данных можно сделать вывод о том, что на поверхности контрольного алюмосиликагеля после термовакуумной тренировки при 623 K бренстедовские кислотные центры отсутствуют. Таким центрам в ИК-спектрах адсорбированного CD_3CN, согласно [7], принадлежат полосы в области 2290–2300 $см^{-1}$.

В спектрах контрольного образца, как и в спектрах всех последующих образцов, присутствуют также полосы 2114 и 2254 $см^{-1}$, характеризующие симметричные(ν_s) и антисимметричные (ν_{as}) колебания группы CD_3 молекул CD_3CN [7, 8]. Эти полосы не претерпевают существенных изменений при адсорбции CD_3CN на различных образцах.

Введение в силикагели наряду с ионами алюминия небольших количеств ионов циркония (образец 2, 1.13 мас. % ZrO_2) приводит к появлению в спектрах новой полосы с максимумом при 2305 $см^{-1}$ (рисунок б). Эта полоса, в соответствии с [6], вызвана формированием на поверхности новых льюисовских кислотных центров. Последующее увеличение содержания ионов циркония в образцах 3, 4, 5 (рисунок в) приводит к постепенному росту интенсивности этой полосы в ИК-спектрах адсорбированного CD_3CN. Это позволяет предположить, что новыми льюисовскими кислотными центрами, возникающими на поверхности алюмосиликагелей при введении в них циркония, являются координационно-ненасыщенные ионы циркония.

Последние могут образовываться по схеме

$$[ZrO_4(H_2O)_2]^{4-} \xrightarrow{-2H_2O} [ZrO_4]^{4-} \qquad (2)$$



ИК-спектры CD_3CN, адсорбированного на образце 1 (а), 2 (б) и 5 (в) после адсорбции (*1*) и последующего вакуумирования при 293 (*2*) и 393 K (*3*).

посредством удаления при термообработке молекул воды или ОН-групп из внутренней координационной сферы октаэдрически координированных ионов циркония, как это характерно для Zr-силикагелей [4].

В то же время интенсивность полосы 2328 $см^{-1}$, вызванной присутствием на поверхности координационно-ненасыщенных ионов кремния, с ростом содержания ионов циркония в образцах 3 и 4 уменьшается и в спектре образца 5 она исчезает полностью (рисунок в). Поскольку концентрация ионов алюминия во всех изучаемых образцах примерно постоянна, то постоянным должно бы оставаться и количество координационно-ненасыщенных ионов кремния, образующихся на поверхности по механизму (1). Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы 2328 $см^{-1}$, вероятно, вызвано не уменьшением количества таких центров, а уменьшением их доступности для молекул CD_3CN.

Общепризнано, что ионы алюминия встраиваются в структуру кремнеземов путем изоморфного замещения ионов кремния. Литературные данные относительно расположения ионов циркония в структуре кремнеземов противоречивы [5, 9]. В работе [9] не наблюдалось заметного обогащения поверхности кремнезема цирконием при увеличении его содержания до 50% мол. В то же время в работе [5] показано, что, вследствие значительно больших по сравнению с кремнием радиусов, ионы циркония не входят в структуру силикагелей путем изоморфного замещения Si^{4+}, а присоединяются к поверхности глобул через концевые Si–OH-группы. Такое расположение крупных ионов Zr может привести к уменьшению доступности других, близко расположенных, поверхностных центров, в том числе и координационно-ненасыщенных ионов кремния. Отмеченное блокирование активных поверхностных центров, вероятно, будет сильнее в образцах с большим содержанием циркония.

Доступность активных поверхностных центров молекулам адсорбатов зависит также от размера пор исследуемых образцов. В таблице приведены параметры пористой структуры изучаемых образцов. Из этих данных следует, что все исследуемые образцы относятся к микромезопористым адсорбентам по классификации М.М. Дубинина [9]. Они имеют развитую удельную поверхность и небольшой обьем сорбционных пор, причем с увеличением содержания ионов Zr в образцах объем и диаметр пор уменьшаются а удельная поверхность увеличивается. Отметим, что аналогичные закономерности были установлены ранее для силикагелей, содержащих добавки ионов циркония или алюминия [10, 11]. Исходя из этого можно предположить, что доступность поверхности молекулам CD_3CN будет уменьшаться при переходе от контрольного образца к образцам с большим содержанием циркония.

Таким образом, на поверхности силикагелей, содержащих добавки ионов алюминия и циркония присутствуют льюисовские кислотные центры двух типов – координационно-ненасыщенные ионы кремния (I) и координационно-ненасыщенные ионы циркония (II). Концентрация этих центров на поверхности зависит от количества введенных модифицирующих добавок. Увеличение содержания ионов циркония при постоянном содержании ионов алюминия сопровождается увеличением количества ЛКЦ типа II и уменьшением количества ЛКЦ типа I. Последнее, вероятно, связано с уменьшением доступности координационно-ненасыщенных ионов кремния молекулам дейтероацетонитрила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч. 1–2.
2. *Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю.* Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наук. думка, 1973.
3. *Бондарь Л.А.* // Укр. хим. журн. 2001. Т. 67. № 6. С. 89.
4. *Кустов Л.М., Бондарь Л.А., Боровков В.Ю. и др.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 6. С. 1392.
5. *Кустов Л.М., Алексеев А.А., Боровков В.Ю., Казанский В.Б.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 6. С. 1374.
6. *Паукштис Е.А., Юрченко Э.Н.* // Успехи химии.1983. Т. 52. № 3. С. 426.
7. *Иванов А.В., Кустов Л.М* // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 1. С. 38.
8. *Teo S.H., Zeng H.C.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 38. P. 9093.
9. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972.
10. *Бондарь Л.А., Стружко В.Л., Неймарк И.Е.* // Коллоидный журн. 1984. Т. 46. № 5. С. 1009.
11. *Бондарь Л.А., Стружко В.Л., Неймарк И.Е. и др.* // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 8. С. 814.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2322–2324

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.77.051.62

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МОНОАЛКИЛСУЛЬФОСУКЦИНАТОВ НАТРИЯ

© 2009 г. Е. Н. Колесникова, Н. А. Глухарева

Белгородский государственный университет

E-mail: ekolesnikova@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 15.09.2008 г.

Кондуктометрическим методом определены значения критической концентрации мицеллообразования для гомологического ряда моноалкилсульфосукцинатов натрия $ROOCCH_2CH(SO_3Na)COONa$ (R – алкильный радикал C_{10}–C_{15}) в присутствии хлорида натрия. Рассчитаны коэффициенты в соотношении Коррина–Гаркинса. Показано, что образование мицелл начинается при достижении определенного значения средней ионной активности поверхностно-активного вещества.

Как правило, поверхностно-активные вещества (ПАВ) при практическом использовании включаются в композиции, содержащие вспомогательные компоненты, в том числе и электролиты. Известно, что добавление неорганических солей повышает поверхностную активность, усиливает адсорбцию ПАВ на границе раздела фаз. Неорганические электролиты влияют на весь комплекс коллоидно-химических свойств ПАВ, повышают их мицеллообразующую способность, солюбилизирующее действие, смачивание, что широко используется для регулирования свойств. На опыте установлено, что введение электролитов в растворы ионогенных ПАВ вызывает снижение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [1, 2], описываемое известным соотношением Коррина–Гаркинса:

$$\lg c_{ККМ} = \text{const} - iK_g \lg c,$$

где $c_{ККМ}$ – ККМ, моль / л, i – число ионогенных групп в структуре ПАВ, K_g – константа, характеризующая степень связывания одноименных противоионов, c – общая концентрация противоионов в растворе.

Позднее было показано, что при рассмотрении растворов, включающих ионогенное ПАВ, которое само является электролитом, следует учитывать среднюю ионную активность поверхностно-активных ионов и всех противоионов в растворе [3, 4]. Например, в работе [5] приведены изотермы поверхностного натяжения перфторлигоэфиралкилмонокарбоксилата аммония в присутствии фторида аммония и показано, что независимо от добавок все изотермы совмещаются, если вместо концентрации ПАВ взять среднюю активность.

В подавляющем большинстве работ, посвященных изучению мицеллообразования в растворах ПАВ, рассматривается влияние электролита на поведение катионных и анионных ПАВ с однозарядными катионом и анионом, в частности алкилсульфатов [6, 7], сульфонатов [8, 9], галогенидов алкилтриметиламмония, алкилтриметилпиридиния [10] и т.д.

В последние годы объектом изучения становятся мицеллообразующие ПАВ, содержащие несколько ионогенных групп. В частности, рассмотрены так называемые "бола-формные" ПАВ с двумя ионогенными группами, расположенными на двух противоположных концах углеводородной цепи [11]. Изучались катионные ПАВ, содержащие одну, две и три триметиламмониевые или пиридиниевые группы на одном конце углеводородного радикала [12, 13]. Примером анионных ПАВ, в структуре которых имеются две ионогенные группы, могут служить также динатриевые соли моноэфиров сульфоянтарной кислоты и высших спиртов общей формулы $ROOCCH_2CH(SO_3Na)COONa$ [14]. Однако влияние постороннего электролита на поведение гомологов ПАВ с несколькими ионогенными группами не изучалось. Этому и посвящается данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Динатриевые соли моноэфиров сульфоянтарной кислоты (сульфосукцинаты) синтезировали из индивидуальных высших спиртов от C_{10} до C_{15} известным методом [15], выделяли и очищали, как описано ранее [14]. Содержание ПАВ в полученных образцах составляло не менее 99.8%. На изотермах поверхностного натяжения водных растворов полученных ПАВ обнаруживался лишь незначительный минимум.

Значения ККМ ПАВ в водном растворе и в присутствии хлорида натрия определяли кондуктометрическим методом при 50°С. Удельную электропроводность растворов измеряли с помощью кондуктометра "Анион 4100" ("Инфра-

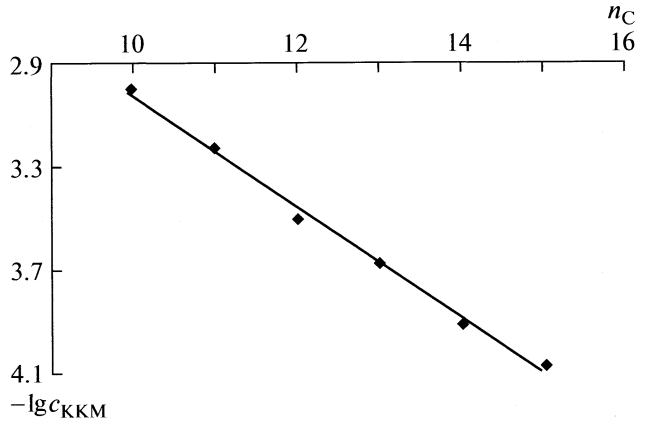


Рис. 1. Зависимость ККМ моноалкилсульфосукцинатов натрия от длины углеводородного радикала.

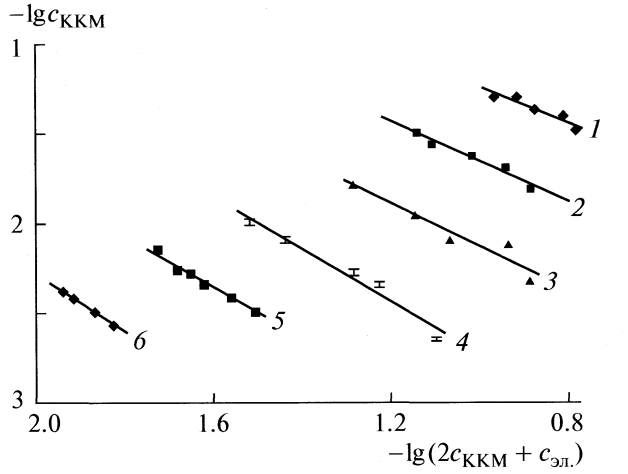


Рис. 2. Зависимости ККМ гомологов моноалкилсульфосукцинатов натрия от концентрации противоиона в растворе при n_C = 10 (*1*), 11 (*2*), 12 (*3*), 13 (*4*), 14 (*5*) и 15 (*6*).

спак–Аналит", Россия). Выбор температуры 50°C обусловлен тем, что рассматриваемые ПАВ имеют высокие точки Крафта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения логарифма ККМ для гомологического ряда хорошо ложатся на прямую (рис. 1). Зависимость ККМ ПАВ от суммарной концентрации противоиона часто используется для оценки степени связывания противоионов мицеллами [9, 10]. Для изучаемых ПАВ с двухзарядным анионом эта зависимость описывается уравнением:

$$\lg c_{ККМ} = \text{const} - 2\beta \lg c_{Na^+},$$

где β – степень связывания противоионов, $c_{Na^+} = 2c_{ККМ} + c_{NaCl}$.

На рис. 2 показаны соответствующие линейные зависимости для гомологов моноалкилсульфосукцинатов. В гомологическом ряду β возрастает с увеличением длины углеводородного радикала (см. таблицу). Однако рассчитанную величину β следует признать "кажущейся" степенью связывания противоионов [16], так как добавки электролита могут приводить к росту числа агрегации ПАВ и увеличению степени связывания.

Представляло интерес применить метод расчета средних ионных активностей ПАВ [3, 17] для систем, включающих моноалкилсульфосукцинаты натрия и дополнительно электролит. ПАВ диссоциирует в растворе по схеме:

$$ROOCCH_2CH(SO_3Na)COONa \longrightarrow$$
$$\longrightarrow ROOCCH_2CH(SO_3^-)COO^- + 2Na^+.$$

В присутствии хлорида натрия, ионная сила раствора выражается следующим образом:

$$I = 3c_{ПАВ} + c_{NaCl},$$

где $c_{ПАВ}$ и c_{NaCl} – молярные концентрации ПАВ и соли соответственно. При $I < 0.1$ моль/л коэффициенты активности рассчитывали по второму приближению Дебая–Хюккеля

$$\lg f_\pm = -|z_1 z_2| A I^{1/2}/(1 + I^{1/2}),$$

где z_i – заряд иона, I – ионная сила раствора, A – коэффициент, рассчитанный с учетом температуры, при 50°C значение $A = 0.54$ [18]. Средняя ионная концентрация ПАВ выражается как $\bar{c}_\pm = (c^2_{Na^+} c_{ПАВ})^{1/3}$, где c_{Na^+} – концентрация противоиона в растворе, $c_{Na^+} = 2c_{ПАВ} + c_{NaCl}$.

На рис. 3 приведен пример зависимости удельной электропроводности от концентрации и от средней ионной активности ПАВ для монотридецилсульфосукцината натрия. С ростом концентрации хлорида натрия ККМ заметно понижается (рис. 3а), тогда как значения средней активности, отвечающие началу мицеллообразования в растворах, существенно сближаются (рис. 3б). Аналогичное сближение отмечено и для других членов гомологического ряда. Таким образом, образование мицелл в растворах ионогенных ПАВ, в том числе и в присутствии электролита, начина-

Значения степени связывания противоионов, рассчитанные по уравнению Коррина–Гаркинса, при 50°C

n_C	β	n_C	β
10	0.48 ± 0.11	13	0.74 ± 0.09
11	0.51 ± 0.07	14	0.75 ± 0.02
12	0.59 ± 0.10	15	0.80 ± 0.08

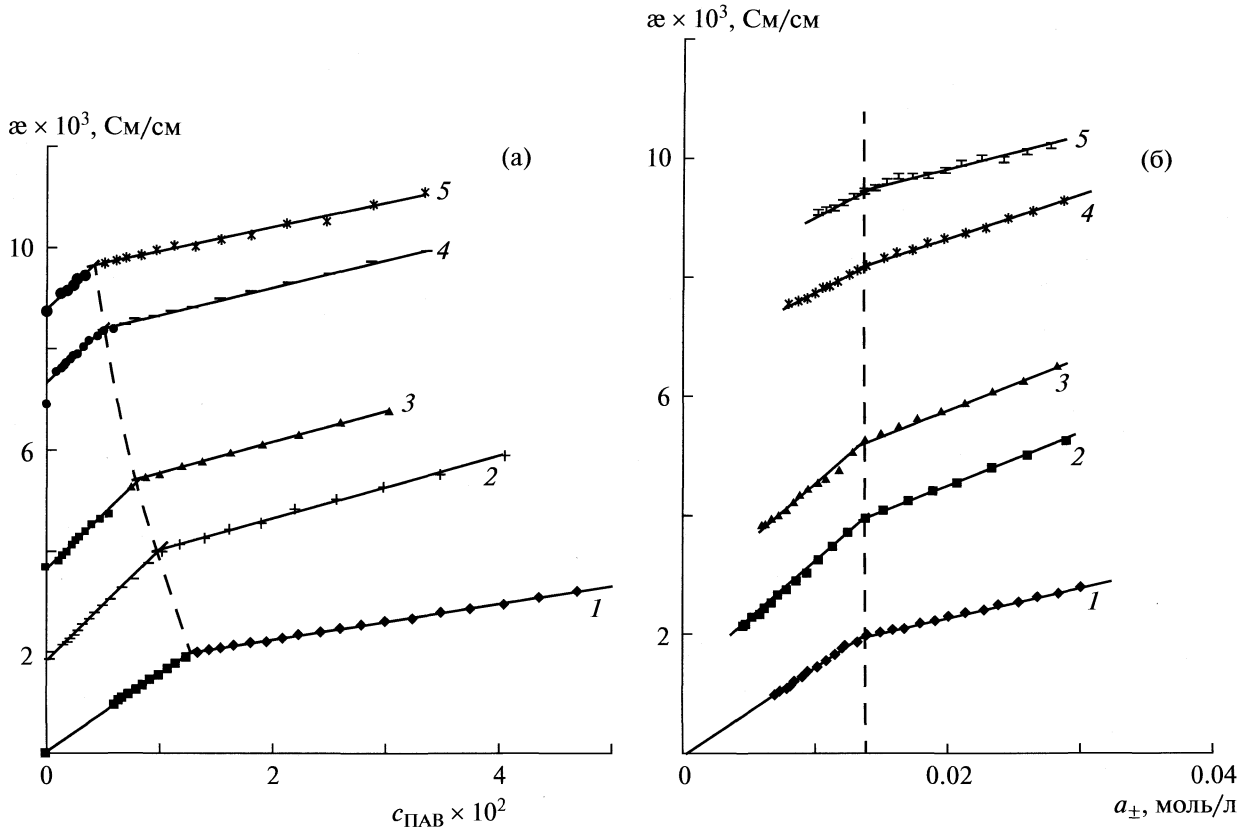


Рис. 3. Зависимости удельной электропроводности от концентрации ПАВ (а) и средней ионной активности ПАВ (б), при различном содержании NaCl: *1* – 0, *2* – 0.01, *3* – 0.02, *4* – 0.04, *5* – 0.05 моль/л.

ется при достижении определенного значения средней ионной активности ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corrin M.L., Harkins W.D.* // J. Am.Chem.Soc. 1947. V. 69. P. 683.
2. *Ooshika Y., Ikeda Y.* // Colloid and Polymer Sci. V. 145. 1956. P. 3.
3. *Fainerman V.B., Miller R.* // Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications (Stud, Interface Sci., 13) / Ed. by V. B. Fainerman, D. Mobius and R. Miller. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 99.
4. *Заев Е.Е.* // SÖFW-Journal (русская версия). 2002. № 4. С. 48.
5. *Колесникова Е.Н., Заев Е.Е.* // Там же. 2003. № 2. С. 44.
6. *Dutkiewicz E., Jakubowska A.* // Colloid Polym. Sci. 2002. V. 280. P. 1009.
7. *Backlund S., Rundt K., Birdi K.S., Dalsager S.* // Ibid. 1981. V. 259. P. 1105.
8. *Moroi Y., Otonishi A., Yoshida N.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 8960.
9. *Okano T., Tamura T., Nakano T.-Y. et al.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3777.
10. *Fujio K., Ikeda S.* // Langmuir. 1991. V. 7. P. 2899.
11. *Zana R.* // Ibid. 1996. V. 12. № 5. P. 1208.
12. *Brattacharya S., Haldar J.* // Ibid. 2004. V. 20. № 19. P. 7940.
13. *Brattacharya S., Haldar J.* // Ibid. 2005. V. 21. № 13. P. 5747.
14. *Колесникова Е.Н., Глухарева Н.А.* // Коллоидн. журн. Т. 70. № 2. 2008. С. 207.
15. *Панаева С.А.* // Новые процессы органического синтеза / Под ред. С.П. Черных. М.: Химия, 1987. С. 338.
16. *Маркина З.Н., Паничева Л.П., Задымова Н.М.* // Коллоидн. журн. 1996. Т. 58. № 6. С. 795.
17. *Заев Е.Е.* // Там же. 1990. Т. 52. С. 465.
18. *Пальчевский В.В.* Водные растворы электролитов. Л.: Изд. ЛГУ, 1984.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2325–2329

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.24

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СОРБЕНТОВ

© 2009 г. Л. А. Шелковникова, О. Т. Гавлина, В. А. Иванов, В. И. Горшков

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

E-mail: lubushka16@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.09.2008 г.

Изучено влияние температуры на катионный обмен на фенольных группах макропористых материалов на основе фенолформальдегидных смол (ФФС): сорбентов Амберлит XAD 761 с зернами неправильной формы (получаемых дроблением блоков поликонденсационной смолы) и ФФС-1.4/0.7 с гранулами сферической формы. Показано, что повышение температуры приводит к некоторому снижению сорбционной емкости ФФС в щелочной области, но практически не влияет на селективность обмена ионов щелочных металлов. Установлено, что сорбционная емкость и селективность ФФС не изменяются после многократного (десятки циклов) перевода фенольных групп из водородной формы в солевую и обратно. Сделан вывод, что иониты данного типа можно эффективно использовать для разделения смесей ионов щелочных металлов, содержащих цезий и рубидий.

Продукты конденсации некоторых фенолов с формальдегидом взаимодействуют со щелочами и обладают способностью сорбировать многие ионы из растворов [1]. Однако был сделан вывод, что обмен ионов на фенольных группах не имеет практической перспективы вследствие их малой кислотности и неэффективности в нейтральных и кислых растворах. Длительное время производили и использовали более удобные ионообменники с другими типами групп (таких как сульфокислотные и карбоксильные), привитыми к фенолформальдегидным смолам (ФФС) [2, 3]. Но затем и они были вытеснены более устойчивыми и емкими ионообменниками на основе сополимера стирола и дивинилбензола.

Тем не менее и в настоящее время продолжается выпуск адсорбентов, слабоосновных анионитов и сульфокислотных катионитов на основе ФФС [3, 4]. Современный интерес к таким материалам объясняют рядом их специфичных свойств [4]: высокими адсорбционными свойствами по отношению к веществам с большими молекулами и более высокой плотностью по сравнению с полистирольными матрицами, что дает определенные преимущества при их использовании. Особенностью катионитов на основе ФФС является высокая селективность к смесям ионов щелочных металлов, содержащим цезий и рубидий, по сравнению со всеми другими типами ионитов. При этом наибольшая селективность проявляется при обмене непосредственно на фенольных группах.

Несмотря на распространенное мнение о малой химической стабильности ионитов данного типа, они оказались достаточно устойчивыми для использования в качестве хроматографических материалов даже при работе со щелочными средами, и на них был разработан ряд методов разделения смесей ионов щелочных металлов, содержащих ионы цезия и рубидия. В частности, с использованием макропористых ФФС, не содержащих других обменных групп кроме фенольных, был разработан способ извлечения рубидия из концентратов переработки морской воды с избытком иона калия [5–7]. В США фенолрезорциновая смола была использована для селективного извлечения радиоактивного цезия из высокоактивных щелочных растворов [8, 9].

В настоящей работе изучали влияние температуры на катионный обмен на фенольных группах макропористых сорбентов на основе ФФС Амберлит XAD 761 с зернами неправильной формы (получаемых дроблением блоков поликонденсационной смолы) и ФФС-1.4/0.7 с гранулами сферической формы, технология производства которого была разработана в середине 80-х годов в Нижне-Тагильском филиале НПО "Пластмассы". Ионообменные свойства последнего образца при комнатной температуре были детально исследованы ранее [10, 11]. Однако на данном этапе было важно включить данный образец в число объектов исследования, чтобы проверить его сорбционные свойства после длительного использования и хранения, и сопоставить их со свойствами других материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Концентрации щелочей определяли титрованием 0.1 М раствором гидроксида калия, а кислоту – 0.1 М раствором соляной кислоты по инди-

катору метиловому красному. Концентрации ионов калия в индивидуальных растворах определяли методом эмиссионной пламенной фотометрии в пропано-воздушном пламени. Ионы калия, рубидия и цезия в смешанных растворах анализировали методами эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Погрешности пламенно-фотометрического определения концентраций ионов щелочных металлов принимали равными 4%. При подготовке к работе сорбенты последовательно промывали в колонках избытками 0.5 М растворов KOH, HCl и водой. После этого материалы отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса.

Зависимости обменной емкости от pH растворов и концентрации щелочи изучали методом потенциометрического титрования при 295 и 343 K. Навески каждого материала 0.5 г в H-формах в стеклянных колбах заливали 0.1 М растворами KOH и KCl в разных пропорциях с суммарными объемами раствора 50 мл. Колбы периодически встряхивали в течение 24 суток и в них измеряли pH жидкой фазы. Во всех пробах величины pH практически не изменялись уже через 12 суток. После установления равновесия измеряли pH жидкой фазы в каждой колбе, титрованием устанавливали концентрации KOH в растворах и определяли количества сорбированных ионов калия. Для этого каждую порцию ионита переносили в колонку с пористым стеклянным фильтром, отделяли равновесный раствор водоструйным насосом в течение 2 мин, сорбированные ионы вытесняли 0.5 М раствором HCl и анализировали.

При изучении сорбции из более концентрированных растворов через порции ионитов с известными массами (в воздушно-сухом состоянии) в H-форме пропускали большие избытки растворов KOH заданных составов. Далее суспензии ионитов выгружали в колбы и перемешивали в течение 0.5–2 суток (ранее было установлено, что при концентрации щелочи более 0.05 М время достижения равновесия не превышает нескольких часов [10]) и определяли составы растворов. После установления равновесия порции ионитов переносили в колонки, удаляли равновесные растворы водоструйным насосом, сорбированные ионы K^+ вытесняли 0.5 М раствором HCl и анализировали.

Коэффициенты селективности, совпадающие в случае однозарядных ионов щелочных металлов с коэффициентами ионообменного равновесия,

$$K = \frac{y_B x_A}{y_A x_B} = \frac{\bar{c}_B c_A}{\bar{c}_A c_B} \quad (1)$$

($\bar{c}_i$ и c_i – концентрации компонентов в фазах ионита и раствора (г-экв/л); y_i и x_i – эквивалентные доли обменивающихся ионов в фазе ионита и раствора соответственно) определяли двумя методами: 1) статическим и 2) по выходным кривым фронтальной хроматографии.

В первом методе порцию сорбента (~15 мл суспензии) приводили в равновесие с раствором бинарной смеси гидроксидов щелочных металлов, пропуская избыток этого раствора. Затем равновесный раствор отделяли от сорбента водоструйным насосом, сорбированные ионы вытесняли из сорбента 0.5 М раствором HCl и анализировали. Коэффициент селективности рассчитывали по соотношению (1).

Во втором способе через стеклянную колонку диаметром 0.8–1 см, заполненную набухшим в воде изучаемым ионитом в H-форме, пропускали раствор смеси гидроксидов щелочных металлов со скоростью 1–2 мл/мин. Фильтрат собирали фракциями и анализировали. Опыт заканчивали, когда составы выходящего и исходного растворов совпадали. При проведении обратной фронтальной хроматографии через колонку с ионитом, приведенным в равновесие с раствором смеси гидроксидов изучаемой пары ионов (обычно в результате проведения опыта по прямой фронтальной хроматографии), пропускали раствор 0.1 М HCl. Коэффициенты селективности рассчитывали по формуле [12]

$$\frac{K-1}{1+(K-1)x_0} = \mp\sum V_i c_i (x_0 - x_i)/Qx_0(1-x_0), \quad (2)$$

где c_i – суммарная концентрация обменивающихся ионов A и B в i-пробе (мг-экв/мл); V_i – объем i-й пробы (мл); x_0 и x_i – эквивалентные доли прочнее сорбирующегося иона A в исходном растворе и в i-й пробе; Q – полная емкость ионита в колонке (мг-экв); знак плюс относится к прямому фронтальному разделению, минус – к обратному. Максимальные погрешности величин K составляли 10–14%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 представлены данные потенциометрического титрования ионитов ФФС-1.4/0.7 и Амберлита XAD 761. Оказалось, что зависимости сорбции KOH сорбентом ФФС-1.4/0.7 от pH при 295 K хорошо совпадают с кривой титрования того же сорбента, полученной ранее [10]. Необходимо учитывать, что в этот период данный сорбент использовался при исследовании методов ионообменного разделения, частично описанных в работах [5, 7], в ходе которых материал претерпевал многократные (десятки) циклы последовательной обработки кислотой и щелочными растворами. Зависимость для образца Амберлит XAD 761 также хорошо совпала с зависимостями для ФФС-1.4/0.7. Кривые титрования показали, что оба сорбента Амберлит XAD 761 и ФФС-1.4/0.7 не содержат значимых количеств других типов функ-

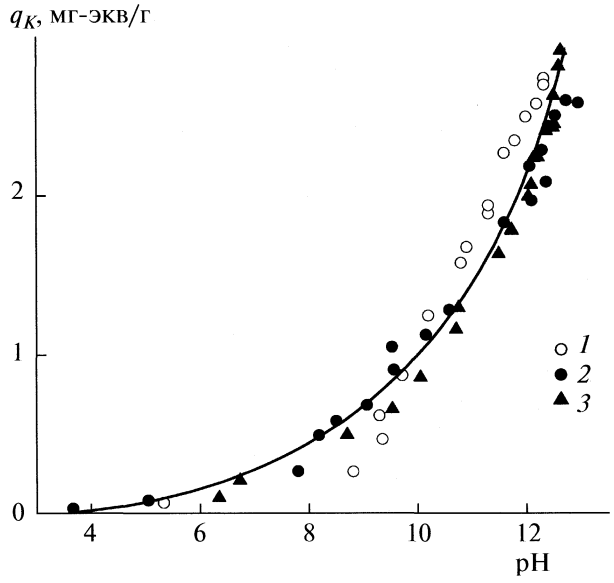


Рис. 1. Зависимости емкости сорбентов ФФС-1.4/0.7 (*1*, *2*) и Амберлита XAD 761 (*3*) от pH равновесного раствора при 295 K, *1* – данные [11].

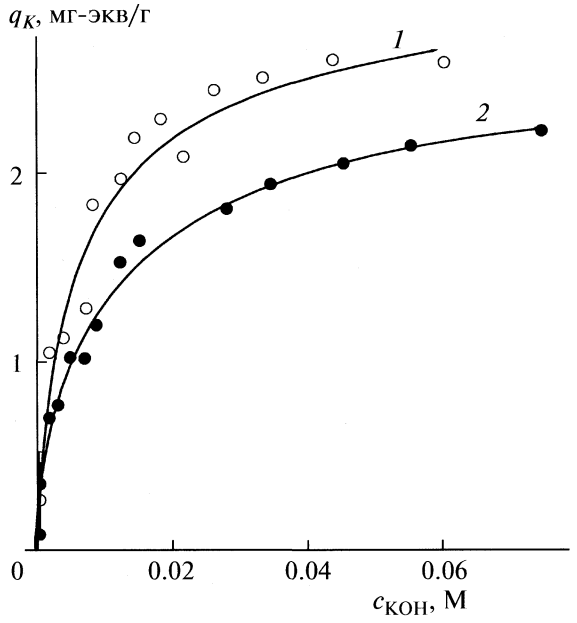


Рис. 2. Зависимости емкости сорбента ФФС-1.4/0.7 от концентрации KOH при 295 (*1*) и 343 K (*2*).

циональных групп, кроме фенольных, так как ионы щелочных металлов сорбируются ими лишь при pH > 8.

Достаточно резкое возрастание сорбционной емкости продолжается и при увеличении pH раствора выше 12 (в то время как pK фенольных групп в незамещенном феноле составляет 9.98) (рис. 1) и концентрации щелочи (рис. 2). Это может быть связано как с неоднородностью фенольных групп в сорбентах по величине pK (присутствием групп с pK > 10), так и со значительной молекулярной сорбцией электролита. Переход фенольного ионита из H-формы (в кислых или нейтральных растворах) в форму ионов щелочных металлов (в щелочных растворах) сопровождается значительным увеличением набухаемости ионита и контрастным изменением цвета зерен смолы от песочно-желтого до черного.

Сорбционная емкость ФФС-1.4/07 и Амберлита XAD 761 также значительно возрастает и при увеличении концентрации щелочи в растворе более 0.1 M (рис. 3). Ранее [5, 7] было показано, что в этой области практически все фенольные группы ФФС ионизированы, и рост сорбционной емкости обусловлен молекулярной сорбцией электролита. Она может быть связана как с доннановским распределением электролита в гелевых участках смолы, так и с наличием в макропорах ионита жидкой фазы, аналогичной внешнему раствору. Повышение температуры приводит к некоторому снижению сорбционной емкости ФФС в щелочной области (рис. 2 и 3). Это может быть обусловлено влиянием температуры на pK фенольных групп, на константу диссоциации воды и на сверхэквивалентную сорбцию электролита. То, что сорбционная емкость снижается приблизительно на одну и ту же величину в области концентрации щелочи более 0.1 M, свидетельствует о преобладании последнего фактора. По-видимому, снижение сверхэквивалентной сорбции с температурой связано с уменьшением набухаемости ионитов.

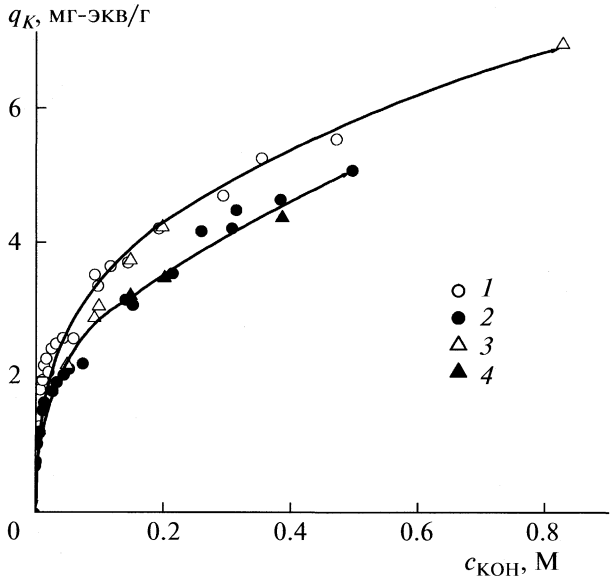


Рис. 3. Зависимости емкости сорбентов Амберлита XAD 761 (*1*, *2*) и ФФС-1.4/0.7 (*3*, *4*) от концентрации KOH при 295 (*1*, *3*) и 343 K (*2*, *4*).

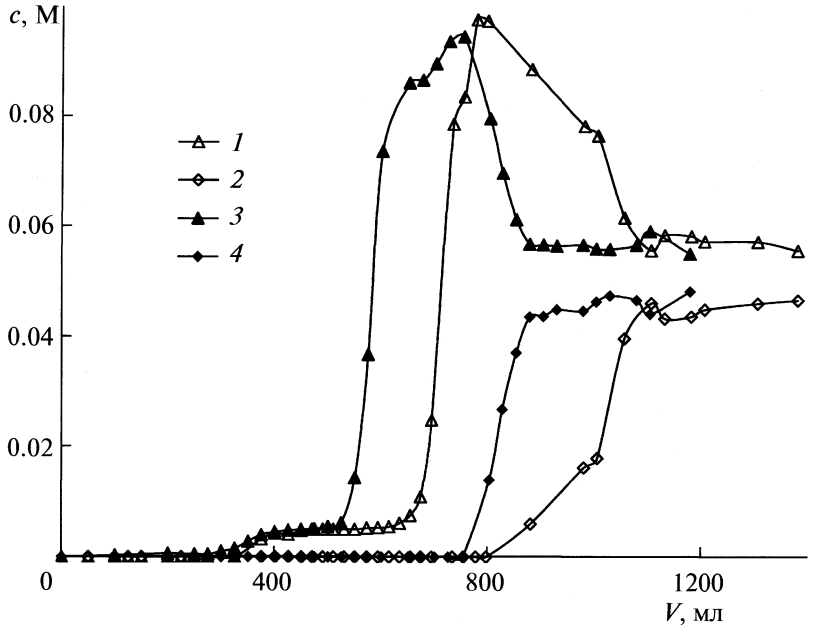


Рис. 4. Выходные кривые фронтальной хроматографии смеси 0.046 M CsOH и 0.056 M RbOH на Амберлита XAD 761 при 293 (*1*, *2*) и 343 K (*3*, *4*); *1*, *3* – Rb^+; *2*, *4* – Cs^+; высота слоя сорбента 76 см.

Селективность ионитов изучали для ионов Cs^+, Rb^+ и K^+ из бинарных растворов гидроксидов с суммарной концентрацией ~0.1 M и соотношением ионов ~1 : 1. Выбор данных ионов для исследования был обусловлен тем, что они наиболее близки по свойствам и сопутствуют друг другу во многих представляющих прикладной интерес объектах, таких как природное гидроминеральное сырье.

Экспериментальные результаты хроматографических опытов (рис. 4 и 5) показали, что сорбент Амберлит XAD 761 обладает такими же хорошими динамическими ионообменными свойствами (на нем имеют место резкие фронты ионообменной сорбции) и столь же высокой селективностью по отношению к смесям ионов Cs^+–Rb^+ и Rb^+–K^+, что и изученный ранее сорбент ФФС-1.4/07. Экспериментальные коэффициенты селективности при 293 K для этих двух образцов оказались близкими (таблица). Также близкими оказались коэффициенты селективности при двух температурах на сорбенте Амберлит XAD 761. В опытах по фронтальному разделению на достаточно небольших слоях сорбента Амберлит XAD 761 образуются зоны (фракции элюатов), в которых раствор значительно обогащен одним из компонентов разделяемой смеси. Как видно из выходных кривых на рис. 4, при повышении температуры сорбционные фронты смещаются влево, что также свидетельствует об уменьшении сорбционной емкости ионита с температурой.

Значения коэффициента селективности при обмене ионов щелочных металлов

Сорбент	T, K	$\tilde{K}_K^{Rb}$	$\tilde{K}_K^{Cs}$
ФФС-1.4/0.7	293 K	1.5–1.7	2.2–2.6
Амберлит XAD 761	293 K	1.5–1.6	2.1–2.5
	343 K	1.6	2.0

К числу недостатков фенолформальдегидных смол традиционно относят их низкие термическую и химическую устойчивость в окислительных и щелочных средах [2]. На заметное растворение фенолформальдегидной смолы в щелочных растворах указывалось еще в работе [1]. Со значительным разрушением смолы, полученной блочной поликонденсацией фенола и формальдегида, столкнулись и авторы работы [13] при изучении ее ионообменных свойств в щелочных растворах. Также в литературе отмечалась низкая химическая устойчивость бифункциональных сульфофенольных, карбоксифенольных и фосфорнофенольных ионитов в щелочных растворах [2].

В данной работе была проверена емкость ионита ФФС-1.4/07 и его селективность после проведения длительного цикла работ по созданию противоточного ионообменного метода разделения смеси ионов калия и рубидия, описанного в [5, 7]. Оказалось, что его характеристики (сорбционная емкость и селективность) не изменились после многократного (десятки циклов) перевода ФФС из водородной формы в солевую и

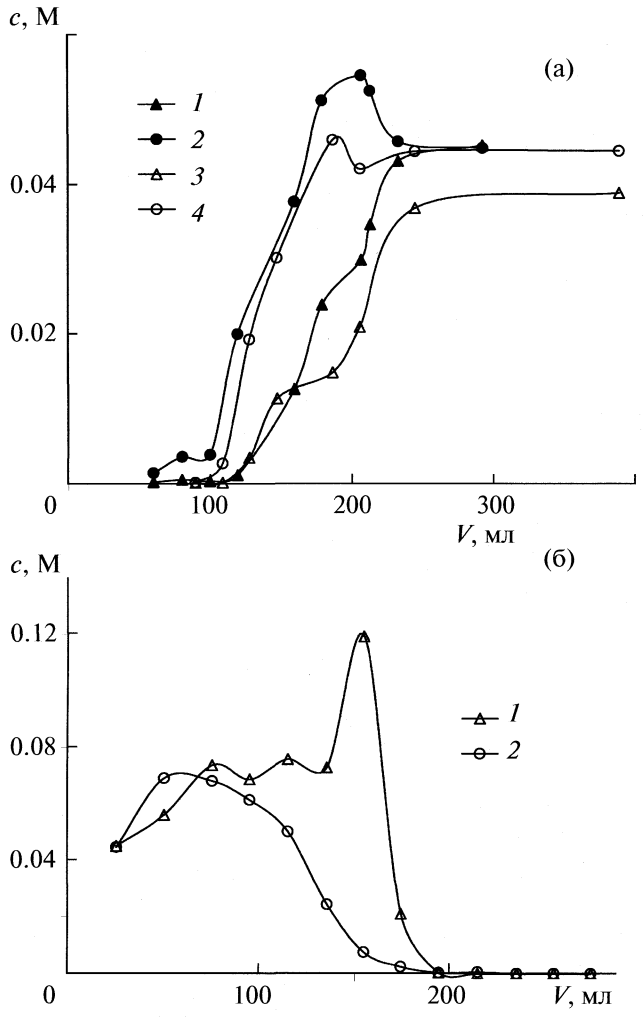


Рис. 5. Выходные кривые фронтальной хроматографии (а) и обратной фронтальной хроматографии (б) при разделении смеси 0.045 M RbOH и 0.045 M KOH на Амберлит XAD 761 при 343 (*1*, *2*) и 293 K (*3*, *4*); *1*, *3* – Rb^+; *2*, *4* – K^+; высота слоя сорбента 13 см.

обратно. Емкость Амберлита XAD 761 также не изменилась после проведения настоящего исследования.

Таким образом, использовавшиеся сорбенты на основе макропористой ФФС значительно устойчивее, чем можно было бы предполагать. Такую их устойчивость можно связать с макропористой структурой. То, что макропористая структура делает иониты более устойчивыми по отношению к агрессивным химическим реагентам по сравнению с гелевыми, известно для ионитов на основе стиролдивинилбензольной матрицы [14], и с этими данными коррелируют результаты изучения фенольных ионитов. Роль и влияние пористости полимерных материалов на их химическую и термическую устойчивость можно было бы рассмотреть и в плане того внимания к особым свойствам наноматериалов, которому в последнее время отводится одно из приоритетных мест.

Значение ионитов фенольного типа не ограничивается лишь их исторической ролью в открытии принципов создания ионообменных смол. Благодаря некоторым уникальным физико-химическим свойствам сохраняется их важное значение для решения ряда практических задач. К таким уникальным свойствам относится высокая селективность к смесям щелочных металлов, содержащих ионы цезия и рубидия. Иониты данного типа можно эффективно использовать для разделения смесей таких очень сложных для разделения ионов щелочных металлов. Иониты фенольного типа обладают достаточной химической устойчивостью для проведения процессов разделения в щелочных растворах.

Авторы благодарят сотрудников московского представительства компании Rohm&Haas В.А. Демидова и И.В. Бахтина за предоставленные образцы сорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adams B.A., Holmes E.L.* // J. Soc. Chem. Ind. (L.). 1935a. V. 54. № 2. P. 1T.
2. *Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С.* Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960. 356 с.
3. *Иванов В.А., Горшков В.И.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 1. С. 5.
4. *Bellamy S.A., Zaganiaris E.* // Ion Exchange Developments and Applications. Proc. of IEX'96 / Ed. by J.A. Greig. Cambridge: The Roy. Soc. Chem. 1996. P. 274–281.
5. *Горшков В.И., Иванов В.А., Стаина И.В.* // Высокочистые вещества. 1995. № 6. С. 86.
6. *Khamizov R.Kh., Muraviev D.N., Warshawsky A.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances. V. 12 / Ed. by J.A. Marinsky and Y. Marcus. N. Y.; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1995. P. 93–148.
7. *Gorshkov V.I., Ivanov V.A., Staina I.V.* // React. Func. Polym. 1998. V. 38. P. 157.
8. *Bibler J.P., Wallace R.M., Bray L.A.* // Proc. Symp. on Waste Management (Waste Management'90), HLW&LLW Technology, 1990. V. II. P. 747.
9. *Ernest M.V., Bibler J.P., Whitley R.D., Wang N.H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 7. P. 2775.
10. *Иванов В.А., Горшков В.И., Стаина И.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1962 .
11. *Иванов В.А., Горшков В.И., Стаина И.В. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 8. С. 2184.
12. *Spedding F.H., Powell J.E., Svec H.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 23. P. 6125.
13. *Горшков В.И., Свердлов Н.Ш.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 10. С. 2724.
14. *Pawlowski L.* // Annales Univers. Mariae Curie-Sclodowska. 1980. V. 35. P. 99.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2330–2335

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.5+536.42+539.217

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОСАДКА ВОДОПОДГОТОВКИ

© 2009 г. Л. Ю. Новосёлова, Е. Е. Сироткина

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии нефти, Томск

E-mail: novoselova@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 21.09.2008 г.

