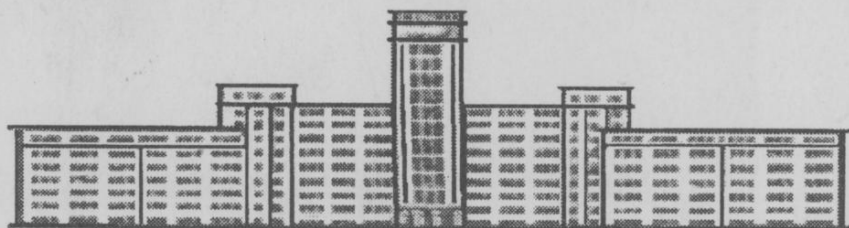


ISSN 0543-8048

Вісник Харківського Університету

№ 420

Хімія
№ 2



Харків 1998

Вісник Харківського Університету

Хімія № 2

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. № 2

Заснований 1935 року як

"ТРУДИ ІНСТИТУТУ ХЕМІЇ ПРИ ХАРКІВСЬКОМУ ДЕРЖАВНОМУ УНІВЕРСИТЕТІ"

Харків 1998

УДК 543.70

Вісник містить статті, присвячені різним аспектам теоретичної хімії і спектроскопії, хімії твердого тіла, хімічного аналізу, органічної хімії та фізико-хімії розчинів.

Для науковців і фахівців.

Редакційна колегія:

д.х.н.	О.А.Бугаєвський
д.х.н.	І.М.В'юник
д.х.н.	В.І.Ларін
д.х.н.	В.І.Лебідь
д.ф.-м.н.	А.В.Лузанов
д.х.н.	М.О.Мчедлов-Петросян (відповідальний редактор)
д.х.н.	В.Д.Орлов
	Г.П.Радченкова (відповідальний секретар)
к.х.н.	Ю.В.Холін
к.х.н.	С.А.Шаповалов

Адреса редакційної колегії: Україна, 310077, Харків, пл. Свободи, 4, ХДУ, хімічний факультет; тел. 8-057-2-45-76-60.

E-mail: kholin@fuzzy.univer.kharkov.ua

Затверджено до друку Вченою радою хімічного факультету Харківського державного університету.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

- 11 К истории объединения физической и химической теорий растворов. *Ю.Я.Фиалков*

ОБЗОР

- 17 Физико-химические свойства и особенности межчастичных взаимодействий в бинарных растворителях вода - оксиэтилированный гликоль. *А.П.Красноперова*

ОБЗОР

- 29 Влияние растворителя на кислотные свойства волокнистых комплексов. *Л.В.Мирошник*

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

- 44 Столкновительная ионизация по Пеннингу в формализме дайсоновских орбиталей. *А.В.Лузанов, И.В.Бойченко*
- 49 Диэлектрические свойства дипольных твёрдых сфер. Модель заторможенного вращения молекул. *Г.Б.Литинский*
- 53 О спектре модели Хаббарда с бесконечным отталкиванием на двумерной решетке из слабо взаимодействующих сегментов. *М.В.Крикунов, В.О.Черановский*
- 57 Квантовохимическое исследование фотофизических свойств замещенных 1,2,5-трифенил-1,3,4-триазолов. *Ю.Ф.Педаш, С.И.Котелевский*
- 64 Природа электронных спектров поглощения 4,4'-дизамещенных 2,2'-дитиазолила. *Омар М.С.Исмаил, А.В.Силин, Н.Ю.Горобец, В.М.Никитченко*
- 71 Природа полос в спектрах электронного поглощения 4,4'-дизамещенных 2,2'-дитиазолила, содержащих кумариновые ядра. *Омар М.С.Исмаил, А.В.Силин, Н.Ю.Горобец, В.М.Никитченко*

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

- 78 Формирование металлической фазы при термическом разложении оксалатов серебра и никеля. *В.Н.Колесников*
- 82 Каталитические свойства контактов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ для окисления аммиака. *Н.И.Захарченко, И.Н.Противень*
- 86 Прогнозирование свойств неплатиновых оксидных катализаторов для окисления аммиака. *Н.И.Захарченко*
- 93 Закономерности межфазового распределения растворенных веществ при направленной кристаллизации воды и водных растворов. *И.И.Фокина, Л.П.Экспериандова, А.Б.Бланк*
- 97 Heterogeneous diffusion-limited chemical reactions of initially separated species. *P.O.Mchedlov-Petrossyan*

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

- 102 Систематизация аналитических измерений. Разработка экспрессной методики анализа многокомпонентной системы методом газовой хроматографии. *В.А.Науменко, А.Ю.Куликов*