Методами низкотемпературной адсорбции азота, термического и рентгенофазового анализов исследованы образцы сорбентов на основе термически активированного осадка обезжелезивания подземных вод (отхода водоподготовки). Установлено, что данный осадок представляет собой материал с развитой пористой структурой (удельная поверхность исходного образца составила 229.9 $м^2/г$); при прокаливании до 300°С удельная поверхность образцов снизилась в 1.6–1.7 раза, объем сорбирующих пор увеличился в ~ 1.6 раза. Показано, что материал осадка представлен, главным образом, фазами железа; повышение температуры прокаливания способствует увеличению глубины кристаллизации основной фазы – α-Fe_2O_3.

Задачи сорбции весьма разнообразны. Это – селективное поглощение компонентов газовых и жидких сред, как с целью очистки основного (целевого) компонента от ненужных или сопутствующих, так и с целью выделения ценного компонента в концентрированном или предельно чистом виде. Сорбенты используются для задач хранения различных продуктов, в качестве носителей катализаторов и лекарственных препаратов. На непрерывном протекании адсорбционно-десорбционных процессов основана аналитическая адсорбционная хроматография. Высокодисперсные и пористые системы в последнее время рассматриваются и как перспективные материалы для разработки адсорбционных тепловых машин (тепловых аккумуляторов), а также аккумуляторов электрической и механической энергии.

Для наиболее полного и эффективного использования сорбентов в различных областях, а также направленного регулирования их характеристик необходимо детальное изучение свойств материала сорбентов, которое осуществляется с привлечением современных методов исследований [1–8].

В Институте химии нефти СО РАН в течение длительного времени разрабатываются сорбенты различного назначения, в том числе и для извлечения загрязнителей из водных сред [9–15]. В [16] нами было предложено использование в качестве сорбента материала на основе отхода процессов водоподготовки – осадка очистки воды от железа (ООВЖ). На примере осадка обезжелезивания артезианской воды водозабора Томского Академгородка была показана высокая нефтепоглощающая способность названного материала; термическая активация при температурах до 300°С приводила к увеличению эффективности извлечения нефти из водных сред образцами осадка. Цель данной работы – изучение физико-химических свойств исходного и термически активированных (при температурах до 300°С) образцов ООВЖ методами низкотемпературной адсорбции азота, термического и рентгенофазового анализов (ТА и РФА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был выбран осадок обезжелезивания артезианской воды водозабора Томского Академгородка. Подготовку сорбентов осуществляли следующим образом: воздушно-сухой материал осадка растирали в фарфоровой ступке, просевали через сито Drufsieb ISO с размером ячеек 0.3 мм (для отделения крупных посторонних включений). Осадок подвергали термической активации – прокаливанию на воздухе в течение 3 ч в интервале температур 25–300°С (при 25, 180, 220, 250 и 300°С – образцы 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно).

Изотермы адсорбции и десорбции паров жидкого азота образцами осадка снимали на приборе ASAP-2400, снабженном автоматическими системами проведения эксперимента и обработки результатов. Текстурные параметры исследованных образцов определяли исходя из полученных изотерм: удельную поверхность $s_{уд}$ – по методу БЭТ, распределение объемов сорбирующих пор V_s по их эквивалентным диаметрам d_p – по методу BJH (Barret–Joyner–Halenda) по ветви десорбции азота [1, 6–8; 17, 18].

Термический анализ материала осадка проводили на Q-дериватографе марки "МОМ" (Венгрия)

с использованием открытых керамических тиглей в воздушной среде; нагревание – до 1000°C со скоростью 10 K/мин. Для подтверждения природы термоэффектов и получения дополнительной информации о фазовой структуре и превращениях исследуемого материала проводили РФА образцов осадка, которые предварительно прокаливали при 250, 400, 500, 750 и 1000°C. РФА осуществляли с использованием модернизированного рентгеновского дифрактометра на базе ДРОН-3 (CuK_α-излучение, 2θ = 5–65°, шаг – 0.02–0.03°, время экспозиции – 10 с).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами 1–5. Видно, что все они относятся к типу H3 по классификации IUPAC с характерной для мезопористых материалов петлей гистерезиса. Наличие петли такого типа связывают с присутствием в сорбенте щелевидных пор или пластинчатых (плоскопараллельных) частиц.

Дифференциальные кривые распределения пор по размерам (рис. 2) для исследованных образцов ООВЖ имеют выраженный максимум в области диаметров пор, равных 3–4 нм. Однако видно, что при увеличении температуры активации образцов осадка происходят рост диаметра пор и некоторое увеличение объемов пор с большим диаметром.

В таблице приведены текстурные параметры исследованных образцов осадка, рассчитанные с использованием изотерм низкотемпературной адсорбции азота. Видно, что при нагревании ООВЖ до 300°C удельная поверхность образцов $s_{уд}$ снизилась в 1.6–1.7 раза, в то время как объем сорбирующих пор V_s увеличился в ~ 1.6 раза. При этом объем пор с d_p = 3–4 нм остался практически неизменным, объем пор с d_p = 4–30 нм увеличился в ~ 1.4 раза (от 65.33 до 92.03 мм^3/г), а с d_p = 30–100 нм увеличился в ~ 3 раза (от 24.14 до 69.98, 58.66 мм^3/г). Таким образом, можно сделать вывод о том, что увеличение объема сорбирующих пор в материале осадка происходит, главным образом, за счет роста объемов пор большего размера.

На всех кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) образцов осадка (рис. 3) наблюдается широкий эндотермический эффект в области 50–250°C (с минимумами при 129–150°C), который соответствует удалению неструктурной воды. При повышении температуры активации материала осадка величина этого эффекта уменьшалась, а количество удаленной воды снижалось от 21.5 (для образца 1) до 8.0, 6.8, 5.7 и 5.5 мас. % (для образцов 2, 3, 4 и 5 соответственно)[1]. Общая потеря массы при прокаливании осадка до 1000°C составила 29.0, 16.0, 12.5, 11.2 и 10.5 мас. % (для образцов 1–5 соответственно).

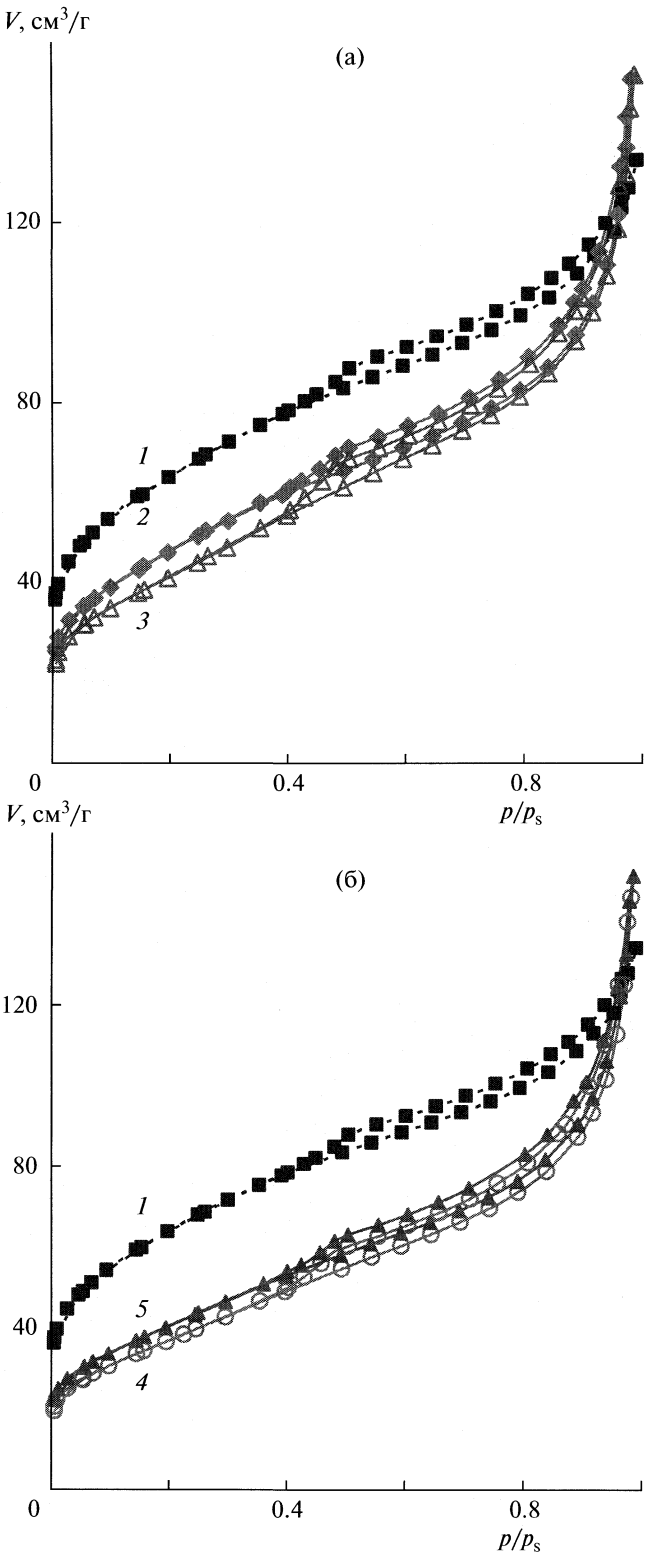


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота для исследованных образцов осадка 1, 2, 3 (а) и 1, 4, 5 (б).

[1] Для образца 5 характер кривых аналогичен полученным для образца 4, и данные для него не приводятся.

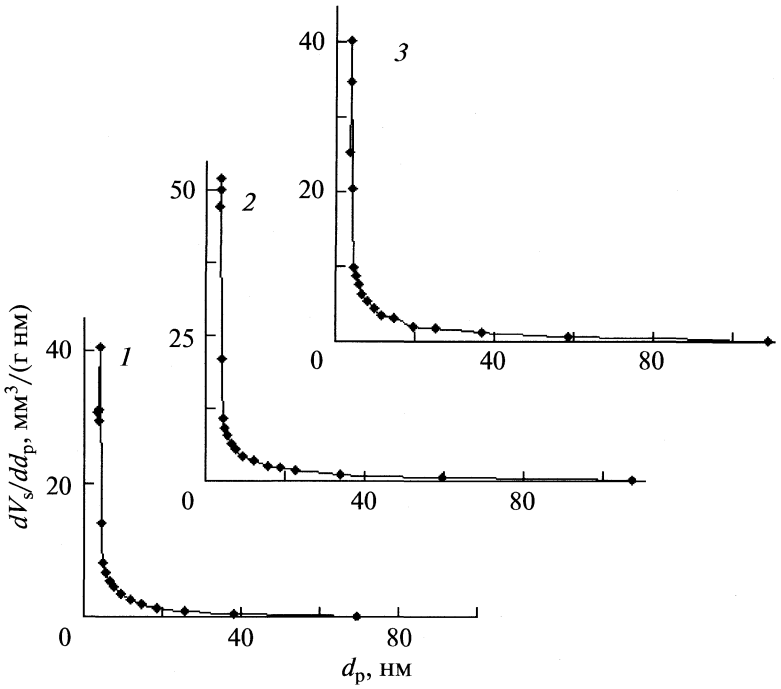


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам: *1* – образец 1, *2* – образец 3, *3* – образец 5.

Экзотермический эффект с максимумами при 320–340°С является, по-видимому, экзоэффектом кристаллизации и отвечает переходу аморфного гидрооксида железа в кристаллический α-Fe_2O_3 [19, 20]. Следует отметить, что по данным [20] этот переход для гидрооксида железа наблюдается уже при 130–165°С, а по данным [19] – при 270°С. Смещение данного эффекта в область более высоких по сравнению с наблюдаемыми [19, 20] температур объясняется, по-видимому, влиянием присутствующих в составе материала осадка трудно- и некристаллизующихся компонентов, главным образом, соединений кремния и алюминия [21].

Для образцов 1 и 2 этот экзоэффект – большой и явно выраженный, в то время как для образцов 3–5 он представляет собой плечо, которое имеет явную тенденцию к сглаживанию при переходе от образца 3 к образцу 4, и далее – к образцу 5. Здесь, возможно, происходит наложение на указанный экзоэффект кристаллизации эндоэффекта дегидратации твердых растворов, образовавшихся, по-видимому, при предварительной термической обработке образцов ООВЖ в интервале 220–300°С. Кроме того, постепенное уменьшение экзоэффекта кристаллизации, выражающееся на кривых ДТА в виде уменьшения соответствующего пика и его постепенного сглаживания, можно объяснить, в том числе и тем, что частичный переход аморфного гидрооксида железа в кристаллический α-Fe_2O_3 происходит уже при предварительной термической активации материала осадка. При этом на кривых ДТГ наблюдается уменьшение соответствующего пика, расположенного в области 300–320°С.

Экзоэффект с максимумом при 480–490°С, наблюдаемый на кривых ДТА образцов 3, 4 и 5, может быть отнесен к переходу γ-Fe_2O_3 в α-Fe_2O_3.

Параметры текстуры ООВЖ (диаметр пор d_p, нм)

Образец	$s_{уд}$, м^2/г	V_s, мм^3/г	Объем пор с d_p, мм^3/г			
			$d_p = 3–4$	$d_p = 4–30$	$d_p = 30–100$	$d_p > 100$
1	229.9	116.016	26.546	65.331	24.139	–
2	171.4	173.958	24.740	83.546	65.672	–
3	150.7	187.975	32.874	87.644	55.293	12.164
4	134.7	186.151	28.998	76.973	69.984	10.196
5	147.5	185.648	24.706	92.031	58.656	10.255

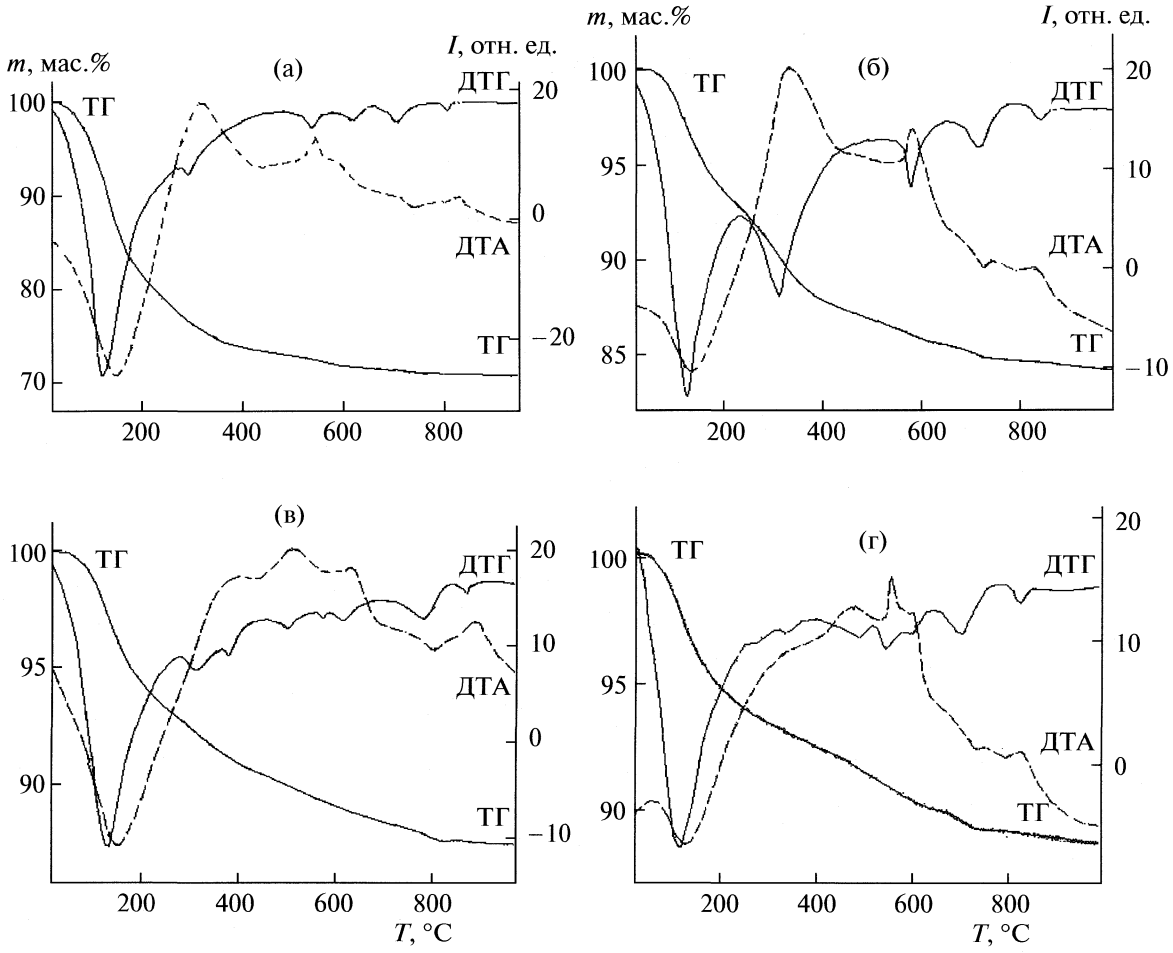


Рис. 3. Термоаналитические кривые образцов ООВЖ: а – образец 1, б – 2, в – 3, г – 4.

Такой экзотермический максимум дают гидрогематиты 3-ей группы (гидрогематиты как соединения γ-ряда); в гематит при ~500°С переходит и имеющий дефектную структуру шпинели γ-Fe_2O_3 в виде минерала маггемита (мартита) [20].

Экзоэффект с T_{max} = 580–600°С, присутствующий на кривых ДТА всех пяти исследованных образцов ООВЖ, и экзоэффект с T_{max} = 558°С, появляющийся на дериватограммах образцов 4 и 5, могут быть отнесены к образованию твердых растворов (в том числе и шпинелидов). По-видимому, предварительная термическая активация (образцы 4, 5) способствует снижению температуры образования последних.

В конечной области развития кривых ДТА среднетемпературные эффекты переходят в слабо выраженный высокотемпературный эндоэффект с T_{min} = 720–750°С, который относится, возможно, к образованию ферритов [20, 22], и более выраженный экзоэффект с T_{max} = 830–840°С, обусловленный, по-видимому, рекристаллизацией оксида железа [22]. При этом первый эффект сопровождается более высокой потерей массы, а второй – незначительной (кривые ТГ и ДТГ).

Общий вид дифрактограмм образцов исследуемого осадка (рис. 4) характерен для рассеяния рентгеновских лучей на нанокристаллах [23]. В то же время дифракционные максимумы часто аномально широки даже для нанокристаллических материалов, в связи с чем можно сделать предположение о значительном количестве рентгеноаморфной фазы в структуре осадка.

Дифрактограмма образца исходного осадка имеет вид размытых диффузных максимумов с вершинами около 20° (2θ) и менее выраженных максимумов в интервале от 30 до 40°. На дифрактограмме образца, прокаленного при 250°С, появляются диффузные максимумы с вершинами в области 10° (2θ). На фоне диффузного рассеяния рентгеновских лучей на дифрактограммах образца осадка, прокаленного при 400°С, выявляются слабые острые рефлексы кристаллических фаз. Расшифровка этих рефлексов показывает, что материал осадка состоит, главным образом, из слабоокристаллизованных фаз железа, представлен-

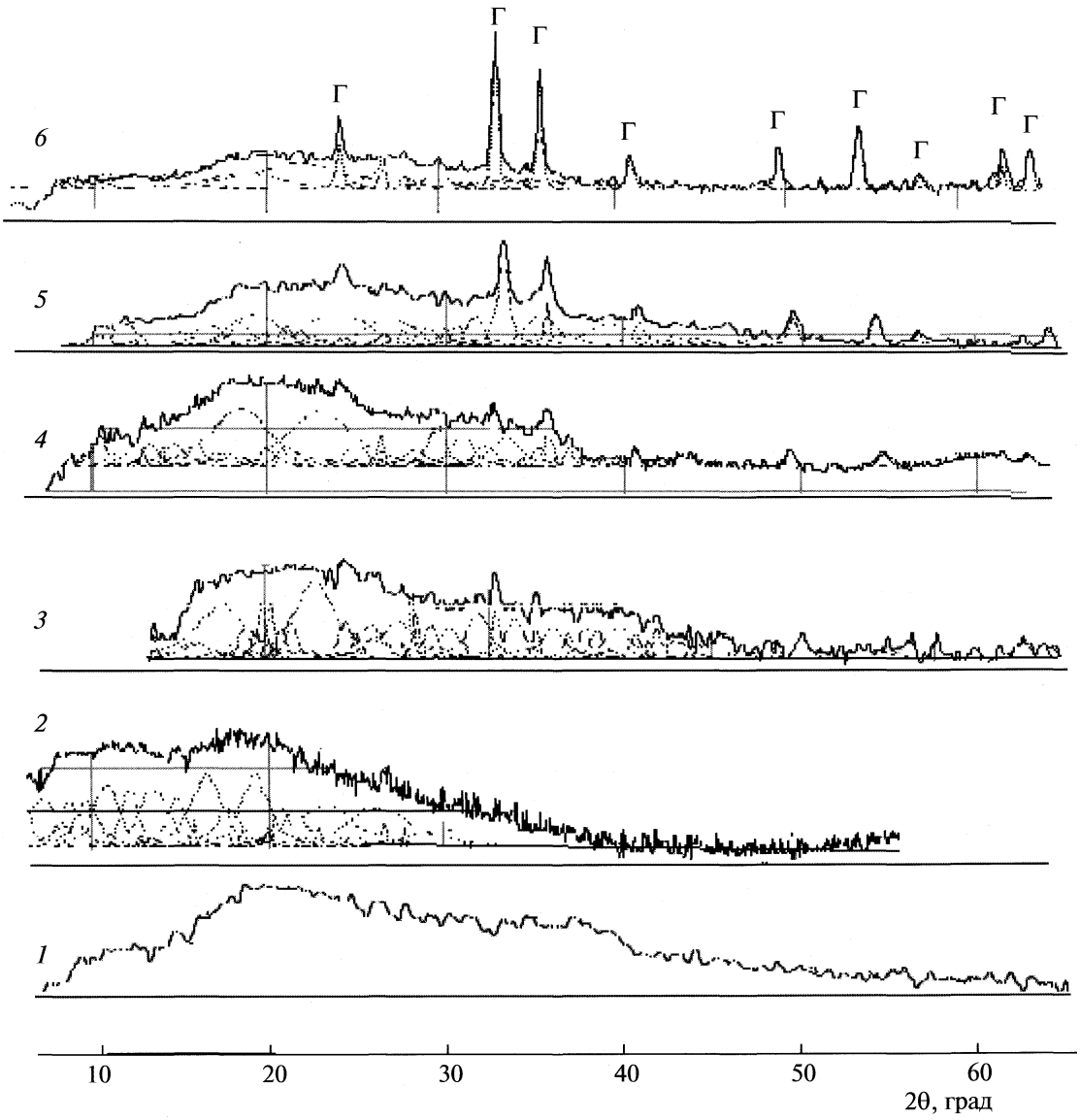


Рис. 4. Дифрактограммы образцов ООВЖ: исходного (*1*) и прокаленных при 250 (*2*), 400 (*3*), 500 (*4*), 750 (*5*) и 1000°C (*6*).

ных, в первую очередь, гематитом (на дифрактограмме присутствуют линии α-Fe_2O_3: d = 2.69, 2.51, 1.69, 1.45, 1.83, 3.67, 1.48, 2.20, 1.59 Å). Кроме того, диагностируются: маггемит (линии γ-Fe_2O_3: d = 2.52, 2.95, 1.61, 2.09, 1.70, 3.73 Å), сидерит ($FeCO_3$: d = 2.79, 3.59, 1.73, 2.34, 1.96, 2.13, 1.51 Å), сульфид железа (FeS: d = 2.06, 2.97, 2.65, 1.71, 1.61 Å) [24–26].

Повышение температуры прокаливания образцов осадка до 500 и 750°C способствует увеличению глубины кристаллизации основной фазы материала – гематита (Г), в том числе и за счет протекания реакций, описанных выше при расшифровке данных термического анализа. На дифрактограммах этих образцов на фоне широких диффузных максимумов рассеяния наблюдаются увеличивающиеся по интенсивности рефлексы α-Fe_2O_3.

Полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными, согласно которым в смешанных системах наблюдается взаимное защитное действие компонентов против кристаллизации и спекания [27]. При этом внутри аморфных глобул могут образовываться кристаллы, размер которых будет меньшим, чем в случае индивидуальных соединений. Указанные явления, по-видимому, имеют место и в нашем случае. На дифрактограмме образца, прокаленного при 1000°C, наблюдается резкое уменьшение фона, присутствовавшего на дифрактограммах образцов, прокаленных при более низких температурах. Во всем интервале дифракционных углов хо-

рошо разрешаются брэгговские рефлексы только одной кристаллической фазы – гематита.

Предположение об образовании твердых растворов (шпинелидов и/или ферритов), сделанное нами ранее при расшифровке данных термического анализа, с помощью данных РФА подтвердить не удалось. Возможно, содержание названных продуктов в образцах осадка, прокаленного в указанных условиях, составляет менее 4 мас. %, и методом РФА не фиксируется [22]. Необходимо отметить, что в некоторых случаях на дифрактограммах образцов осадка наблюдались рефлексы, характерные для кварца. Эти дифрактограммы в настоящей статье не приведены, так как авторы считают данные пробы осадка непредставительными, а сам кварц относящимся, по всей вероятности, к частичкам зерен загрузки фильтров обезжелезивания, попавшим в материал осадка при промывке этих фильтров.

На основе рассмотренного материала возможно получение высокоэффективных сорбентов для различных областей применения без использования дорогостоящих реактивов и технологий, с одновременной утилизацией осадка обезжелезивания подземных вод – многотоннажного отхода водоподготовки.

Авторы благодарят Я.Е. Барбашина (ИХН СО РАН) и О.А. Кухаренко (ИХН СО РАН) за проведение экспериментов, необходимых для ТА и РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецов Б.В., Ланин С.Н., Рахманова Т.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 902.
2. *Кабулов Б.Д., Шакарова Д.Ш., Шпигун О.А., Негматов С.С.* // Там же. 2008. Т. 82. № 6. С. 1054.
3. *Железнов А.В., Калинин Э.А., Бекман И.Н., Сафонов М.С.* // Там же. 1992. Т. 66. № 5. С. 1277.
4. *Цицишвили Г.В.* // Там же. 1972. Т. 46. № 12. С. 3016.
5. *Копылова В.Д., Бычковская Г.И., Зверев О.М.* // Там же. 2008. Т. 82. № 3. С. 492.
6. *Сидорчук В.В.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 1. С. 62.
7. *Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е.* // Коллоидн. журн. 2007. Т. 69. № 4. С. 437.
8. *Гаврилов В.Ю.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 4. С. 642.
9. *Новоселова Л.Ю., Сироткина Е.Е.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14. № 3. С. 213.
10. *Новоселова Л.Ю., Сироткина Е.Е.* // Химия твердого топлива. 2008. Т. 42. № 4. С. 64.
11. *Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 3. С. 359.
12. *Novoselova L.Yu., Bordunov V.V.* // Intern. Polym. Sci. and Technology. 2003. V. 30. № 6. P. T/31.
13. *Novoselova L.Yu.* // Ibid. 2008. V. 35. № 6. P. T/37.
14. *Новоселова Л.Ю., Сироткина Е.Е., Сергеева Е.В.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 3. С. 378.
15. *Новоселова Л.Ю., Сироткина Е.Е., Погадаева Н.И., Русских И.В.* // Химия твердого топлива. 2008. Т. 42. № 3. С. 58.
16. *Новоселова Л.Ю., Сироткина Е.Е., Погадаева Н.И.* // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 1. С. 65.
17. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. А.П. Карнаухова. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
18. *Вартапетян Р.Ш., Хозина Е.В.* // Коллоидн. журн. 2006. Т. 68. № 1. С. 5.
19. *Берг Л.Г., Прибылов К.П., Егунов В.П., Абдурахманов Р.А.* // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 9. С. 2303.
20. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства). Киев: Наукова думка, 1972. 158 с.
21. *Неймарк И.Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.
22. *Гильманов Х.Х., Ламберов А.А., Дементьева Е.В. и др.* // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 1. С. 95.
23. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
24. *Васильев Е.К., Нахмансон М.С.* Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.
25. *Миркин Л.И.* Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм. М.: Наука, 1976. 328 с.
26. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматлит, 1961. 863 с.
27. *Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д.* Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1971. 280 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2336–2338

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 621.315.591

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С КОНТАКТНЫМИ СПЛАВАМИ

© 2009 г. Т. Д. Алиева, Г. Дж. Абдинова, Н. М. Ахундова, Р. А. Исмайылова, Д. Ш. Абдинов

Национальная академия наук Азербайджана, Институт физики им. акад. Г.М. Абдуллаева, Баку

E-mail: aliyevat@yahoo.com

Поступила в редакцию 20.10.2008 г.

Исследованы некоторые адгезионные и электрические свойства границ раздела кристаллов твердых растворов систем Bi_2Te_3–Sb_2Te_3–Gd_2Te_3 со сплавами Bi–Pb–Sn и Bi–Sn, а также возникновение различных промежуточных фаз в них. Показано, что при нанесении указанных сплавов на торцы кристаллов происходят растворение кристаллов в расплаве контактного материала, диффузия компонентов контактного материала в кристалл и реакции, приводящие к образованию промежуточных фаз типа PbTe, SbTe на границе раздела. Выяснено, что сплав (мас. %) 57 Bi + 43 Sn создает с исследованными системами контакты с достаточно низкими контактными сопротивлениями и краевым углом смачивания, а также высокими работой адгезии и адгезионной прочностью.

Полупроводниковые твердые растворы на основе Bi_2Te_3 применяются в различных термоэлектрических преобразователях [1, 2]. Основные параметры таких приборов определяются наряду с эффективностью применяемых в них полупроводниковых материалов и свойствами (адгезионными и электрическими свойствами, процессами взаимной диффузии компонентов контактирующих материалов и т.д.) коммутационных контактов, т.е. свойствами границы раздела полупроводника с металлическими контактными сплавами [3].

В данной работе исследованы адгезионные и электрические явления, а также процессы взаимной диффузии компонентов на границе раздела твердых растворов систем Bi_2Te_3–Sb_2Te_3–Gd_2Te_3 с контактными сплавами (мас. %) 57 Bi + 43 Sn (сплав 1) и 50 Bi + 25 Pb + 25 Sn (сплав 2). Температуры плавления указанных сплавов составляют ~ 412 и 343 K соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез твердых растворов

$[(Sb_2Te_3)_{0.02}(Gd_2Te_3)_{0.08}]_{0.05} + (Bi_2Te_3)_{0.95}$,

$[(Sb_2Te_3)_{0.02}(Gd_2Te_3)_{0.08}]_{0.1} + (Bi_2Te_3)_{0.9}$,

$[(Sb_2Te_3)_{0.02}(Gd_2Te_3)_{0.08}]_{0.15} + (Bi_2Te_3)_{0.85}$,

$(Sb_2Te_3)_{0.72}(Bi_2Te_3)_{0.26}(Gd_2Te_3)_{0.02}$,

$(Sb_2Te_3)_{0.74}(Bi_2Te_3)_{0.24}(Gd_2Te_3)_{0.02}$,

$(Sb_2Te_3)_{0.74}(Bi_2Te_3)_{0.20}(Gd_2Te_3)_{0.06}$

проводили совместным сплавлением соединений Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, Gd_2Te_3 в соответствующих соотношениях в откачанных до ~10^{-3} Па и запаянных ампулах при ~1375 K. С этой целью сначала синтезировали указанные двойные соединения. Использовали висмут марки Ви-0000, сурьму Су-0000, зонно-очищенный теллур марки ТВ-3 и гадолиний марки Год М-0. Для сравнения синтезировали и исследовали также соединение Bi_2Te_3 и твердый раствор $(Sb_2Te_3)_{0.74} + (Bi_2Te_3)_{0.26}$. После синтеза образцы отжигали в вакууме при 600 K в течение 50 ч.

Контакты создавали методом залуживания, электрические параметры измеряли зондовым методом на переменном токе, адгезионную прочность определяли методом отрыва [4], а работу адгезии вычисляли из измеренных значений поверхностного натяжения (по методу [5]) и краевого угла смачивания (методом "лежащей капли" [6]). Результаты измерений представлены в табл. 1, 2 и на рисунке.

Работы адгезии, значения которых для различных сплавов представлены в табл. 1, вычисляли по формуле

$$A_a = \sigma_n(1 + \cos\theta).$$

Адгезионную прочность контактов рассмотренных структур измеряли в интервале температур от ~255 до ~400 K и от 255 до ~360 K для первого и второго контактного сплава соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерения показали, что адгезионная прочность для всех структур на основе сплава 1 достаточно высока (~60–75 кг/см^2) и с ростом темпера-

Таблица 1. Краевой угол (θ, град) и работа адгезии (A_a, мДж/м^2) на границе кристалл–контактный сплав

№	Состав	θ	A_a	θ	A_a
		1		2	
1	Bi_2Te_3	17	800	23	891
2	$[(Sb_2Te_3)_{0.02}(Gd_2Te_3)_{0.08}]_{0.05} + (Bi_2Te_3)_{0.95}$	16	802	21	897
3	$[(Sb_2Te_3)_{0.02}(Gd_2Te_3)_{0.08}]_{0.1} + (Bi_2Te_3)_{0.9}$	16	802	21	897
4	$[(Sb_2Te_3)_{0.02}(Gd_2Te_3)_{0.08}]_{0.15} + (Bi_2Te_3)_{0.85}$	17	800	22	894
5	$(Sb_2Te_3)_{0.72}(Bi_2Te_3)_{0.26}(Gd_2Te_3)_{0.02}$	18	798	23	891
6	$(Sb_2Te_3)_{0.74}(Bi_2Te_3)_{0.24}(Gd_2Te_3)_{0.02}$	19	795	25	884
7	$(Sb_2Te_3)_{0.74}(Bi_2Te_3)_{0.20}(Gd_2Te_3)_{0.06}$	21	790	27	877
8	$(Sb_2Te_3)_{0.74}(Bi_2Te_3)_{0.26}$	12	800	18	809

Примечание. Для первого (1) и второго (2) контактных сплавов T = 435 и 395 K, $\sigma_п$ = 409 и 464 мН/м соответственно.

туры уменьшается (от ~75–65 до ~60–55 кг/см^2 для различных образцов).

Адгезионная прочность образцов на основе сплава 2 составляет ~50–60 кг/см^2, и в этом случае с ростом температуры она уменьшается до ~40–45 кг/см^2. Приведенные данные свидетельствуют о хорошей смачиваемости при нанесении сплава 1 на торцы образцов указанных систем и высокой адгезионной прочности в структуре $[Bi_2Te_3–Sb_2Te_3–Gd_2Te_3]$ – сплав (мас. %) 57Bi + 43Sn.

В табл. 2 представлены значения переходного сопротивления r_k границ раздела структур и удельное сопротивление ρ образцов исследованных составов при ~77 и 300 K. Из этих данных следует, что для всех составов (кроме состава, содержащего 0.06% Gd_2Te_3) переходное сопротивление контактов $r_k \sim 10^{-5}$ Ом см^2. Кроме того, наблюдается корреляция между r_k и ρ образцов, что хорошо согласуется с теорией контакта металл–полупроводник [7].

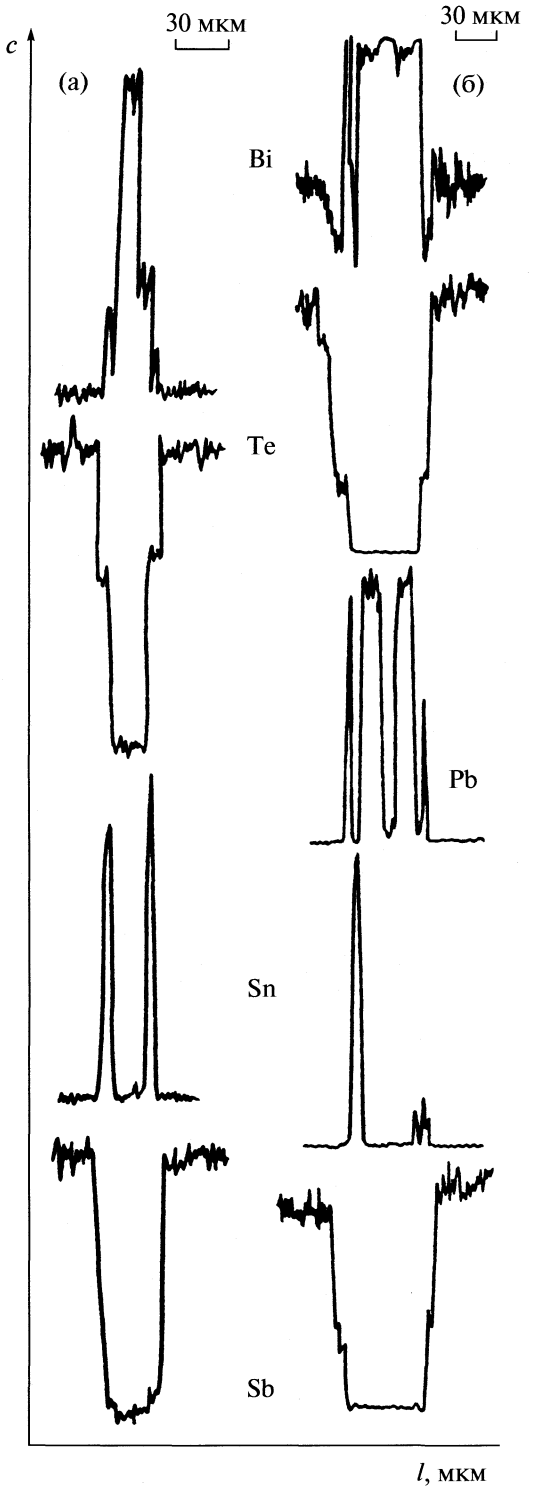
Можно предполагать, что при нанесении контактного сплава на образцы состава $Bi_2Te_3–Sb_2Te_3–Gd_2Te_3$ протекают одновременно растворение образца в расплаве контактного материала, диффузия компонентов расплава контактного материала в приграничную область образца и реакции, приводящие к образованию новых промежуточных фаз на границе раздела. Возникновение промежуточных фаз подтверждалось результатами локального микроанализа (микроанализатор Cameca-MS-46) и микроскопических (METAM PLM) исследований структуры и фазового состава границы раздела изученных систем с контактными материалами.

Во всех случаях структура переходной области контакта неоднородна, и под микроскопом на границе перехода кристалл–контактный сплав наблюдается полоса, ярко выделяющаяся по цвету от основной части контактного материала и кристалла. Ширина этой полосы достигает ~20 мкм.

На рисунке приведены характерные кривые распределения компонентов систем $(Sb_2Te_3)_{0.74}(Bi_2Te_3)_{0.26}$ и контактного материала в переходной области в структуре кристалл–контактный сплав–кристалл. Кривые получены при направлении сканирующего электронного зонда перпендикулярно плоскости контакта. В качестве эталонов использовали чистые элементы. Диаметр зонда составлял ~1 мкм, глубина проникновения электронов при напряжении 30 кВ не превышала 1 мкм. Из рисунка видно, что на границах раздела кристаллов $(Sb_2Te_3)_{0.7}(Bi_2Te_3)_{0.26}$ со сплавом 2 концентрации элементов, входящих в состав кристалла и контактного сплава, на границе их раздела достаточно резко меняются. Эти данные дают основания считать, что на границе раздела кристалла со сплавом 2 образуются узкие прослойки PbTe толщиной 3–5 мкм. Прослойки SnTe отсутствуют, а наличие в контактной прослойке вблизи поверхности раздела атомов сурьмы свидетельствует о присутствии тонких прослоек SbTe.

Таблица 2. Контактное сопротивление ($r_k \times 10^5$ Ом см^2) составов 1–8 (см. табл. 1) с контактными сплавами 1 и 2 (ρ, Ом см)

№	r_k (1)	r_k (2)	ρ × 10^4	r_k (1)	r_k (2)	ρ × 10^4
	77 K			300 K		
1	2.3	6.4	2.0	6.8	14.5	19
2	1.0	3.1	2.2	3.2	10.3	80
3	1.2	3.6	2.8	3.5	11.2	11
4	1.9	4.9	3.3	4.8	13.4	1.3
5	3.2	9.2	8.1	5.3	16.1	15
6	5.1	15.2	9.1	8.8	22.7	29
7	9.8	28.4	4.5	22.1	53.1	91
8	0.44	1.2	2.4	0.97	5.3	7.7



Кривые распределения компонентов образца твердого раствора $(Sb_2Te_3)_{0.74}$ + $(Bi_2Te_3)_{0.26}$ и контактных материалов (мас. %) 57 Bi + 43 Sn (а) и 50 Bi + 25 Pb + 25 Sn (б) в структуре кристалл–контактный материал–кристалл.

В случае контакта со сплавом 1 атомы олова, входящие в состав контактного материала, в основном локализуются в крайних частях исходного контактного слоя, т.е. у границ раздела кристалл–контактный сплав, а атомы висмута – ближе к центральной части контактного слоя. На границе раздела образуются прослойки SnTe толщиной ~ 6 мкм.

Рассчитывали энергии Гиббса реакций:

$$Pb + Te = PbTe,$$
$$Sb + Te = SbTe,$$
$$Sn + Te = SnTe$$

по соотношению

$$\Delta G^\circ = \Sigma n_i(\Delta H^\circ_{i295} - T\Delta S^\circ_{i295})_{кон} -$$
$$- \Sigma n_i(\Delta H^\circ_{i295} - T\Delta S^\circ_{i295})_{исх},$$

где ΔH°_{i295} – изменение энтальпии в стандартных условиях, ΔS°_{i295} – изменение стандартного значения энтропии). Оказалось, что ΔG° для указанных реакций равны –67, –72 и –62 кДж/моль соответственно. Эти значения ΔG° также делают вероятным образование промежуточных фаз типа PbTe, SbTe, SnTe.

В случае структур $Pb_{1-x}Mn_xTe$–(In–Ag–Au) образуется промежуточная фаза типа Ag_2Te. Кроме того, и в этом случае с ростом ρ кристаллов величина r_k контактов растет. Для структур (Bi_2Te_3–Sb_2Te_3–Gd_2Te_3) – контактный сплав значения r_k хорошо коррелируют с удельным сопротивлением образовавшихся промежуточных фаз на границе раздела кристалл–контактный сплав

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.Л.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3. М.: Наука, 1972. 320 с.
2. *Абдинова Г.Д., Алиева Т.Д., Ахундова Н.М., Агаев З.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 2. 165.
3. *Вайнер А.Л.* Каскадные термоэлектрические источники холода. М.: Сов. радио, 1986. 137 с.
4. *Углов А.А., Анищенко Л.М., Кузнецов С.Я.* Адгезионная способность пленок. М.: Радио и связь, 1987. 104 с.
5. *Пугачевич Г.П.* // Докл. АН СССР. 1951. Т. 59. № 5. С. 831.
6. *Беляев А.И., Жемчужина Е.А.* Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургиздат, 1952. 143 с.
7. *Кардона М.Л.* Основы физики полупроводников. М.: Физматгиз, 2002. 560 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2339–2346

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544:66.081:678.476.47

СОРБЦИЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ

© 2009 г. Е. В. Бондарева, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, В. Н. Вережников, Е. В. Крохина

Воронежский государственный университет

E-mail: sergk@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 26.03.2008 г.

Изучено взаимодействие в системе раствор додецилсульфата натрия (ДДС Na) – высокоосновный анионит АВ-17 в OH^-- и Cl^-- формах. Рассчитаны величины коэффициентов распределения (K_p) вещества в системе ионит–раствор. Установлено, что K_p уменьшается с ростом концентрации исходного раствора, достигая максимального значения в области критической концентрации мицеллообразования ДДС Na. Рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии поверхностно-активного вещества в фазе анионообменника. Предложен механизм поглощения ДДС Na по данным ИК-спектроскопии и электронной микроскопии.

Ионообменные методы на синтетических сорбентах (ионообменниках) уже долгое время используются во многих отраслях промышленности. В область применения данного метода входит выделение и очистка антибиотиков, алкалоидов, аминокислот, белков, ферментов и других физиологически-активных веществ (ФАВ).

Исследование закономерностей сорбции различных веществ дает возможность уточнить лежащие в основе теории ионного обмена представления о природе и механизме процессов сорбции, о структуре и свойствах ионитов [1]. Помимо этого, раскрытие закономерностей, наблюдаемых в сорбционных системах, полезно для обоснования и выбора оптимальных условий технологических режимов выделения и очистки веществ.

Сорбции ионов органических веществ посвящена значительная часть исследований в области ионного обмена. Процессы с участием больших органических ионов, в частности ФАВ, носят некоторые специфические черты [2, 3–5], связанные с особенностями их взаимодействия с ионитами.

Поскольку строение и свойства ФАВ и поверхностно-активных веществ (ПАВ) близки, то возможно изучение сорбции ПАВ на ионообменниках с последующим переносом полученных данных на ФАВ.

Кроме того, интенсивное производство и широкое применение синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) в различных областях привело к возникновению существенных затруднений при их удалении из объектов окружающей среды. В настоящее время эти вещества являются одними из самых распространенных загрязнителей водоемов. Поэтому разработка различных вариантов технологии очистки воды от ПАВ является актуальной проблемой водоподготовки.

С целью извлечения поверхностно-активных веществ применяют различные методы, в том числе деструктивные, окислительные, термические, сорбционные с использованием активных углей и др. [6]. Основная часть работ в данной области посвящена установлению закономерностей сорбции ПАВ на углеродистых сорбентах, природных материалах [7–9]. Возможной альтернативой минеральным сорбентам могут быть синтетические ионообменные смолы, преимуществом применения которых является возможность восстановления их сорбционной активности.

Лишь в небольшом количестве работ рассматривается процесс поглощения поверхностно-активных веществ синтетическими ионообменными материалами [10–13]. В данных исследованиях показано, что скорость процесса определяется диффузией сорбата в частицу смолы. Процесс носит поверхностный характер, что обуславливает длительность установления сорбционного насыщения. В [13] отмечается, что при концентрациях исходных растворов ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) имеет место сверхэквивалентное поглощение ионов вещества. Данная область характеризуется механизмом, где, наряду с ионообменным течением процесса, наблюдается молекулярная сорбция, связанная, вероятно, с ассоциацией частиц ПАВ в мицеллы.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей сорбции синтетического поверхностно-активного вещества анионного типа додецилсульфата натрия (ДДС Na) на анионообменных сорбентах типа АВ-17 в OH^-- и Cl^--формах.

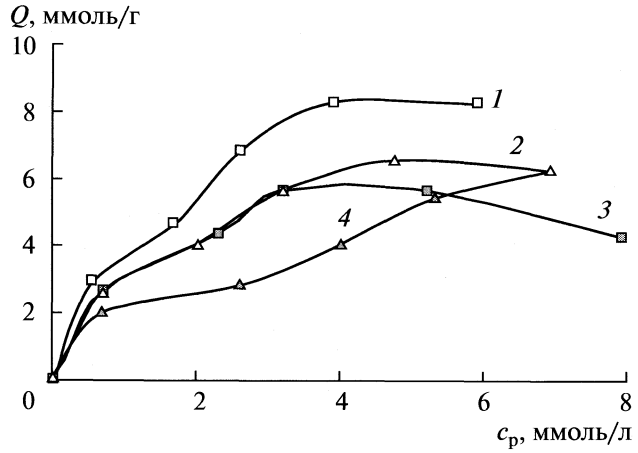


Рис. 1. Изотермы сорбции ДДС Na анионитами: АВ-17-2П в Cl^--форме (*1*), OH^--форме (*2*); АВ-17-8 в Cl^--форме (*3*), в OH^--форме (*4*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию ПАВ изучали в статических условиях. Навески сорбента (0.5000 г воздушно-сухой смолы) заливали раствором ДДС Na объемом 500 мл. Концентрация рабочих растворов додецилсульфата натрия (ДДС Na) составляла от 2 до 10 ммоль/л. По достижении равновесия ионит отделяли от раствора и определяли содержание поверхностно-активного вещества в равновесном растворе. Количество сорбированного вещества рассчитывали по разности между количеством вещества в исходном растворе и в растворе после установления сорбционного равновесия. Полученные данные представляли в виде зависимости количества сорбированного ПАВ (Q, ммоль/г) от равновесной концентрации ($c_р$, ммоль/л).

Кинетические кривые сорбции ДДС Na получали методом ограниченного объема [14], определяя содержание вещества, гидроксид- и хлорид-ионов в фазе внешнего раствора через определенные промежутки времени. Полученные данные представляли в виде зависимости количества сорбированного ПАВ от времени t. Концентрацию ДДС Na в контактирующем растворе во всех случаях определяли сталагмометрическим методом [15]. Точность определения составила 3.7%.

Инфракрасные спектры снимали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker "VERTEX-70" в области волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$. Образцы ионообменников после сорбции ПАВ прессовали в виде таблеток KBr. ИК-спектры обрабатывали методом базисной линии с последующей нормировкой на интенсивность спектральной линии A_{890}, характеризующей колебания групп –CH=CH– полимерной матрицы анионообменника. Спектры представляли в координатах зависимости A_ν/A_{890} от волнового числа ν, $см^{-1}$.

Исследование поверхности гранул ионообменной смолы проводили с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JSM-680LV с разрешением 1, 10, 50 мкм и кратностью увеличения 500, 2000, 10000 раз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечалось выше, сорбция ионов органических веществ ионообменными смолами характеризуется рядом особенностей. Взаимодействие органических ионов с ионитами носит полифункциональный характер, который обусловлен, в частности, наличием в их структуре групп, способных к образованию неэлектростатических связей с матрицей сорбента, а также взаимодействием сорбированных ионов между собой [3–5, 16]. При сорбции ПАВ образуются пары фиксированный ион–противоион, где наряду с ионной связью проявляются силы межмолекулярного взаимодействия гидрофобной части молекулы сорбата с матрицей смолы. Поверхностный характер сорбции ПАВ ионообменной смолой определяет низкие значения степени заполнения ионита этими веществами, а также обусловливает длительность процесса установления сорбционного насыщения [3–5, 13].

В ходе работы установлено, что поглощение ПАВ анионитами возрастает с ростом концентрации контактирующего раствора. Сорбция ДДС Na больше на хлоридной форме ионообменника. Количество сорбированного ПАВ выше на пористом АВ-17-2П по сравнению с гелевым АВ-17-8. Додецилсульфат натрия характеризуется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) 8.15 ммоль/л [17]. При концентрациях выше ККМ ДДС Na достигается насыщение ионообменников. На изотермах сорбции гелевым ионитом в OH^--форме значения Q достигают предельного постоянного значения (рис. 1), а в случае поглощения ПАВ гелевым ионитом в Cl^--форме при концентрациях >6 ммоль/л наблюдается снижение сорбции ДДС Na. Появление экстремумов на изотермах сорбции, как показано в работе [18], указывает, с одной стороны, на изменение механизма закрепления вещества на сорбенте, а с другой стороны, может свидетельствовать о значительном вкладе сорбат-сорбатных взаимодействий.

Количество поглощенного ПАВ, механизм его распределения в сорбционной системе должны определяться проницаемостью ионообменника, межмолекулярными взаимодействиями типа сорбат–сорбат, сорбат–ионит. Информацию о роли таких факторов может дать характер концентра-

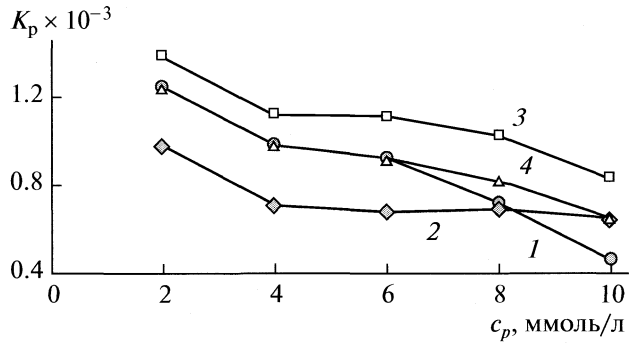


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения от концентрации ДДС Na при его сорбции анионитами: АВ-17-2П в Cl^--форме (*1*), OH^--форме (*2*); АВ-17-8 в Cl^--форме (*3*), в OH^--форме (*4*).

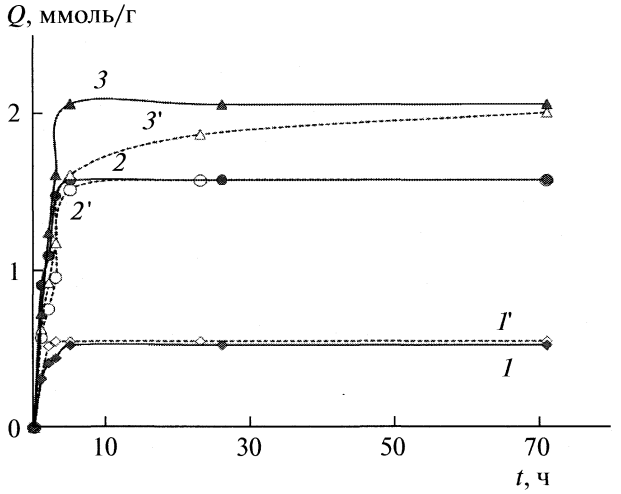


Рис. 3. Зависимости количества ДДС Na, сорбированного анионитом АВ-17-2П от времени: Cl^--форма – сплошные линии; OH^--форма – пунктирные линии. Концентрация ДДС Na (ммоль/л): 2 – (*1*, *1'*), 6 – (*2*, *2'*), 8 – (*3*, *3'*).

ционной зависимости коэффициентов распределения (K_p), определяемых выражением:

$$K_p = \frac{\bar{c}_A}{c_A},$$

где $\bar{c}_A$ – количество сорбированного иона, ммоль/г; c_A – равновесная концентрация этого иона в растворе, ммоль/л.

Зависимости K_p от исходной концентрации растворов ДДС Na представлены на рис. 2.

Видно, что коэффициенты распределения уменьшаются с ростом концентрации исходного раствора ДДС Na. Причем для анионитов в OH^--форме эта тенденция выражена в меньшей степени, т.е. сорбция на анионообменниках в OH^--форме меньше зависит от начальной концентрации рабочего раствора ПАВ. Наибольшие значения коэффициента распределения наблюдаются при сорбции анионитом АВ-17-2П в Cl^--форме. Обращает на себя внимание характерная особенность кривых $K_p(c)$ – в области вблизи ККМ на кривых наблюдается перегиб, после которого происходит более резкое снижение K_p с увеличением концентрации. Это можно объяснить изменением структуры раствора – появлением мицеллярной "псевдофазы", равновесной с молекулярно-дисперсной частью ПАВ. При $c >$ ККМ увеличение общего содержания ПАВ в растворе, согласно существующим представлениям [19], приводит лишь к увеличению концентрации мицелл, тогда как концентрация (активность) ПАВ в мономерной форме практически не изменяется, оставаясь примерно равной ККМ. Это должно приводить к относительно более медленному возрастанию $\bar{c}_A$ с увеличением общей концентрации раствора. Одним из критериев изменения механизма сорбции веществ может также служить вид зависимости количества сорбированного вещества от времени.

Информация, отражающая кинетические показатели системы, весьма полезна при разработке технологического режима сорбционного выделения целевого продукта, поскольку путем математического моделирования возможна оценка поведения системы ионит–раствор вещества при различных сочетаниях значений основных параметров системы. В литературных источниках сведения такого рода встречаются редко, поэтому большой интерес представляет рассмотрение кинетики сорбции ПАВ ионообменными материалами.

Кинетические кривые сорбции, приведенные на рис. 3, показывают, что в случае растворов ПАВ с исходной концентрацией ниже ККМ поглощение ДДС Na практически прекращается спустя 5–24 ч после начала эксперимента. В более концентрированных растворах время сорбции составляет около 60 ч. При увеличении времени контакта ионита с раствором приходит падение диффузионной проницаемости слоев зерна ионита, сорбировавших крупные частицы ПАВ, вследствие соизмеримости размеров частиц с объемом ячейки трехмерной сетки матрицы смолы и закрепления их в матрице.

Установлено, что процесс сорбции ДДС Na в интервале концентраций, которые лежат ниже ККМ, является процессом обмена ионов, поскольку при этом происходит эквивалентное выделение Cl^- и OH^- ионов в раствор (таблица). Однако при исходной концентрации ДДС Na в растворе выше ККМ эквивалентности между количеством поглощенного поверхностно-активного вещества и выделившимися Cl^- и OH^- ионами не наблюдается. Можно предположить, что в этом случае часть ДДС Na сорбируется за счет молекулярной адсорбции, а

Сорбция ДДС Na анионообменником АВ-17-2П в Cl^-- и OH^--формах

c (ДДС Na), ммоль/л	АВ-17-2П в Cl^--форме		АВ-17-2П в OH^--форме	
	Q	Q'	Q	Q'
2	0.53	0.48	0.55	0.59
4	1.10	1.07	1.15	1.20
6	1.57	1.55	1.65	1.70
8	2.07	2.00	2.20	2.17
12	2.97	2.65	3.03	2.71

Обозначения: Q – количество сорбированного ДДС Na, рассчитанное по убыли его концентрации в контактирующем с анионообменником растворе (ммоль/г), Q' – количество ионообменно сорбированного ДДС Na в пересчете на десорбировавшиеся Cl^-- или OH^--ионы (ммоль/г).

часть – за счет протекания ионного обмена. Данное явление, по-видимому, связано с процессом мицеллообразования и, возможно, с проявлением ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия мицелл ПАВ с матрицей смолы.

Для оценки результатов кинетического эксперимента необходимо знание лимитирующей стадии ионообменного процесса. Выделяют три основных случая [2, 20, 21]. Лимитирующей стадией может быть: а) диффузия в ионите (внутридиффузионная кинетика); б) диффузия в фазе раствора (внешнедиффузионная кинетика); в) скорость собственно реакции обмена (химическая кинетика).

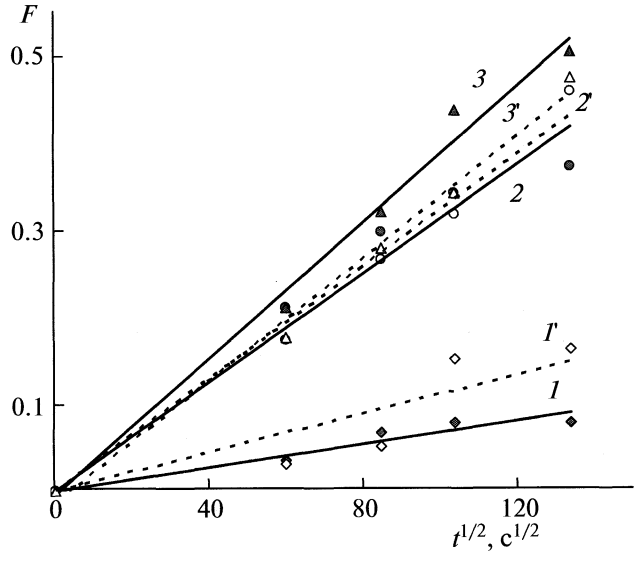


Рис. 4. Зависимости F от $\sqrt{t}$ при определении лимитирующей стадии диффузии при сорбции ДДС Na на АВ-17-2П в Cl^--форме (сплошные линии) и OH^--форме (пунктирные линии) при $c_{ДДС\ Na}$ = 2 (*1*, *1'*), 6 (*2*, *2'*), 8 ммоль/л (*3*, *3'*) соответственно.

При обмене ионов, образующих с ионитом не только ионные связи, но и связи других типов, что характерно для сорбции больших органических ионов, акт обмена может замедляться из-за конечной скорости образования таких дополнительных связей.

Однако, как свидетельствует большое количество работ по кинетике сорбции объемных органических молекул, сорбция таких веществ обычно лимитируется внутренней диффузией [2, 21, 22]. Для оценки внутридиффузионной составляющей обычно рассматривают характер временной зависимости степени завершенности процесса сорбции

$$F = Q_t/Q_\infty,$$

где Q_t – количество вещества, сорбированного к определенному моменту времени t, Q_∞ – максимальное количество сорбированного вещества в пересчете на 1 г сорбента.

Линейность зависимости F от $\sqrt{t}$ при малых степенях заполнения служит критерием, указывающем на решающую роль внутридиффузионной составляющей, что и имеет место в нашем случае (рис. 4).

Если кинетика реального процесса определяется в целом внутренней диффузией, то для расчета коэффициентов диффузии обычно используют уравнение модели однородного (гелевого) ионита, представляющее собой решение первого закона Фика для случаев небольших значений степени завершенности процесса F [2, 20–22]:

$$F = \frac{6}{r_0}\left(\frac{t^*\overline{D}}{\pi}\right)^{1/2},$$

где r_0 – средний радиус зерна сорбента, см; $\overline{D}$ – коэффициент диффузии в фазе сорбента; t – время, с; F – степень завершенности процесса.

Поскольку коэффициент диффузии в фазе ионита $\overline{D}_{ДДСNa}$ не постоянен и зависит от степени заполнения ионита F, возникает вопрос о правомерности использования упрощенной модели, предполагающей $\overline{D}$ = const, для расчетов реальных ионообменных процессов. В [23] показано, что в случае внутридиффузионной кинетики можно приближенно описать зависимость F от t, используя модель с некоторым эффективным постоянным коэффициентом диффузии $\overline{D}_{эф}$, являющимся усредненной кинетической характеристикой ионита. Величины $\overline{D}_{эф}$, вычисленные на основании теории Бойда, могут служить для сравнительной оценки кинетических параметров сорбции веществ сорбентами различного типа.

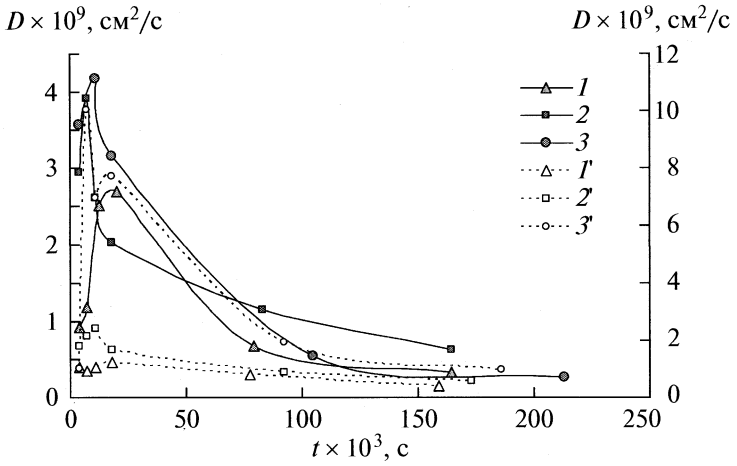


Рис. 5. Изменение эффективных коэффициентов диффузии в зависимости от времени сорбции ДДС Na анионитами АВ-17-2П в Cl^--форме (сплошные линии) и OH^--форме (пунктирные линии). Концентрация ДДС Na (ммоль/л): 2 (*1*, *1'*), 6 (*2*, *2'*), 8 (*3*, *3'*). Правая ось ординат для OH^--формы.

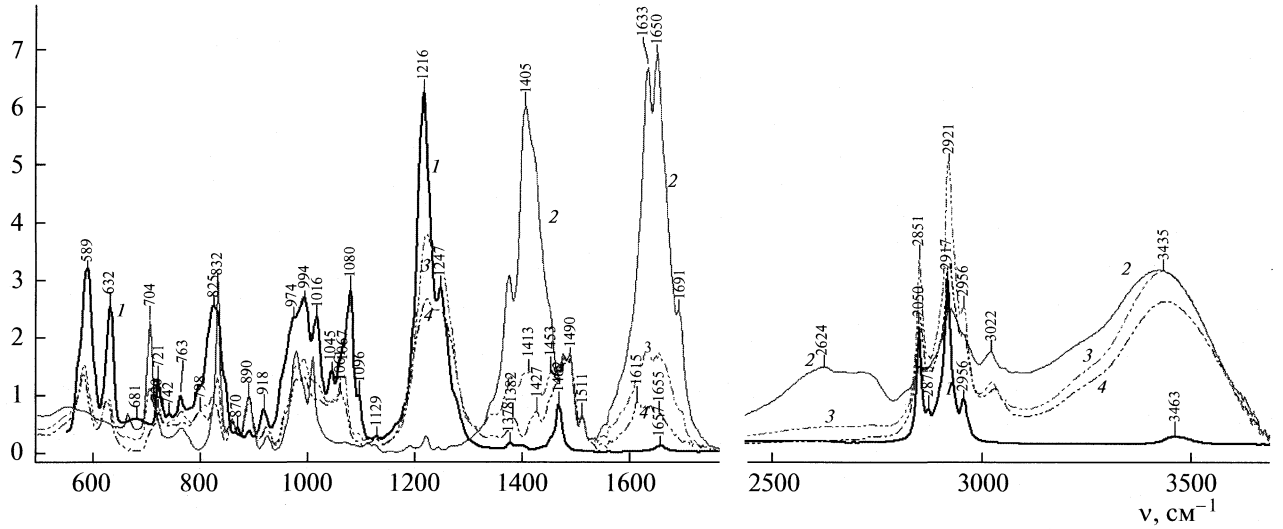


Рис. 6. ИК-спектры додецилсульфата натрия (*1*), анионита АВ-17-2П в OH^--форме (*2*), после сорбции ДДС Na на OH^--форме анионита АВ-17-2П (*3*), после сорбции ДДС Na на Cl^--форме анионита АВ-17-2П (*4*).

Полученные зависимости эффективных коэффициентов диффузии от времени сорбции ДДС Na на анионите АВ-17-2П представлены на рис. 5. Кривые показывают, что эффективные коэффициенты диффузии с течением времени уменьшаются. Это свидетельствует о снижении эффективной скорости массопереноса ДДС Na в сорбенте, что можно объяснить изменением проницаемости ионита в связи с заполнением его крупными молекулами ПАВ.

Сорбция ПАВ ионитом может сопровождаться появлением связей различной природы между группами атомов сорбента и сорбата, сорбат-сорбатными взаимодействиями, изменением содержания растворителя в фазе ионита и другими эффектами. Для их обнаружения целесообразно использовать метод ИК-спектроскопии, который относится к числу неразрушающих методов и дает возможность исследовать строение и физическое состояние сорбента, находящегося в контакте с различными веществами, делать заключения о возможном характере взаимодействий в сорбционной системе. Для уточнения механизма поглощения ПАВ ионитом нами рассмотрены ИК-спектры АВ-17-2П до и после сорбции додецилсульфата натрия на OH^-- и Cl^--формах анионита.

ИК-спектр анионита АВ-17-2П (рис. 6, спектр *2*) характеризуется наличием интенсивных полос поглощения в области 3000–3500 $см^{-1}$, обусловленных валентными колебаниями

ОН-групп растворителя, широкими полосами 2500–2750, 1633, 1405 $см^{-1}$, отвечающими соответственно валентным, деформационным (симметричным и асимметричным) колебаниям ОН-групп в $-CH_2-N^+(CH_3)_3...OH^-$ [24].

На ИК-спектрах анионита в OH^-- и Cl^--формах после сорбции ПАВ присутствуют полосы ДДС Na при 992 $см^{-1}$, колебания SO_3^--групп плоскости С–Н-колебаний, симметричные и асимметричные валентные колебания SO_3^--групп 1017, 1044, 1066, 1222 $см^{-1}$; 2956 $см^{-1}$ – валентные колебания С–Н-связей в CH_3-группах ДДС Na [24] (рис. 6,спектры *1*, *3*, *4*).

Необходимо отметить смещение полосы при 1080 $см^{-1}$, относящейся к симметричным валентным колебаниям SO_3^--группы, указывающее на изменение структуры ДДС Na в фазе сорбента.

Наряду с появлением полос ДДС Na происходит снижение интенсивности полос поглощения деформационных колебаний ОН-групп растворителя 1633, 1650 $см^{-1}$ (рис. 6, спектры *2* и *3*) и валентных колебаний ОН-групп при 3235 $см^{-1}$ (рис. 6, спектр 3). Снижение интенсивности указанных полос поглощения связано с уменьшением содержания растворителя в фазе сорбента. Отмеченная закономерность указывает на вытеснение молекул воды, обусловленное гидрофобностью неполярного радикала ПАВ. Можно говорить о необменном поглощении ДДС Na.

Спектральные полосы при 2500–2750 $см^{-1}$, которые следует отнести к валентным колебаниям ОН-групп в $-CH_2-N^+(CH_3)_3...OH^-$, практически исчезают при сорбции додецилсульфата натрия. Можно полагать, что это происходит вследствие обмена ОН-групп на анионы ДДС. Помимо этого наблюдаются изменения в структуре функциональных групп сорбента. На спектре анионита АВ-17-2П после поглощения ДДС Na снижается интенсивность полос при 1405 $см^{-1}$, относящихся к $N(CH_3)_3...OH$-группам. Можно предположить, что связано это с ионообменным поглощением вещества. Однако на спектрах остаются полосы, указывающие на сохранение части функциональных групп в исходном состоянии.

Для АВ-17-2П в Cl^--форме, как и в случае поглощения ПАВ на аниоите в OH^--форме, имеет место снижение интенсивности полос, относящихся к деформационным колебаниям ОН-групп воды 1638, 1655 $см^{-1}$. Поглощение ДДС Na анионитом АВ-17-2П в Cl^--форме приводит к смещению данной полосы в длинноволновую область и появлению полосы в области 1433–1428 $см^{-1}$. Возникновение новых полос поглощения при наличии группировки $-CH_2-N=$ указывает на переход от амина к его солевой форме. Таким образом, можно говорить об ионообменном закреплении ДДС Na за счет ион-ионных взаимодействий солевой формы функциональной группы анионообменника и аниона ПАВ. Однако сорбция ПАВ не ограничивается только ионообменным закреплением ДДС Na в фазе анионообменника. Рассмотренные выше изотермы сорбции (см. рис. 1) указывают на то, что наряду с ионным обменом имеет место необменная сорбция.

Для уточнения механизма массопереноса ПАВ были получены микрофотографии поверхности анионообменника АВ-17 методом растровой электронной микроскопии.

Анализ микрофотографий (рис. 7, а–г) показывает, что при концентрациях менее 6 ммоль/л поверхность анионообменника остается неизменной по сравнению с ионитом до сорбции ПАВ. Можно полагать, что в этом случае преобладает ионообменное закрепление ПАВ в объеме анионита. Поглощение же из более концентрированных растворов сопровождается структурообразованием ПАВ на поверхности анионообменника (см. рис. 7, д–з). Наблюдается образование межмолекулярных ассоциатов, размер которых составляет от 0.1 до 1 мкм. Таким образом, можно говорить о закреплении ПАВ ионитом со значительным вкладом сорбат-сорбатных взаимодействий, обусловливающих с одной стороны необменное закрепление ПАВ, а с другой стороны препятствующих дальнейшему массопереносу ДДС Na в объем фазы анионообменника, что выражается в снижении коэффициентов распределения и эффективных коэффициентов диффузии. Подобные закономерности сорбции веществ коррелируют с уменьшением коэффициентов распределения ПАВ в сорбционной системе (рис. 2).

Таким образом, в результате проведения сорбции додецилсульфата в статических условиях установлено, что изотермы сорбции при поглощении ДДС Na анионообменными смолами АВ-17-2П и АВ-17-8 в Cl^-- и OH^--формах имеют нелинейный вид с насыщением при концентрациях ПАВ выше ККМ. Величины коэффициентов распределения снижаются от 1450 до 620 с ростом концентрации растворов ДДС Na.

По экспериментальным кинетическим кривым сорбции ДДС Na на АВ-17-2П в Cl^-- и OH^--формах рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии. Установлено, что величина $\bar{D}_{эф(ДДСNa)}$ с течением времени уменьшается, что вызвано изменением проницаемости ионита при его заполнении крупными молекулами ПАВ. По данным ИК-спектроскопии показано, что ДДС Na сорбируется анионообменниками АВ-17-2П в Cl^-- и OH^--формах по ионообменному механизму со значительным вкладом необменной сорбции.

Исследование образцов с помощью растровой электронной микроскопии позволило установить, что на поверхности анионообменника на-

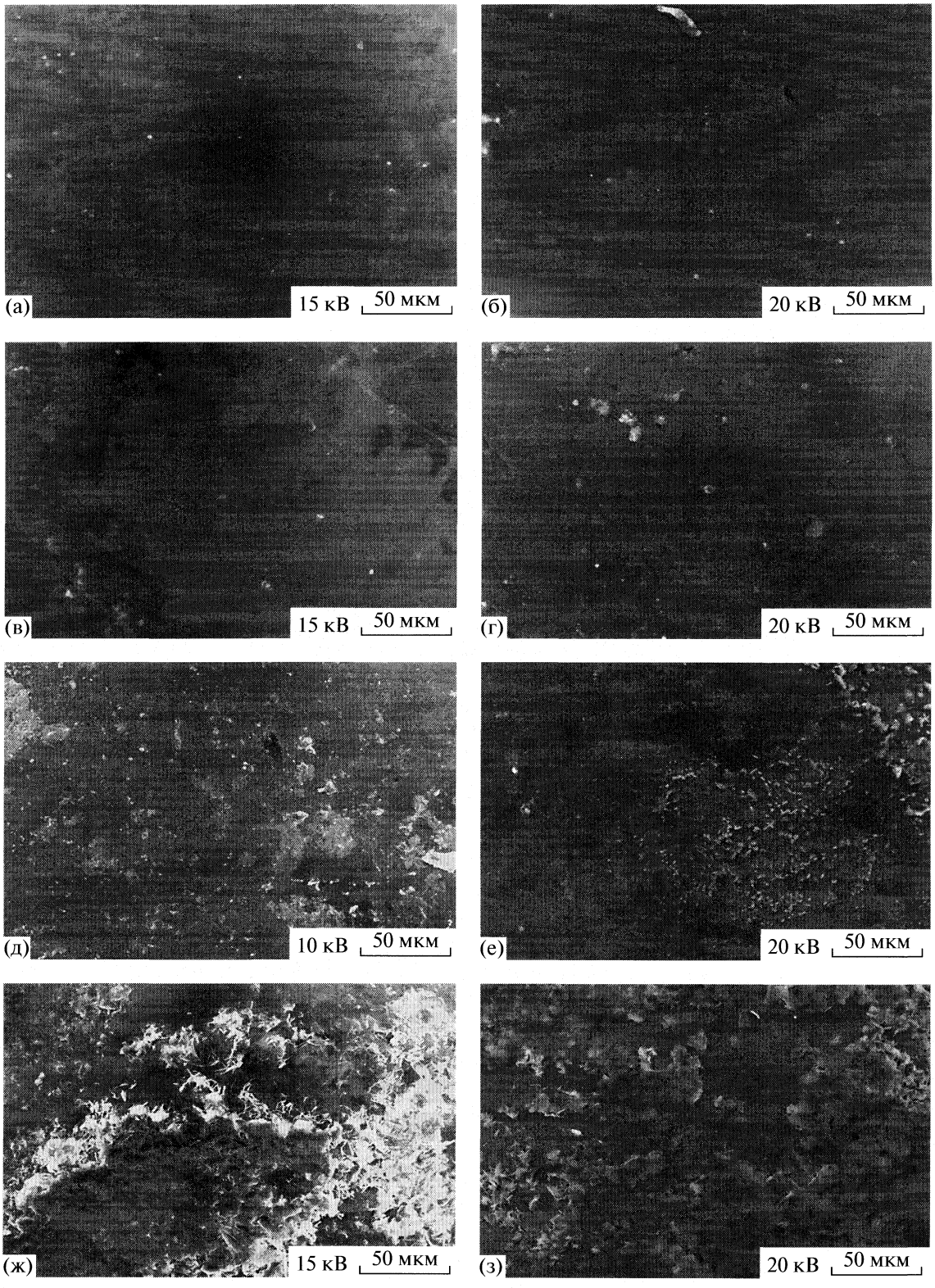


Рис. 7. Микрофотографии (×500) анионита АВ-17-2П в Cl^--форме (а), OH^--форме (б), после сорбции ДДС Na на Cl^--форме (в, д, ж), на OH^--форме (г, е, з). Концентрация ДДС Na (ммоль/л): в, г – 2; д, е – 8; ж, з – 10.

блюдается образование крупных межмолекулярных ассоциатов, размер которых составляет от 0.1 до 1 мкм. Стоит отметить, что в большей мере этот эффект проявляется при сорбции ДДС Na на Cl^--форме анионообменника АВ-17-2П.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (код проекта МК-1314.2005.3), а также Германской службы академических обменов (DAAD) и Министерства образования и науки РФ (РНП.2.2.2.3.9621).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карпов С.И., Матвеева М.В., Селеменев В.Ф.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 323.
2. *Самсонов Г.В.* Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 335 с.
3. *Либинсон Г.С., Савицкая Е.М., Брунс Б.П. Сб.* Ионообменная технология. М.: Наука, 1965. С. 126.
4. *Либинсон Г.С., Савицкая Е.М., Брунс Б.П. Сб.* Ионообменная технология. М.: Наука, 1965. С. 141.
5. *Либинсон Г.С., Савицкая Е.М.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 12. С. 2706.
6. *Ковалева О.В.* Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья // Матер. III Междунар. науч. конф. Белгород: Изд-во БелГУ, 2008. 296 с.
7. *Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А.* Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова думка, 1977. 225 с.
8. *Когановский А.М., Клименко Н.А.* Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова думка, 1974. 176 с.
9. *Садомцева О.С.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Махачкала, 2006. 23 с.
10. *Куролап Н.С., Мелешко В.П.* // Теория и практика сорбционных процессов. 1971. Вып. 5. С. 55.
11. *Мелешко В.П., Куролап Н.С.* // Там же. 1969. Вып. 3. С. 10.
12. *Куролап Н.С., Мелешко В.П.* // Там же. 1968. Вып. 2. С. 18.
13. *Куролап Н.С.* Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1970. 188 с.
14. *Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др.* Практикум по ионному обмену: Учебное пособие. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2004. 160 с.
15. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона и Е.Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.
16. *Шостенко Ю.В., Высоцкая Е.С., Губина Т.Н. и др.* // Теория и практика сорбционных процессов. 1985. Вып. 17. С. 52.
17. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979. 376 с.
18. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. В.И. Лыгина. М.: Мир, 1986. 488 с.
19. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия. СПб. отд-ние, 1992. 279 с.
20. *Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э.* Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 280 с.
21. *Самсонов Г.В., Меленевский А.Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
22. *Гриссбах Р.* Теория и практика ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 499 с.
23. *Знаменский Ю.П., Касперович А.И., Бычков Н.В.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 8. С. 2017.
24. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.:Изд-во МГУ, 1979. 240 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2347–2351

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 547.29+541.123.4

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ЭКСТРАГЕНТОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2009 г. Р. Г. Макитра*, Г. Г. Мидяна*, Е. Я. Пальчикова, Р. Б. Шепарович***

Национальная академия наук Украины,

**Отделение физико-химии горючих ископаемых*

Института физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко, Львов

***Институт геологии и геохимии горючих ископаемых, Львов*

E-mail: gmidyana@gmail.com

Поступила в редакцию 20.08.2008 г.

Установлено, что обобщение данных по распределению карбоновых кислот между органической и водной фазами посредством многопараметровых уравнений линейности свободных энергий предпочтительней обобщения посредством потенциалов Лондона–Дебая–Кисома, требующего раздельного рассмотрения неполярных и полярных экстрагентов. Показано, что основное влияние на величину распределения оказывает образование водородной связи между компонентами, определяемое основностью экстрагента.

В работе [1] установлено, что константы распределения трех карбоновых кислот – уксусной (I), пропионовой (II) и трихлоруксусной (III) – между органической фазой и водой могут быть охарактеризованы потенциалом взаимодействия по Лондону–Дебаю–Кисому.

На основании проведенных обобщений, авторы работы [1] приходят к выводу, что вклад неспецифических и специфических взаимодействий в величину коэффициентов распределения примерно равноценен. Однако, как правило, энергия образования водородной связи существенно больше энергии сольватации групп CH_2 [2].

В ряде работ [3–6] показано, что, вне зависимости от природы органического экстрагента, данные по $\lg P_0$ различных алифатических и ароматических кислот могут быть с удовлетворительной точностью обобщены одним многопараметровым уравнением:

$$\lg P_0 = a_0 + a_1\frac{n^2-1}{n^2+2} + a_2\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + a_3E_т + a_4B + a_5\delta^2 + a_6V_m, \quad (1)$$

где n – показатель преломления света, ε – диэлектрическая постоянная органической жидкости, B – основность по Пальму [7], $E_т$ – электрофильность по Райхардту [8], δ – параметр растворимости Гильдебранда, а V_m – мольный объем. Причем, как правило, определяющим является влияние всего двух–трех факторов и в большинстве случаев приемлемую точность описания можно достичь посредством уже двухпараметровых уравнений, учитывающих влияние только основности и полярности экстрагентов:

$$\lg P_0 = a_0 + a_2\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + a_3B. \quad (2)$$

Значения P_0, используемые в [1], немного отличаются от таковых, обобщаемых нами в работах [3–6], что, очевидно, связано с использованием различных источников – кроме собственных экспериментальных результатов в [1] использованы данные из обзорной статьи [9], а в наших обобщениях – из сборников [10, 11]. Поэтому целесообразной была проверка возможности обобщения значений $\lg P_0$ из работы [1] посредством уравнения (1) и критическое рассмотрение полученных выводов. Соответствующие значения $\lg P_0$ приведены в табл. 1. Характеристики растворителей, необходимые для расчетов по уравнению (1), брались из [12, 13], методика расчета согласно рекомендациям "Группы по корреляционному анализу в химии при ИЮПАК" [14].

Обобщение соответствующих данных из табл. 1 для I для всех 23 растворителей приводит к шестипараметровому уравнению с множественным коэффициентом корреляции $R = 0.970$. Проверка значимости отдельных членов уравнения согласно [14] посредством их поочередного исключения указывает на практическую незначимость факторов δ^2 и $E_т$ – адекватное обобщение

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (4) значения констант распределения уксусной (I), пропионовой (II) и трихлоруксусной (III) кислот между органическими растворителями и водой

Растворитель	$\lg P_0$			$\lg P_0$	$\lg P_0$
	I			II	III
	Опыт	Расчет	$\Delta\lg P$	Опыт	Опыт
Гексан	–2.84	–2.6308	0.2092	–	–
Октан	–	–	–	–2.15	–
Циклогексан	–2.72	–2.5589	0.1611	–1.81	–2.42
Декалин	–	–	–	–1.44	–
CCl_4	–2.28	–2.4566	–0.1766	–1.79	–1.97
п-Ксилол	–2.01	–2.0322	–0.0222	–1.45	–1.18
Бензол	–1.84	–2.1470	–0.3070	–1.22	–1.29
$CHBr_3$	–1.58	–1.7403	–0.1603	–1.70	–
CS_2	–2.62	–2.3040	0.3160	–	–
изо-Пропиловый эфир	–0.77	–0.2102	0.5598	–0.09	–
Диэтиловый эфир	–0.34	–0.2996	0.0404	0.23	1.63
$CHCl_3$	–1.54	–1.7975	0.2575	–0.79	–0.69
Хлорбензол	–1.60	–1.5633	0.0367	–0.79	–0.71
Этилацетат	0.18	–0.7709	–0.9509	0.35	–
Бромистый этил	–	–	–	–	–0.26
н-Октанол	–0.17	–0.1320	0.0380	0.25	–
Метил-*изо*-бутилкетон	–0.32	–0.2113	0.1087	0.21	–
2-Пентанол	–0.03	–0.1031	–0.0731	0.54	–
1-Пентанол	–0.30	–0.0698	0.2302	0.57	–1.80
Циклогексанол	–0.06	–0.0113	0.0487	–	–
2-Бутанол	0.08	0.0054	–0.0746	0.39	–
1-Бутанол	0.05	–0.0486	–0.0986	0.51	–1.69
изо-Бутанол	0.10	–0.0518	–0.1518	0.50	–1.42
Метилэтилкетон	0.08	–0.1724	–0.2524	0.42	–
о-Нитротолуол	–1.48	–0.9828	0.4972	–0.43	0.20
Нитробензол	–1.23	–0.9510	0.2790	–0.75	–

данных можно получить посредством четырехпараметрового уравнения

$$\lg P_0 = -1.489 - (4.563 \pm 2.058)f(n^2) + (4.691 \pm 0.814)f(\varepsilon) + (5.217 \pm 0.982) \times 10^{-3} B - (7.127 \pm 2.866) \times 10^{-3} V_m, \quad (3)$$
$$R = 0.969, \quad s = \pm 0.257.$$

Однако относительно малозначимым является также влияние факторов поляризуемости (при его исключении значение R понижается до 0.962) и мольного объема. Таким образом, значения $\lg P_0$ для уксусной кислоты из табл. 1 могут быть с приемлемой точностью обобщены уравнением, учитывающем только влияние полярности и основности экстрагента

$$\lg P_0 = -3.440 + (4.347 \pm 0.864)f(\varepsilon) + (6.057 \pm 0.802) \times 10^{-3} B, \quad (4)$$
$$R = 0.954, \quad s = \pm 0.310.$$

Значения $\lg P_0$ для I, рассчитанные по уравнению (4), а также их расхождения с экспериментальными значениями $\Delta\lg P_0$ также приведены в табл.1. Как видно, эти расхождения в основном укладываются в коридор ошибок s ±0.310, более заметное отклонение отмечено только для трех экстрагентов из 23 – *о*-нитротолуола (0.497), изопропилового эфира (0.560) и этилацетата (0.951). Если для первых экстрагентов отклонения не превышают ±2s, то в случае этилацетата отклонение существенно больше, в том числе и при рас-

чете по уравнению (3). Таким образом, применение полуэмпирического многопараметрового уравнения линейности свободных энергий позволяет провести обобщение большего числа данных одной зависимостью.

Здесь отметим, что такое же удовлетворительное обобщение данных по $\lg P_0$ (I) посредством уравнений (1) и (2) достигнуто нами в работе [6] и для в два раза большего числа экстрагентов – $N = 47$. Для шестипараметрового уравнения значение $R = 0.960$, для двухпараметрового немного хуже – 0.936. Укажем также, что в обоих случаях определяющим является влияние основности экстрагента, что указывает на возможное образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) с кислотой посредством водородной связи – в случае набора 23 растворителей из табл. 1 величина парного коэффициента корреляции r между $\lg P_0$ и B равна 0.899, а для 47 экстрагентов – 0.820 [6].

В табл. 1 приведены рассмотренные в [1] значения $\lg P_0$ для II и III. Для II значение $R = 0.974$ шестипараметрового уравнения для 22 растворителей даже немного выше, чем в случае I, при практически таком же значении r с основностью – 0.901. Малозначимы те же параметры, что и в предыдущем случае, и достаточно адекватным является также двухпараметровое уравнение

$$\lg P_0 = -2.635 + (3.458 \pm 0.730) f(\varepsilon) + (5.407 \pm 0.691) \times 10^{-3} B, \quad (5)$$
$$R = 0.960, \quad s = \pm 0.262.$$

Также и в этом случае подобная точность обобщения для уже 45 экстрагентов достигнута в работе [6]: величина R шестипараметрового уравнения составила 0.953, двухпараметрового – 0.914.