- 108 Исследование осадков меди, полученных из нитратного электролита, методом масс-спектрометрии. *А.А.Правда, А.П.Радченкова, Л.А.Гамаянова, В.И.Ларин*
- 112 Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа. *С.А.Мерный, Д.С.Коняев, Ю.В.Холин*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- 121 Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими и химическими свойствами. I. 1,3,5-Триарилпиразолы. *А.П.Шкумат*
- 126 Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими и химическими свойствами. II. 1-Фенил-5-арил-3-(2-арилвинил)пиразолы. *А.П.Шкумат*
- 129 Инициаторы полимеризации винильных мономеров. *В.К.Юшко*

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- 134 Определение относительной основности неводных растворителей. *В.В.Александров, Т.А.Бережная, О.Н.Тычина*
- 139 Кислотность буферных растворов в системе вода — н-бутанол. *В.В.Александров, Т.А.Бережная, В.И.Бороденко, О.Н.Тычина*
- 144 Кислотность растворов в смеси 70% диоксана — 30% воды в интервале температур 278.15 - 318.15 К. *В.В.Александров, Т.А.Бережная, О.Н.Уварова*
- 149 Новый параметр структурных эффектов ионов в растворителе. *И.Н.Вьюнник, О.Н.Калугин, Е.Г.Отлейкина*
- 153 Влияние природы однозарядных ионов на динамические характеристики сольватации в апротонных диполярных растворителях при 25°C. *Н.А.Отрошко, М.А.Горобец, О.Н.Калугин*
- 158 Влияние температуры на динамику ионной сольватации в ацетоне. *И.Н.Вьюнник, О.Н.Калугин, В.Г.Панченко, Е.Н.Свид*
- 165 Транспортные и равновесные свойства CaCl_2 в диметилсульфоксиде в интервале температур 25-125 °C. *В.Ф.Платухин, О.Н.Калугин, А.В.Крамаренко, И.Н.Вьюнник*
- 171 Определение параметров ионной сольватации из температурной зависимости предельной молярной электрической проводимости. *П.В.Ефимов, И.Н.Вьюнник, О.Н.Калугин, А.М.Жолновач*
- 175 Вязкость растворов солей диэтилтиофосфорной кислоты в органических амидах. Разделение коэффициента B уравнения Джонса-Дола на ионные составляющие. *Т.Ю.Мирная, В.А.Подолько, А.Г.Николайчук, Т.Н.Святская*
- 178 Политермическое исследование плотности и диэлектрической проницаемости смешанного растворителя 1,2-пропиленгликоль — вода. *А.П.Красноперова, О.Ю.Фатенко*
- 182 Инфракрасные спектры растворов неэлектролитов различной природы в обычной и тяжелой воде. I. Ацетонитрил. *С.М.Кийко, В.В.Уржунцева, Е.Ф.Иванова, Ю.Н.Суров*
- 188 Растворимость и сольватация перхлоратов щелочных металлов и тетраалкиламмония в водно-ацетонитрильных растворителях *А.А.Киреев, Т.Г.Пак, П.В.Ефимов, В.Д.Безуглый*

- 193 Кинетика растворения алюминия в водно-метанольных растворах щелочей. *О.М.Бакуменко, В.И.Ларин, Т.С.Лукашук*
- 196 Физико-химическое исследование системы $\text{Al-NaOH-H}_2\text{O-R(OH)}_n$ и возможность разработки ХИТ на её основе. *В.И.Ларин, О.М.Бакуменко*
- 201 Процессы комплексообразования 3-R-оксифлавонолов с катионами Mg^{2+} в возбужденном состоянии. *А.Д.Рошаль, А.В.Григорович, А.О.Дорошенко, В.Г.Пивоваренко, А.П.Демченко*

РАСТВОРЫ ВМС И КОЛЛОИДНЫХ ПАВ

- 209 Протолитические равновесия в растворах полиэлектролитов, содержащих амидоксимные и гидроксамовые группы. *Л.В.Мирошник*
- 219 Каталитическая активность высокомолекулярных комплексных соединений на основе волокнистых комплексов в реакции разложения пероксида водорода. *Л.В.Мирошник, Н.И.Коровникова*
- 223 Потенциометрическое и спектрофотометрическое исследование связывания противоионов мицеллами додецилсульфата натрия и меди. *Л.П.Логинова, О.Г.Маслий, Е.А.Решетняк, Л.В.Евсюкова, И.Н.Коцюр, Т.А.Дементьева, А.С.Шумахер, Н.О.Мчедлов-Петросян*
- 230 Комплексообразование меди (II) и кадмия (II) с некоторыми лигандами в среде мицелл додецилсульфата натрия. *Л.П.Логинова, О.С.Чернышева, И.В.Левин, Н.А.Сухомлинова*
- 235 Взаимосвязь между реологическими свойствами мицеллярных растворов и поведением кислотно-основных и сольватохромных индикаторов. Система $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$. *А.В.Тимий, Н.О.Мчедлов-Петросян, Е.Н.Глазкова, Н.А.Пинчукова, О.Е.Животченко*