Для III в [1] приведены значения $\lg P_0$ только для 12 экстрагентов (табл. 1). И эти величины удовлетворительно обобщаются посредством уравнения

$$\lg P_0 = -4.340 + (25.411 \pm 5.848) f(n^2) + (12.755 \pm 1.544) f(\varepsilon) + (9.082 \pm 1.945) \times 10^{-3} B - (0.052 \pm 0.068) E_т - (13.701 \pm 3.608) \times 10^{-3} \delta^2 - (15.293 \pm 7.583) \times 10^{-3} V_m, \quad (6)$$
$$R = 0.971, \quad s = \pm 0.269.$$

Однако, несмотря на существенно большую кислотность III, корреляция здесь между $\lg P_0$ и B крайне низкая, $r = 0.282$. Поэтому при определении значимости отдельных членов возможно исключение только двух параметров – электрофильности и мольного объема

$$\lg P_0 = -5.100 + (20.495 \pm 4.875) f(n^2) + (13.352 \pm 1.629) f(\varepsilon) + (6.390 \pm 1.666) \times 10^{-3} B - (16.005 \pm 1.522) \times 10^{-3} \delta^2, \quad (7)$$
$$R = 0.959, \quad s = \pm 0.312.$$

Дальнейшее же исключение любого из членов уравнения (7) практически разрушает корреляцию, величина R получаемых трехпараметровых уравнений становится ниже (0.9). Тем не менее, следует указать, что четырехпараметровое уравнение (7) позволяет обобщить все соответствующие данные одним уравнением, в то время, как подход, предлагаемый авторами [1], приводит к двум линейным зависимостям (рис. 6 и 7 в [1]) – одной для CCl_4, октана, бензола и толуола, другой – для хлорбензола, $CHCl_3$, бромэтана, иодэтана и нитробензола при полном исключении результатов для диэтилового эфира, пентанола, *н-* и *изо*-бутанолов.

Нами в работе [5] для экстракции III 12 экстрагентами получены существенно иные результаты – значение r с $B = 0.966$ (и соответственно для двухпараметрового уравнения $R = 0.963$); вероятно в [1] использовали значения коэффициентов распределения P_0, которые в случае сильных кислот существенно отличаются от используемых в [5] значений констант распределения K, рассчитываемых с учетом диссоциации.

Как указывалось выше, авторы работы [1] приходят к выводу о примерно равноценных энергетических вкладах в процесс растворения кислот как специфических, так и неспецифических взаимодействий. Используемые в уравнении (1) параметры растворителей разномасштабные, что не позволяет количественно оценить их вклад в вычисляемую функцию. Поэтому соответствующие значения $\lg P_0$ для кислот I–III из табл. 1 обобщены посредством трехпараметрового уравнения Камлета–Тафта–Абрагама [15], учитывающего способность растворителей выступать в качестве доноров водородной связи α (примерно соответствующую электрофильности $E_т$), акцепторов водородной связи β (соответствующую B) и характеризующий способность к неспецифическим взаимодействиям фактор биполярности π. Так как эти характеристики нормализированы, т.е. изменяются в пределах от 0 до 1, коэффициенты при них позволяют непосредственно оценивать вклад соответствующих членов уравнения в определяемую функцию в процентах. Соответствующие значения α, β и π приведены в табл. 2

$$\lg P_0 = a_0 + a\alpha + b\beta + p\pi. \quad (8)$$

Для I данные по $\lg P_0$ могут быть обобщены трехпараметровым уравнением с $R = 0.970$ при значении r между $\lg P_0$ и $\beta = 0.943$. Так как влия-

Таблица 2. Параметры растворителей согласно Камлету–Тафту [15] и значения $\lg P_0$ уксусной кислоты, рассчитанные по уравнению (9)

Растворитель	α	β	π	$\lg P_0$(I)	$\Delta\lg P$(I)
Гексан	0.0	0.00	–0.08	–2.5202	0.3198
Циклогексан	0.0	0.00	0.00	–2.5202	0.1998
CCl_4	0.0	0.10	0.09	–2.0972	0.1828
п-Ксилол	0.0	0.13	0.51	–1.9703	0.0397
Бензол	0.0	0.10	0.59	–2.0972	–0.2572
CS_2	0.0	0.00	0.51	–2.5202	0.0998
изо-Пропиловый эфир	0.0	0.49	0.27	–0.4475	0.3225
Диэтиловый эфир	0.0	0.60	0.27	0.0179	0.3579
$CHCl_3$	0.3	0.10	0.78	–1.5862	–0.0462
Хлорбензол	0.0	0.07	0.62	–2.2241	–0.6241
Этилацетат	0.0	0.50	0.55	–0.4052	–0.5852
н-Октанол	0.3	0.45	0.40	–0.1658	0.0042
Метил-*изо*-бутилкетон	0.0	0.45	0.72	–0.5716	–0.2516
2-Пентанол	0.3	0.51	0.40	0.1030	0.1330
1-Пентанол	0.3	0.45	0.40	–0.1207	0.1793
Циклогексанол	0.3	0.51	0.45	0.1030	0.1630
2-Бутанол	0.3	0.51	0.40	0.1030	0.0230
1-Бутанол	0.3	0.45	0.47	–0.1207	–0.1707
изо-Бутанол	0.3	0.45	0.40	–0.1207	–0.2207
Метилэтилкетон	0.0	0.55	0.67	–0.1486	–0.2286
Нитробензол	0.0	0.39	1.01	–0.8705	0.3595

ние члена с α практически незначимо, адекватное описание процесса распределения достигается посредством двухпараметрового уравнения

$$\lg P_0 = -2.520 + (4.230 \pm 0.319)\beta + (1.503 \pm 0.440)\pi, \quad R = 0.964, \quad s = \pm 0.285. \tag{9}$$

Таким образом, хотя коэффициенты при β и π являются величинами одного порядка, однако вклад фактора биполярности (т.е. неспецифических взаимодействий) почти в три раза меньше, нежели кислотно-основного взаимодействия.

Аналогичные результаты получены и для II. Величина R трехпараметрового уравнения 0.958, r между $\lg P$ и $\beta = 0.920$, влияние α малозначимо

$$\lg P = -1.724 + (3.541 \pm 0.314)\beta + (1.675 \pm 0.441)\pi, \quad R = 0.955, \quad s = \pm 0.279. \tag{10}$$

В соответствии с увеличением длины алкильной цепи кислоты, роль неспецифических взаимодействий возрастает, но тем не менее их влияние примерно в два раза слабее, нежели эффект образования водородной связи.

Не вполне однозначные результаты получены для III – для получения приемлемого обобщения уравнением (8) необходимо исключение из рассмотрения данных для двух экстрагентов – $CHCl_3$ и бромэтана. Полученное трехпараметровое уравнение

$$\lg P = -2.561 + (6.166 \pm 0.500)\beta + (1.569 \pm 0.407)\pi - (7.618 \pm 0.082)\alpha \tag{11}$$

с r по $\beta = 0.514$ также указывает на определяющую роль образования водородной связи, однако значимость фактора α (т.е. способности выступать в качестве донора водородной связи) не вполне понятна.

Во всяком случае, проведенные расчеты указывают, по крайней мере в случае слабых кислот I и II, на то, что высказанное в работе [1] мнение об равноценности энергетических вкладов в процесс их распределения как специфических, так и неспецифических взаимодействий не достаточно обосновано.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Preshdo V.V., Jagello M., Melnik I.I., Preshdo M.V.* // Separ. Sci. and Technol. 2002. V. 37. № 12. P. 2875.
2. *Чарыков А.К., Осипов Н.И.* Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. Л.: Химия, 1991. С. 99.

3. *Макитра Р.Г., Васютын Я.М., Пириг Я.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2061.

4. *Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г., Гавенко В.А.* // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 8. С. 105.

5. *Макитра Р.Г.* // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 4. С. 1244.

6. *Макитра Р.Г., Васютин Я.М., Пириг Я.Н., Фильц Д.И.* // Укр. хим. журн. 1996. Т. 62. № 1. С. 25.

7. *Коппель И.А., Паю А.И.* // Реакц. способн. орган. соединений. 1974. Т. 11. № 1. С. 121.

8. *Reichardt Ch.* // Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: Wiley VCH, 2003.

9. *Leo H., Hansch C., Elkins D.* // Chem. Revs. 1971. V. 71. № 5. P. 525.

10. *Коренман Я.И.* Коэффициенты распределения органических веществ. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1992. 336 с.

11. *Коренман И.М.* Константы распределения органических веществ между двумя жидкими фазами. Горький: Изд-во Горьков. ун-та, 1975–1979. Вып. 1–5.

12. *Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Кивелюк Р.Г.* // Депон. ВИНИТИ. М., 1986. № 628. В – 86.

13. *Abboud J.L.M., Notario R.* // Pure Appl. Chem. 1999. V. 71. № 4. P. 645.

14. Recommendations for reporting the results of correlation analysis in chemistry using regression analysis. Quant. Struct. Act. Relat. 1985. V. 4. № 1. P. 29.

15. *Kamlet M.J., Abboud J.L.M., Taft R.W.* // Progr. Phys. Org. Chem. 1981. № 13. P. 485.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2352–2357

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

РАЗДЕЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ РАБОТА РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОСТУПЕНЧАТОГО КАСКАДА

© 2009 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов, А. В. Демин

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: boysoft@orc.ru

Поступила в редакцию 09.09.2008 г.

Обсуждены формулы для оценки разделительной способности многоступенчатого каскада. Предложена относительно простая процедура вывода уравнения для расчета разделительных усилий W_K, совершаемых каскадом при разделении компонентов эквимолярной бинарной газовой смеси. Рассматривается связь между W_K и термодинамической работой разделения каскада $W_{T,K}$.

В общей теории разделения [1–5] в качестве показателя разделительной способности каскада и меры разделительных усилий, совершаемых каскадом при получении q_p молей одной фракции и q_ω молей другой фракции из q_F молей питания, широко используют функцию

$$W_K = q_p\Phi(x_p) + q_\omega\Phi(x_\omega) - q_F\Phi(x_F), \qquad (1)$$

где x_p, x_ω и x_F – соответствующие концентрации, $\Phi(x)$ – разделительный потенциал, определяемый из уравнения

$$\Phi(x) = (2x-1)\ln\frac{x}{1-x}.$$

Указанные функции имеют важное значение [1–6]. Используя показатель разделительной способности каскада W_K [5] можно, например, не прибегая к сложным расчетам, проводить оценку удельных затрат на производство обогащенного продукта [4, 5] и сравнение эффективности различных методов разделения [6]. Отметим, что разделительный потенциал неограниченно возрастает при стремлении концентрации к нулю или единице [1, 2, 4, 5].

Выражение для W_K следует, в частности, из оценки и интерпретации суммарного межступенчатого потока каскада [1–4]. Наиболее общая схема расчета суммарного межступенчатого потока без уточнения деталей вывода приведена в [3]. Отмечается [3], что вывод уравнения для общего межстадийного потока по этой схеме является достаточно сложной процедурой. В настоящей работе на примере разделения компонентов эквимолярной бинарной смеси рассматривается относительно простая методика получения уравнения для расчета W_K и устанавливается связь между термодинамической работой разделения каскада $W_{T,K}$ и мерой разделительных усилий W_K, совершаемых каскадом при тонком разделении смеси. Связь между $W_{T,K}$ и W_K представляет интерес при проведении термодинамического анализа процессов разделения [1, 7–9].

Прежде чем приступить к описанию предлагаемой процедуры вывода уравнения (1), рассмотрим преобразования уравнения (1) в формулы, наиболее удобные для последующего анализа.

Уравнение для W_K можно представить в следующем виде [9]:

$$W_K = \tilde{B}_0\left[\frac{\tilde{B}_1}{\tilde{B}_0}\ln\frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0} + \frac{\tilde{B}_2}{\tilde{B}_0}\ln\frac{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0}\right] + \tilde{A}_0\left[\frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_0}\ln\frac{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0} + \frac{\tilde{A}_2}{\tilde{A}_0}\ln\frac{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0}{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}\right],$$

где $\tilde{A}_0$ и $\tilde{B}_0$ – количества молей компонентов A и B в смеси, поступающей в каскад, $\tilde{A}_1$ и $\tilde{B}_1$ – количества молей разделяемых компонентов в одной фракции, $\tilde{A}_2$ и $\tilde{B}_2$ – в другой. Соответственно имеем:

$$q_F = \tilde{A}_0 + \tilde{B}_0, \quad q_p = \tilde{A}_1 + \tilde{B}_1, \quad q_\omega = \tilde{A}_2 + \tilde{B}_2,$$

$$x_F = \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0}, \quad x_p = \frac{\tilde{B}_1}{\tilde{A}_1 + \tilde{B}_1}, \quad x_\omega = \frac{\tilde{B}_2}{\tilde{A}_2 + \tilde{B}_2}.$$

Акт разделения смеси в каскаде будем характеризовать коэффициентом разделения $\tilde{\alpha}$, эффективным коэффициентом разделения $\tilde{\beta}$ и степенью деления фракций $\tilde{\theta}$. Они определяются из уравнений

$$\tilde{\alpha} = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}\Big/\left(\frac{1-\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{1-\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}\right) = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{A}_1}{\tilde{B}_2/\tilde{A}_2} = \frac{x_p/(1-x_p)}{x_\omega/(1-x_\omega)},$$

$$\tilde{\beta} = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0} = \frac{x_p/(1-x_p)}{x_F/(1-x_F)},$$

$$\tilde{\theta} = \frac{\tilde{A}_1 + \tilde{B}_1}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0} = \frac{q_p}{q_F}, \quad 1-\tilde{\theta} = \frac{\tilde{A}_2 + \tilde{B}_2}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0}, \quad \frac{\tilde{\theta}}{1-\tilde{\theta}} = \frac{q_p}{q_\omega}.$$

Отсюда

$$\tilde{B}_1/\tilde{B}_0 = (\tilde{\alpha}-\tilde{\beta})/(\tilde{\alpha}-1),\ \tilde{B}_2/\tilde{B}_0 = (\tilde{\beta}-1)/(\tilde{\alpha}-1),$$
$$\tilde{A}_1/\tilde{A}_0 = (\tilde{\alpha}-\tilde{\beta})/\tilde{\beta}(\tilde{\alpha}-1),$$
$$\tilde{A}_2/\tilde{A}_0 = \tilde{\alpha}(\tilde{\beta}-1)/\tilde{\beta}(\tilde{\alpha}-1).$$

Используя приведенные уравнения, найдем

$$\tilde{\theta} = \frac{1}{\tilde{\beta}}\frac{\tilde{A}_0+\tilde{\beta}\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0+\tilde{B}_0}\frac{\tilde{\alpha}-\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}-1},\quad 1-\tilde{\theta} = \frac{1}{\tilde{\beta}}\frac{\tilde{\beta}\tilde{B}_0+\tilde{\alpha}\tilde{A}_0}{\tilde{A}_0+\tilde{B}_0}\frac{\tilde{\beta}-1}{\tilde{\alpha}-1},$$
$$\frac{\tilde{\theta}}{1-\tilde{\theta}} = \frac{\tilde{A}_0+\tilde{\beta}\tilde{B}_0}{\tilde{\beta}\tilde{B}_0+\tilde{\alpha}\tilde{A}_0}\frac{\tilde{\alpha}-\tilde{\beta}}{\tilde{\beta}-1},$$

$$W_K = \tilde{B}_0\left[\ln\tilde{\beta}-\frac{\tilde{\beta}-1}{\tilde{\alpha}-1}\ln\tilde{\alpha}\right]+\tilde{A}_0\left[\frac{\tilde{\alpha}(\tilde{\beta}-1)}{\tilde{\beta}(\tilde{\alpha}-1)}\ln\tilde{\alpha}-\ln\tilde{\beta}\right].$$

При $\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0$ имеем

$$\tilde{\theta} = \frac{\tilde{\beta}+1}{2\tilde{\beta}}\frac{\tilde{\alpha}-\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}-1},\quad 1-\tilde{\theta} = \frac{\tilde{\alpha}+\tilde{\beta}}{2\tilde{\beta}}\frac{\tilde{\beta}-1}{\tilde{\alpha}-1},$$
$$\frac{\tilde{\theta}}{1-\tilde{\theta}} = \frac{(\tilde{\beta}+1)(\tilde{\alpha}-\tilde{\beta})}{(\tilde{\beta}-1)(\tilde{\alpha}+\tilde{\beta})},\quad W_K = q_F\frac{\tilde{\alpha}-\tilde{\beta}}{2\tilde{\beta}}\frac{\tilde{\beta}-1}{\tilde{\alpha}-1}\ln\tilde{\alpha}, \tag{2}$$

а при $\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2}$ [9] и для произвольного состава исходной смеси получим [5, 9]

$$\tilde{\theta} = 1-\tilde{\theta} = 0.5,\quad q_p = q_\omega,$$
$$W_K = q_F\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln\tilde{\alpha}^{1/2}. \tag{3}$$

Формулы (2) и (3) можно получить также, используя общее уравнение для расчета числа ступеней разделения в каскаде с закруткой и без закрутки на концах [3, 4]. Это уравнение имеет вид [3]:

$$N = \frac{\ln\tilde{\alpha}}{\ln\tilde{\beta}_0}+1-\frac{\ln\alpha}{\ln\beta_0}, \tag{4}$$

где α – коэффициент разделения, характеризующий элементарный акт разделения на каждой ступени каскада. Параметр β_0 вводится в [3] и, в отличие от α, не является величиной постоянной. Он меняется от ступени к ступени, однако это изменение может быть незначительным [3]. Если величина α близка к единице, то и значение β_0 будет близко к единице. В этом случае можно использовать приближенно справедливые уравнения

$$\ln\alpha = \alpha-1,\quad \alpha+\beta_0 = 2\beta_0,\quad \ln\beta_0 = \beta_0-1.$$

По данным [3] параметр β_0 будет постоянной величиной в трех случаях: при $\beta_0 = \beta = \alpha^{1/2}$, где β – эффективный коэффициент разделения ступени [2, 10], для каскада с минимальным числом ступеней ($\beta_0 = \alpha$) и для бесконечного числа ступеней ($\beta_0 = 1$). Таким образом, β_0 лежит в интервале между 1 и α [3].

Из уравнения (4) и данных [3] следуют формулы:

$$\tilde{\alpha} = \frac{x_p/(1-x_p)}{x_\omega/(1-x_\omega)} = \alpha\beta_0^{N-1},$$
$$\tilde{\beta} = \frac{x_p/(1-x_p)}{x_F/(1-x_F)} = \beta_0^{N^*},$$

где N^* – число ступеней разделения в секции обогащения каскада [1, 3]. При $x_F = 0.5$

$$x_p/(1-x_p) = \beta_0^{N^*} = \tilde{\beta} = \tilde{B}_1/\tilde{A}_1 = B_{1,N}/A_{1,N},$$

где $A_{1,N}+B_{1,N} = q_p$ (здесь N – номер ступени). Отсюда

$$A_{1,N} = q_p/(1+\tilde{\beta}),\quad B_{1,N} = \tilde{q}_p\beta/(1+\tilde{\beta}).$$

Соответственно

$$x_\omega/(1-x_\omega) = \tilde{B}_2/\tilde{A}_2 = B_{2,1}/A_{2,1} = \frac{\tilde{\beta}}{\alpha\beta_0^{N-1}} = \frac{\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}},$$

где $A_{2,1}+B_{2,1} = q_\omega$. Отсюда

$$A_{2,1} = q_\omega\tilde{\alpha}/(\tilde{\alpha}+\tilde{\beta}),\quad B_{2,1} = q_\omega\tilde{\beta}/(\tilde{\alpha}+\tilde{\beta}).$$

При $x_F = 0.5$ имеем $\Phi(x_F) = 0$ [1, 2] и

$$W_K = q_p(2x_p-1)\ln\frac{x_p}{1-x_p}+q_\omega(2x_\omega-1)\ln\frac{x_\omega}{1-x_\omega} =$$
$$= q_p\frac{\tilde{\beta}-1}{\tilde{\beta}+1}\ln\tilde{\beta}+q_\omega\frac{\alpha\beta^{N-1}-\tilde{\beta}}{\alpha\beta_0^{N-1}+\tilde{\beta}}\ln\frac{\alpha\beta_0^{N-1}}{\tilde{\beta}} =$$
$$= q_p\frac{\tilde{\beta}-1}{\tilde{\beta}+1}\ln\tilde{\beta}+q_\omega\frac{\tilde{\alpha}-\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}+\tilde{\beta}}\ln\frac{\tilde{\alpha}}{\tilde{\beta}}.$$

С учетом уравнения материального баланса

$$q_px_p+q_\omega x_\omega = q_Fx_F = q_px_p+(q_F-q_P)x_\omega$$

получим

$$q_p = q_F\frac{x_F-x_\omega}{x_p-x_\omega} = q_F\frac{(\tilde{\alpha}-\tilde{\beta})(\tilde{\beta}+1)}{(\tilde{\alpha}-1)2\tilde{\beta}}.$$

Аналогично найдем

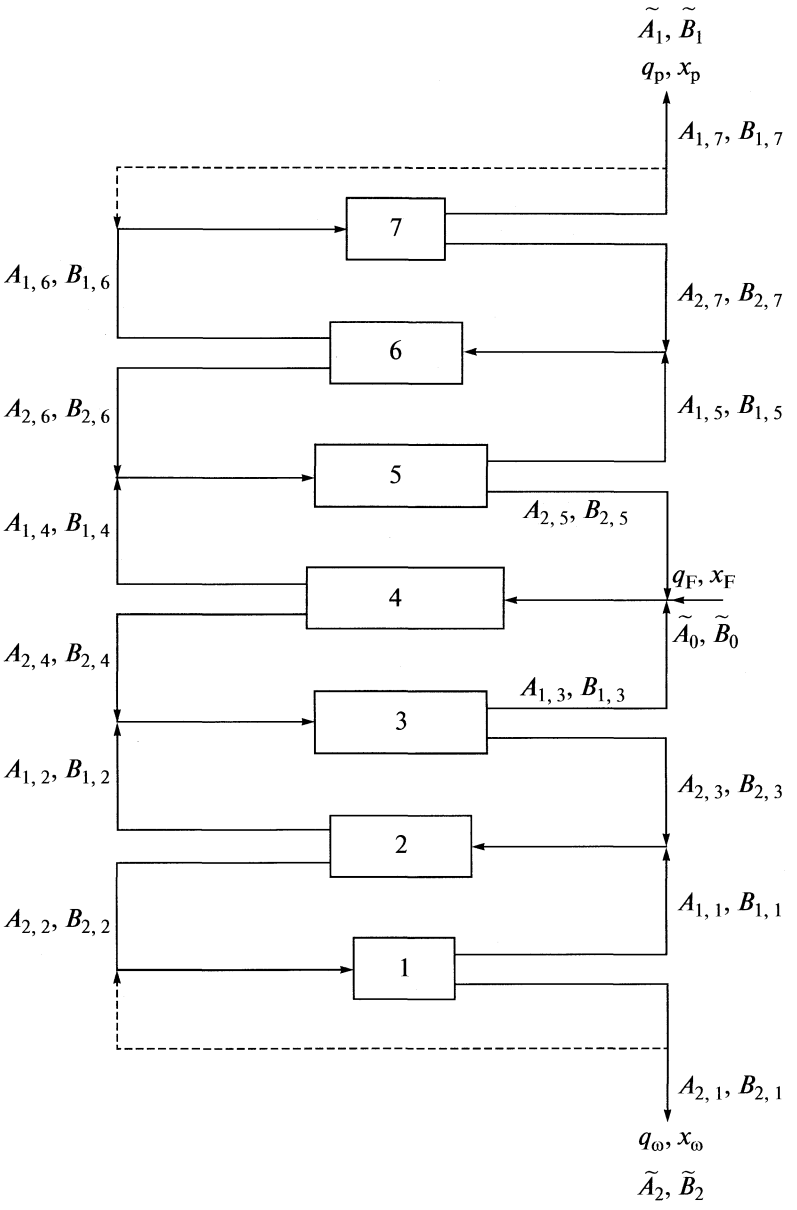
$$q_\omega = q_F\frac{(\tilde{\beta}-1)(\tilde{\alpha}+\tilde{\beta})}{(\tilde{\alpha}-1)2\tilde{\beta}}.$$

Используя уравнения для q_p и q_ω, получим выражение для W_K в виде формулы (2). Для каскада, состоящего из двух равноценных секций и большого числа ступеней N ($N \gg 1$, $\alpha \sim 1$), можно принять приближенно справедливое равенство

$$\frac{N}{N^*} = \frac{\ln\tilde{\alpha}}{\ln\tilde{\beta}} = 2.$$

Полагая $\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2}$, получим (3).

Перейдем теперь к процедуре суммирования. Рассмотрим каскад, состоящий из семи ступеней разделения [9]. Схема каскада изображена на рисунке с возможными закрутками на концах [3, 4].



Разделительный каскад ($N = 7$, --- – закрутки на концах каскада [4]; другие обозначения см. в тексте).

Для седьмой ступени каскада значения β_0 и α следуют из уравнений [3]:

$$\beta_0 = \frac{B_{1,N}/A_{1,N}}{B_{1,N-1}/A_{1,N-1}} = \frac{B_{1,7}/A_{1,7}}{B_{1,6}/A_{1,6}}, \quad \alpha = \frac{B_{1,7}/A_{1,7}}{B_{2,7}/A_{2,7}}.$$

Отсюда

$$\frac{B_{1,6}}{A_{1,6}} = \frac{1}{\beta_0}\frac{B_{1,7}}{A_{1,7}} = \frac{1}{\beta_0}\frac{x_p}{1-x_p} = \frac{\tilde{\beta}}{\beta_0}, \quad \frac{B_{2,7}}{A_{2,7}} = \frac{\tilde{\beta}}{\alpha}.$$

Используя уравнения

$$A_{1,6} + B_{1,6} = q_p + (A_{2,7} + B_{2,7}),$$

$$A_{1,6} = A_{1,7} + A_{2,7}, \quad A_{1,7} = A_{1,N} = q_p/(1+\tilde{\beta}),$$

которые справедливы при наличии и в отсутствие закруток, получим

$$(A_{1,7} + A_{2,7})\left(1 + \frac{\tilde{\beta}}{\beta_0}\right) = q_p + A_{2,7}\left(1 + \frac{\tilde{\beta}}{\alpha}\right).$$

Следовательно

$$A_{2,7} = q_p\frac{\alpha(\beta_0 - 1)}{(\tilde{\beta}+1)(\alpha - \beta_0)}, \quad A_{1,6} = q_p\frac{\beta_0(\alpha - 1)}{(\tilde{\beta}+1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$B_{2,7} = q_p\frac{\tilde{\beta}(\beta_0 - 1)}{(\tilde{\beta}+1)(\alpha - \beta_0)}, \quad B_{1,6} = q_p\frac{\tilde{\beta}(\alpha - 1)}{(\tilde{\beta}+1)(\alpha - \beta_0)}.$$

Для шестой ступени соответствующие уравнения имеют вид:

$$\beta_0 = \frac{B_{1,6}/A_{1,6}}{B_{1,5}/A_{1,5}}, \quad \alpha = \frac{B_{1,6}/A_{1,6}}{B_{2,6}/A_{2,6}},$$

$$\frac{B_{1,5}}{A_{1,5}} = \frac{1}{\beta_0}\frac{B_{1,6}}{A_{1,6}} = \frac{\tilde{\beta}}{\beta_0^2}, \quad \frac{B_{2,6}}{A_{2,6}} = \frac{\tilde{\beta}}{\alpha\beta_0},$$

$$A_{1,5} + B_{1,5} = q_\text{р} + (A_{2,6} + B_{2,6}), \quad A_{1,5} = A_{1,7} + A_{2,6}.$$

Отсюда

$$A_{2,6} = q_\text{р}\frac{\alpha(\beta_0^2 - 1)}{(\tilde{\beta} + 1)(\alpha - \beta_0)}, \quad A_{1,5} = q_\text{р}\frac{\beta_0(\alpha\beta_0 - 1)}{(\tilde{\beta} + 1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$B_{2,6} = q_\text{р}\frac{\tilde{\beta}(\beta_0^2 - 1)}{\beta_0(\tilde{\beta} + 1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$B_{1,5} = q_\text{р}\frac{\tilde{\beta}(\alpha\beta_0 - 1)}{\beta_0(\tilde{\beta} + 1)(\alpha - \beta_0)}.$$

Для пятой ступени

$$\beta_0 = \frac{B_{1,5}/A_{1,5}}{B_{1,4}/A_{1,4}}, \quad \alpha = \frac{B_{1,5}/A_{1,5}}{B_{2,5}/A_{2,5}},$$

$$\frac{B_{1,4}}{A_{1,4}} = \frac{\tilde{\beta}}{\beta_0^3}, \quad \frac{B_{2,5}}{A_{2,5}} = \frac{\tilde{\beta}}{\alpha\beta_0^2},$$

$$A_{1,4} + B_{1,4} = q_\text{р} + (A_{2,5} + B_{2,5}), \quad A_{1,4} = A_{1,7} + A_{2,5},$$

$$A_{2,5} = q_\text{р}\frac{\alpha(\beta_0^3 - 1)}{(\tilde{\beta} + 1)(\alpha - \beta_0)}, \quad A_{1,4} = q_\text{р}\frac{\beta_0(\alpha\beta_0^2 - 1)}{(\tilde{\beta} + 1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$B_{2,5} = q_\text{р}\frac{\tilde{\beta}(\beta_0^3 - 1)}{\beta_0^2(\tilde{\beta} + 1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$B_{1,4} = q_\text{р}\frac{\tilde{\beta}(\alpha\beta_0^2 - 1)}{\beta_0^2(\tilde{\beta} + 1)(\alpha - \beta_0)}.$$

Далее, для четвертой ступени, можно записать следующие уравнения:

$$\beta_0 = \frac{B_{1,4}/A_{1,4}}{B_{1,3}/A_{1,3}}, \quad \alpha = \frac{B_{1,4}/A_{1,4}}{B_{2,4}/A_{2,4}},$$

$$\frac{B_{1,3}}{A_{1,3}} = \frac{\tilde{\beta}}{\beta_0^4}, \quad \frac{B_{2,4}}{A_{2,4}} = \frac{\tilde{\beta}}{\alpha\beta_0^3},$$

$$A_{1,3} + B_{1,3} = A_{2,4} + B_{2,4} - q_\text{F} + q_\text{р} = A_{2,4} + B_{2,4} - q_\omega,$$

$$A_{1,3} = A_{2,4} - \tilde{A}_0 + A_{1,7} = A_{2,4} - A_{2,1}.$$

На основе приведенных уравнений, принимая $\tilde{\beta} = \beta_0^4$ и учитывая равенства

$$A_{2,1} = q_\omega\frac{\alpha\beta_0^{N-1}}{\alpha\beta_0^{N-1} + \tilde{\beta}} = q_\omega\frac{\alpha\beta_0^2}{\alpha\beta_0^2 + 1},$$

$$\frac{q_\omega}{q_\text{р}} = \frac{\tilde{\beta} - 1}{\tilde{\beta} + 1}\Bigg/\left[\frac{\alpha\beta_0^{N-1} - \tilde{\beta}}{\alpha\beta_0^{N-1} + \tilde{\beta}}\right] = \frac{\tilde{\beta} - 1}{\tilde{\beta} + 1}\Bigg/\left[\frac{\alpha\beta_0^2 - 1}{\alpha\beta_0^2 + 1}\right], \tag{5}$$

получим

$$A_{2,4} = q_\omega\frac{\alpha\beta_0^2 - 1}{\alpha\beta_0^2 + 1}\frac{\alpha}{\alpha - \beta_0} = q_\text{р}\frac{\tilde{\beta} - 1}{\tilde{\beta} + 1}\frac{\alpha}{\alpha - \beta_0},$$

$$B_{2,4} = q_\omega\frac{\alpha\beta_0^2 - 1}{\alpha\beta_0^2 + 1}\frac{\beta_0}{\alpha - \beta_0} = q_\text{р}\frac{\tilde{\beta} - 1}{\tilde{\beta} + 1}\frac{\beta_0}{\alpha - \beta_0},$$

$$A_{1,3} = q_\omega\frac{\alpha(\beta_0^3 - 1)}{(\alpha\beta_0^2 + 1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$B_{1,3} = q_\omega\frac{\alpha(\beta_0^3 - 1)}{(\alpha\beta_0^2 + 1)(\alpha - \beta_0)}.$$

Подобным способом можно найти следующие уравнения:

$$A_{2,3} = q_\omega\frac{\alpha\beta_0(\alpha\beta_0 - 1)}{(\alpha\beta_0^2 + 1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$A_{1,2} = q_\omega\frac{\alpha\beta_0(\beta_0^2 - 1)}{(\alpha\beta_0^2 + 1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$B_{2,3} = q_\omega\frac{\beta_0(\alpha\beta_0 - 1)}{(\alpha\beta_0^2 + 1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$B_{1,2} = q_\omega\frac{\alpha(\beta_0^2 - 1)}{(\alpha\beta_0^2 + 1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$A_{2,2} = q_\omega\frac{\alpha\beta_0^2(\alpha - 1)}{(\alpha\beta_0^2 + 1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$A_{1,1} = q_\omega\frac{\alpha\beta_0^2(\beta_0 - 1)}{(\alpha\beta_0^2 + 1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$B_{2,2} = q_\omega\frac{\beta_0(\alpha - 1)}{(\alpha\beta_0^2 + 1)(\alpha - \beta_0)},$$

$$B_{1,1} = q_\omega\frac{\alpha(\beta_0 - 1)}{(\alpha\beta_0^2 + 1)(\alpha - \beta_0)}.$$

Используя полученные уравнения и равенство $\tilde{\beta} = \beta_0^4$, можно вычислить следующие суммы:

$$J_S = (A_{1,2} + B_{1,2}) + (A_{2,3} + B_{2,3}) + (A_{1,1} + B_{1,1}) + (A_{2,2} + B_{2,2}) =$$

$$= \frac{q_\omega}{(\alpha\beta_0^2 + 1)(\alpha - \beta_0)}[2\alpha^2\beta_0^2 + 2\alpha\beta_0^3 - 2\alpha - 2\beta_0] =$$

$$= \frac{q_\omega}{(\alpha\beta_0^2 + 1)(\alpha - \beta_0)}[2(\alpha + \beta_0)(\alpha\beta_0^2 - 1)],$$

$$J_1 = (A_{1,6} + B_{1,6}) + (A_{2,7} + B_{2,7}) + (A_{1,5} + B_{1,5}) + (A_{2,6} + B_{2,6}) + (A_{1,4} + B_{1,4}) + (A_{2,5} + B_{2,5}) =$$

$$= \frac{q_p}{(\beta_0^4+1)(\alpha-\beta_0)}[3\alpha\beta_0^4+3\beta_0^5-3\alpha-3\beta_0-2\beta_0^4+$$

$$+2\alpha\beta_0^3-2\beta_0^3+2\alpha\beta_0^2-2\beta_0^2+2\alpha\beta_0],$$

$$J_2 = A_{2,4}+B_{2,4} = \frac{q_p}{(\beta_0^4+1)(\alpha-\beta_0)}\times$$

$$\times[\alpha\beta_0^4-\alpha+\beta_0^5-\beta_0],$$

$$J_3 = (A_{1,3}+B_{1,3})+q_F = A_{2,4}+B_{2,4}+q_p =$$

$$= \frac{q_p}{(\beta_0^4+1)(\alpha-\beta_0)}[2\alpha\beta_0^4-2\beta_0],$$

$$J_E = J_1+J_2+J_3 = \frac{q_p}{(\beta_0^4+1)(\alpha-\beta_0)}\times$$

$$\times\left[4(\beta_0^4-1)(\alpha+\beta_0)+\frac{2\beta_0(\beta_0^4-1)(\alpha-1)}{(\beta_0-1)}\right].$$

Общую сумму J целесообразно записать в виде уравнения:

$$J = J_E+J_S = 4q_p\frac{\beta_0^4-1}{\beta_0^4+1}\frac{\alpha+\beta_0}{\alpha-\beta_0}+$$

$$+q_p\frac{\alpha\beta_0^2+1}{\alpha\beta_0^2-1}\frac{\alpha\beta_0^2-1}{\alpha\beta_0^2+1}\frac{\beta_0^4-1}{\beta_0^4+1}\frac{2\beta_0(\alpha-1)}{(\alpha-\beta_0)(\beta_0-1)}+$$

$$+2q_\omega\frac{\alpha\beta_0^2-1}{\alpha\beta_0^2+1}\frac{\alpha+\beta_0}{\alpha-\beta_0}.$$

Принимая

$$\ln\beta_0 = \frac{\alpha+\beta_0}{2\beta_0}\frac{\beta_0-1}{\alpha-1}\ln\alpha$$

и учитывая (5), получим

$$J = q_p\frac{\beta_0^4-1}{\beta_0^4+1}\frac{\alpha+\beta_0}{\alpha-\beta_0}\frac{4\ln\beta_0}{\ln\beta_0}+$$

$$+q_\omega\frac{\alpha\beta_0^2-1}{\alpha\beta_0^2+1}\frac{\alpha+\beta_0}{\alpha-\beta_0}\frac{\ln\alpha}{\ln\beta_0}+q_\omega\frac{\alpha\beta_0^2-1}{\alpha\beta_0^2+1}\frac{\alpha+\beta_0}{\alpha-\beta_0}\frac{2\ln\beta_0}{\ln\beta_0}$$

или

$$J\frac{\alpha-\beta_0}{\alpha+\beta_0}\ln\beta_0 = q_p\frac{\beta_0^4-1}{\beta_0^4+1}\ln\beta_0^4+$$

$$+q_\omega\frac{\alpha\beta_0^6-\beta_0^4}{\alpha\beta_0^6+\beta_0^4}\ln\frac{\alpha\beta_0^6}{\beta_0^4}.$$

На основе последнего уравнения и по аналогии с данными [11, 12] для произвольного числа ступеней N имеем

$$J\frac{\alpha-\beta_0}{\alpha+\beta_0}\ln\beta_0 = q_p\frac{\tilde\beta-1}{\tilde\beta+1}\ln\tilde\beta+q_\omega\frac{\tilde\alpha-\tilde\beta}{\tilde\alpha+\tilde\beta}\ln\frac{\tilde\alpha}{\tilde\beta} =$$

$$= q_F\frac{\tilde\alpha-\tilde\beta}{2\tilde\beta}\frac{\tilde\beta-1}{\tilde\alpha-1}\ln\tilde\alpha = q_p\Phi(x_p)+q_\omega\Phi(x_\omega) = W_K$$

или [3]

$$J = W_K 2\beta_0/(\alpha-\beta_0)(\beta_0-1),$$

а при $\tilde\beta = \tilde\alpha^{1/2}$ и $\beta_0 = \beta = \alpha^{1/2}$ получим

$$J\frac{\alpha-\beta}{\alpha+\beta}\ln\beta = J\frac{\beta-1}{\beta+1}\ln\beta = J\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2} =$$

$$= q_F\frac{\tilde\alpha^{1/2}-1}{\tilde\alpha^{1/2}+1}\ln\tilde\alpha^{1/2}.$$

Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в [1–4, 9–11]. Согласно [3] условию $\beta_0 = \alpha^{1/2}$ и $\alpha \sim 1$ отвечает минимальный межстадийный поток [1, 4]. Чтобы получить оптимальное значение $\beta_0 = \alpha^{1/2}$, величину разделительной способности в единицу времени [5] полагают [3] константой K, где K – фактор нагрузки при разделении [3].

Перейдем теперь к интерпретации связи между W_K и $W_{T,K}$. Уравнение для $W_{T,K}$, справедливое для произвольных значений α, по данным [11] имеет вид:

$$W_{T,K} = q_F RT\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1}+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2}+1}\right]\left[\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}\right]^{-1}$$

$$\times\left[\frac{\tilde\alpha^{1/2}-1}{\tilde\alpha^{1/2}+1}\ln\tilde\alpha^{1/2}\right].$$

Для значений α, близких к единице, можно с известным приближением написать

$$\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1}+\frac{1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2}+1} =$$

$$= 0.25\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}.$$

Следовательно

$$W_K = W_{T,K}/0.25RT.$$

Приведенная формула отражает связь между мерой разделительных усилий W_K, совершаемых каскадом, и термодинамической работой разделения $W_{T,K}$. Уравнение для $W_{T,K}$ отличается от уравнения для W_K множителем $RT/4$ [11], где R – газовая постоянная и T – абсолютная температура.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
2. *Бенедикт М., Пигфорд Т.* Химическая технология ядерных материалов. М.: Химия, 1960. 560 с.
3. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 463 с.
4. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
5. *Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. В печати.
6. *Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П.* // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114.
7. *Лейтес И.А., Сосна М.Х., Семенов В.П.* Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия, 1988. 280 с.
8. *Шамбадаль П.* Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967. С. 243.
9. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 80. № 5. С. 891.
10. *Холпанов Л.П., Жаворонков Н.М., Малюсов В.А.* // Теорет. основы хим. технологий. 1968. Т. 2. № 4. С. 551.
11. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 81. № 10. С. 1874.
12. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1496.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2358–2366

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.123.22

НОВЫЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ 1,1-ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298.15 К

© 2009 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 19.06.2008 г.

Предложен оригинальный по форме решения метод описания $\lambda(c)$, не являющийся модернизацией уравнений, предложенных ранее. Предлагаемое описание $\lambda(c)$ для разбавленных растворов является наиболее удачным из предложенных ранее вариантов; подобно предельному закону Онзагера, оно не содержит свободно варьируемых параметров, по эффективности расчетов сопоставимо с ним, но имеет явное преимущество по широте охвата концентрационного диапазона. В концентрированных растворах по эффективности описания метод сопоставим с расчетами по модернизированному уравнению Фалькенгагена–Вишоу–Стокса, однако он имеет преимущество перед этим уравнением из-за отсутствия необходимости наличия экспериментальных данных $\lambda(c)$ для определения характеристики a, входящей в расчетную формулу. Показано, что в некоторых случаях возможно описание $\lambda(c)$ без всяких характеристик наибольшего сближения ионов: только на основании значений осмотического коэффициента $\varnothing$, табулированных в справочной литературе.

Новизна предлагаемого метода – в изменении традиционной формы решения задачи, неразрывно связанной с теорией электролитов Дебая. В представленном варианте решение осуществлено на основе квазикристаллической модели сильного электролита, предложенной автором ранее [1].

Это позволяет осуществить теоретическое описание $\lambda(c)$ в диапазоне концентраций 0.00025–0.1 М без каких-либо свободно варьируемых параметров, а при расчетах в концентрированных растворах использовать характеристики, определяемые из термодинамических свойств раствора, а не из экспериментальных данных по электропроводности, что характерно для большинства известных теорий.

При решении поставленной задачи – вывода уравнения $\lambda(c)$ – учтены следующие факторы: неидеальность раствора, электрофоретический и релаксационный эффекты, а также концентрационное изменение вязкости раствора.

ВЫВОД ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ

Учет межионного взаимодействия

Согласно уравнению Нернста–Эйнштейна для однозарядного иона:

$$\lambda_i = \frac{F^2}{RT} D_i, \qquad (1)$$

где λ_i – эквивалентная электропроводность иона, D_i – его коэффициент диффузии, F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

На основании этого равенства можно предположить, что изменение величины D_i, обусловленное межионным взаимодействием, будет характерно и для λ_i:

$$\Delta\lambda_i = \frac{F^2}{RT}\Delta D_i. \qquad (2)$$

Влияние межионного взаимодействия на коэффициент диффузии отражено в формуле Нернста–Хартли [2, 3] или в более общей форме в уравнении Хартли–Кранка [4].

В переменном электрическом поле диффузия растворителя отсутствует, что формально эквивалентно равенству нулю его коэффициента самодиффузии. В таком случае оба упомянутых выше уравнения становятся идентичными и могут быть представлены равенством:

$$D_{\text{электр}} = D^{\infty}_{\text{электр}}\left(1 + \frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m}\right), \qquad (3)$$

где $D_{\text{электр}}$ и $D^{\infty}_{\text{электр}}$ – соответственно коэффициенты диффузии электролита в растворе определенной концентрации и в бесконечно разбавленном растворе, $\gamma_{\pm m}$ – здесь и далее среднеионный моляльный коэффициент активности, m – концентрация электролита (моль на кг растворителя).

Перепишем равенство (3) в следующей форме:

$$D_{\text{электр}} - D^{\infty}_{\text{электр}} = D^{\infty}_{\text{электр}} \frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m}. \quad (4)$$

Используя функциональную зависимость Нернста для $D^{\infty}_{\text{электр}}$ 1,1-электролита:

$$D^{\infty}_{\text{электр}} = \frac{RT}{F^2} \frac{2\lambda_i^{\infty}\lambda_j^{\infty}}{\lambda_i^{\infty} + \lambda_j^{\infty}},$$

представим соотношение (4) следующим образом:

$$(D_{\text{электр}} - D^{\infty}_{\text{электр}}) \frac{F^2}{RT} = \frac{\lambda_i^{\infty}\lambda_j^{\infty}}{\lambda_i^{\infty} + \lambda_j^{\infty}} \frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m} + \frac{\lambda_i^{\infty}\lambda_j^{\infty}}{\lambda_i^{\infty} + \lambda_j^{\infty}} \frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m} = \tau_i^{\infty}\lambda_j^{\infty} \frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m} + \tau_j^{\infty}\lambda_i^{\infty} \frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m}, \quad (5)$$

где τ – число переноса соответствующего иона.

Слагаемые правой части уравнения (5) имеют размерность эквивалентной электропроводности, они обращаются в нуль при отсутствии межионного взаимодействия. Можно предположить, что они характеризуют отклонение λ_i от λ_i^{∞}, обусловленное этим взаимодействием. В таком случае:

$$\lambda_i - \lambda_i^{\infty} = \tau_j^{\infty}\lambda_i^{\infty} \frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m}$$

$$\text{или} \quad \lambda_i = \lambda_i^{\infty}\left(1 + \tau_j^{\infty} \frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m}\right). \quad (6)$$

Аналогичное выражение справедливо и для λ_j, что дает возможность описания эквивалентной электропроводности электролита в форме:

$$\lambda_{\text{электр}} = \lambda_i + \lambda_j. \quad (7)$$

Как известно, ионное взаимодействие – не единственная причина отклонения λ от λ^{∞} в растворах конечной концентрации. В результате движения разнозарядных ионов в противоположных направлениях возникает дополнительное сопротивление миграции ионов, соответствующее электрофоретическому и релаксационному эффектам.

Электрофоретический и релаксационный эффекты

Оба эффекта представляют разные стороны одного и того же явления – сопротивления движению центрального иона, оказываемого противоположно заряженным окружением. В первом случае сопротивление носит гидродинамический характер, во втором – электростатический.

Впервые идея их учета была сформулирована Дебаем и Онзагером, которые связали решение задачи с теорией сильных электролитов Дебая–Хюккеля и пришли к зависимости, именуемой законом корня квадратного из концентрации.

В настоящем сообщении в решении задачи использована квазикристаллическая теория сильных электролитов, предложенная автором ранее, приводящая к иным конечным результатам – иной зависимости $\lambda(c)$.

Электрофоретический эффект

Ион и противоположно заряженное окружение движутся в разных направлениях, увлекая за собой молекулы растворителя, что приводит к взаимному торможению обоих потоков. Влияние этого явления может быть оценено на основе модели: "лодочник против течения реки", в соответствии с которой результирующая скорость иона равна разности его собственной скорости и скорости противоположно заряженного окружения радиуса l, что приводит к уменьшению λ_i^{∞} на величину $\lambda_{\text{электрофор}}$:

$$\lambda_{\text{электрофор}} = \frac{e_0 F}{6\pi\eta l}, \quad (8)$$

где e_0 – заряд электрона, η – вязкость среды, l – среднестатистическое расстояние между противоположно заряженными ионами, для 1,1-электролита определяемое равенством:

$$l = \left(\frac{1000}{2N_A c}\right)^{1/3} = \frac{9.3989 \times 10^{-8}}{c^{1/3}} \text{ см} = \frac{9.3989 \times 10^{-10}}{c^{1/3}} \text{ м},$$

где N_A – число Авогадро, c – концентрация, моль/л.

Оценим уменьшение электропроводности при 298.15 K за счет электрофоретического эффекта, приняв η согласно [5] равной 0.8902 сП = 0.8902×10^{-3} Па с.

$$\lambda_{\text{электрофор}} = \frac{1.602189 \times 10^{-19} \times 96484.56}{6 \times 3.14159 \times 0.8902 \times 10^{-3} \times 9.3989 \times 10^{-10}} c^{1/3} = 9.8018 \times 10^{-4} c^{1/3} \text{Ом}^{-1}\text{м}^2\text{г-экв}^{-1} = 9.8018 c^{1/3} \text{Ом}^{-1}\text{м}^2\text{г-экв}^{-1} \quad (9)$$

Релаксационный эффект

Согласно закону электронейтральности раствора центральный ион окружен совокупностью частиц, имеющих равный по величине и противоположный по знаку заряд. Если эту совокупность моделировать равномерно заряженной шаровой поверхностью с радиусом l, то согласно теореме Остроградского–Гаусса напряженность поля X, создаваемая ими вне сферы, такая же, как если бы этот заряд находился в центре:

$$X = e_0/(4\pi\varepsilon\varepsilon_0 l^2), \quad (10)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость растворителя, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Аналогичную напряженность, но противоположного знака, создает центральный ион.

При отсутствии направленного движения ионов поля компенсируют друг друга. Сдвиг рассматриваемых электрических центров приводит к возникновению градиента потенциала внутреннего поля, направленного против внешнего поля E, являясь причиной его ослабления на величину ΔE, что приводит к уменьшению λ_i^∞ на $\lambda_i^\infty(\Delta E/E)$.

Перемещение иона из одной точки раствора в другую сопровождается рассеиванием противоположно заряженной сферы в первой и возникновением во второй. Восстановление симметрии происходит не сразу, а через некоторый промежуток времени, характеризуемый временем релаксации t^*, за который ион или ионное окружение (в зависимости от выбора точки отсчета) проходит путь S, определяемый следующими факторами:

$$S = vt^* = v_0 Et^*, \quad (11)$$

где v – скорость ионного окружения, а v_0 – его подвижность.

Возникшая асимметрия полей зависит от соотношения $(S/l)X$, которое и определяет величину потенциала ΔE:

$$\Delta E = \frac{v_0 Et^* e_0}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 l^3}. \quad (12)$$

В соответствии с уравнением Нернста–Стокса:

$$v_0 = e_0/(6\pi\eta l). \quad (13)$$

Центральный ион и противоположно заряженное его окружение можно рассматривать как диполь, для времени релаксации которого при вращении его в переменном поле Дебай [6] предложил следующее выражение:

$$t^* = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}, \quad (14)$$

где a – радиус шара, k – константа Больцмана.

Оно отличается от времени релаксации в онзагеровском выводе зависимости $\lambda(c)$, где

$$t^* = \frac{3\pi\eta}{kT\chi^3}, \quad (15)$$

причем $1/\chi$ – радиус ионной атмосферы по Дебаю. Как видно из сравнения, отличие составляет 4/3.

Принимая во внимание соотношения (11)–(15) и равенство $a = l$ в формуле (14), можно записать:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{e_0^2}{6\pi\varepsilon\varepsilon_0 kTl}. \quad (16)$$

Из-за направленного движения иона в его торможении принимает участие не X, а $X/3$ (по одной декартовой координате). Кроме того, при движении ионов изменяется параметр квазикристаллической решетки – он увеличивается. Максимальное увеличение равно отношению большой диагонали куба к его ребру: $\sqrt{3}$. В результате в знаменателе выражения (16) возникает множитель $3\sqrt{3}$ или $1/3\sqrt{3} = 0.19245$, который очень близок к коэффициенту $(2-\sqrt{2})/3 = 0.19526$, появляющемуся в упрощенном варианте вывода уравнения Онзагера [7], прокомментировать который не так просто.

На основании изложенного выше можно записать:

$$\lambda^i_{\text{релакс}} = \frac{e_0^2\lambda_i^\infty}{3\sqrt{3}\times 6\pi\varepsilon\varepsilon_0 kTl}. \quad (17)$$

При подстановке в уравнение (17) соответствующих характеристик: $T = 298.15$ K, $\varepsilon = 78.25$ получим формулу для расчета уменьшения эквивалентной электропроводности за счет релаксационного эффекта:

$$\lambda_{\text{релакс}} = \frac{1.602189^2\times 10^{-38}}{3\sqrt{3}\times 6\times 3.14159\times 8.85419\times 10^{-12}\times 78.25\times 9.3989\times 10^{-10}}\times \times\frac{c^{1/3}\lambda_i^\infty}{1.38066\times 10^{-23}\times 298.15} = 0.09777\lambda_i^\infty c^{1/3}. \quad (18)$$

Принимая во внимание уравнения (6), (9), (18), а также учитывая изменение вязкости раствора с концентрацией, формулу для описания $\lambda(c)$ представим в следующем виде:

$$\lambda_i = \frac{1}{\eta_r}[\lambda_i^\infty - (9.8018 + 0.09777\lambda_i^\infty)c^{1/3}]\times \times\left(1 + \tau_j\frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m}\right), \quad (19)$$

где η_r – приведенное значение вязкости. Электропроводность электролита в целом, как уже было упомянуто ранее, равна сумме электропроводности ионов, его составляющих: $\lambda_{электрол} = \lambda_i + \lambda_j$.

Рассмотрим эффективность предлагаемого метода описания $\lambda(c)$ отдельно для разбавленных и концентрированных растворов.

РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Предлагаемый в настоящей работе метод описания $\lambda(c)$ построен на квазикристаллической модели растворов сильных электролитов, которая имеет нижний концентрационный предел и не может быть распространена на сверхразбавленные растворы, тем более на растворы с направленным движением ионов.

С целью некоторой коррекции в случае разбавленных растворов в уравнение (19) введен коэффициент 0.90296, и формула для расчета $\lambda(c)$ приобретает вид:

$$\lambda_i = \frac{1}{\eta_r}[\lambda_i^\infty - 0.90296(9.8018 + 0.09777\lambda_i^\infty)c^{1/3}] \times \times\left(1 + \tau_j\frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m}\right). \quad (20)$$

Введенный коэффициент не является специфичным для водных растворов, так как при описании $\lambda(c)$ в разбавленных растворах метилового и этилового спиртов он сохранил свою величину.

В растворах с $c \le 0.002$ М величина $\eta_r \longrightarrow 1$, $\gamma_\pm \longrightarrow 1$, $d\ln\gamma_\pm/d\ln m \longrightarrow 0$. Это позволяет для описания $\lambda(c)$ в этих системах использовать упрощенный вариант формулы (20):

$$\lambda_i = \lambda_i^\infty - 0.90296(9.8018 + 0.09777\lambda_i^\infty)c^{1/3}. \quad (21)$$

Величины λ при $c = 0.005$ М, рассчитанные как по формуле (20), так и по равенству (21), довольно близки к опытным величинам, но лучшее согласие с экспериментом наблюдается для среднеарифметического исследуемой характеристики:

$$\lambda_{электр(0.005\ М)} = (\lambda_{(20)} + \lambda_{(21)})/2.$$

Интересно отметить, что, начиная с этой концентрации, характерен рост отличия между расчетом по Онзагеру и экспериментальными величинами.

При $c > 0.005$ М описание $\lambda(c)$ осуществляется по уравнению (20).

Согласно квазикристаллической модели, для сильного 1,1-электролита в диапазоне концентраций до 0.1 М коэффициент активности может быть вычислен по уравнению:

$$\ln\gamma_{\pm m} = -0.5642m^{1/3}$$

в соответствии с которым:

$$d\ln\gamma_{\pm m}/d\ln m = -0.18807m^{1/3} \cong -0.18807c^{1/3}. \quad (22)$$

Таблица 1. Значения λ_i^∞ ионов, использованные в расчетах настоящей работы

Ион	λ_i^∞, Ом$^{-1}$ см^2 г-экв$^{-1}$	Ссылка
NH_4^+	73.55	11
Li^+	38.68	8
Na^+	50.28	8
K^+	73.5	8
Cl^-	76.35	9
Br^-	78.4	10
I^-	76.84	11
NO_3^-	71.46	11
CNS^-	66.5	10
ClO_4^-	67.36	11

Использование уравнения (21) или сочетания уравнений (20), (22) дает возможность теоретического описания $\lambda(c)$ в диапазоне концентраций до 0.1 М без каких-либо свободно варьируемых параметров.

Для описания $\lambda(c)$ необходима информация о λ_i^∞, которая не всегда идентична в различных публикациях. По этой причине в табл. 1 приведены величины этих характеристик, использованные в настоящей работе.

В табл. 2 представлены результаты расчета $\lambda(c)$ для разных электролитов по указанным выше формулам, где они сравниваются с опытными величинами и результатами вычислений по предельному закону Онзагера [16] – уравнению, также не содержащему свободно варьируемых параметров. Как видно из табл. 2, согласие между расчетом по модели настоящей работы и опытными величинами вполне хорошее. Его можно улучшить при учете величин $\eta_r(c)$. В качестве иллюстраций таких вычислений приведены значения для λ(NaCl) и λ(LiCl), они в табл. 2 помечены звездочкой. Для этих электролитов $\eta_r(c)$ взята из [17].

Проведен еще один тест для проверки эффективности нового метода описания $\lambda(c)$: расчет чисел переноса, результаты которого представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, согласие между расчетом и опытом вполне хорошее. На основании сравнения вычисленных и опытных значений $\lambda(c)$ и $\tau(c)$, собранных в табл. 2 и 3, можно сделать вывод, что предлагаемый метод описания $\lambda(c)$ в интервале концентраций 0.00025–0.2 М довольно хорошо прогнозирует исследуемую зависимость, а по широте диапазона рассмотренных концентраций превосходит предельный закон Онзагера.

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

Расчеты осуществлены по уравнению (19). Эффективность описания анализируемой зави-

Таблица 2. Сравнение результатов расчета $\lambda(c)$ различных электролитов по модели настоящей работы и предельному закону Онзагера с экспериментальными величинами, взятыми из литературных источников

c, М	Онзагер	Расчет (настоящая работа)	Опыт	Онзагер	Расчет (настоящая работа)	Опыт
		NaCl			LiCl	
0.0005	124.63	124.34	124.51 [9]	113.09	112.82	113.15 [12]
0.001	123.80	123.74	123.74	112.29	112.24	112.40
0.002	122.64	122.99	122.66	–	–	–
0.005	120.31	120.75	120.64	108.90	109.47	109.40
0.01	117.98	118.08	118.53	106.36	107.07	107.32
0.02	114.00	115.90	115.76	102.77	105.03	104.65
0.05	106.66	111.54*	111.06	95.65	100.71	100.11
0.1	98.38	107.43*	106.74	87.62	96.62	95.86
		KCl			KI	
0.0005	147.73	147.40	147.81 [9]	–	–	–
0.001	146.86	146.76	146.95	147.34	147.24	147.90 [13]
0.002	–	–	–	146.10	146.44	146.70
0.005	143.16	143.40	143.35	143.64	143.88	144.50
0.01	140.39	140.29	141.27	140.86	140.76	142.30
0.02	136.47	137.85	138.34	136.94	138.31	139.40
0.05	128.69	133.66	133.37	129.15	134.12	134.70
0.1	119.92	129.58	128.95	120.38	130.03	130.80
		NaI			$NaClO_4$	
0.0005	125.12	124.82	125.36 [12]	115.69	115.3	115.6 [14]
0.001	124.29	124.23	124.25	114.88	114.7	114.9
0.005	120.80	121.24	121.25	111.47	110.9	111.7
0.01	118.18	118.55	119.24	108.91	109.0	109.6
0.02	114.47	116.36	116.70	105.30	106.9	106.9
0.05	107.12	112.62	112.79	98.13	103.1	102.4
0.1	98.84	108.96	108.78	90.0	99.4	98.4
				KBr		
0.00025	150.40	149.94	150.16 [15]	(0.005) 147.18	145.26	145.47 [15]
0.00036	150.10	149.69	149.87	(0.01) 142.39	142.26	143.15
0.00050	149.77	149.43	149.55	(0.02) 138.45	140.21	140.26
0.00075	149.30	149.07	149.12	(0.05) 130.69	135.58	135.44
0.00100	148.89	148.79	148.78	(0.1) 121.82	131.47	131.19
0.00160	148.10	148.26	148.02	(0.2) 109.37	126.36	126.59
0.00200	147.65	147.98	147.64			

Примечание. В случае значений, отмеченных звездочкой, учтено влияние η_r. В скобках приведена величина c, М.

симости в концентрированных растворах зависит от корректной оценки производной $d\ln\gamma_{\pm m}/d\ln m$, так как при миграции ионов возможно изменение как локальной концентрации ионов, так и их параметров по сравнению с аналогичными характеристиками в равновесном состоянии.

Из литературных источников известно, что попытки описания $D(c)$ на основе уравнения

Хартли–Кранка с оценкой производной из экспериментальных значений $\gamma_{\pm}(c)$ не увенчались успехом. Это приводит к заключению о неидентичности коэффициентов активности в равновесном и неравновесном состояниях.

В [18] при описании $D(c)$ встал вопрос о трансформации упомянутой выше производной применительно к условиям миграции ионов. Рассмотрены два возможных варианта решения задачи. В первом из них предлагалась замена d_0 (Å), эффективного расстояния наибольшего сближения ионов в уравнении описания $\gamma_{\pm m}(m)$ по квазикристаллической модели, согласно которой для 1,1-электролита в водном растворе при 298.15 K:

$$\ln\gamma_{\pm m}(m) = -0.5642m^{1/3} + 0.0095806(d_0^2 - \Phi/d_0)m + \\ + 0.001189\Phi m^{4/3}, \quad (23)$$

где Φ – поляризуемость ионов (Å^3) на новую характеристику d_0^*, представленную комбинацией:

$$d_0^* = (d_0 r_0)^{1/2} \text{ или } d_0^* = (d_0 + r_0)/2,$$

где r_0 – сумма кристаллохимических или термохимических радиусов ионов, составляющих электролит.

Во втором варианте рассматривалось использование среднего значения производной в интервале 0 – m, которое имеет определенный физический смысл, так как связано с осмотическим коэффициентом:

$$\overline{\frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m}} = \frac{1}{m}\int_0^m \frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m}dm = \frac{1}{m}\int_0^m m d\ln\gamma_{\pm m} = \varnothing - 1.$$

Второй вариант интересен тем, что позволяет осуществить описание $\lambda(c)$ без каких-либо характеристик наибольшего сближения ионов, так как значения ∅ табулированы в справочной литературе для многих электролитов.

Уравнение (23) применимо для двухатомных электролитов в диапазоне концентраций до $10m$. Как было показано в [19], при описании $\gamma_{\pm m}$ электролитов с многоатомными ионами и расширения диапазона рассматриваемых концентраций, помимо d_0 нужно ввести второй свободно варьируемый параметр, β, учитывающий изменение d_0 с концентрацией:

$$d_m = d_0 \mp \beta m. \quad (24)$$

Рассмотрим решение проблемы на конкретном примере описания $\lambda(c)$ $LiNO_3$.

Коэффициент активности этого электролита с приемлемой степенью точности до концентрации $16m$ может быть описан по уравнению (23) при замене d_0 на d_m (Å):

$$d_m = 5.4711 - 0.07974m \quad (25)$$

и использовании величины Φ = 3.73 Å^3 [20].

Таблица 3. Сравнение чисел переноса катионов, рассчитанных по модели настоящей работы, с опытными величинами [11, С. 145]

c, М	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
	NaCl		LiCl	
0.01	0.3918	0.3918	0.3275	0.3289
0.02	0.3903	0.3902	0.3252	0.3261
0.05	0.3878	0.3876	0.3209	0.3211
0.1	0.3851	0.3854	0.3166	0.3168
0.2	0.3817	0.3821	0.3109	0.3112

Таблица 4. Сравнение результатов расчета $\lambda(c)$ (Ом$^{-1}$ см^2 г-экв$^{-1}$) различными методами, рассмотренными в настоящей работе, с опытными величинами [23] для $LiNO_3$

c, М	Расчет в настоящей работе			Опыт [23]
	Вариант I A	Вариант I	Вариант II	
0.553	77.17	76.96	78.65	76.86
0.958	70.33	69.99	72.19	70.26
0.995	69.95	69.57	71.83	69.78
1.885	59.80	59.41	61.80	58.95
2.740	52.11	51.88	54.03	50.60
2.957	50.27	50.11	52.14	48.98
3.456	46.19	46.17	47.95	44.72
3.698	44.57	44.67	46.30	42.81
4.857	36.37	37.02	37.71	34.68
5.337	33.15	33.98	34.29	31.66
5.703	30.74	31.74	31.75	29.54
6.916	24.08	25.61	24.72	23.52
7.427	21.52	23.24	22.04	21.24
8.726	15.72	17.84	16.00	16.51
9.124	14.15	16.35	14.40	15.21
9.135	14.09	16.28	14.33	15.18
9.980	11.24	13.61	11.47	12.79
11.50	6.70	8.98	6.92	9.28
13.55	3.02	5.08	–	6.03

Для описания $\gamma_{\pm m}$ в процессе миграции введем новую характеристику:

$$d_m^* = (d_m r_0)^{1/2}, \quad (26)$$

где r_0 = 2.57 Å (0.78 Å – кристаллохимический радиус иона лития по Гольдшмидту [21, С. 381], а 1.79 Å – термохимический радиус нитрат-иона [22, С. 215].

Принимая во внимание уравнение (23), а также равенства (25) и (26), можно записать выражение для искомой производной:

$$\frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m} = -0.18807m^{1/3} + 0.0095806m \times$$

$$\times\left\{\left[d_m r_0 - \frac{\Phi}{(d_m r_0)^{1/2}}\right] - 0.07974m\left[r_0 + \frac{\Phi/2}{r_0^{1/2} d_m^{3/2}}\right]\right\} + \quad (27)$$

$$+ 0.005913m^{4/3}.$$

В табл. 4 представлены результаты расчета $\lambda(c)$ по уравнению (19) с оценкой производной $\frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m}$ по (27): вариант I A.

Разновидностью рассмотренного выше способа описания $\frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m}$ является использование среднего значения $\overline{d_m}$, полученного интегрированием зависимости (25) в интервале концентраций 0–16 m, оно равно 4.833 Å, в соответствии с которым $(\bar{d})^* = (4.833 \times 2.57)^{1/2} = 3.5243$ Å.

В случае постоянного значения расстояния наибольшего сближения ионов для оценки производной используется простое соотношение:

$$\frac{d\ln\gamma_{\pm m}}{d\ln m} = -0.18807m^{1/3} + 0.0095806\left(\overline{d^*}^2 - \frac{\Phi}{\overline{d^*}}\right)m + \quad (28)$$

$$+ 0.005913m^{4/3}.$$

Результаты расчета по этому варианту (т.е. при постоянном значении упомянутого параметра), здесь и далее обозначенному как вариант I, представлены в табл. 4. Там же собраны результаты расчетов на основе табличных значений осмотического коэффициента ∅ (вариант II). Результаты всех вычислений сравниваются с опытными величинами из [23].

Как видно из табл. 4, за исключением двух последних концентраций: $c = 11.50$ ($m = 18.19$) и $c = 13.55$ ($m = 24.03$), находящихся за пределами применимости соотношения (24), вариант I A в целом лучше описывает зависимость $\lambda(c)$, чем вариант I. Вследствие этого приятной неожиданностью стала сравнительно хорошая оценка $\lambda(c)$ для двух последних концентраций по варианту I.

Из табл. 4 следует, что описание $\lambda(c)$ по варианту II несколько хуже, чем по первым двум. Однако, с нашей точки зрения, он является неплохим приближением и заслуживает внимания. Для подтверждения справедливости этого вывода были проведены вычисления $\lambda(c)$ на основе ∅ для трех электролитов: NaBr (0.206–5.13 c), NaI (0.535–5.84 c), $NaClO_4$ (0.5–4.0 c), которые подтвердили хорошую согласованность расчетов с экспериментом.

Эффективность предлагаемого метода описания $\lambda(c)$ в концентрированных растворах целесообразно было оценить не только сравнением результатов вычислений с экспериментальными величинами, но и сопоставлением с наиболее эффективным способом описания $\lambda(c)$, известным в настоящее время.

В качестве сравнения было взято модернизированное уравнение Фалькенгагена–Вишоу–Стокса, рассмотренное в работе [24]. При одном свободно варьируемом параметре, имеющем смысл расстояния наибольшего сближения ионов и определяемого на основе экспериментальных данных по электропроводности, авторы этой работы показали возможность описания $\lambda(c)$ в широком интервале концентраций на примере четырех электролитов: LiCl, NaCNS, KCl, KBr.

Для однозначности сравнения нами были использованы те же значения приведенной вязкости и опытные величины электропроводности, что и у упомянутых авторов.

В табл. 5 приведены результаты вычислений для LiCl (I и II варианты), NaCNS (I и II варианты), KBr (II вариант), KCl (I вариант), выполненные в настоящей работе, где они сравниваются с результатами расчета авторов работы [24] и опытными величинами, взятыми из той же публикации. Прокомментируем некоторые подробности вычислений:

LiCl

$d_0 = 5.975$ Å, $\Phi = (2.96 + 0.03)$ Å^3,

$r_0 = (1.81 + 0.78)$ Å.

NaCNS

$d_0 = 4.40$ Å, $\Phi = 2.0$ Å^3, $r_0 = (0.98 + 2.13)$ Å.

(нам не удалось рассчитать $\lambda(c)$ для двух последних концентраций, приводимых в [24], из-за отсутствия в справочной литературе сведений о плотности раствора, необходимой для перевода молярной концентрации в моль/кг растворителя)

KCl

$d_0 = 3.102$ Å, $\Phi = (2.96 + 1.33) = 4.29$ Å^3,

$r_0 = 3.14$ Å.

Как видно из табл. 5, результаты расчетов вполне сопоставимы, хотя авторы работы [24] для определения параметра наибольшего сближения ионов использовали данные по электропроводности.

Интересно отметить наличие однозначной связи при описании $D(c)$ и $\lambda(c)$ в концентрированных растворах, выражающуюся в идентичности параметра d_0^* при описании этих двух процессов.

В качестве примера рассмотрим прогноз $\lambda(c)$ для NH_4NO_3, использовав значения параметров: $d_0^* = 1.6389$ Å, $\Phi = 5.70$ Å^3, приведенных в [18] для расчета $D(c)$.

В табл. 6 с использованием этих же параметров представлены результаты расчета $\lambda(c)$, где они сравниваются с опытными значениями электропроводности из [25]. Согласованность расчета с

Таблица 5. Сравнение результатов расчета λ(c) (Ом$^{-1}$ см^2 г-экв$^{-1}$), рассмотренных в настоящей работе: с использованием постоянного значения d_0 (I вариант) и на основе информации ∅ Ф (II вариант), с опытными [24] и расчетными величинами (из работы [24])

c, М	Расчет (настоящая работа)		Расчет [24]	Опыт [24]	Расчет (настоящая работа)		Расчет [24]	Опыт [24]
	II	I			II	I		
	LiCl				NaCNS			
0.5	–	–	–	–	86.92	85.69	85.67	86.67
1.0	–	–	–	–	79.39	78.32	79.06	79.54
2.0	64.98	62.66	60.8	61.7	67.69	67.81	69.38	68.71
3.0	53.3	50.9	50.2	52.9	57.36	58.68	60.51	59.30
4.0	45.9	43.9	43.7	44.7	47.78	49.54	51.71	50.49
5.0	40.4	37.6	37.8	37.8	39.15	41.90	42.98	42.03
6.0	34.8	32.1	32.4	31.7	30.55	33.80	34.19	33.88
7.0	29.0	26.5	27.0	26.0	22.97	26.53	26.20	26.12
8.0	23.8	21.6	22.0	20.9	–	–	–	–
9.0	18.7	17.0	17.2	16.4	–	–	–	–
10.0	14.9	13.7	13.8	13.2	–	–	–	–
11.0	11.1	10.57	10.5	10.4	–	–	–	–
12.0	8.2	8.15	8.0	8.1	–	–	–	–
	KBr				KCl			
0.5	120.89		119.21	120.35		116.48	117.98	117.27
1.0	115.73		115.18	115.46		110.36	112.28	111.87
1.5	–		–	–		106.42	108.41	108.27
2.0	109.43		109.25	109.37		103.38	105.39	105.23
3.0	103.70		103.97	103.55		98.61	99.44	99.46
3.75	98.01		99.69	98.70		–	–	–
4.0	–		–	–		93.98	93.50	93.46

экспериментом подтверждает справедливость утверждения, сформулированного выше.

Предложенный вариант описания λ(c) позволяет оценить влияние различных факторов на изменение λ(c), чего не может сделать эксперимент, так как фиксирует суммарный эффект.

Таблица 6. Сравнение результатов расчета λ(c) (Ом$^{-1}$ см^2 г-экв$^{-1}$) для NH_4NO_3 (I вариант) с опытными величинами [25]

c, М	Расчет	Опыт
0.5	110.9	108.6
1.0	103.6	101.4
2.0	94.6	91.9
3.0	86.1	84.1
4.0	77.8	77.0
5.0	70.0	70.0
6.0	61.2	63.3
7.0	55.0	56.8
8.0 (m = 13.5)	48.3	50.4

Вначале величина λ с ростом концентрации уменьшается, так как электрофоретический и релаксационный эффекты способствуют этому, точно так же, как ионное взаимодействие, когда силы притяжения преобладают над силами отталкивания. По мере роста концентрации у электролитов с $\gamma_\pm > 1$ собственное уменьшение λ_i мало, может даже увеличиваться. Однако эксперимент показывает явное уменьшение, это происходит за счет роста значения относительной вязкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецова Е.М.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1159.
2. *Nernst W.* // Z. Phyl. Mag. 1888. B. 2. S. 613.
3. *Hartley G.S.* // Phyl. Mag. 1931. V. 12. № 8. P. 473.
4. *Hartley G.S., Crank J.* // Trans. Faraday Soc. 1949. V. 45. P. 801.

5. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. С. 88.
6. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. С. 520.
7. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. М.: Химия, 2001. С. 142.
8. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. С. 75.
9. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 538.
10. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. С. 77.
11. *Корыта И., Дворжак И., Богачкова В.* Электрохимия. М.: Мир, 1977. С. 136.
12. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. С. 498.
13. Справочник химика. Т. III. М.: Химия, 1964. С. 665.
14. *Добош Д.* Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 41.
15. *Grunnell J., Bickford C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. № 3. P. 603.
16. *Onsager L.* // Phys. Z. 1927. B. 28. S. 277.
17. *Butterworths Publications Limited.* London. 1959. P. 74.
18. *Кузнецова Е.М.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1402.
19. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1915.
20. Справочник химика. Т. I. Л.: Химия, 1971. С. 385.
21. Справочник химика. Т. I. Л.: Химия, 1971. С. 381.
22. *Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. С. 215.
23. *Cambell A.N., Debus G.N., Kartsmark E.M.* // Canad. J. of Chem. 1955. V. 33. № 10. P. 1508.
24. *Monica M.D., Ceglie A., Agostiano A.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 10. P. 2124.
25. *Wishau B.F., Stokes R.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 8. P. 2065.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2367–2374

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 539.1.08:543.429.22:544.6.076.2

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НИТРОНИЛ- И ИМИНОНИТРОКСИЛОВ, ДЕТЕКТИРУЕМАЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 2009 г. М. К. Кадиров*, Е. В. Третьяков, Ю. Г. Будникова*, К. В. Холин*, М. И. Валитов*, В. Н. Вавилова*, В. И. Овчаренко**, Р. З. Сагдеев**, О. Г. Синяшин***

Российская академия наук

**Казанский научный центр, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова*

***Сибирское отделение, Международный томографический центр, Новосибирск*

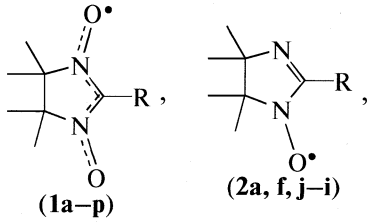
E-mail: tev@tomo.nsc.ru

Поступила в редакцию 09.02.2009 г.

Комбинированным методом циклической вольтамперометрии – детектируемой электронным парамагнитным резонансом циклической вольтамперометрии (ЦВА – ДЭПР ЦВА) исследованы электрохимические реакции нитронил- и иминонитроксилов (NN и IN), оценены диффузионные и абсорбционные характеристики их продуктов. Методом ЭПР определены константы сверхтонкой структуры, включая ^{13}C. Обнаружено, что фактически все исследованные NN даже при хранении при пониженной температуре самопроизвольно теряют кислород и постепенно превращаются в соответствующие IN. В комбинированных экспериментах ЦВА – ДЭПР ЦВА показано, что для каждого конкретного NN можно подобрать величину потенциала восстановления, при котором его можно практически нацело перевести в соответствующий IN.

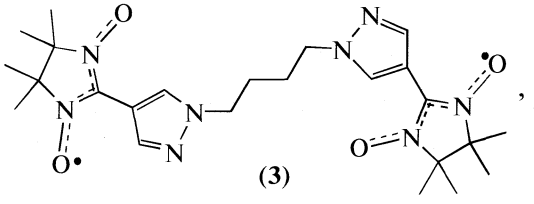
Химия стабильных нитронил- (NN) и иминонитроксилов (IN) представляет собой интенсивно развивающуюся область исследований, одной из сложнейших и наименее изученных разделов которой до сих пор остается их электрохимическое поведение [1–4]. Многие проблемы, связанные с условиями хранения и использования NN или IN как в твердом состоянии, так и в растворе требуют тщательного исследования их окислительно-восстановительных свойств.

В настоящей работе методами ЭПР и детектируемой электронным парамагнитным резонансом циклической вольтамперометрии (ДЭПР ЦВА) [5–7] проведено исследование электрохимических свойств большой специально подобранной группы NN и IN:



(1a–p)

(2a, f, j–i)



(3)

структурные формулы R приведены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитронил- и иминонитроксилы **1a**, **1f**, **2f** [8], **1b**, **1c** [9], **1d**, **1e**, **1k**, **1l** [10], **1h** [11], **1g** [12], **1i** [13], **1j**, **2j** [14], **1m**, **1n** [15], **1o** [16], **1p** [17], **2a** [18], **3** [19] синтезировали по известным методикам. Иминонитроксилы **2k**, **2l** получали путем восстановления соответствующих **1k**, **1l** в системе тиомочевина–MeOH.

Перед измерениями MeCN очищали трехкратной перегонкой над $KMnO_4$ и P_2O_5, Et_4NBF_4 сушили в вакууме при 100°C в течение 2 суток. Освобождение от кислорода жидких образцов для ДЭПР ЦВА и ЭПР проводили путем трехразового повторения цикла: *замораживание в жидком азоте – откачка – размораживание*; после последнего цикла ячейку электролиза заполняли газообразным гелием. Материал вспомогательного электрода – платина, электрод сравнения – Ag/0.01 M $AgNO_3$, рабочий электрод – золотая проволока. Электрохимические эксперименты проводили в MeCN при 293 K, фоновый электролит – 0.1 M Et_4NBF_4, скорость развертки $E(t)$ составляла 0.1 В/с. Измерения выполняли на программно-аппаратном комплексе [5–7], собранном на базе аналоговой электрохимической установки с потенциостатом ПИ-50-1 и программатором Пр-8, спектрометра ЭПР X-диапазона фирмы "Радиопан", модуля АЦП и ЦАП E14-440 фирмы L-Card, компьютера IV поколе-

Таблица 1. Структурные формулы R

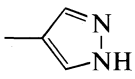
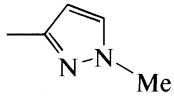
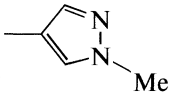
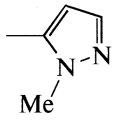
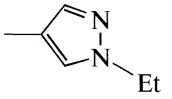
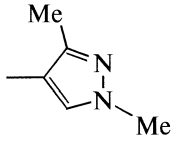
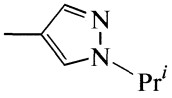
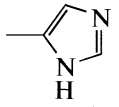
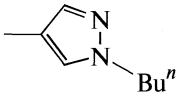
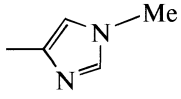
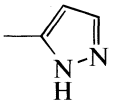
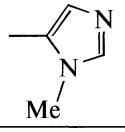
1	2	–R	1	2	–R	1	–R
1a	**2a**		**1g**			**1m**	–Me
1b			**1h**			**1n**	–Ph
1c			**1i**			**1o**	–I
1d			**1j**	**2j**		**1p**	–≡N
1e			**1k**	**2k**			
1f	**2f**		**1l**	**2l**			

Таблица 2. Магнитно-резонансные параметры NN и IN (a – в мТл)

Соединение	$a_{^{14}N}$	$a_{^{13}C'}$	g	Соединение	$a_{^{14}N}$	$a_{^{13}C'}$	$a_{^{13}C''}$	g
1a	0.772	1.155	2.0066	**1l**	0.748	1.249		2.0071
1b	0.772	1.150	2.0066	**1m**	0.763, (0.329)	1.213		2.0064
1c	0.772	1.200	2.0068	**1n**	0.758	1.155		2.0065
1d	0.772	1.167	2.0066	**1o**	0.750	1.444		2.0064
1e	0.772	1.177	2.0066	**1p**	0.714	1.280		2.0067
1f	0.763	1.211	2.0065	**2a**	0.946, 0.422	0.911	0.504	2.0057
1g	0.753	1.244	2.0066	**2f**	0.928, 0.433	0.922	0.500	2.0059
1h	0.772	1.278	2.0066	**2j**	0.952, 0.421	0.916	0.502	2.0059
1i	0.761	1.211	2.0065	**2k**	0.951, 0.417	0.899	0.510	2.0059
1j	0.771	1.180	2.0064	**2l**	0.947, 0.408	0.922	0.500	2.0058
1k	0.772	1.166	2.0065	**3**	0.380			2.0064

Примечание. Константы СТВ определены с точностью $\pm 5 \times 10^{-3}$ мТл, g-фактор – $\pm 10^{-4}$. Значение в скобках a_{CH_3}.

ния и оригинальной трехэлектродной спиральной ячейки [6]. Спектры ЭПР моделировали программой WinSim 0.96 (NIEHS).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приведены магнитно-резонансные параметры нитроксилов, *очищенных непосредственно перед проведением эксперимента*. Отметим, что для всех NN **1** наблюдаются сателлитные линии сверхтонкого взаимодействия, интенсивность которых в среднем в 90 раз меньше основной крайней линии. В спектрах ЭПР IN **2** наблюдается еще одна изотопная линия, накладывающаяся на крайнюю линию основного спектра.

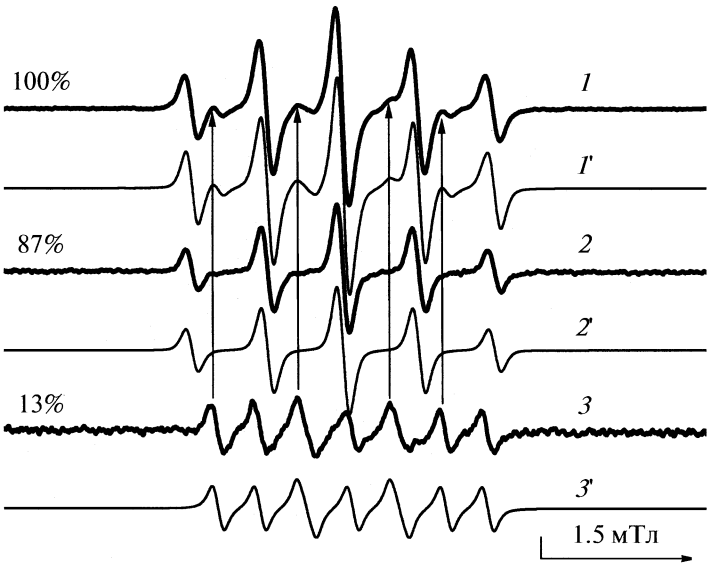


Рис. 1. Экспериментальные (*1*–*3*) и симулированные (*1'*–*3'*) спектры ЭПР 5×10^{-4} М раствора **1n** с примесным **2n** (потенциостатический режим). Спектр *1* относится к исходному раствору, *2* – после электролиза при потенциале 1.2 В в течение 1 мин, *3* – в течение электролиза при потенциале 1.0 В; в процентах указана интенсивность по отношению к спектру *1*.

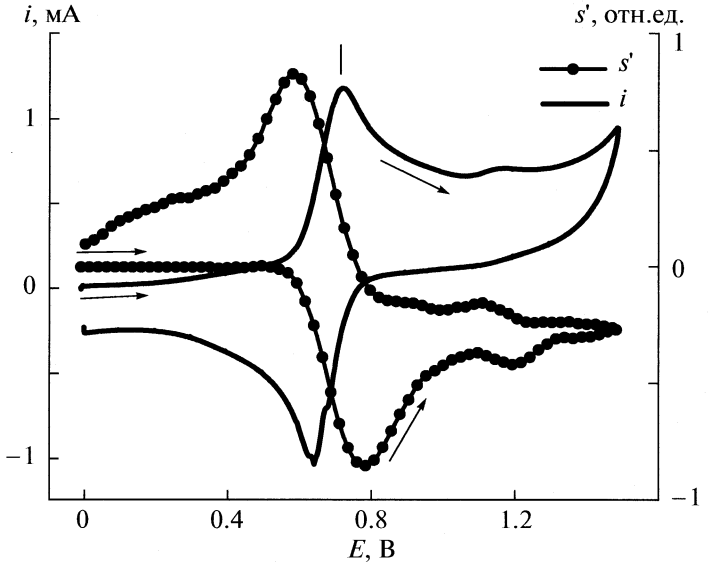


Рис. 2. Кривые ЦВА $i(E)$ и ДЭПР ЦВА $s'(E)$ в ходе ЭХО 5×10^{-4} М раствора **1n** с примесным **2n** (фон – 5×10^{-2} М Et_4NBF_4).

Спектры ЭПР NN представляют собой квинтет с соотношением интенсивностей линий 1 : 2 : 3 : 2 : 1. Однако со временем даже при хранении радикалов в холодильнике этот чистый квинтет начинает терять симметрию как для отдельной линии, так и для мультиплета в целом. Так, в ЭПР спектре образца фенилзамещенного NN **1n**, который хранился в течение года при 5°C, на фоне основного мультиплета видны дополнительные слабые сигналы соответствующего IN **2n** (рис. 1, спектр *1*).

Раздельно наблюдать примесь **2n** и основной компонент **1n** удалось в комбинированных экспериментах ЦВА – ДЭПР ЦВА. Так, на кривых $i(E)$, $s'(E)$ в ходе электрохимического окисления (ЭХО) наблюдается полупик при потенциале 0.65 В (в экспериментах по ДЭПР ЦВА применялся спиральный анод из золота); волна обратимая как по ЦВА, так и по ДЭПР ЦВА (рис. 2); анодный и катодный пики первой производной интенсивности сигнала ЭПР запаздывают на 0.5 с

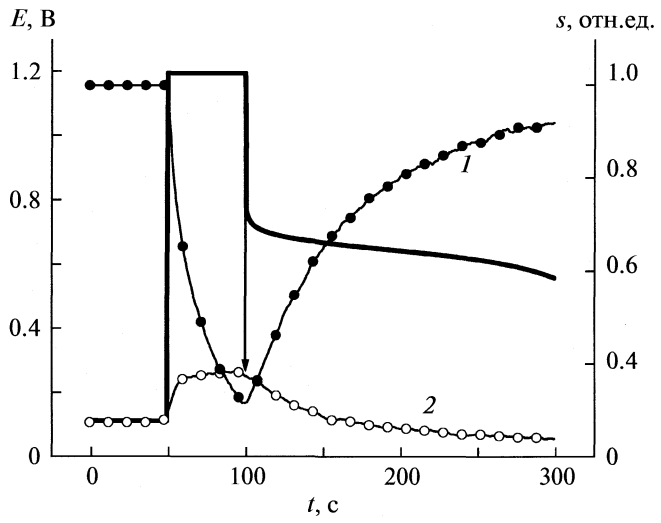


Рис. 3. Кривые $E(t)$ и интенсивности сигналов ЭПР $s(t)$ (*1* – **1n**, *2* – **2n**) в хронопотенциометрическом режиме после импульса потенциала 1.2 В в ходе ЭХО 5×10^{-4} М раствора **1n** с примесным **2n**.