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- 244 Парофазный анализ диметилформамида в глисульфазида. *С.А.Шкляев, Н.Р.Сумская, С.Н.Коваленко*
- 246 Определение ртути в сточных водах производства ацетальдегида. *В.А.Бочаров*
- 247 Экстракционно-атомно-абсорбционное определение микроколичеств кальция в хлориде калия. *О.И.Юрченко, Л.А.Юрченко*
- 250 Электрическая проводимость перхлоратов серебра, калия и тетраметил-аммония в смешанном растворителе ацетонитрил-вода при 298.15 К. *П.В.Ефимов, Т.Г.Пак, А.М.Жолновач, И.Н.Вьюнник, Ю.А.Тускаева*
- 252 Влияние хлоридов и нитратов натрия и калия на кислотно-основные равновесия димедона. *О.И.Юрченко, Л.А.Юрченко*
- 255 Кислотно-основные свойства некоторых производных о-гидрокси 2,5-дифенилоксазола в основном и возбужденном состояниях. *А.О.Дорошенко, Е.А.Посохов, В.М.Шершуков*
- 256 Ассоциация родаминовых катионов с тетрафенилборат-анионом в водных растворах. *С.А.Шаповалов, Т.А.Черная, В.Г.Беляев, Н.О.Мчедлов-Петросян*
- 258 Кадмий - буферные растворы для ионометрии в мицеллярных средах. *Л.П.Логинова, О.С.Чернышева*

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ СООБЩЕНИЕ

- 261 Электронномикроскопическое исследование коллоидных растворов фуллерена C_{60} . *Э.Л.Карякина, В.К.Клочков, Г.В.Андриевский, Н.О.Мчедлов-Петросян*
-

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

- 263 К вопросу о структуре жидкой воды. *Б.Г.Емец*
-

ЛУЧШИЕ РАБОТЫ СТУДЕНЧЕСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

- 266 Кислотно-основные равновесия сольватохромного индикатора Димрота-Райхардта в мицеллярных растворах неионного ПАВ различной концентрации. *Н.А.Водолазкая*
- 268 Моделирование влияния случайных погрешностей эксперимента на результаты обработки кондуктометрических данных несимметричных электролитов. *А.В.Крамаренко*
-

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ И ВОСПОМИНАНИЯ

- 273 Алексей Иванович ХОДНЕВ (1818-1883). *Н.О.Мчедлов-Петросян*
- 273 Владимир Федорович ТИМОФЕЕВ (1858-1923). *Н.О.Мчедлов-Петросян*
- 274 Глеб Евгеньевич МУХИН (1888-1932). *Н.О.Мчедлов-Петросян*
- 275 Евгений Семенович ХОТИНСКИЙ (1877-1959). *Б.М.Красовицкий*
- 276 История открытия тонкослойной хроматографии. *Ю.В.Шостенко, В.П.Георгиевский, М.Г.Левин*
-

ХРОНИКА

- 279 XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. *Н.О.Мчедлов-Петросян, В.Н.Колесников, Ю.В.Холин*
- 280 К 90-летию со дня рождения Н.А. Измайлова. *Т.А.Бережная*
- 280 О работе специализированного совета Д 02.02.14. *В.И.Лебедь, Л.А.Слета*
- 281 Студенческие научные конференции на химическом факультете ХГУ. *Ю.В.Холин*
- 282 Всеукраїнські олімпіади з хімії. *Ю.В.Холін*
-

- 283 Памяти Учителя (Валентин Викторович АЛЕКСАНДРОВ, 1916-1998)

CONTENTS

CHEMISTRY: RESULTS AND PROSPECTS

- 11 On the history of incorporation of physical and chemical theories of solutions. *Yu.Ya.Fialkov*

REVIEW

- 17 Physico-chemical properties and some features of intermolecular interactions in water-oxyethylated glycol binary solvents. *A.P.Krasnopyorova*

REVIEW

- 29 Solvent effect on acidic properties of the fibrous complexes. *L.V.Miroshnik*