по сравнению с пиками соответствующей электрохимической кривой, что объясняется временем диффузии парамагнитного продукта переноса электрона в регистрируемый методом ЭПР объем ячейки. При дальнейшем увеличении потенциала до 1.2 В наблюдается частично обратимый слабый пик примеси **2n**, который за счет некоторого перекрывания спектров слабо влияет на интенсивность первой производной сигнала ЭПР **1n**. Действительно, электролиз в течение 1 мин исходного раствора **1n**, содержащего примесь **2n**, при потенциале 1.2 В приводит по данным ЭПР-спектроскопии к полному исчезновению **2n** (рис. 1, спектр *2*). Если же вести электролиз при потенциале 1.0 В, то происходит полное превращение **1n** в соответствующий IN (рис. 1, спектр *3*), магнитно-резонансные параметры которого известны ($a_{N1} = 0.95$ мТл, $a_{N3} = 0.431$ мТл, $g = 2.0058$) [20].

На рис. 3 показаны кривые $E(t)$ и интенсивности сигналов ЭПР $s(t)$ **1n** (с примесью **2n**), зарегистрированные в хронопотенциометрическом режиме (интенсивность сигнала ЭПР **1n** определяли по пику центральной линии, а **2n** – по пику первой, наиболее отделенной от соответствующей линии **1n**). Видно, что при потенциале 1.2 В окисляются как **1n**, так и **2n**, причем если в поведении интенсивности сигнала **1n** мы наблюдаем ожидаемое уменьшение, то сигнал **2n** даже растет почти до конца импульса потенциала. Этот рост является результатом уменьшения сигнала **1n**, первая линия которого из-за наложения подавляла соответствующую линию **2n**. После прекращения импульса сигнал **1n** вследствие обратимости его ЭХО возвращается до первоначального уровня, и потенциал электрода сравнения принимает значение потенциала пары **1n**/**1n**$^+$. Сигнал $s(t)$ нитроксила **2n** по причине неполной обратимости его ЭХО уменьшается и в конце концов исчезает полностью. Таким образом, применение хронопотенциометрического режима электролиза – ЭПР после импульса потенциала может дать полезную информацию об исследуемых сложных системах. Кроме того, эти кривые несут в себе и кинетическую информацию.

Остановимся на ЭХО **1b**, являющимся формально "половиной" молекулы обсуждаемого ниже бирадикала **3**. Для него ЭХО при развертке потенциала до 2.0 В (рис. 4а) представляет собой процесс, включающий в себя обратимый перенос первого и необратимый перенос второго электрона. Аналогично на кривых ЦВА $i(E)$ и ДЭПР ЦВА $s'(E)$, полученных при ЭХО бирадикала **3**, наблюдается обратимая, как и в случае ЭХО **1b**, двухэлектронная волна, а при более высоких потенциалах необратимая волна (рис. 4б). На рис. 5 показано, что исходный спектр ЭПР бирадикала **3** при потенциале 1 В трансформируется в спектр, состоящий из моно- и бирадикальной компонент. Монорадикальная составляющая является результатом реакции сопропорционирования исходного бирадикала **3** с образовавшимся дикатионом $\mathbf{3}^{2+}$, в результате которой появляется парамагнитный катион $\mathbf{3}^+$. При потенциалах выше 2.2 В бирадикальная компонента исчезает, а монорадикальная становится существенно меньшей по интенсивности, чем сигнал исходного бирадикала, что можно объяснить необратимостью второй волны.

На рис. 6 показаны кривые ЦВА $i(E)$ и ДЭПР ЦВА $s'(E)$, полученные при электрохимическом восстановлении (ЭХВ) **3** при развертке потенциала до –2.3 В. При этом потенциале начинается существенный рост тока. Классическая ЦВА показывает обратимость первой двухэлектронной волны. А на кривой ДЭПР ЦВА $s'(E)$ проявляется аномалия: высота обратной волны h_o более чем в 2 раза выше высоты прямой h_r. Это указывает на то, что ток через рабочий электрод и скорость появления сигнала ЭПР в зоне чувствительности ячейки электролиза – ЭПР подчиняются разным законам. Одним из возможных объяснений описанного поведения кривой $s'(E)$ служит то, что трансляционная подвижность продуктов ЭХВ бирадикала на второй волне существенно выше подвижности исходного **3**. Для того чтобы проверить, не является ли рост подвижности окисленного парамагнитного интермедиата результатом расщепления продукта ЭХВ бирадикала на два монопродукта, мы провели исследование методом ДЭПР ЦВА монорадикала **1b** (рис. 7а). Характер кривых $i(E)$ и $s'(E)$ остается похожим на характер этих кривых в случае ЭХВ бирадикала, отношение h_o/h_r также находится в районе 2. А при ЦВА до –1.0 В (рис. 7б) отличия в высотах прямой и обратной волн не наблюдается, что подтверждает истинную обратимость первой волны. Значит,

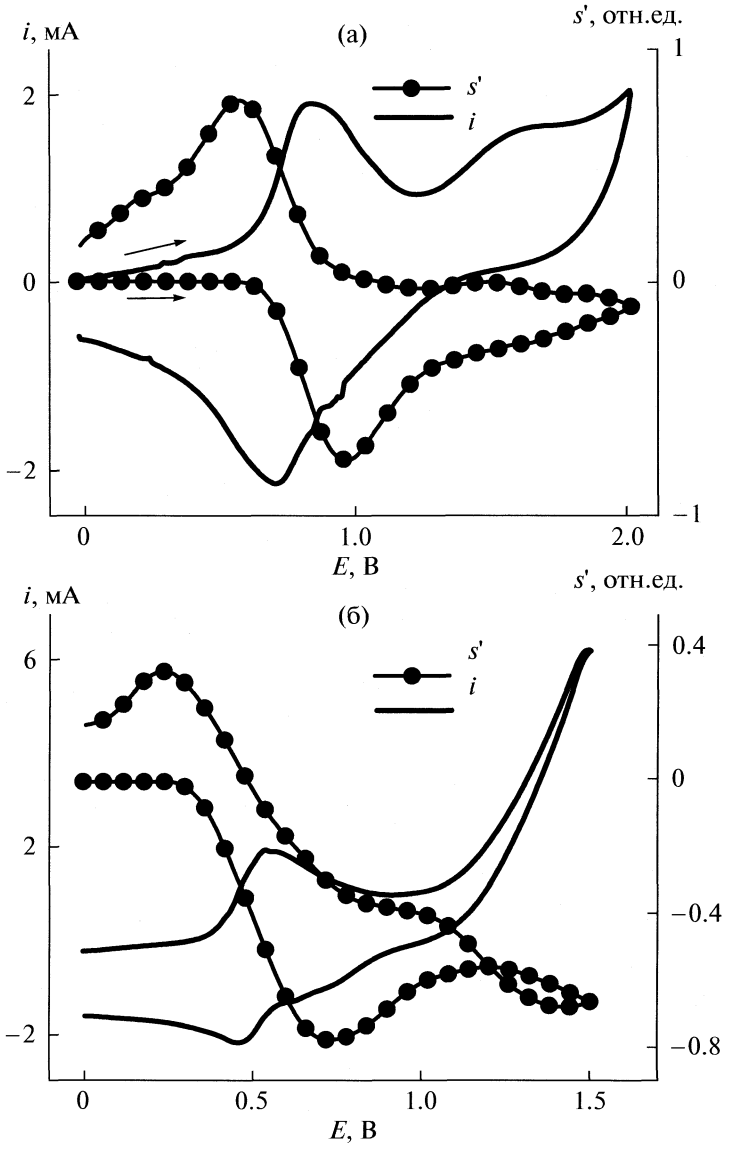


Рис. 4. Кривые ЦВА $i(E)$ и ДЭПР ЦВА $s'(E)$ в ходе ЭХО 5×10^{-4} М раствора **1b** (а) и бирадикала **3** (б).

результатом изменения природы электрохимически окисляемого в ходе обратного процесса субстрата является гетерогенный перенос второго электрона.

Для того чтобы установить природу получаемого продукта был записан спектр ЭПР (рис. 8, спектр *1*) 5×10^{-4} М монорадикала **1b** в ацетонитриле на фоне 5×10^{-2} М Et_4NBF_4 после ЦВА до потенциала −2.5 В при 293 K. Полученный спектр оказался более сложным, чем спектр исходного **1b** вследствие наложения на него ЭПР-спектра нового парамагнитного продукта. Отметим, что центральная линия спектра ЭПР продукта совпадает с центральной линией **1b**, на вершине которой было остановлено магнитное поле в ходе ДЭПР ЦВА. Сигнал, представляющий собой разность экспериментального спектра и спектра **1b**,

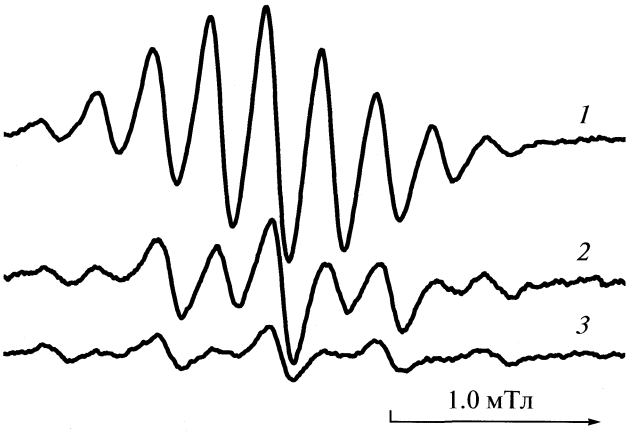


Рис. 5. Спектры ЭПР 10^{-4} М раствора **3**: *1* – исходный, *2* и *3* – после ЦВА до 1 и 2.2 В соответственно.

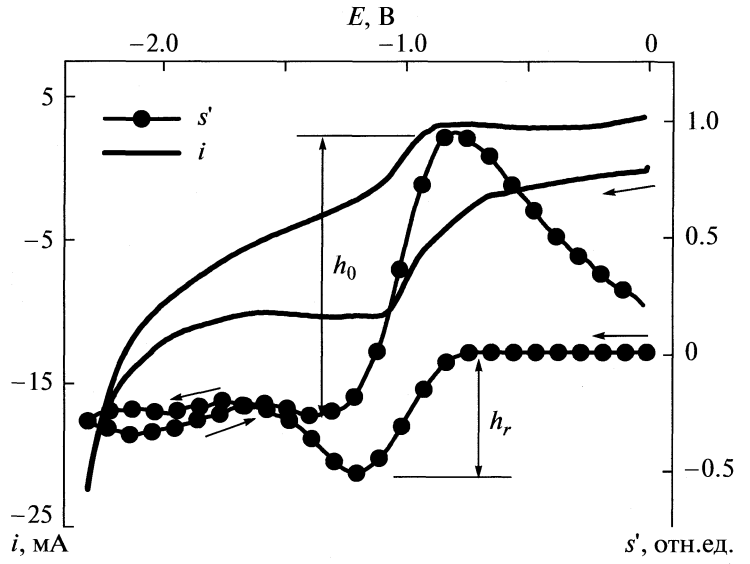


Рис. 6. Кривые ЦВА $i(E)$ и ДЭПР ЦВА $s'(E)$ в ходе ЭХВ 5×10^{-4} М раствора **3**.

достоверно симулируется спектром ЭПР соответствующего IN **2b** ($a_{N1} = 0.928$ мТл, $a_{N3} = 0.433$ мТл, $g = 2.0059$). Следовательно, перенос второго электрона при потенциалах второй волны на интермедиат **1b**$^-$ приводит к образованию **2b**.

По данным ЭПР-спектроскопии ширина линии исходного **1b** ($dH = 0.077$ мТл) в 1.3 раза больше ширины линии **2b** ($dH = 0.061$ мТл). Как известно, ширина линии изотропного спектра ЭПР в существенной степени может зависеть от вращательной подвижности парамагнитной частицы. Полярная группа $^{\ominus}O-N^{\oplus}$ нитронилнитроксильного радикала в полярном MeCN способна привести к уменьшению его поступательной и вращательной подвижности и соответственно к уширению линии ЭПР. Оценка коэффициентов поступательной диффузии D продуктов восстановления **1b** и **2b** с использованием уравнения Коттреля и применением упомянутой установки [5–7], метода [21] в хроноамперометрическом режиме показала, что коэффициенты поступательной диффузии для IN оказались в 1.4 раза больше чем для **1b**$^-$. Амплитуда пика волны пропорциональна квадратному корню коэффициента диффузии. Таким образом, большее значение коэффициента поступательной диффузии для NI$^-$ по отношению к NN$^-$ обеспечивает прирост обратного пика тока на рис. 7а в ~1.2 раза. Дополнительный прирост пика тока в (2/1.2) = 1.67 раз можно объяснить более быстрой адсорбцией NI$^-$ по сравнению с NN$^-$.

На основании проведенных экспериментов с **1b** можно полагать, что **3** электрохимически также обратимо восстанавливается и окисляется с переносом двух электронов на первых волнах. Следующие два электрона в ходе ЭХО снимаются необратимо, а продолжение ЭХВ дальше первой волны приводит к образованию соответствующего иминонитроксильного бирадикала.

Таким образом, продемонстрированы возможности комбинированного метода ЦВА – ДЭПР ЦВА для исследования электрохимических реакций NN и IN и оценки диффузионных и абсорбционных характеристик их продуктов. Было обнаружено, что фактически все исследованные нами NN даже при хранении при пониженной температуре самопроизвольно теряют кислород и постепенно превращаются в соответствующие IN. Конечно же, количество, условия получения и хранения, качество кристаллов разных партий одного и того же NN могут заметно отличаться. Следовательно, процесс потери кислорода в них может протекать с разной скоростью. Поэтому для экспресс-оценки качества NN можно использовать ЭПР-спектроскопию. Далее, как удалось показать в комбинированных экспериментах ЦВА – ДЭПР, для каждого конкретного NN можно подобрать величину потенциала, при котором его можно практически нацело перевести в соответствующий IN.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 09-03-00091, № 07-03-13508-офи_ц, № 07-03-00213), ОХНМ РАН (грант 5.6.2) и СО РАН (грант 5.1.6.1). Авторы выражают благодарность Т.В. Грязновой за предоставление растворителей и фоновой соли для электрохимических исследований.

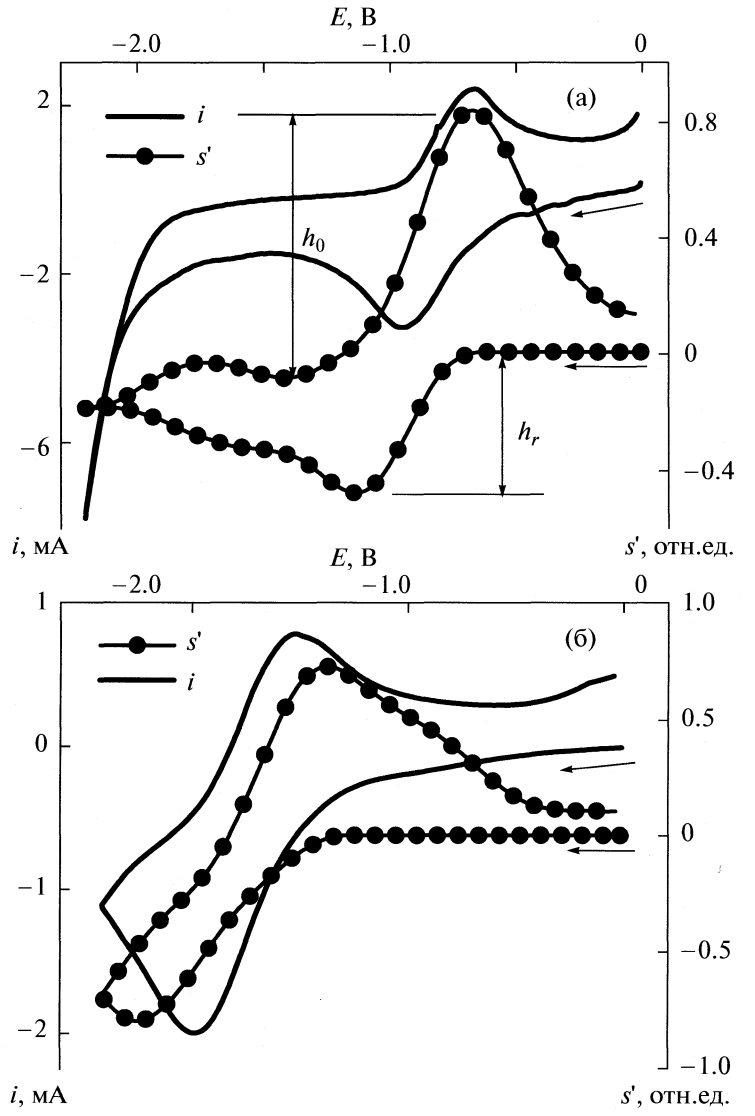


Рис. 7. Кривые ЦВА $i(E)$ и ДЭПР ЦВА $s'(E)$ в ходе ЭХВ 5×10^{-4} М раствора **1b** при развертке потенциала до −2.3 (а) и −1.5 В (б).

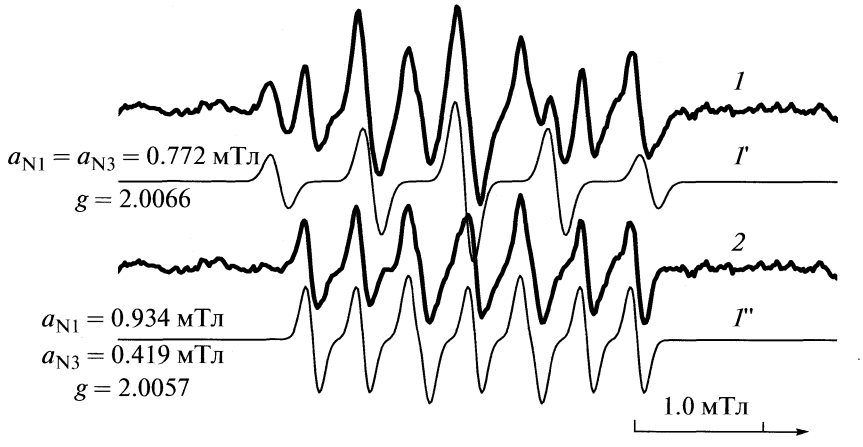


Рис. 8. Экспериментальный (*1*), разностный (*2*) и симулированные (*I'* – NNR, *I''* – INR) спектры ЭПР 5×10^{-4} М после ЦВА до потенциала −2.5 В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boeré R.T., Roemmele T.L.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 210. P. 369.
2. *Coronado E., Gimenez-Saiz C., Nicolas M. et al.* // New J. Chem. 2003. V. 27. P. 490.
3. *Marx L., Schollhorn B.* // Ibid. 2006. V. 30. P. 430.
4. *Kadirov M., Tretyakov E., Budnikova Yu. et al.* // J. Electroanalytical Chem. 2008. V. 624. P. 69.
5. *Kadirov M.K., Budnikova Yu.G., Sinyashin O.G.* // RF Patent No. 67266, IPC G01N 27/26, priority of 14.05.2007; published 10.10.2007 in Byull. No. 28.
6. *Kadirov M.K.* // RF Patent No. 69252, IPC G01N 24/00, priority of 18.07.2007; published 10.12.2007 in Byull. No. 34.
7. *Кадиров М.К., Одиванов В.Л., Будникова Ю.Г.* // Приборы и техника эксперимента. 2007. № 1. С. 151.
8. *Третьяков Е.В., Толстиков С.Е., Романенко Г.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. С. 2105.
9. *Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В. и др.* // Журн. структурн. химии. 2002. Т. 43. С. 163.
10. *Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45(14). P. 5338.
11. *Vasilevsky S.F., Tretyakov E.V., Usov O.M. et al.* // Mendeleev Commun. 1998. P. 216.
12. *Vasilevsky S.F., Tretyakov E.V., Ikorskii V.N. et al.* // Arkivoc. 2001. V. ix. P. 55.
13. *Романенко Г.В., Фокин С.В., Василевский С.Ф. и др.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27. С. 360.
14. *Fursova E.Yu., Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Tretyakov E.V.* // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. P. 6397.
15. *Ullman E.F., Osiecki J.H., Boocock D.G.B., Darcy R.* // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 7049.
16. *Boocock D.G.B., Ullman E. F.* // US Patent 3,732,244, 1973.
17. *Tretyakov E.V., Koreneva O.V., Romanenko G.V. et al.* // Polyhedron. 2004. V. 23. P. 763.
18. *Catala L., Feher R., Amabilino D.B. et al.* // Ibid. 2001. V. 20. P. 1563.
19. *Tretyakov E., Fokin S., Romanenko G. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 3671.
20. *Geradi G.J., Wagner B.E., Potenza J.A.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 4645.
21. *Il'yasov A.V., Kadirov M.K., Kargin Yu.M. et al.* // Appl. Magn. Res. 1990. V. 1. P. 92.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2375–2379

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.1–143:534.22

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА АНИОНА НА СКОРОСТЬ ЗВУКА В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ РАСПЛАВАХ СМЕСЕЙ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2009 г. В. П. Степанов, В. И. Минченко

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург

E-mail: v.stepanov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 25.09.2008 г.

Измерена скорость ультразвука в расплавах смесей фторида лития с галогенидами цезия в области расслаивания. Показано, что разность скоростей в сосуществующих равновесных фазах при одинаковых температурах увеличивается с ростом радиуса галогенидного аниона и уменьшается с ростом температуры.

К настоящему времени достаточно подробно изучены акустические свойства расплавов галогенидов щелочных металлов с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге [1]. Установлено, что смешение расплавов этих галогенидов происходит не по идеальному закону из-за образования в солевых смесях комплексных ионных группировок. Отклонения от идеальности оказались тем большими, чем значительнее были различия в размерах смешиваемых ионов. Для двухфазных систем с ионными расплавами на основе фторида лития акустические свойства исследованы существенно меньше. Еще не вполне ясны природа процесса расслаивания, закономерности распространения звуковых колебаний в двухфазной области и вблизи критической точки смешивания. Между тем, эти результаты необходимы как для построения теории конденсированных ионных жидкостей в критических условиях, в том числе при фазовом переходе жидкость – жидкость, так и для определения практических приложений в современных технологиях.

Экспериментальные и теоретические исследования диаграмм состояния [2, 3] убедительно показали, что составы сосуществующих фаз ионных расплавов и характеристики купола несмешиваемости определяются соотношением размеров ионов, составляющих систему. Сам процесс сегрегации в расплавах без общих ионов, как выяснилось [2], есть результат локального концентрирования энергии связи ионов из-за смещения обменной реакции $LiF + RX \leftrightarrow RF + LiX$ (R – катион щелочного металла, X – галогенидный анион) в сторону образования компонента с наименьшими ионами.

В предыдущей нашей работе [4] на примере фторидно-бромидных расплавленных смесей показана роль размера катиона щелочного металла в распространении ультразвуковых колебаний в области расслаивания и в окрестностях критической точки смешивания. Оказалось, что скорости ультразвука во взаимно насыщенных фазах тем сильнее различаются, чем значительнее радиус катиона. Разность скоростей при одинаковой температуре увеличивается в ряду $K^+ < Rb^+ < Cs^+$ и уменьшается с ростом температуры вплоть до нулевых значений в точке полной смешиваемости (как это имело место в системе LiF–KBr).

Настоящее исследование ставит своей целью установление влияния температуры и размеров анионов на скорость распространения ультразвука для расплавов фторида лития с хлоридом, бромидом и иодидом цезия в области расслаивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбраны смеси (в мольных долях) 0.7LiF – 0.3CsCl, 0.8LiF – 0.2CsBr и 0.7LiF – 0.3CsI, состав которых отвечает максимуму купола несмешиваемости. Фторид лития марки "ос.ч." сушили под вакуумом при 670 K в течение 4 ч, затем медленно доводили до температуры на 50 K выше точки плавления, охлаждали и загружали в ячейку. Галогениды цезия марки "х.ч." сушили, переплавляли под атмосферой чистого аргона, а затем подвергали шестикратной зонной чистке в токе аргона.

В основу экспериментальной установки для измерения скорости ультразвука положен импульсно-временной метод. Схема ячейки приведена на рис. 1. Ячейка помещается в герметичный контейнер с контролируемым газовым пространством. Нагревательная часть экспериментальной установки представляет собой трубчатую электрическую печь сопротивления с тремя нихромовыми обмотками. Они питаются токами разной силы, чтобы создать в зазоре между торцами звуководов в исследуемых расплавах изотермиче-

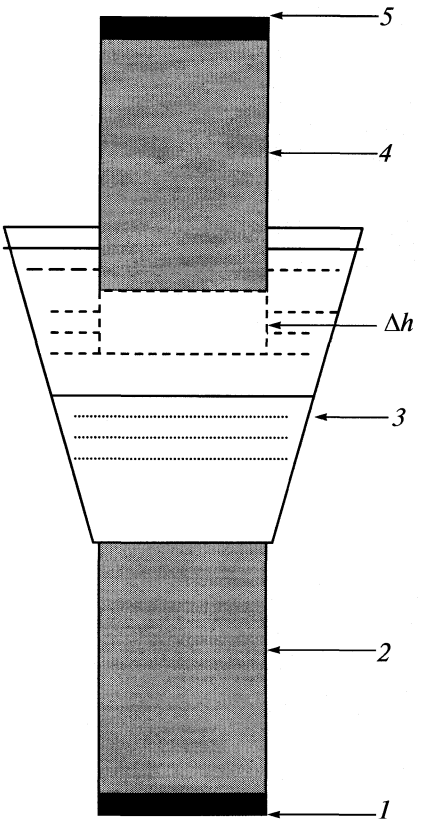


Рис. 1. Схема ячейки для измерения скорости распространения ультразвука в расслаивающихся солевых расплавах: *1* – передатчик импульсов звуковых волн и пьезоэлемент, *2* – нижний звуковод из монокристалла вольфрама, *3* – платиновый тигель с расслоившимся расплавом солей, *4* – подвижный верхний звуковод из монокристаллического оксида алюминия и *5* – пьезоэлемент с приемником сигналов.

скую зону нагрева протяженностью не менее 50 мм по вертикали. Посредством платина-платинородиевых термопар, горячие концы которых находятся в непосредственной близости от секций обмотки, сила тока в них автоматически регулируется таким образом, чтобы при задаваемых значениях, температура расплава поддерживалась постоянной в пределах не более ±1 K. Температуру измеряли посредством калиброванной платина-платинородиевой термопары непосредственно в расплаве.

Сначала измеряли время прохождения импульсом всего акустического тракта t_0 при начальном положении верхнего звуковода h_0 в одной из фаз. Затем звуковод перемещали внутри этой фазы на произвольное расстояние $\Delta h = h - h_0$ и снова определяли общее время t. Изменения расстояния фиксировали катетометром. Скорость звука определяли по формуле: $u = (h - h_0)/(t - t_0)$. Общая приборная относительная погрешность определения скорости звука лежит в пределах 0.15–0.33%.

Измерения проводили спустя некоторое время после смены температуры, когда фиксируется неизменность скоростей звука в каждой из фаз на некотором расстоянии от границы раздела при каждой установившейся температуре, что свидетельствует о достижении системой термодинамического равновесия. Скорость ультразвука по мере погружения звуковода в верхнюю фазу остается постоянной вплоть до переходного слоя между фазами, где она постепенно уменьшается до значений, характерных для нижнего расплава. Картина полностью воспроизводится при обратном перемещении звуковода. Толщина межфазного слоя, где наблюдается градиент скорости, проявляет тенденцию к увеличению по мере роста температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены зависимости скоростей во взаимно насыщенных сосуществующих фазах изученных расплавов LiF–CsCl, LiF–CsBr и LiF–CsI от температуры. Три верхние линии для двухфазных систем отвечают скорости ультразвука в легкой фазе, обогащенной фторидом лития, тогда как нижняя серия линий характеризует скорость в фазе, в которой преобладает более тяжелый щелочной галогенид. Здесь же тонкими линиями нанесены политермы скоростей звука в расплавах индивидуальных компонентов систем [1, 5]. Анализ этих первичных экспериментальных данных позволяет выявить ряд особенностей в поведении расслаивающихся ионных расплавов. Как видно, значения скоростей в обеих фазах расположены между значениями, характерными для расплавов их индивидуальных компонентов, что свидетельствует о взаимной растворимости составляющих систему галогенидных солей. Из рис. 2 видно, что скорость в верхней фазе всегда убывает с увеличением температуры. Вдали от критической точки смешивания эти зависимости близки к линейным, причем с близкими наклонами для всех трех систем. Этот характер для фторидно-хлоридного расплава резко меняется примерно на 50 K до критической точки, где влияние галогенида цезия становится весьма существенным.

Скорость звука в тяжелой фазе расплавов, содержащих бромид и иодид цезия, также снижается с ростом температуры, однако темп изменения скорости менее резко выражен, чем в легкой фазе. Интересно также, что при одной и той же температуре скорость в легкой фазе больше отличается от скорости в расплаве чистого фторида лития, чем скорость в тяжелой фазе от ее значения для галогенида цезия. Это может быть объяснено тем влиянием, которое оказывает тот или иной компонент при образовании однофазных расплавленных смесей. Действительно, увеличение концентрации в расплаве более тяжелого щелоч-

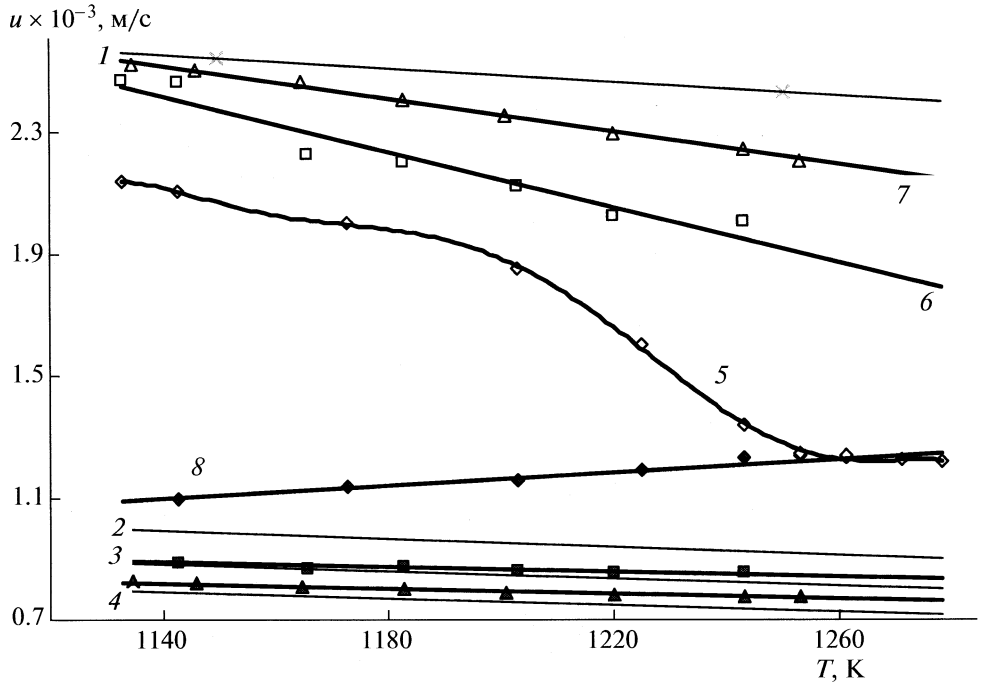


Рис. 2. Температурные зависимости скорости ультразвука в расплавах LiF (*1*), CsCl (*2*), CsBr (*3*), CsI (*4*), а также верхних (*5–6*) и нижних (*8–10*) фаз смесей LiF–CsCl, LiF–CsBr и LiF–CsI соответственно.

ного галогенида сопровождается снижением скорости звука [1]. Данный эффект для верхней фазы усиливает характерное уменьшение скорости с ростом температуры. Для нижней фазы увеличение температуры и связанный с этим рост концентрации в ней фторида лития действуют в отношении скорости разнонаправлено. Этим объясняется как слабый температурный наклон в бромидных и иодидных смесях, так и рост скорости в расплавах LiF–CsCl.

Вместе с тем, обнаруживаются существенные моменты, могущие пролить свет на механизм передачи звуковых колебаний в ионных расплавах, если сопоставить опытные политермы скорости звука с формой купола несмешиваемости соответствующих систем. Как экспериментально установлено [3], форма купола асимметрична: линия насыщения, примыкающая к фториду лития, всегда существенно круче (из-за небольшой и слабой температурной зависимости растворимости в нем тяжелого галогенида), чем линия со стороны галогенидов цезия. В этой связи несколько необычным выглядит слишком большое влияние на распространение звуковых колебаний небольших концентраций галогенидов цезия в расплаве фторида лития (три верхние политермы для смесей на рис. 2) по сравнению со слабым проявлением большей растворимости фторида в галогениде цезия. По-видимому, это свидетельствует о преобладающей роли в переносе звуковой волны компонента со слабыми химическими связями. Его влияние можно уподобить действию буфера, гасящего внешние возмущения.

Разность скоростей в равновесных фазах уменьшается с ростом температуры, о чем свидетельствуют графики рис. 3. В области низких температур характер этих зависимостей для всех рассматриваемых в статье расплавов практически одинаков и хорошо передается прямыми линиями. Он в значительной степени меняется при подходе к критической точке смешивания, что проявляется в поведении фторидно-хлоридного расплава. При одной и той же температуре разность скоростей в соприкасающихся фазах системы, как видно, наибольшая в расплавах LiF–CsI и уменьшается при переходе к смеси LiF–CsBr и далее к LiF–CsCl. Это свидетельствует о меньшей взаимной растворимости компонентов во фторидно-иодидном расплаве, где разница в размерах катионов существенно больше, чем во фторидно-хлоридной системе. Данный экспериментальный факт находится в хорошем соответствии с теоретическими представлениями об ограниченной взаимной растворимости ионных солевых расплавов, различающихся размерами ионов [2].

Для расплавов LiF–CsCl при температуре 1257 K скорости звука в сосуществующих фазах полностью сравниваются, и система превращается в однофазную. Эта температура, следовательно, соответствует критической точке фазового перехода жидкость–жидкость. Обращает на себя внимание, что наиболее интенсивное сближение скоростей звука в сосу-

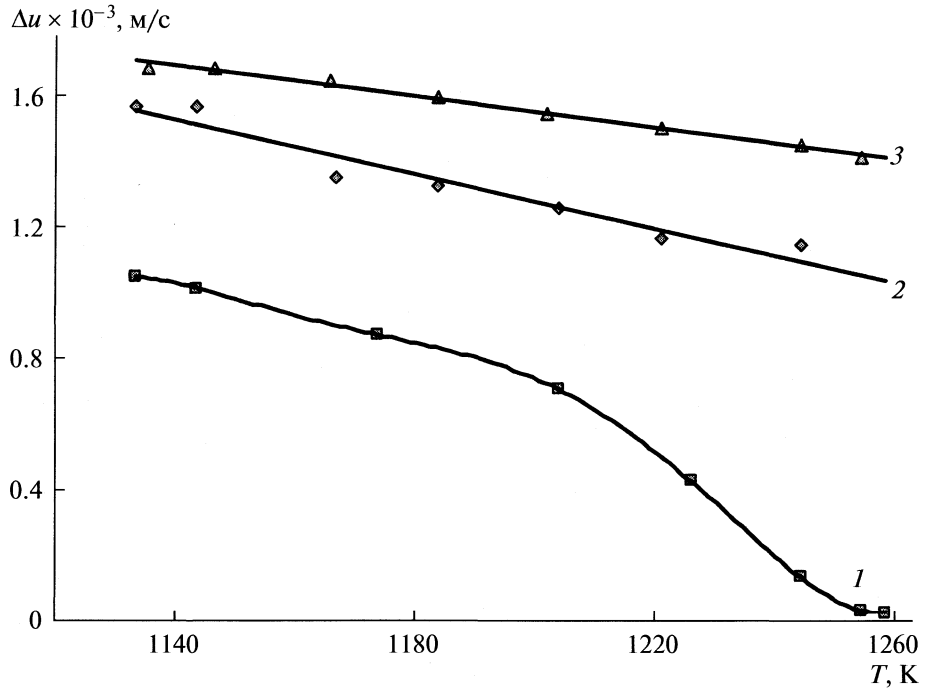


Рис. 3. Температурные зависимости разности скоростей на линии насыщения в двухфазных расплавах LiF–CsCl (*1*), LiF–CsBr (*2*) и LiF–CsI (*3*).

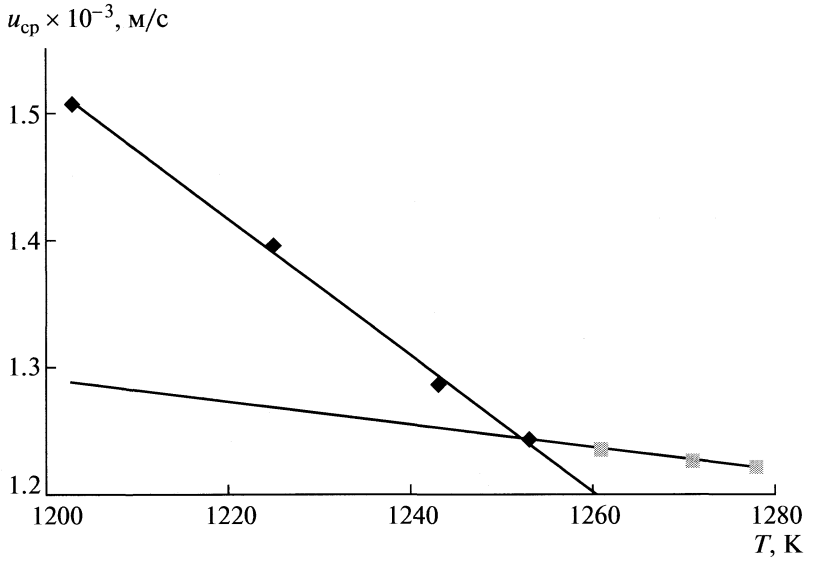


Рис. 4. Зависимость от температуры средней скорости звука для двухфазной области и скорости в однофазной смеси системы LiF–CsCl.

ществующих фазах имеет место примерно за 50 K до критической точки смешивания. Это можно расценивать, как результат интенсификации обменной реакции LiCl + CsF ⟷ LiF + CsCl в этом интервале температур. Найденная нами критическая температура (1257 K) оказалась на 72 K выше описанной в [3]. Ранее такое же несоответствие найдено при измерении плотности указанных расплавов. По-видимому, заниженные величины критических точек, найденные в [3], связаны с особенностями фиксирования авторами точки перехода.

Интересным представляется установление характера изменения скорости звука в ионных системах при прохождении критической точки сме-

шивания. Согласно [6], средне-полевой подход к описанию скорости звука предсказывает ее скачок при преодолении этой температуры. С целью проверки этой гипотезы нами построен график зависимости от температуры средней скорости звука для двухфазной области системы LiF–CsCl и скорости в однофазной смеси этих компонентов, изображенный на рис. 4. Как видно, довольно четко проявляется резкое уменьшение температурного наклона скорости при переходе из двухфазной области в однофазную. Скачка скорости при этом фазовом переходе в пределах достигнутой точности измерений не обнаружено. Причина расхождения пока не ясна. Возможно, теоретически предсказываемый скачок мал по величине и в рамках достигнутой нами точности измерений при высоких температурах не проявляется.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32539).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smirnov M.V., Minchenko V.I., Stepanov V.P.* // Silicates Industries. 1976. V. 41. P. 113.
2. *Ткачев Н.К.* // Расплавы. 1999. № 4. С. 90.
3. *Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C.* // Z. Naturforsch. 1973. B. 28a. S. 1329.
4. *Минченко В.И., Степанов В.П.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 1. С. 147.
5. *Минченко В.И., Смирнов М.В., Коновалов Ю.В., Бухаров А.Н.* // Расплавы. 1987. № 4. С.117.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, Т. 5. Ч. 1. 583 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2380–2383

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.1-143:534.22

СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ ФТОРИДНО-ИОДИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2009 г. В. И. Минченко, В. П. Степанов

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург

E-mail: minch@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 29.10.2008 г.

Измерена скорость ультразвука в расплавленных смесях фторида лития с иодидами калия, рубидия и цезия в области расслаивания. Показано, что разность скоростей в сосуществующих равновесных фазах при одинаковых температурах увеличивается с ростом радиуса катиона щелочного металла и уменьшается с ростом температуры.

Знание скорости ультразвука наряду с данными о плотности и теплоемкости дает возможность рассчитать широкий спектр термодинамических характеристик веществ, необходимых как для построения теории материи, так и для определения практических приложений тех или иных превращений. Применительно к ионным расплавам акустические методы широко использованы для определения термодинамических свойств однофазных систем [1]. На основании экспериментально полученных величин скорости и поглощения звука, плотности, а также полуэмпирических значений изобарной теплоемкости вычислены адиабатическая и изотермическая сжимаемости, объемная вязкость и внутреннее давление расплавленных галогенидов щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов и их бинарных смесей с общими катионами или анионами и без общих ионов. Выявлены закономерности в изменениях этих свойств в зависимости от размерного и зарядового факторов ионов, что дало возможность судить о структурных превращениях при изменении состава расплавов и сопровождающем их перераспределении энергии межчастичного взаимодействия.

Есть однако несколько систем из этого класса ионных расплавов, содержащих фторид лития, компоненты которых имеют ограниченную растворимость друг в друге. Диаграммы плавкости для них [2] демонстрируют существование купола несмешиваемости, параметры которого, как оказалось, определяются соотношением размеров входящих в их состав ионов. Решающая роль размеров ионов в поведении сосуществующих взаимно насыщенных фаз ионных систем показана нами недавно на результатах измерений плотности и межфазного натяжения в расслаивающихся расплавах галогенидов щелочных металлов [3, 4]. Результаты измерений скорости ультразвука в смесях фторида лития с бромидами калия, рубидия и цезия [5] позволили установить, что разность скоростей в равновесных фазах тем больше, чем значительнее радиус тяжелого катиона и ниже температура. Цель настоящего исследования состоит в выявлении особенностей распространения ультразвука в расплавленных смесях фторида лития с иодидами калия, рубидия и цезия, сумма размеров ионов которых больше, чем в бромидных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения скорости звука частотой 1.5 МГц (на этой частоте нами не обнаружена дисперсия звука) использован импульсно-временной метод [6]. Ячейка включает излучатель импульсов звуковых волн, нижний звуковод, тигель с расслоившимся расплавом солей, подвижный верхний звуковод и приемный пьезоэлемент. Ячейка помещалась в герметичный контейнер с контролируемым газовым пространством. Нагревательная часть экспериментальной установки представляет собой трубчатую электрическую печь сопротивления с тремя нихромовыми обмотками. Они питаются токами разной силы, чтобы создать в зазоре между торцами звуководов в исследуемых расплавах изотермическую зону нагрева протяженностью не менее 50 мм по вертикали. Посредством платина-платинородиевых термопар, горячие концы которых находятся в непосредственной близости от секций обмоток, сила тока в них автоматически регулируется таким образом, чтобы при задаваемых значениях, температура расплава поддерживалась постоянной с точностью ±1 K. Температуру измеряли посредством калиброванной платина-платинородиевой термопары непосредственно в расплаве. Процесс измерения состоит в фиксировании разности времени прохождения волной звукового тракта Δt при вертикальном изменении положе-

ния в фазе верхнего звуковода на Δh. Тогда искомая скорость $u = \Delta h/\Delta t$. Определение расстояния с помощью катетометра с точностью 0.005 мм, а временного интервала посредством специально разработанного электронного блока [6] с точностью не хуже 10^{-8} с позволяет измерять скорость звука с относительной погрешностью в пределах 0.15–0.33 %.

Исследованы смеси 0.7LiF–0,3KI, 0.7LiF–0.3RbI, 0.7LiF–0.3CsI (в мольных долях), составы которых отвечают максимуму купола несмешиваемости [2]. Исходные компоненты смесей квалификацией не ниже "х.ч." сушили под уменьшенным давлением, плавили, а затем подвергали шестикратной зонной плавке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены первичные результаты исследования в виде температурных зависимостей скорости ультразвука в насыщенных сосуществующих фазах расслаивающихся расплавленных фторидно-иодидных смесей. Здесь же нанесены политермы скорости звука в расплавах индивидуальных солей фторида лития и иодида цезия, полученные нами ранее [7, 8].

Как видно, с ростом температуры скорость звука в нижней фазе, богатой иодидами рубидия или цезия (нижняя серия прямых), снижается так же, как и в индивидуальных расплавах тяжелых галогенидов. Различие между скоростями в смесях и чистых солях составляет 10–40 м/с, причем скорость в смесях по величине оказывается больше за счет повышения в них концентрации фторида лития. Больший эффект при распространении звука наблюдается в смесях с иодидом калия. Во-первых, по мере увеличения температуры скорость становится больше и, во-вторых, существенно большим становится при этом превышение скорости звука в смеси по отношению к таковой в расплаве чистого иодида калия (оно составляет 30, 84 и 147 м/с при 1156, 1200 и 1251 K соответственно). Еще в большей степени подобное проявляется в тяжелой фазе смеси фторида лития с бромидом калия [5], где растворимость фторида лития превышает таковую для фторидно-иодидных расплавов [2]. Такой ход политермы связан, по-видимому, с тем, что рост температуры и концентрации в тяжелом галогениде фторида лития оказывают противоположное влияние на скорость звука.

Для легкой фазы и температура, и концентрация во фториде лития тяжелого галогенида со слабыми межчастичными связями [7] действуют на скорость одинаковым образом, поэтому для всех изученных систем здесь найдены ниспадающие политермы скорости звука (верхняя серия прямых). При любой температуре внутри изученного интервала скорость звука падает по отношению к величине, найденной для индивидуального расплава фторида лития, тем значительнее, чем меньше размер тяжелого щелочного катиона. Это связано, скорее всего, с увеличением взаимной растворимости компонентов системы [2]. Такой же эффект обнаружен нами в смесях фторида лития с бромидами щелочных металлов [5]. Удивительно однако то, что снижение скорости в смесях по отношению к скорости в расплаве фторида лития слишком велико (например, при 1240 K оно составляет 192, 252 и 482 м/с для расплавов LiF-CsI, LiF-RbI, LiF-KI, соответственно) по сравнению с эффектом в тяжелой фазе. Дело в том, что растворимость тяжелого компонента в литии фтористом меньше, чем фторида лития в расплаве тяжелого компонента [2]. Такое несоответствие приводит к выводу, что даже малые вкрапления фрагментов со слабыми химическими связями (R – I, где R = K^+, Rb^+, Cs^+) в матрицу с сильными межчастичными связями (Li – F) существенно гасят распространение энергии ультразвука, играя роль своеобразного демпфера.

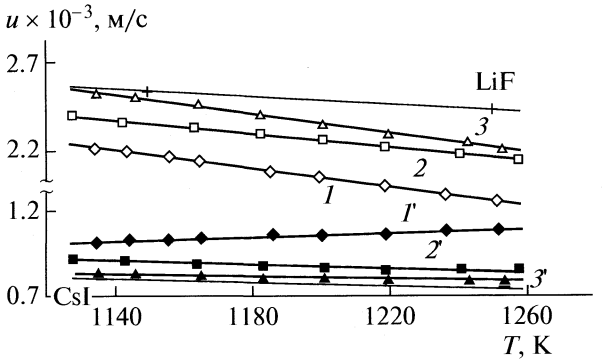


Рис. 1. Температурные зависимости скорости звука в расплавленных двухфазных смесях фторида лития с иодидами калия (*1*, *1'*), рубидия (*2*, *2'*) и цезия (*3*, *3'*); *1–3* – для легкой фазы, *1'—3'* – для тяжелой).

Графики рис. 1 демонстрируют также стремление к сближению скоростей звука в соприкасающихся равновесных фазах по мере роста температуры, что характерно для систем с верхней критической точкой. В исследованном интервале температур разность скоростей в фазах практически линейно уменьшается с ростом температуры, как это следует из рис. 2. Темп этих изменений скорости звука есть отклик системы как на ослабление энергии межчастичных связей, так и на изменение составов взаимно насыщенных фаз по мере роста температуры. Для каждой из фаз эти факторы могут действовать в одном направлении, а могут и в разном. Суммарный же результат пока не поддается глубокому анализу. В частности, пока непонятно, почему температурная зависимость для рубидийсодержащего расплава идет более полого, чем для двух других систем.

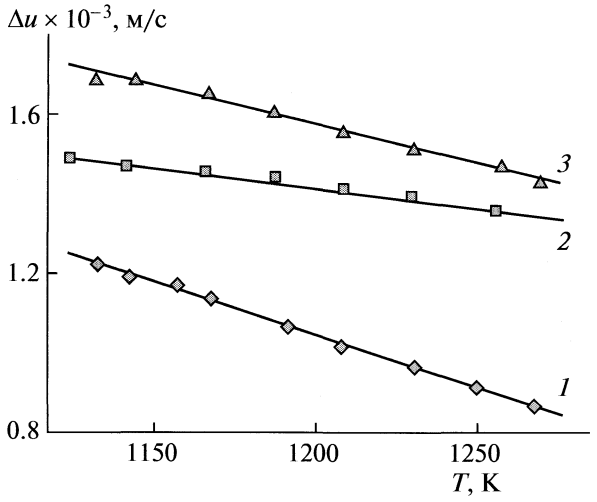


Рис. 2. Разность скоростей звука в равновесных фазах расслаивающихся смесей фторида лития с иодидами калия (*1*), рубидия (*2*) и цезия (*3*) как функция температуры.

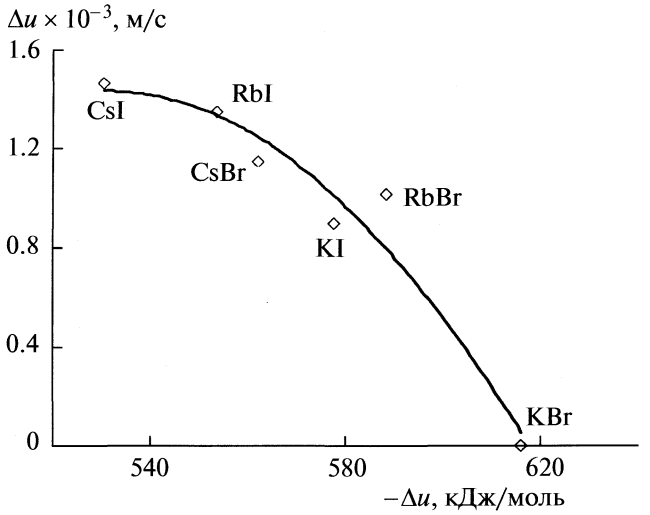


Рис. 3. Соотношение между разностью скоростей звука в равновесных фазах расслаивающихся расплавов фторида лития с галогенидами щелочных металлов и энергией связи частиц тяжелого галогенида при 1240 K.

При одной и той же температуре разность скоростей в соприкасающихся фазах системы наибольшая в расплавах LiF–CsI и уменьшается при переходе к смеси LiF–RbI и далее к LiF–KI. Это свидетельствует о меньшей взаимной растворимости компонентов в цезиевом расплаве, где различие в размерах катионов существенно больше, чем в системе с иодидом калия. Данный экспериментальный факт находится в хорошем соответствии с теоретическими представлениями об ограниченной взаимной растворимости ионных солевых расплавов, различающихся размерами ионов [9].

Для понимания роли размерных факторов в механизме фазового перехода жидкость–жидкость в случае расплавленных солевых смесей с кулоновским характером межчастичных связей показательны, на наш взгляд, данные рис. 3. Он демонстрирует соотношение между разностью скоростей звука в сосуществующих фазах расслоившихся фторидно-иодидных расплавов, изученных в настоящей работе, а также фторидно-бромидных систем, описанных нами ранее [5], с одной стороны, и энергией связи частиц в жидких бромидах и иодидах щелочных металлов, с другой [7]. Это сделано для температуры 1240 K, близкой к критической точке смешивания одной из систем. Из него следует, что различия в состоянии жидких фаз ионных солевых смесей, находящихся в условиях термодинамического равновесия, тем значительнее, чем меньше энергия связи между наиболее тяжелыми катионом и анионом по отношению к энергии межчастичных связей в жидком фториде лития (–992.2 кДж/моль при указанной температуре).

Физической причиной такой ситуации является, по-видимому, различие в экранирующей способности ионов, имеющих разные размеры. Компонент со слабыми химическими связями, по-видимому, не может предотвратить образование конгломератов с наиболее прочными связями, в рассматриваемом нами случае на основе фторида лития. В результате становится выгодной ситуация, когда в ближайшем окружении меньшего катиона будут находиться преимущественно анионы также наименьшего размера. При этом компонент со слабыми химическими связями в сильном поле фторида лития играет роль поверхностно-активного вещества и должен "выжиматься" из объема фазы.

Именно разная экранирующая способность ионов при определенном соотношении размеров частиц может спровоцировать расслаивание систем, состоящих даже из компонентов с одинаковым типом химических связей [9, 10]. Расслаивание, очевидно, будет протекать тем интенсивнее, чем слабее связь катиона и аниона с наибольшими размерами. Результат этого процесса и показывает график на рис. 3. Сегрегация компонента со слабыми связями на межфазной границе приводит к образованию на его основе второй фазы. Сообщение системе кинетической энергии способствует сближению составов и энергий связи частиц в фазах, а при определенном ее значении приводит к полному смешиванию компонентов. Для дальнейшего развития представлений о природе этого типа фазового перехода было бы интересно исследовать изменение межчастичных расстояний и координационных чисел в сосуществующих фазах в окрестностях критической температуры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32539).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Минченко В.И., Степанов В.П.* Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 320 с.
2. *Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C.* // Z. Naturforsch. 1973. B. 28a. S. 1329.
3. *Рукавишникова И.В., Локетт В.Н., Бурухин А.С., Степанов В.П.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2139.
4. *Рукавишникова И.В., Локетт В.Н., Степанов В.П.* // Там же. 2008. Т. 82. № 2. С. 241.
5. *Минченко В.И., Степанов В.П.* // Там же. 2009. Т. 83. № 1. С. 147.
6. *Минченко В.И., Степанов В.П., Лоскутов Е.О.* // Расплавы. 2007. № 3. С. 14.
7. *Smirnov M.V., Minchenko V.I., Stepanov V.P.* // Silicates Industries. 1976. V. 41. P. 113.
8. *Минченко В.И., Смирнов М.В., Коновалов Ю.В., Бухаров А.Н.* // Расплавы. 1987. № 4. С. 117.
9. *Ткачев Н.К.* // Там же. 1999. № 4. С. 90.
10. *Ткачев Н.К.* // Докл. АН. 1998. Т. 362. № 1. С. 71.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2384–2386

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:54-145.4

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА α-L-АЛАНИНА В СМЕСЯХ ВОДА–ФОРМАМИД

© 2009 г. В. Н. Вандышев*, С. Ф. Леденков**

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

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

E-mail: vandychev@isuct.ru, oxt@isuct.ru

Поступила в редакцию 29.09.2008 г.

Константы устойчивости комплексов меди(II) с α-L-аланином в воде и водно-формамидных растворителях определены методом потенциометрии при 298 K. Найдены константы протонирования аланина по аминогруппе. Установлено, что устойчивость комплекса $[CuAla]^+$ значительно снижается при росте содержания формамида в растворе. Для системы Cu^{2+} – аланин–вода–формамид рассмотрен тепловой баланс процесса переноса $Cu(NO_3)_2$ из воды в водный раствор аланина с учетом найденных $K_{уст}$ и ранее полученных термохимических данных.

Биоактивные L-аминокислоты используются в медицине при лечении заболеваний, связанных с нарушением обмена веществ. С ионами переходных металлов α-аминокислоты образуют прочные пятичленные хелатные комплексы, что находит практическое применение в селективных комплексонах на основе аминокарбоновых кислот. Комплексообразование играет существенную роль в поддержании металло-лигандного баланса в живых организмах. В биосистемах свободные ионы *d*-металлов практически отсутствуют, поскольку они находятся в составе координационных соединений, например металлоферментов. В частности медь является компонентом ряда функциональных белков, участвующих в окислительно-восстановительных процессах. К классу заменимых протеиногенных аминокислот относится α-L-аланин.

В настоящей работе исследовано образование комплексов Cu(II) с α-L-аланином, кислотная диссоциация аланина и роль фактора сольватации в этих процессах. С помощью потенциометрического метода получены константы кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования аланина в водно-формамидных растворителях. Проведен анализ полученных ранее термохимических данных для системы $Cu(NO_3)_2$–вода–формамид–аланин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Примененные реактивы имели классификацию "х.ч." или "ч". Формамид (ФА) очищали двойной фракционной перегонкой под вакуумом. Согласно рекомендациям [1] избыточную кислотность формамида нейтрализовали щелочью в присутствии индикатора бромтимолового синего непосредственно перед дистилляцией.

Для изучения равновесий реакций была применена электрохимическая цепь, составленная из хлорсеребряного и стеклянного электродов:

$$\text{Ст. эл-д}|\ NaClO_{4(c=0.1\ M)},\ HAla_{(c1)},\ Cu(NO_3)_{2\ (c2)},$$

$$X_{FA\ mol.fr}||X_{FA,mol.fr},\ KCl_{насыщ.}\ |AgCl,\ Ag.$$

Раствор в электроде сравнения однороден по растворителю с исследуемым раствором. Контакт исследуемого раствора и электрода сравнения осуществлялся через стеклянный шлиф, что позволило стабилизировать диффузионный потенциал соединения. Калибровка электродной системы и методика расчета $\lg K_{равн}$ описаны в работе [2].

В измерительной ячейке находился раствор, содержащий 0.05 моль/л α-L-аланина, 0.02–0.04 моль/л нитрата меди, 5×10^{-3} моль/л $HClO_4$, фоновый электролит $NaClO_4$ и водно-формамидный растворитель. Титрантом был водный раствор NaOH (5.013 моль/л), дозируемый весовым методом с помощью шприца. При определении констант комплексообразования соотношение металл : лиганд менялось в разных опытах от 1:1.3 до 1:2.5. Константы кислотной диссоциации аланина находили в отдельных опытах. Для каждого растворителя выполнено три–пять титрований. Погрешность определения $\lg K$ оценивали для каждого титрования путем статистической обработки 10–20 результатов измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аланин, как и другие аминокислоты, в кристаллическом состоянии и в водном растворе су-

Константы равновесия реакций в растворителях вода–формамид при 298 K и ионной силе 0.1 ($NaClO_4$)

Равновесие	Величина	Формамид, мол. доли			
		0.00	0.112	0.312	0.512
$H^+ + Ala^- \longleftrightarrow HAla$	$\lg K^{H}$	9.89 ± 0.17	9.03 ± 0.15	8.75 ± 0.15	8.86 ± 0.25
$Cu^{2+} + Ala^- \longleftrightarrow [CuAla]^+$	$\lg K_1$	8.21 ± 0.10	5.60 ± 0.15	3.30 ± 0.10	1.52 ± 0.10
$CuL^+ + Ala^- \longleftrightarrow [CuAla_2]$	$\lg K_2$	6.87 ± 0.50	4.88 ± 0.35	4.14 ± 0.55	–
$HL + Cu^{2+} \longleftrightarrow [CuAla]^+ + H^+$	$\lg\beta$	−1.68 ± 0.17	−3.43 ± 0.30	−5.45 ± 0.20	−7.24 ± 0.25

ществует в виде цвиттер-иона и обладает свойствами амфотерного соединения:

$$\underset{\text{(кислота)}}{CH_3CH(^+NH_3)COOH} \overset{-H^+}{\Leftrightarrow} \underset{\text{(цвиттер-ион)}}{CH_3CH(^+NH_3)COO^-} \overset{-H^+}{\Leftrightarrow} \underset{\text{(основание)}}{\Leftrightarrow CH_3CH(NH_2)COO^-}. \quad (1)$$

Анион $CH_3CH(NH_2)COO^-$ образует с ионами меди(II) хелатные комплексы состава 1:1 и 1:2. Предполагается, что бис-комплекс имеет типичное для координационных соединений меди(II) плоско-квадратное строение. Возможность образования нехелатных комплексов с протонированным по аминогруппе аланином не следует исключать, однако такая вероятность, по-видимому, очень мала, поскольку связь карбоксилатной группы с центральным ионом сравнительно непрочная. Достоверные сведения, указывающие на образование подобных комплексов, отсутствуют [3].

Константы устойчивости комплексов Cu(II) с аланином в смесях вода–ФА представлены в таблице. Ранее найденные [4, 5] для водного раствора константы устойчивости комплекса $[CuAla]^+$ мало отличаются от приводимого в таблице значения, полученного в сопоставимых условиях.

Увеличение концентрации ФА в растворе до 0.512 мол. доли ведет к значительному уменьшению устойчивости монокомплекса. В этом отношении растворитель вода–ФА существенно отличается от смесей воды со спиртами или ДМСО, в которых устойчивость аминокислотных комплексов изменяется в меньшей степени [6, 7]. На кислотную диссоциацию протонированной аминогруппы аланина водно-формамидный растворитель влияет сравнительно слабо. Вероятно, в данном случае реализуется механизм диссоциации катионных кислот в растворителях, предложенный Бренстедом и Лаури [8].

Одним из факторов, способствующих уменьшению устойчивости комплексов в бинарном растворителе, является более сильная, чем в воде сольватация иона Cu^{2+} формамидом. На это указывает изменение энергии Гиббса $\Delta_{tr}G_{H_2O\to ФА} = -8.4$ кДж/моль [9] и энтальпии $\Delta_{tr}H_{H_2O\to ФА} = -70$ кДж/моль [10] в процессе переноса иона Cu^{2+}. Однако во многих случаях пересольватация иона металла не является решающим фактором и можно привести примеры систем, где усиление сольватации центрального иона сопровождается ростом устойчивости комплекса за счет ослабления сольватации донорных групп координируемого лиганда в высокодонорном растворителе [11]. Возможно, что дестабилизация комплекса $[CuAla]^+$ в ФА обусловлена однонаправленным действием двух факторов: усилением сольватации центрального иона и также донорных групп лиганда.

В водном растворе аланина в присутствии эквимолярного количества соли меди образуется преимущественно моно-комплекс по реакции (2):

$$HL + Cu^{2+} \longleftrightarrow [CuAla]^+ + H^+. \quad (2)$$

Комплексообразование сопровождается уменьшением pH раствора, повышающаяся кислотность среды препятствует увеличению выхода комплекса. В комплекс связывается около 15% добавляемой меди (при $c^{\circ}_{Ala} = \sim 0.05$ моль/л), а доля комплекса $[CuAla_2]$ пренебрежимо мала. На это указывает расчет долевого распределения частиц в равновесных процессах, выполненный с помощью программы RRSU [12]

$$Cu^{2+} + Ala^- \Leftrightarrow [CuAla]^+, \quad (3)$$

$$Cu^{2+} + 2Ala^- \Leftrightarrow [CuAla_2], \quad (4)$$

$$HL \Leftrightarrow H^+ + Ala^-. \quad (5)$$

В [13] показано, что энтальпийные характеристики переноса нитрата меди(II) в системе вода–ФА существенно изменяются в присутствии небольших концентраций растворенного аланина (~0.05 моль/л), причем перенос $Cu(NO_3)_2$ из воды в смеси вода–ФА становится менее экзотермичным. Рассмотрим факторы, влияющие на тепловой баланс переноса $Cu(NO_3)_2$ в системе вода–ФА, содержащей аланин.

В водном растворе диссоциация α-аланина является эндотермическим процессом ($\Delta_{diss}H^{\circ} = 45$ кДж/моль [5]), а образование комплекса $[CuL]^+$ экзотермично ($\Delta_{compl}H^{\circ} = -22.2$ кДж/моль [4]). Запишем уравнение, связывающее энтальпии разведения концентрированного раствора $Cu(NO_3)_2$ в растворителе и в растворе аланина ($\Delta_{dil}H_1$ и $\Delta_{dil}H_2$):

$$\Delta_{dil}H_2^\circ = \Delta_{dil}H_1^\circ + \frac{[c_{CuL}]}{c^\circ_{Cu(NO_3)_2}}(\Delta_{compl}H^\circ + \Delta_{diss}H^\circ). \quad (6)$$

Здесь $[c_{CuL}]$ и $c^\circ_{Cu(NO_3)_2}$ – равновесная и аналитическая концентрации соответственно комплекса и нитрата меди. Подставляя численные величины из термохимического опыта, в котором использованы только водные растворы, получаем:

$$\Delta_{dil}H_2^\circ = -3.94 + (2.574 \times 10^{-3}/1.836 \times 10^{-2}) \times$$
$$\times (44 - 24) = -0.9 \text{ кДж/моль}.$$

С учетом реальной погрешности термохимического опыта (±0.8 кДж/моль), совпадение полученной расчетной величины с ранее найденным экспериментальным значением $\Delta_{dil}H_2^\circ = -1.65$ кДж/моль [13] можно считать удовлетворительным. Таким образом, в водных растворах аланина экзотермичность разведения $Cu(NO_3)_2$ несколько уменьшается из-за протекания реакции (2). Высокая эндотермичность диссоциации α-аланина перекрывает экзоэффект от взаимодействия ионов аланината и меди.

Для смесей вода–ФА подобные расчеты не проводились из-за отсутствия необходимых данных. Фактически сохраняется та же тенденция: присутствие аланина в смесях вода–ФА снижает экзотермичность растворения $Cu(NO_3)_2$, причем для смесей вода–ФА различие между $\Delta_{dil}H_1$ и $\Delta_{dil}H_2$ существенно больше, чем в воде [13]. Приводимые в таблице данные говорят о снижении устойчивости аланинатных комплексов по мере роста концентрации ФА. В растворителях, содержащих $X_{ФА} = 0.5$ мол. доли, комплексы практически не образуются, и, следовательно, в такой среде можно было бы ожидать равенства тепловых эффектов разведения $\Delta_{dil}H_1 \approx \Delta_{dil}H_2$.

Рассмотрим возможные причины, вызывающие большое различие тепловых эффектов $\Delta_{dil}H_1$ и $\Delta_{dil}H_2$ в смесях вода–ФА. Известно, что формамид чрезвычайно склонен к гидролизу, а образующиеся при этом аммиак и муравьиная кислота могут быть удалены из растворителя только специальными методами очистки [1]. Присутствующий в виде примеси аммиак может легко вступать в комплексообразование с медью(II) с выделением тепла ($\Delta_r H \sim -20$ кДж/моль) [14]. В присутствии аминокислоты аммиак связывается до NH_4^+, что делает образование аммиачных комплексов невозможным. Таким образом, растворение $Cu(NO_3)_2$ (или разведение раствора) становится менее экзотермичным приблизительно на 20 кДж/моль. Видимо, в идеально очищенном ФА рассмотренные энтальпии $\Delta_{dil}H_2$ и $\Delta_{dil}H_1$ должны быть по величине примерно равны друг другу, поскольку аланинатные комплексы меди (II) при высоких концентрациях формамида не образуются.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-97527).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Высш. школа, 1982. 320с.
2. *Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Чистякова Г.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. Вып. 4. С. 723.
3. The IUPAC Stability Constants Database SCQUERY © Academic Software. 2000. Ver. 5.2 // Compiled by Pettit L.D., Powell K.J.
4. *Sovago I., Kiss T., Gergely A.* // Pure & Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 1029.
5. *Yamauchi O., Odani A., Masuda H.* // Inorg. Chim. Acta. 1992. V. 198–200. P. 749.
6. *Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1220.
7. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Координац. химия. 1995 . Т. 21. № 5. С. 396.
8. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. С. 179.
9. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.
10. *Вандышев В.Н.* // Журн. общ. химии. 2006. Т. 78. Вып. 1. С. 19.
11. *Курышева А.С., Леденков С.Ф., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. Вып. 8. С. 1417.
12. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
13. *Вандышев В.Н.* // Журн. физ. химии. В печати.
14. *Михеев С.В., Шарнин В.А.* // Там же. 2004. Т. 78. Вып. 9. С. 1709.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2387–2390

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.117

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ НИКЕЛЯ С МОЛЕКУЛАМИ МЕТАНА

© 2009 г. А. В. Головкин, Д. И. Давлятшин, Л. В. Серебренников

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

E-mail: lvs49@mail.ru, lvs@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 14.10.2008 г.

Изучены матричные ИК-спектры системы $Ni_n + CH_4$ и проведены квантово-химические расчеты комплексов $Ni–CH_4$, $Ni_2–CH_4$ и $Ni_3–CH_4$. Показано, что комплекс $Ni_2–CH_4$ характеризуется большими расстояниями Ni–H и Ni–C, при добавлении в систему третьего атома никеля эти расстояния значительно укорачиваются, а глобальному минимуму энергии соответствует структура $H–Ni_3–CH_3$, в которой один из атомов водорода полностью отрывается от метана и переходит на середину связи Ni–Ni, образуя треугольный фрагмент $HNi_2<$. На основании расчета оценен барьер перехода комплекса $Ni–CH_4$ в $H–Ni–CH_3$ (8 ккал/моль).

Данная работа продолжает серию исследований матричных реакций малых молекул и является первым этапом изучения механизма реакций такого рода в присутствии катализаторов, в качестве которых предполагается использовать кластеры никеля. В [1] изучены ИК-спектры матриц из аргона, содержащих кластеры никеля, и показано, что при определенных условиях в матрицах образуется значительное количество Ni_3. В данной работе изучены спектры матриц из аргона и ксенона, сформированные при тех же условиях, но с добавлением 0.2–0.5% метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали матрицы двух типов: аргоновые при 15 K и ксеноновые при 45 K. Применяемые методики для формирования матриц подробно описаны в [2]. Спектры матриц из аргона регистрировали на фурье-спектрометре IFS-55 с разрешением 0.5 или 1 $см^{-1}$ в диапазоне 400–7000 $см^{-1}$. Матрицы из ксенона изучали на спектрометре IFS-113 в том же диапазоне с разрешением 1 или 2 $см^{-1}$. Для работы в области температур 15–30 K использовали гелиевый микрохолодильник с замкнутым циклом (криотип) типа CS-202, для работы с ксеноном при 45–78 K – криостат на твердом азоте собственной конструкции [3].

Кластеры никеля образовывались при взрывном испарении проволочек, расположенных перед поверхностью оптической подложки. Как показано в [1], при этих условиях в матрицах из аргона имеются как атомы никеля, так и малые кластеры, причем присутствие Ni_3 можно контролировать по полосе в области 2710 $см^{-1}$. В матрицах из ксенона при используемых условиях эксперимента образуются малые кластеры Ni_n с $n > 3$ [1], с полосой поглощения в области 6600 $см^{-1}$.

Изучали следующие системы: $Ni_n + CH_4$ в Ar, $Ni_n + CH_4$ в Xe и $Ni_n + (H_2O + CH_4 + CO_2 + N_2O)$ в Ar при совместном и послойном напылении. Изучение системы со смесью газов позволяет исключить полосы продуктов реакции кластеров никеля со стандартными примесями. Полосы метана в аргоне – 3017 и 1304, в ксеноне – 3007 и 1300 $см^{-1}$. В аргоне к продуктам реакции метана с кластерами никеля отнесены слабые полосы 2987, 2950, 2920 (сл.) и 1466 $см^{-1}$, появляющиеся сразу после формирования матриц. При контролируемом отжиге матриц до 30 K полоса 2920 $см^{-1}$ исчезает, полоса 2987 $см^{-1}$ смещается до 2983 $см^{-1}$, а интенсивности остальных немного увеличиваются. В матрицах из ксенона картина более сложная. Сразу после формирования регистрируются только очень слабые полосы в области 2800–3000 $см^{-1}$ (рис. 1). После выдержки матриц при 45 K в течение 24 ч или при отжиге до 60 K появляются и растут со временем полосы 2958, 2927, 2905, 2871, 2850, 1725, 1712, 1464, 1451, 1377, 1147 (широкая) и 1082 $см^{-1}$. Одновременно растут полосы полимерных кластеров никеля 800, 1670 и 3280 $см^{-1}$ [1].

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Для расчетов электронных энергий, равновесных геометрических структур и колебательных частот комплексов метана с малыми кластерами никеля использовали пакет JAGUAR [4]. Расчеты проводили методом функционала плотности в двух вариантах – с учетом всех электронов (B3LYP/6-311++G(*d*, *p*)) и с использованием псевдопотенциалов [5] со встроенными согласованными базисами 8*s*7*p*6*d*2*f*1*g* для атомов никеля.

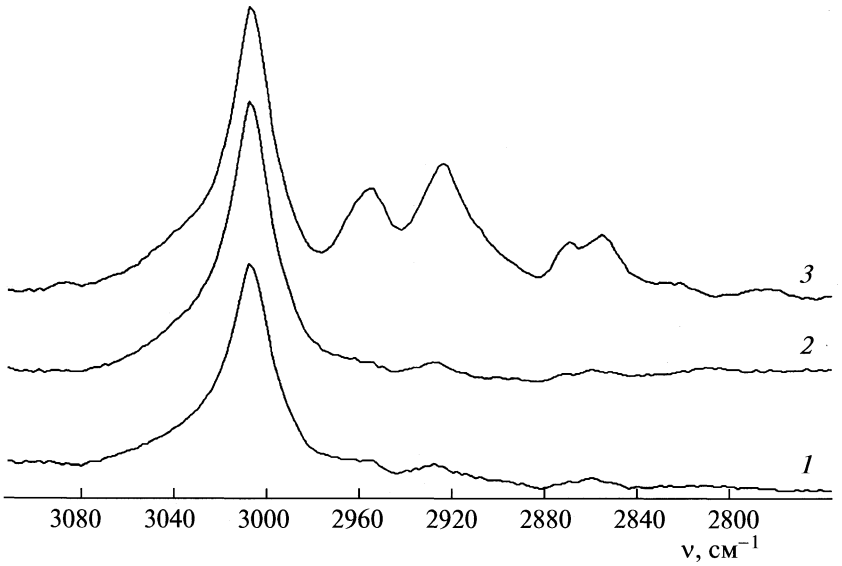


Рис. 1. Участок спектра системы $Ni_n + CH_4$ в матрице из ксенона при 45 K: сразу после формирования матрицы (*1*), через 2 (*2*) и через 10 ч (*3*).

Рассчитывали системы $Ni–CH_4$, $Ni_2–CH_4$ и $Ni_3–CH_4$. Для системы атом никеля – метан минимума потенциала найти не удалось. Комплексы ди- и триникеля имеют в основном состоянии мультиплетность 3. Комплекс $Ni_2–CH_4$ имеет симметрию C_{2v} и характеризуется энергией образования из $^3Ni_2$ и CH_4, равной 6.41 ккал/моль, расстоянием $R_{Ni–Ni}$ = 2.276 Å, $R_{Ni–C}$ = 2.67 Å, $R_{Ni–H}$ = 2.16 и 2.33 Å и углом NiNiC в 178° (в варианте расчета с псевдопотенциалом [5] с базисом 8*s*7*p*6*d*2*f*1*g* для атома никеля и 6-311++G(*d*,*p*) для остальных атомов).

Рассчитанные частоты колебаний приведены в таблице. Никаких других минимумов на ППЭ этого комплекса обнаружить не удалось. Для системы $Ni_3–CH_4$ обнаружены два основных минимума, соответствующих структурам $Ni_3–CH_4$ симметрии C_{2v} и $H–Ni_3–CH_3$ (C_s). Было рассчитано переходное состояние на координате реакции превращения этих комплексов друг в друга, причем оказалось, что энергия активации превращения $Ni_3–CH_4$ в $H–Ni_3–CH_4$ составляет 8.4 ккал/моль (рис. 2). Энергия образования комплекса $Ni_3–CH_4$ (в варианте расчета с псевдопотенциалом [5] с базисом 8*s*7*p*6*d*$_2$*f*1*g* для никеля и 6-311++G(*d*,*p*) для остальных атомов) из Ni_3 и метана составляет 6.37 ккал/моль. Расстояния $R_{Ni–C}$ = 2.31 Å, $R_{Ni–H}$ = 1.85 и 2.05 Å. Расстояния Ni—Ni составляют 2.33, 2.35 и 2.45 Å,тогда как в основном состоянии Ni_3 – 2.32, 2.4, 2.4 Å [1]. Комплекс $H–Ni_3–CH_3$ имеет полную энергию на 3.9 ккал/моль ниже и образуется при переходе одного атома водорода на середину связи Ni–Ni, при этом фрагмент CH_3 смещается в противоположную сторону. В образующейся структуре расстояния Ni–Ni 2.33, 2.36 и 2.38 Å, $R_{Ni–C}$ = 1.94 Å, два расстояния Ni–H для мостикового водорода $R_{Ni–H}$ = 1.65 Å, $R_{Ni–H}$ для водородов фрагмента CH_3 2.45, 2.45 и 2.7 Å (рис. 2). В варианте расчета с учетом всех электронов в базисе 6-311++G(*d*,*p*) энергетические характеристики практически те же, несколько отличается геометрия комплекса $Ni–CH_4$ ($R_{Ni–Ni}$ = 2.30, 2.34, 2.39 Å, $R_{Ni–C}$ = 2.19 Å, $R_{Ni–H}$ = 1.76 и 1.95 Å). Геометрия $H–Ni–CH_3$ в этом варианте совпадает с приведенной выше с точностью 0.01 Å. В таблице приведены основные результаты расчета комплексов $Ni_2–CH_4$, $Ni_3–CH_4$ и $H–Ni_3–CH_4$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следует отметить, что относительные интенсивности полос в спектрах комплексов при использовании разных вариантов расчета отличаются весьма значительно, иногда на порядок. Так, для $H–Ni_3–CH_3$ отношение расчетных интенсивностей полос колебаний мостикового водорода в области 1350 и 1150 см$^{-1}$ в разных вариантах расчета варьировалось от 0.65 до 2.4. Поэтому при отнесении наблюдаемых спектров опираться на расчетные интенсивности невозможно. Можно только заметить, что в спектре комплекса $Ni_3–CH_4$ в высокочастотной области должно наблюдаться как минимум две полосы, частоты которых ниже частоты метана: у одной примерно на 30–40 см$^{-1}$, а у другой – на 150–180 см$^{-1}$. Еще одна полоса расположена приблизительно там же, где полоса метана, а четвертая сильно сдвинута в низкочастотную область – на 330–430 см$^{-1}$. Обе эти полосы существенно слабее по интенсивности, чем две первые. В средней области согласно расчету

Энергия связи (E, ккал/моль), расстояния (R_i, Å) и расчетные частоты интенсивных в ИК-спектре колебаний (ν, $см^{-1}$)

E	R_{Ni-Ni}	R_{Ni-C}	R_{Ni-H}	ν
		CH_4 (6-311++G(d, p))		
–	–	–	–	3132, 1340
		Ni_2-CH_4 (расчет с ПП)		
6.41	2.276	2.67	2.16, 2.33	3102, 2952, 1556, 1353, 1338
		Ni_3-CH_4 (расчет с ПП)		
6.37	2.33 2.35 2.45	2.31	1.85, 2.05	3098, 2965, 2811, 1582, 1398, 1357
		Ni_3-CH_4 (расчет с учетом всех электронов)		
9.04	2.30 2.34 2.39	2.19	1.76, 1.95	3090, 2916, 2700, 1616, 1421, 1354
		$H-Ni_3-CH_3$ (расчет с ПП)		
12.43	2.33 2.36 2.38	1.94	1.65, 1.65 (мостик Ni–H–Ni) 2.45, 2.45, 2.70	3058, 3026, 2960, <u>1357</u>, <u>1157</u>
		$H-Ni_3-CH_3$ (расчет с учетом всех электронов)		
12.79	2.33 2.37 2.38	1.93	1.66 (мостик Ni–H–Ni) 2.44, 2.44, 2.72	3068, 3022, 2956, <u>1353</u>, <u>1173</u>

Примечание. Подчеркнуты самые интенсивные переходы мостикового Н.

должны наблюдаться две полосы, причем одна из них попадает в область поглощения воды (1580–1690 $см^{-1}$). Поскольку вода является стандартной примесью, а ее спектр существенно зависит от условий, слабые полосы в этой области идентифицировать затруднительно. Можно ожидать, что вблизи полосы метана (1300 $см^{-1}$) только одна полоса окажется однозначно связанной с комплексом Ni_3-CH_4.

Для $H-Ni_3-CH_3$ разные варианты расчета значительно лучше согласуются между собой как по положению полос в спектре, так и по их относительным интенсивностям. В соответствии с расчетом можно ожидать появления в высокочастотной области спектра одной полосы с частотой на 160–180 $см^{-1}$ ниже полосы метана (в области 2840–2860 $см^{-1}$) и двух менее интенсивных с частотами в диапазоне 2900–2960 $см^{-1}$. Самые интенсивные полосы в спектре этого комплекса связаны с колебаниями мостикового водорода, одна из них расположена немного выше низкочастотной полосы метана, т.е в области 1350 $см^{-1}$, а другая на 170–200 $см^{-1}$ ниже, в диапазоне 1100–1130 $см^{-1}$. Кроме этого в матрицах из аргона можно ожидать образования комплекса Ni_2-CH_4, причем относящиеся к нему полосы должны быть весьма чувствительны к отжигу матриц и быстро исчезать при нагреве. В матрицах из ксенона более вероятно образование Ni_n-CH_4 с $n > 3$.

С учетом приведенных соображений сопоставление спектров с расчетными данными позволяет предположить, что в процессе формирования матриц из ксенона при 45 K образуются комплексы $H-Ni_n-CH_3$, к которым в области высоких частот относятся слабые полосы 2927, 2850 и, в средней области, 1357 $см^{-1}$. Это заключение основано на следующем. Сравнение результатов расчета с данными эксперимента для метана показывает, что расчетная частота колебаний в области 3000 $см^{-1}$ завышена на ~130 $см^{-1}$. При введении соответствующей поправки к расчетным частотам комплексов $H-Ni_3-CH_3$ получится, что наиболее интенсивные полосы могут наблюдаться в областях 2930 и 2830 $см^{-1}$, достаточно близких к наблюдавшимся экспериментально. Полоса 1357 $см^{-1}$ при отжиге и выдержке матриц ведет себя так же, как эти две полосы, и может быть отнесена к тому же продукту.

В дальнейшем при протекании реакции в холодной матрице как первичные продукты образуются комплексы Ni_n-CH_4 (2958, 2871, 1451 $см^{-1}$), которые со временем частично превращаются в

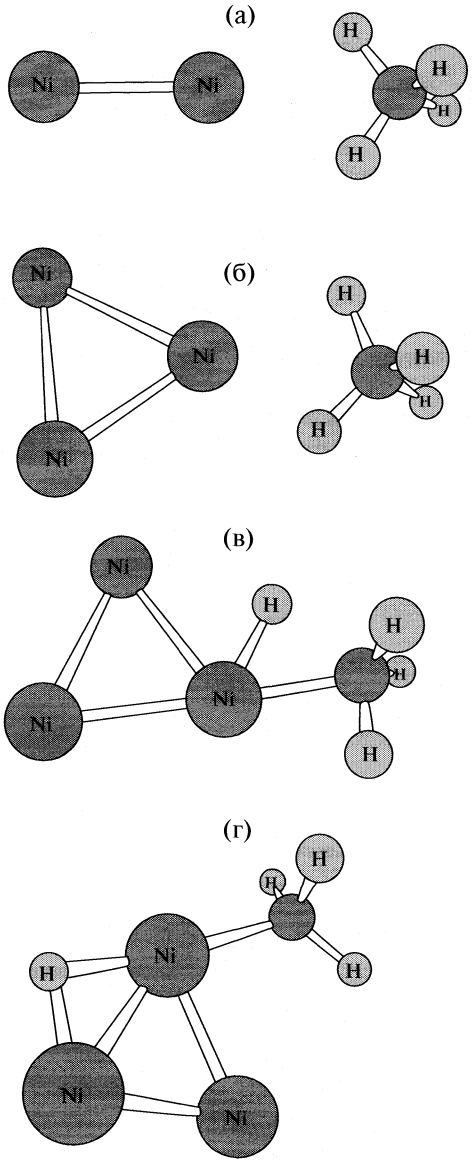


Рис. 2. Расчетные структуры комплексов: а – Ni_2–CH_4 (кратчайшее расстояние Ni–H 2.16, Ni–C 2.67; б – Ni_3–CH_4 (кратчайшее расстояние Ni–H 1.86, Ni–C 2.31); в – переходное состояние (для мигрирующего водорода H–Ni 1.47 и 2.11, H–C 1.58; Ni–C 1.92); г – H–Ni–CH_3 (мостиковые Ni–H 1.65, Ni–C 1.94 Å).

H–Ni_n–CH_3. Барьер изомеризации, согласно расчету для системы Ni_3–CH_4 ⟶ H–Ni_3–CH_3, составляет ~8 ккал/моль, а в матрицах из ксенона при температурах 45–60 K могут проходить процессы и с более высокими барьерами [6]. Соответственно полосы 1377 $см^{-1}$ и одна из полос 1140 или 1080 $см^{-1}$ могут быть связаны с мостиковыми колебаниями атома водорода комплекса H–Ni_n–CH_3, что опять же удовлетворительно согласуется с расчетом. Слабые полосы, наблюдаемые в спектрах матриц из аргона, вероятно, связаны с комплексом Ni_n–CH_4, а переход его в комплекс с мостиковым водородом не реализуется за время эксперимента вследствие низкой температуры.

Конечно, спектры не дают прямых оснований утверждать, что в описанном эксперименте образуются комплексы именно с триникелем, однако следует отметить, что при изучении состава кластеров никеля в полностью аналогичных условиях было установлено [1], что основная молекула никеля – именно Ni_3.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00635).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Давлятшин Д.И., Серебренников Л.В., Головкин А.В.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 12. С. 2289.

2. *Головкин А.В., Уваров Н.А., Серебренников Л.В., Шевельков В.Ф.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 4. С. 243.

3. *Уваров Н.А., Головкин А.В., Серебренников Л.В., Шевельков В.Ф.* // Там же. 1999. Т. 40. № 4. С. 228.

4. Jaguar 3.5, Schrodinger Inc., Portland, Oregon, 1998.

5. *Bergner A., Dolg M., Kuechle W. et al.* // Mol. Phys. 1993. V. 80. P. 1431.

6. *Serebrennikov L.V., Golovkin A.V.* // Rus. J. Phys. Chem. 2006. V.80. Suppl.1. P. S63.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2391–2394

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.353:541.135:544.032.4:517.968

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВОДНОГО РАСТВОРА RbBr В ОКОЛО- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ С БЛИЗКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ (~0.65 г/см^3)

© 2009 г. М. В. Федотова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Ивановский государственный университет

E-mail: mvf@isuct.ru

Поступила в редакцию 10.11.2008 г.

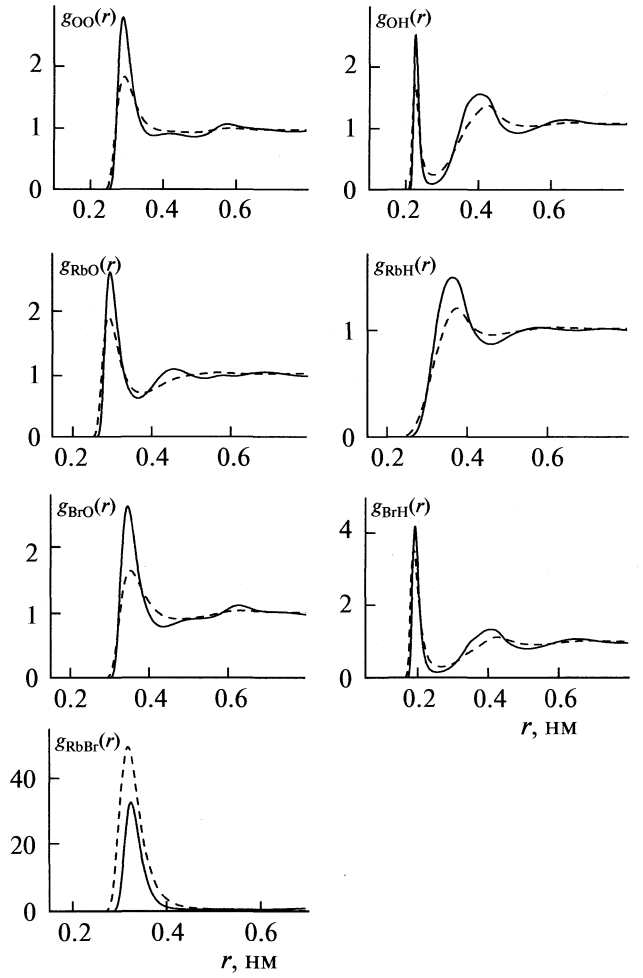
Приведены результаты теоретического исследования структурных свойств разбавленного водного раствора RbBr в около- (T = 638 K, p = 38.9 МПа, ρ = 0.65 г/см^3) и сверхкритическом состоянии (T = = 697 K, p = 63.3 МПа, ρ = 0.64 г/см^3). Установлены особенности структурообразования системы при переходе в около- и сверхкритические условия. Полученные данные сопоставлены со структурными параметрами раствора при стандартных условиях.

Водно-электролитные растворы в около- и сверхкритическом состоянии в последние десятилетия являются объектами интенсивных исследований, имеющих как фундаментальную направленность (установление механизмов протекания различных природных процессов [1–4]), так и практическое приложение (развитие современных технологий, в т.ч. природоохранных [5–7]). Ключом к пониманию и моделированию физико-химического поведения флюидных систем являются структурные исследования. Однако из-за технических сложностей проведения экспериментов при высоких температурах и давлениях (коррозия оборудования, осаждение солей и др.) число подобных работ невелико. На сегодняшний день основной массив структурных данных для флюидных систем получен методами компьютерного моделирования и статистической механики. Тем не менее, остаются неясными многие особенности структурообразования водно-солевых флюидных систем, поскольку интерпретация имеющихся литературных данных во многом противоречива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наиболее изученной на настоящий момент является система NaCl–H_2O, для которой имеются структурные данные при высоких температурах и давлениях в широком диапазоне концентраций (см. [8–14] и ссылки в них). Работ по другим сверхкритическим водным растворам конечных концентраций крайне мало. В настоящей работе представлены результаты исследования структурных свойств раствора RbBr : 111H_2O в около- (T = 638 K, p = 38.9 МПа, ρ = 0.65 г/см^3) и сверхкритическом состоянии с близкой плотностью (T = 697 K, p = 63.3 МПа, ρ = 0.64 г/см^3) методом интегральных уравнений в ERISM (Extended Reference Interaction Site Model)-приближении. Существующие единичные исследования этой системы выполнены спектроскопическими методами XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) [15, 16] и EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [17, 18] и дают различную оценку ее структурного состояния. Так, авторы [15, 16] установили, что при переходе в сверхкритические условия в растворе происходит термическая дегидратация катиона (на ~40%) и аниона (на ~60%). В то же время по данным [17], степень дегидратации Rb^+ в сверхкритических условиях в 2 раза меньше, чем полученная по данным [15], а проведенное в работе [17] компьютерное моделирование вообще не показало термической дегидратации Br^-. Авторы [15, 16] не обнаружили присутствия ионных ассоциатов в сверхкритическом растворе RbBr, но предположили, что уменьшение координационных чисел ионов в сверхкритических условиях может быть связано с формированием контактных ионных пар. С другой стороны, в работах [17, 18] обсуждается усиление способности ионов к ассоциации в сверхкритических условиях, а также возможность образования не только контактных ассоциатов, но и ионных комплексов.

Структурные параметры раствора RbBr : 111H_2O рассчитаны при помощи атом-атомного уравнения Орнштейна–Цернике [19] с гиперцепным замыканием. Основы метода подробно изложены в [19–22]. Детали подобных расчетов приводились нами ранее (см., напр., [12, 23]), поэтому мы остановимся на анализе полученных данных и их сравнении со структурными параметрами этого же раствора при стандартных условиях (T = 298 K, p = 0.1 МПа, ρ = 1.07 г/см^3). В



Парные корреляционные функции $g_{\alpha\beta}(r)$ водного раствора RbBr : $111H_2O$ при различных температурах и давлениях: пунктир – сверхкритические условия (697 K, 63.3 МПа, ρ = 0.64 г/см^3); сплошная линия – стандартные условия (T = 298 K, p = 0.1 МПа, ρ = = 1.07 г/см^3).

расчетах использовалась SPC (Simple Point Charge)-модель воды [24] с модифицированными параметрами [25]. Взаимодействия ионов с молекулами воды описывались потенциалами Кулона и Леннард-Джонса. Для последнего параметры взяты из [26]. Для межионных взаимодействий выбран потенциал Хаггинса–Майера:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r} + B_{ij}e^{-r/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r^6},$$

где q_j – заряд j-того иона, B, C, ρ – параметры, полученные нами из данных [27]: $B_{RbRb} = 9.132 \times \times 10^{-16}$ Дж; $B_{RbBr} = 6.470 \times 10^{-16}$ Дж; $B_{BrBr} = 6.135 \times \times 10^{-16}$ Дж; $C_{RbRb} = 5.94 \times 10^{-18}$ Дж; $C_{RbBr} = 9.9 \times \times 10^{-18}$ Дж; $C_{BrBr} = 2.06 \times 10^{-17}$ Дж; $\rho_{RbRb} = = 0.0318$ нм, $\rho_{RbBr} = 0.0335$ нм, $\rho_{BrBr} = 0.0340$ нм.

Особенности структурообразования раствора анализировались по поведению атом-атомных парных корреляционных функций (ПКФ) $g_{\alpha\beta}(r)$, парциальных координационных чисел (КЧ) частиц $n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_\beta \int_0^{r_{mi}} g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr$ (r_{mi} – положение i-того минимума ПКФ $g_{\alpha\beta}(r)$, соответствующее радиусу i-той координационной сферы, ρ_β – плотность частиц сорта β) и их относительному изменению $\Delta n_{\alpha\beta}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно полученным данным (рисунок, таблица), при высоких температурах и давлениях пик на $g_{OO}(r)$ при r = 0.424 нм, определяющий при стандартных условиях тетраэдрическую структуру воды, "размыт". Это свидетельствует о том, что в около- и сверхкритических условиях тетраэдрическая сетка Н-связей воды в системе RbBr : $111H_2O$ разрушена. При этом в растворе сохраняется некоторое количество водородно-связанных молекул растворителя (n_{OH} (638 K, 38.9 МПа) = 0.60, n_{OH} (697 K, 63.3 МПа) = 0.58). Анализ литературных данных показывает, что такие структурные особенности являются типичными для воды и водных растворов электролитов в состоянии флюида (см., напр., [11, 14, 28–32]). При разрушенной сетке Н-связей растворителя в структуре раствора должны присутствовать свободные молекулы воды. На их существование в около- и сверхкритических условиях указывает интенсивный основной пик на ПКФ $g_{OO}(r)$ при r = 0.296 нм. Однако из-за неопределенности первого минимума на функции $g_{OO}(r)$ (рисунок, таблица) рассчитать долю свободных молекул воды в растворе невозможно.

При переходе системы в около- и, далее, в сверхкритическое состояние наблюдается термическая дегидратация ионов Rb^+ и Br^-, что отражается как в уменьшении основных пиков на ПКФ $g_{RbW}(r)$ и $g_{BrW}(r)$, W≡O или H (рисунок), так и в уменьшении парциального КЧ катиона n_{RbO} и количества Н-связей между анионом и молекулами воды его ближнего окружения n_{BrH} (таблица). Полученные данные согласуются с выводами работ по XAFS-спектроскопии [15, 16] о термической дегидратации Rb^+ и Br^- при аналогичных условиях. Подобные тенденции были также обнаружены нами для раствора NaCl при его переходе в сверхкритическое состояние с различной плотностью [12–14]. По результатам расчетов, в интервале T = = 298–638 K и p = 0.1–38.9 МПа $\Delta n_{RbO} = -37.9\%$, $\Delta n_{BrH} = -26.3\%$. Однако с последующим ростом температуры до 697 K и давления до 63.3 МПа уменьшение этих величин незначительное ($\Delta n_{RbO} = -1.2\%$, $\Delta n_{BrH} = -1.9\%$), что обусловлено незначительным уменьшением плотности раствора ($\Delta\rho$(638–697 K, 38.9–63.3 МПа) = –1.5%). Из приведенных в таблице данных следует, что дегидратация сопровождается контракцией первой гид-

Основные структурные параметры раствора RbBr : $111H_2O$ при различных параметрах состояния

Параметр	298 K, 0.1 МПа $\rho = 1.07$ г/см^3	638 K, 38.9 МПа $\rho = 0.65$ г/см^3	697 K, 63.3 МПа $\rho = 0.64$ г/см^3
Парные корреляционные функции			
$g_{OO}(r_{M1})$	2.829 (0.292)	1.900 (0.296)	1.858 (0.296)
$g_{OO}(r_{m1})$	0.899 (0.378)	не определен	не определен
$g_{OO}(r_{M2})$	0.932 (0.424)	размыт	размыт
$g_{OO}(r_{m2})$	0.878 (0.488)	0.954 (0.486)	0.953 (0.482)
$g_{OH}(r_{M1})$	2.296 (0.146)	1.699 (0.144)	1.573 (0.144)
$g_{OH}(r_{m1})$	0.098 (0.196)	0.213 (0.200)	0.232 (0.200)
$g_{RbO}(r_{M1})$	2.618 (0.298)	1.974 (0.296)	1.917 (0.294)
$g_{RbO}(r_{m1})$	0.624 (0.368)	0.682 (0.378)	0.704 (0.378)
$g_{RbH}(r_{M1})$	1.486 (0.364)	1.217 (0.376)	1.203 (0.376)
$g_{RbH}(r_{m1})$	0.871 (0.460)	0.951 (0.462)	0.956 (0.462)
$g_{BrO}(r_{M1})$	2.643 (0.344)	1.689 (0.354)	1.651 (0.354)
$g_{BrO}(r_{m1})$	0.789 (0.438)	0.907 (0.472)	0.912 (0.476)
$g_{BrH}(r_{M1})$	4.166 (0.196)	3.710 (0.192)	3.527 (0.190)
$g_{BrH}(r_{m1})$	0.169 (0.256)	0.292 (0.266)	0.316 (0.268)
$g_{RbBr}(r_{M1})$	33.046 (0.326)	50.541 (0.320)	50.042 (0.320)
$g_{RbBr}(r_{m1})$	0.790 (0.458)	отсутствует	отсутствует
$g_{RbBr}(r_{M2})$	0.878 (0.514)	отсутствует	отсутствует
$g_{RbBr}(r_{m2})$	0.742 (0.588)	отсутствует	отсутствует
Парциальные координационные числа			
n_{RbO}	5.28	3.28	3.24
n_{BrH}	3.57	2.63	2.58
n_{RbBr}	0.66	0.75 ($r_{m1} = 0.458$)	0.74 ($r_{m1} = 0.458$)
n_{Rb-H_2OBr}	0.11	–	–

Обозначения: r_{Mi} – положения и $g(r_{Mi})$ – высоты пиков; r_{mi} – положения минимумов, $g(r_{mi})$ – значения функций в этих точках.

ратной сферы Rb^+ (уменьшение расстояния Rb–O) и расширением первой сферы Br^- (увеличение расстояния Br–O). Аналогичные изменения гидратных сфер одновалентных ионов с ростом температуры обнаружены в ряде экспериментальных работ [15, 33–37] и компьютерных моделирований [38, 39]. Отметим также, что в ближнем окружении ионов происходит переориентация молекул воды, о чем свидетельствует изменение расстояний Rb–H и Br–H (таблица).

При стандартных условиях способность ионов к ассоциации в системе невелика: доля контактных ионных пар (КИП) $n_{RbBr} = 0.66$, а гидроразделенных ионных пар (ГИП) $n_{Rb-H_2O-Br} = 0.11$ (таблица). По результатам EXAFS-спектроскопии [40], формирование значительного количества ионных пар характерно только для концентрированных (выше 4 М) растворов RbBr. В около- и сверхкритических условиях в растворе присутствует некоторая доля КИП, определяемая первым пиком функции $g_{RbBr}(r)$ (рисунок). Однако из-за отсутствия у данной ПКФ первого минимума рассчитать корректно количество КИП не представляется возможным. Приближенно оценить их долю можно, используя положение первого минимума $g_{RbBr}(r)$ при стандартных условиях (0.458 нм). Применение такого подхода показывает, что при переходе в около- и сверхкритические условия доля КИП n_{RbBr} возрастает (таблица), что согласуется с выводами EXAFS-спектроскопии [17] об усилении ассоциативной способности ионов Rb^+ и Br^- при изменении условий от стандартных до сверхкритических. В интервале $T = 298–638$ K и $p = 0.1–38.9$ МПа $\Delta n_{RbBr} = 13.6\%$, и с дальнейшим переходом раствора в сверхкритическое состояние Δn_{RbBr} практически не меняется. Это означает, что в около- и сверхкритических условиях доля КИП в системе остается стабильной, но, как и при стандартных условиях, по-прежнему, невелика. Структурной особенностью раствора в около- и сверхкритических условиях является отсутствие ГИП, на что

указывает отсутствие второго пика на ПКФ $g_{Rb-Br}(r)$, отражающего их образование (рисунок, таблица). Аналогичный результат был получен нами для водного раствора NaCl в около- и сверхкритическом состоянии [12–14].

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что изменение термодинамических условий от стандартных до сверхкритических вызывает в системе RbBr : $111H_2O$ разрушение тетраэдрической сетки воды, термическую дегидратацию ионов, исчезновение гидраторазделенных ионных пар и увеличение количества контактных ассоциатов. Структурное состояние раствора в около- и сверхкритических условиях определяют свободные молекулы воды, частично дегидратированные ионы и незначительная доля контактных ионных пар.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-97507-р-центр-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mottl M.J.* // Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers. N.Y.: Plenum press, 1983. P. 199.
2. Fluids in the Crust. Equilibrium and Transport Properties / Ed. by K.I. Shmulovich, B.W.D. Yardley, and G.G. Gonchar. London: Chapman&Hall, 1995. 323 p.
3. *Taran Y., Hedenquist J., Korzhinsky M.A. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 1749.
4. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. 3rd ed./Ed. by Barnes H.L. N.Y.: Wiley, 1997. 992 p.
5. Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal / Ed. by H.M. Freeman. McGraw-Hill, 1989. 1250 p.
6. *Tester J.W., Holgate H.R., Armellini F.J. et al.* // Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III. ACS Symposium Series/Ed. by D.W. Tedder, F.G. Pohland. Washington DC: Am. Chem. Soc., 1993. V. 518. P. 35.
7. *Hazlebeck D.A., Downey K.W., Jensen D.D. et al.* // Physical Chemistry of Aqueous Systems. Meeting the Needs of Industry / Ed. by H.J. White et al. NY: Begell House, 1995. P. 632.
8. *Cui S.T., Harris J.G.* // Chem. Eng. Science. 1994. V. 49. № 17. P. 2749.
9. *Chialvo A.A., Cummings P.T., Cochran H.D. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 21. P. 9379.
10. *Reagan M.T., Harris J.G., Tester W.J.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 37. P. 7935.
11. *Bondarenko G.V., Gorbaty Yu. E., Okhulkov A.V. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 1. № 11. P. 4042.
12. *Федотова М.В.* // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 12. С. 1979.
13. *Fedotova M.V.* // J. Mol. Liq. 2008. V. 143. № 1. P. 35.
14. *Федотова М.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2181.
15. *Fulton J.L., Pfund D.M., Wallen S.L. et al.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 6. P. 2161.
16. *Wallen S.L., Palmer B.J., Pfund D. M. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 50. P. 9632.
17. *Ferlat G., San Miguel A., Jal J.F. et al.* // Phys. Rev. B. (Condensed Matter and Materials Physics). 2001. V. 63. № 13. P. 134202.
18. *Ferlat G., San Miguel A., Jal J.F. et al.* // J. Mol. Liq. 2002. V. 101. № 1–3. P. 127.
19. *Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
20. *Monson P.A., Morris G.P.* // Adv. Chem. Phys. / Ed. by I. Prigogine, S.A. Rice. N.Y.: Wiley, 1990. V. 77. P. 451.
21. *Holovko M.F., Kalyuzhnyi Yu.V.* // Mol. Phys. 1989. V. 68. № 6. P. 1239.
22. *Fedotova M.V., Oparin R.D., Trostin V.N.* // J. Mol. Liq. 2001. V. 91. № 1–3. P. 123.
23. *Федотова М.В., Грибков А.А., Тростин В.Н.* // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75. № 2. С. 211.
24. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al.* // Jerusalem Symp. on Quantum Chem. and Biochem. / Ed. by B. Pullman. Dordrecht: Reidel, 1981. P. 331.
25. *Pettitt B.M., Rossky P.J.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 3. P. 1451.
26. *Koneshan S., Rasaiah J.C., Lynden-Bell R.M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 21. P. 4193.
27. *Fumi F.G., Tosi M.P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. № 1. P. 45.
28. *Chialvo A.A., Cummings P.T.* // Advances in Chem. Phys./Ed. by I. Prigogine, S.A. Rice. NY: Wiley, 1999. V. 109. P. 115.
29. *Balbuena P.B., Johnston K.P., Rossky P.J.* // J. Phys.Chem. 1996. V. 100. № 7. P. 2706.
30. *Yamanaka K., Yamaguchi T., Wakita H.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 11. P. 9830.
31. *Soper A.K., Bruni F., Ricci M.A.* // Ibid. 1997. V. 106. № 1. P. 247.
32. *Kalinichev A.G., Bass J.D.* // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. № 50. P. 9720.
33. *Enderby J.E.* // Chem. Soc. Rev. 1995. V. 24. P. 159.
34. *de Jong P.H.K., Neilson G.W., Bellisent-Funel M.C.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 105. № 12. P. 5155.
35. *Yamaguchi T., Yamagami M., Ohzono H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 252. № 5–6. P. 317.
36. *Seward T.M.* // Proceedings of the Fifth International Symposium on Hydrothermal Reactions / Ed. by D.A. a. W. Palmer. D.J. 1997. P. 7.
37. *Seward T.M., Henderson C.M.B., Charnock J.M. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 13. P. 2273.
38. *Driesner T., Seward T.M., Tironi I.G.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. № 18. P. 3095.
39. *Driesner T., Cummings P.T.* // J. Chem.Phys. 1999. V. 111. № 11. P. 5141.
40. *Bertagnolli H., Ertel T.S, Hoffmann M. et al.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 6. P. 704.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2395–2397

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.344.9, 544.351.3–16.032.4

РАСЧЕТ ОБЛАСТЕЙ ВЫДЕЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ИОН МЕТАЛЛА–ВОДА–КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ АГЕНТ

© 2009 г. Р. А. Юсупов, С. А. Бахтеев

Казанский государственный технологический университет

E-mail: said-bah@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.12.2008 г.

Предложены основы расчета областей выделения твердых фаз различного состава с использованием выражений произведения растворимости и молекулярной растворимости. Показано преимущество использования выражения молекулярной растворимости, заключающееся в незначительной разнице значений константы молекулярной растворимости для ионов металлов, имеющих одинаковые степень окисления и противоион. Решена задача нахождения значений параметров системы, например pH раствора или концентрации реагентов, при которых происходит изменение состава твердых фаз.

Расчет областей выделения твердых фаз (ОВТФ) значительно облегчает задачу синтеза гидроксидов, оксидов, оксогидроксидов, полиядерных, гетероядерных, гетеролигандных соединений, когда в системе существует несколько твердых фаз различного состава. В настоящее время для расчета ОВТФ используется выражение произведения растворимости (ПР). Вместе с тем в [1] для описания растворимости твердой фазы (осадка) используется также понятие "молекулярная растворимость" (МР):

$$\text{AB(осадок)} = \text{AB(р-р)}. \qquad (1)$$

AB(р-р) в уравнении (1) не что иное, как МР. Если AB(р-р) не распадается на ионы, тогда константа МР (K_0) равна растворимости осадка (s). Если же AB(р-р) распадается на ионы A^+ и B^-, то

$$s = K_0 + \sqrt{K_s}, \qquad (2)$$

где K_s – константа ПР [1]. Расчеты s по уравнениям (1) и (2) являются частными. В общем случае необходимо учитывать концентрации всех форм соединений A^+ в растворе для расчета s (в литературе s также определяется как остаточная концентрация или концентрация насыщенного раствора).

В [2, 3] экспериментально показана линейная зависимость констант устойчивости нейтральных гидроксокомплексов (K_n) ионов металлов от K_s этих же нейтральных гидроксокомплексов:

$$\lg K_n = a - b\lg K_s, \qquad (3)$$

где n – степень окисления, a и b – постоянные величины, зависящие от степени окисления иона металла. Например, для ионов металлов со степенью окисления (II) эта зависимость представляется следующим образом [2, 3]:

$$\lg K_n = -11.44 - 1.29\lg K_s. \qquad (4)$$

В [4] приводится общее теоретическое толкование уравнения (3), из которого следует, что всегда $b = 1$, и тогда в уравнении (4) величина $a = -5.5$ – это и есть десятичный логарифм K_0. Отсюда следует, что K_0 для всех нейтральных гидроксокомплексов ионов металлов с одинаковой степенью окисления имеет весьма близкие значения.

В качестве примера рассмотрим расчет растворимости соли над осадком $M(OH)_{2s}$ с использованием K_s и K_0, когда в системе присутствуют только гидроксокомплексы иона металла. Тогда s записывается следующим образом (заряды соединений не указаны):

$$s = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + [ML_4], \qquad (5)$$

где M – ион металла, L – OH^-. При использовании K_s выражение (5) примет следующий вид:

$$s = K_s \times \left(\frac{1}{L^2} + \frac{K_1}{L} + K_1K_2 + K_1K_2K_3L + K_1K_2K_3K_4L^2\right), \qquad (6)$$

а при использовании K_0 выражение (5) примет вид:

$$s = K_0((K_1K_2L^2)^{-1} + (K_2L)^{-1} + 1 + K_3L + K_3K_4L^2), \qquad (7)$$

где K_1, K_2, K_3 и K_4 – ступенчатые константы устойчивости ML, ML_2, ML_3 и ML_4 соответственно. Выражение (7) является более простым, чем (6) и содержит K_0, которая как уже сказано выше, является известной величиной.

Целью настоящей работы является разработка основ расчета ОВТФ различного состава в одной системе. В качестве примера в настоящей работе представлены системы $FeSO_4 - H_2O - KOH$, $CuSO_4 - H_2O - KOH$ и $CuSO_4 - H_2O - NH_4OH$.

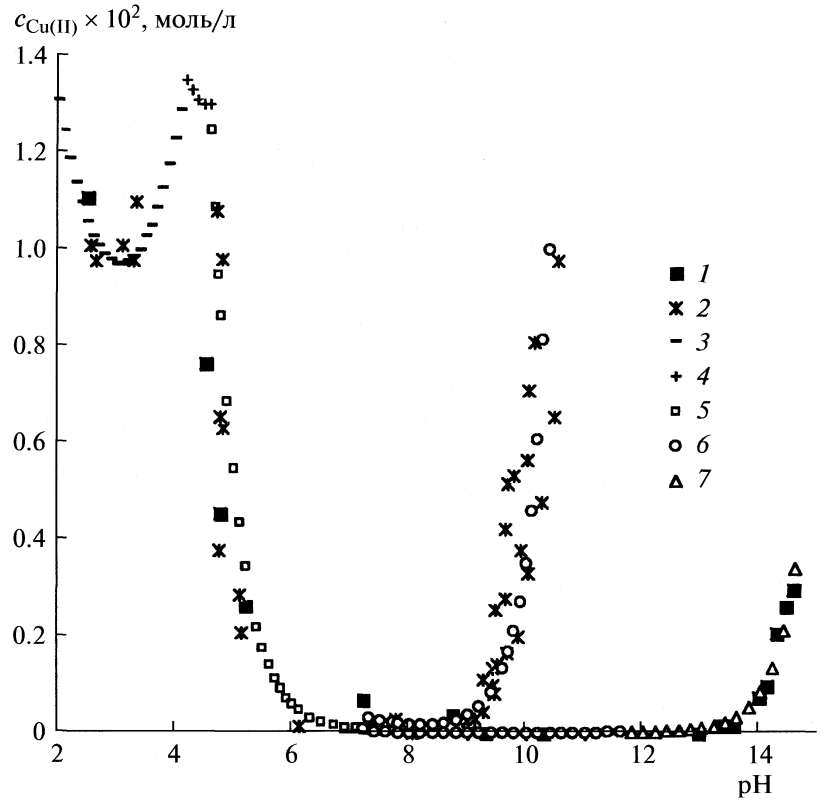


Рис. 1. Экспериментальные (*1*, *2*) и расчетные (*3*–*7*) зависимости остаточной концентрации Cu(II) от pH раствора в системах $CuSO_4 - H_2O - KOH$ (*1*) и $CuSO_4 - H_2O - NH_4OH$ (*2*). Расчетные области выделения твердых фаз: *3* – $Cu_6(OH)_2(SO_4)_{5s}$, *4* – $Cu_4(OH)_2(SO_4)_{3s}$, *5* – $Cu_3(OH)_2(SO_4)_{2s}$, *6* – $Cu(OH)_{2s}$, *7* – CuO_s.

Данные системы готовились путем сливания исходных растворов в следующей последовательности: соль металла + H_2O + комплексообразующий агент. Для установления равновесия эти растворы термостатировались несколько часов при температуре 25 ± 0.1°C. Далее твердые фазы отделялись от маточного раствора на центрифуге К-23 (220 В, 50 Гц) при частоте вращения 3000–4000 об./мин, и затем анализировались остаточные концентрации ионов Cu(II) и Fe(II) в растворах методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

При расчете ОВТФ различного состава необходимо решить задачу нахождения значений параметров системы, при которых область выделения одной твердой фазы меняется на область выделения другой, поскольку в системе есть области, где имеет место пересыщенность по обеим твердым фазам. В качестве примера рассмотрим нахождение значения pH раствора, при котором заканчивается ОВТФ состава $Cu_3(OH)_2(SO_4)_{2s}$ и начинается ОВТФ состава $Cu(OH)_{2s}$ (рис. 1). Область выделения $Cu_3(OH)_2(SO_4)_{2s}$ рассчитывается только по условию пересыщенности раствора над $Cu_3(OH)_2(SO_4)_{2s}$ с применением соответствующего значения K_s. Область же выделения $Cu(OH)_{2s}$ рассчитывается как по условию пересыщенности раствора над $Cu(OH)_{2s}$ с применением соответствующего значения K_s или K_0, так и по дополнительному условию. Это дополнительное условие заключается в расчете концентрации иона Cu^{2+} над $Cu_3(OH)_2(SO_4)_{2s}$ и $Cu(OH)_{2s}$, при этом концентрация Cu^{2+} над $Cu(OH)_{2s}$ должна быть больше, чем над $Cu_3(OH)_2(SO_4)_{2s}$, что соответствует точке пересечения индивидуальных кривых ОВТФ. Если не применять это дополнительное условие, то ОВТФ состава $Cu_3(OH)_2(SO_4)_{2s}$ будет продолжаться до невыполнения условия пересыщенности, и только потом появится ОВТФ состава $Cu(OH)_{2s}$. Тогда расчетная кривая остаточной концентрации будет иметь разрыв, что не наблюдается в эксперименте. На рис.1 и 2 видно, что благодаря применению этого условия в расчетных ОВТФ разрывы отсутствуют, а имеются лишь точки изломов, свидетельствующие об изменении состава твердой фазы.

По нашим расчетам в системах $FeSO_4 - H_2O - KOH$ и $CuSO_4 - H_2O - KOH$ образуются твердые фазы с одинаковым стехиометрическим составом, отличающиеся лишь областями выделения (рис. 1 и 2). В системе $CuSO_4 - H_2O - NH_4OH$ по сравнению с системой $CuSO_4 - H_2O - KOH$ (рис.1) происходит значительный сдвиг ОВТФ от высоких значений pH раствора к меньшим значе-

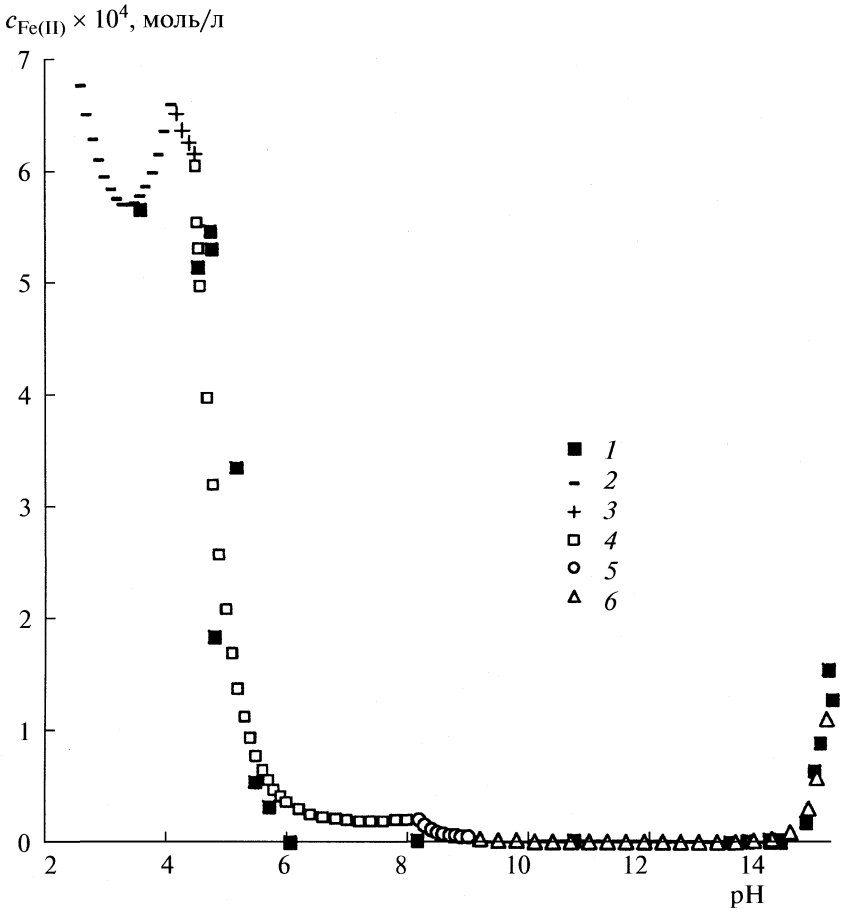


Рис. 2. Экспериментальные (*1*) и расчетные (*2–6*) зависимости остаточной концентрации Fe(II) от pH раствора в системе $FeSO_4 - H_2O - KOH$. Расчетные области выделения твердых фаз: *2* – $Fe_6(OH)_2(SO_4)_{5s}$, *3* – $Fe_4(OH)_2(SO_4)_{3s}$, *4* – $Fe_3(OH)_2(SO_4)_{2s}$, *5* – $Fe(OH)_{2s}$, *6* – FeO_s.

ниям pH. Этот сдвиг, по-видимому определяется образованием гетеролигандного соединения $[Cu(OH)_3NH_3]^-$, при этом образование соединений $[CuNH_3]^{2+}$, ... $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в значимых концентрациях не происходит, т.к. нет сдвига ОВТФ от низких значений pH к высоким.

Для всех трех систем при расчете ОВТФ $Cu(OH)_{2s}$ и $Fe(OH)_{2s}$ использовалось одно и то же значение K_0, и на рис. 1 и 2 видно, что во всех этих системах расхождение между теоретическими ОВТФ и экспериментальной кривой незначимо, что согласуется с утверждением о постоянстве значения K_0 во всех этих системах. Исходя из всего вышесказанного, МР можно определить следующим образом: если в системе есть твердая фаза определенного состава, то в растворе существует его аналог и концентрация его в растворе является константой K_0 независимо от присутствия в растворе других соединений.

Преимуществом константы МР K_0 по сравнению с константой ПР K_s является ее универсальность, но если $K_0 \ll 10^{-5.5}$, то лучше всего применять K_s. Часто области выделения тонких пленок оксидов и сульфидов металлов невозможно описать, используя только K_0 и K_s. Примером тому является последовательное выделение осадков оксида свинца с ростом pH раствора [5], поэтому при расчетах необходимо использовать дополнительное условие насыщенности растворов, которое будет представлено нами в следующей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И.* Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения. Книга 1. М.: Высш. школа, 1996. 383 с.
2. *Савенко В.С.* // Геохимия. 1990. № 6. С. 842.
3. *Савенко В.С.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 3. С. 526.
4. *Юсупов Р.А., Михайлов О.В.* // Там же. 2002. Т. 47. № 7. С. 1177.
5. *Юсупов Р.А., Абзалов Р.Ф., Мовчан Н.И., Смердова С.Г.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 625.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 12, с. 2398–2400

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.122.17

СОПОСТАВЛЕНИЕ ВРЕМЕН СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ И ЧАСТОТ ЯКР ^{35}Cl ТРЕХ ФАЗ $EtSiCl_3$

© 2009 г. Г. К. Семин, В. М. Бурбело, Е. В. Брюхова

Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: semin@ineos.ru

Поступила в редакцию 19.12.2008 г.

Для трех кристаллических фаз $(C_2H_5)SiCl_3$ найдено уравнение связи между частотами ЯКР ^{35}Cl и обратными временами спин-решеточной релаксации, позволившее выделить вклады в частоту ЯКР за счет ближнего и дальнего порядков окружения резонансного атома хлора. Оценена величина частоты ЯКР ^{35}Cl для изолированной молекулы. Определены изменения напряженности локальных электрических полей, обусловленные полем кристалла.

Ранее [1] было проведено сопоставление времен спин-решеточной релаксации и частот ЯКР ^{35}Cl атомов хлора CCl_3 групп при 77 K в $(Cl_3C)_3SiCl$ и получено уравнение связи гиперболического вида:

$$\frac{[(\nu_i - \nu_0)^2 - k(W_i - W_0)]^2}{\Delta_\nu^2} - \frac{(W_i - W_0)^2}{\Delta_W^2} = \delta, \quad (1)$$

$$\nu = \nu_0 + \left(k + \frac{\Delta_\nu}{\Delta_W}\delta\right)(W_i - W_0), \quad (1a)$$

где ν_i – частота ЯКР ^{35}Cl для i-го атома хлора, $W_i = T_1^{-1}$ – обратное время спин-решеточной релаксации для того же атома хлора, ν_0, W_0 – начало координат, Δ_ν и Δ_W – параметры канонического уравнения гиперболы, k – тангенс угла наклона осей гиперболы к осям координат; $\delta = \pm 1$.

Спектр ЯКР $(Cl_3C)_3SiCl$ (связь Cl–C) состоит из девяти линий, что отвечает общему положению молекулы в кристалле. Для $EtSiCl_3$ при 77 K обнаружены три фазы, две из которых имеют триплетный спектр, а в спектре третьей с учетом соотношения интенсивностей – шесть линий, что отвечает двум кристаллографически независимым молекулам в кристаллической решетке, каждая из которых находится на своей плоскости симметрии. Схема их расположения по шкале частот ЯКР для всех трех фаз $EtSiCl_3$ представлена на рис. 1. Следует иметь в виду, что три атома хлора этого соединения химически эквивалентны, так что все расщепления и сдвиги частот носят чисто кристаллографический характер и обусловлены вариацией внутрикристаллического электрического поля. Это означает, что должно существовать уравнение связи аналогичное (1), но с иными параметрами. Действительно, используя экспериментальные данные, приведенные в таблице, можно получить уравнение (1). Его параметры приведены ниже:

ν_0(т.т.) = 18.7706 МГц, $\Delta_\nu = 0.1026$ МГц,

$\delta\nu = \pm 0.012$ МГц, $r = 0.99$, $W_0 = 8.05$ с$^{-1}$,

$\Delta_W = 2.626$ с$^{-1}$, $k = -1.13426 \times 10^{-3}$, $n = 12$,

$\nu_{изол} = (19.097 \pm 0.017)$ МГц,

ΔE_z(д.п.) = 13.3 мВ/см.

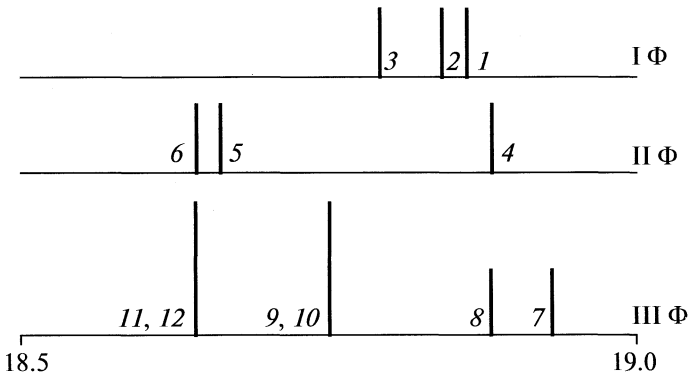


Рис. 1. Схема взаимного расположения частот ЯКР ^{35}Cl при 77 K трех фаз $EtSiCl_3$.

Спектральные параметры ЯКР ^{35}Cl при 77 K в ряду $EtSiCl_3$

N	ν, МГц	T_1, мс	W, $с^{-1}$	$\Delta\nu_i$, МГц	ΔE_{zi}, МВ/см	δ
			I фаза			
1	18.864	221	4.525	0.0934	3.812	–
2	18.840	204	4.902	0.0694	2.833	–
3	18.786	185	5.405	0.0154	0.629	–
			II фаза			
4	18.879	124	8.064	0.1084	4.425	+
5	18.661	102	7.692	–0.1096	–4.473	+
6	18.642	130	9.804	–0.1286	–5.249	+
			III фаза			
7	18.936	91	10.989	–0.1654	6.751	+
8	18.882	85	11.765	0.1114	4.547	–
9	18.750	93	10.753	–0.0206	–0.841	–
10	18.750	93	10.753	–0.0206	–0.841	–
11	18.630	97	10.309	–0.1406	–5.739	+
12	18.630	97	10.309	–0.1406	–5.739	+

Примечание. $\Delta\nu_i = \nu_i - \nu_0$.

На рис. 2 представлена зависимость $\nu_i(W_i)$ для всех трех фаз. Его рассмотрение показывает, что пары сравнения $\nu_i(W_i)$ для I фазы (*1–3*) отвечают ветви уравнения (1) при $\delta = -1$, а пары сравнения для II фазы (*4–6*) – $\delta = +1$. Для III фазы три линии соотносятся с $\delta = +1$ (*7*, *11*, *12*) и три линии – с $\delta = -1$ (*8*, *9*, *10*).

Обычно считается, что величина частоты ЯКР в твердом теле (молекулярном кристалле) может быть представлена в виде трех слагаемых [2, 3]:

$$\nu_i(\text{т.т.}) = \nu_{\text{газ}} + \Delta\nu(\text{д.п.}) + \Delta\nu_i(\text{б.п.}), \qquad (2)$$

где ν_i – наблюдаемая частота ЯКР, $\nu_{\text{газ}}$ – частота ЯКР для молекулы, лишенной окружения (газ), $\Delta\nu$(д.п.) – сдвиг частоты ЯКР за счет совокупного влияния дальних порядков и $\Delta\nu$(б.п.) – вклад ближнего окружения резонансного атома.

Частота ЯКР ^{35}Cl (ν_0) в уравнении (1) есть частота химически эквивалентных атомов хлора, находящихся в кристалле в идентичном ближнем окружении (гипотетической "унифицированной" кристаллической решетке), в связи с чем ν_0 можно соотнести с суммой

$$\nu_{\text{газ}} + \Delta\nu(\text{д.п.}) = \nu_0(\text{т.т.}) = 18.7706 \text{ МГц}. \qquad (3)$$

Уравнение (1) легко преобразовать к виду

$$\nu = \nu_0 + k(W_i - W_0) \pm \frac{\Delta_\nu}{\Delta_W}\sqrt{(W_i - W_0)^2 + \Delta_W^2\delta}. \qquad (4)$$

При экстраполяции (4) к $W = 0$ ($T_1 \longrightarrow \infty$) и $\delta = -1$ можно получить частоту ЯКР ^{35}Cl, отвечающую изолированной молекуле, т.е. находящейся в сильно разреженном газе. Согласно уравнению (4) получим

$$\nu(\text{изол}) = \nu_0(\text{газ}) = 19.097 \pm 0.017. \qquad (5)$$

Тогда разность соотношений (3) и (5) составит

$$\nu_0(\text{т.т.}) - \nu(\text{изол}) = -0.3264 \text{ МГц} \qquad (6)$$

или $(\nu_0(\text{т.т.}) - \nu(\text{изол}))/\nu(\text{изол}) = -1.71\%$. (6а)

Разделив полученное значение (6) на величину высокохарактеристичной электрополевой постоянной частоты ЯКР ^{35}Cl атома хлора, присоединенного к атому кремния, можно получить величину сдвига напряженности локального электрического поля ΔE(д.п.) = –13.3 МВ/см, т.е.~ –0.133 В/А. Зна-

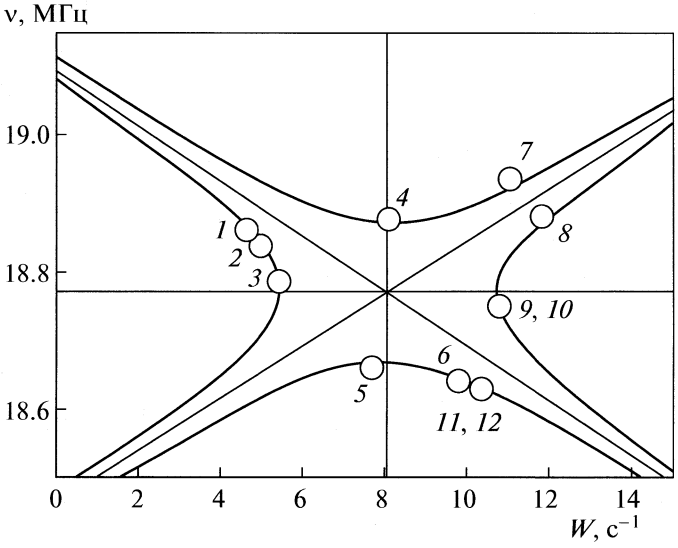


Рис. 2. Зависимость $\nu_i(W_i)$ для $EtSiCl_3$ при 77 K: I фаза – *1*, *2*, *3*, II фаза – *4*, *5*, *6*, III фаза – *7*, *8*, *9*, *10*, *11*, *12*. Номера соответствуют табл. 1.

чение электрополевой постоянной $d\nu(SiCl)/dE_z = 24.5 \pm 1.5$ Гц кВ$^{-1}$ см [4, 5]. Подобным образом можно оценить вклад ближнего окружения в частоту ЯКР резонансного атома и напряженность локального электрического поля

$$[\nu_i - \nu_0(\text{т.т.})]/d\nu/dE_z = \Delta E_{zi}. \quad (7)$$

Здесь направление оси Z совпадает с направлением оси связи Si–Cl. Значения величин ΔE_{zi} приведены в таблице.

Таким образом, показано, что частоты ЯКР ^{35}Cl при 77 K всех трех кристаллических фаз $EtSiCl_3$ описываются единым уравнением связи (1). Это уравнение позволяет оценить вклады в частоту ЯКР резонансного атома от ближних и дальних порядков его окружения. Определена величина ЯКР ^{35}Cl для изолированной молекулы ν(изол). Оценены величины напряженности локальных электрических полей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семин Г.К., Раевский А.М., Кузнецов С.И., Брюхова Е.В.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 36.
2. *Семин Г.К., Саатсазов В.В., Хоцянова Т.Л.* // Там же. 1979. Т. 53. С. 29.
3. *Семин Г.К., Саатсазов В.В., Бабушкина Т.А., Хоцянова Т.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 2450.
4. *Семин Г.К., Богуславский А.А., Брюхова Е.В., Казаков В.П.*// Там же. 1975. Т. 39. С. 2548.
5. *Семин Г.К., Казаков В.П., Богуславский А.А., Брюхова Е.В.* // Ядерный квадрупольный резонанс. Вып. 1. Калининград: Изд. Калининградского гос. ун-та., 1976. № 75.

Сдано в набор 17.06.2009 г. Подписано к печати 26.09.2009 г. Формат бумаги 60 × 88$^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 25.0 Усл. кр.-отт. 6.2 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.5
Тираж 224 экз. Зак. 826

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