THEORETICAL CHEMISTRY AND SPECTROSCOPY

- 44 Collisional ionization due to Penning in the Dyson orbital formalism. *A.V.Luzanov, I.V.Boichenko*
- 49 Dielectric properties of dipolar hard spheres. The model of the hindered molecular rotation. *G.B.Litinskii*
- 53 To the spectrum of the Hubbard model with infinite electron repulsion on the two-dimensional lattice formed by weakly interacted segments. *M.V.Krikunov, V.O.Cheranovskii*
- 57 Photophysical properties of substituted 1,2,5-triphenyl-1,3,4-triazoles: CNDO/S theoretical study. *Yu.F.Pedash, S.I.Kotelevskiy*
- 64 The character of electronic absorption spectra of 4,4'-substituted 2,2'-dithiazolyl. *Omar M.S.Ismail, A.V.Silin, N.Yu.Gorobets, V.M.Nikitchenko*
- 71 The character of electronic absorption spectra of 4,4'-substituted 2,2'-dithiazolyl having coumarin nucleus in its structure. *Omar M.S. Ismail, A.V.Silin, N.Yu.Gorobets, V. M.Nikitchenko*

SOLID STATE CHEMISTRY. PHASE TRANSITIONS

- 78 Formation of metal phase during the thermolysis of silver and nickel oxalates. *V.N.Kolesnikov*
- 82 Catalytical properties of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ system catalysts for ammonia oxidation. *N.I.Zakharchenko, I.N.Protiven*
- 86 Scientific prognostication of properties of non-platinum oxidized catalysts for ammonia oxidation. *N.I.Zakharchenko*
- 93 Peculiarities of solute interphase distribution under directed crystallisation of water and water solutions. *I.I.Fokina, L.P.Eksperiandova, A.B.Blank*
- 97 Heterogeneous diffusion-limited chemical reactions of initially separated species. *P.O.Mchedlov-Petrosyan*

CHEMICAL ANALYSIS

- 102 Systematization of analytical measurements. Development of express method for analysis of multicomponent system by gas chromatography. *V.A.Naumenko, A.Yu.Kulikov*

- 108 Mass-spectroscopic study of copper deposits obtained from the nitrate electrolyte. *A.A.Pravda, A.P.Radchenkova, L.A.Gamayunova, V.I.Larin*
- 112 Robust estimates of parameters in the tasks of the quantitative physico-chemical analysis. *S.A.Merny, D.S.Konyaev, Yu.V.Kholin*

ORGANIC CHEMISTRY

- 121 The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. I. 1,3,5-Triarylpyrazoles. *A.P.Shkumat*
- 126 The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. II. 1-Phenyl-5-aryl-3-(2-arylvinyl)pyrazoles. *A.P.Shkumat*
- 129 Initiators of polymerization of vinyl monomers. *V.K.Yushko*

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- 134 Determination of the relative basicity of non-aqueous solvents. *V.V.Alexandrov, T.A.Berezhnaya, O.N.Tychina*
- 139 The acidity of buffer solutions in the system n-butanol — water. *V.V.Alexandrov, T.A.Berezhnaya, V.I.Borodenko, O.N.Tychina*
- 144 The acidity of solutions in the mixture 70% dioxane — 30% water within the interval 278.15 — 318.15 K. *V.V.Alexandrov, T.A.Berezhnaya, O.N.Uvarova*
- 149 New parameter for structural effects of ions in solvents. *I.N.Vyunnik, O.N.Kalugin, E.G.Otleykina*
- 153 The influence of univalent ion nature on dynamic characteristics of solvation in dipolar aprotic solvents at 25 °C. *N.A.Otroshko, M.A.Gorobets, O.N.Kalugin*
- 158 Influence of temperature on ionic solvation dynamics. *I.N.Vyunnik, O.N.Kalugin, V.G.Panchenko, E.N.Soid*
- 165 Transport and equilibrium properties of CaCl_2 in dimethyl sulfoxide at temperatures from 25 to 125 °C. *V.F.Platukhin, O.N.Kalugin, A.V.Kramarenko, I.N.Vyunnik*
- 171 The evaluation of ion solvation parameters from the temperature dependence of limiting conductivity. *P.V.Efimov, I.N.Vyunnik, O.N.Kalugin, A.M.Zholnovach*
- 175 The viscosity of solutions of diethylthiophosphoric acid salts in organic amides. Separation of B coefficient of Jones-Dole equation into ionic contributions. *T.Yu.Mirnaya, V.A.Podolyanko, A.G.Nikolaichuk, T.N.Soyatskaya*
- 178 Polythermic study of densities and permittivity of the mixed solvent 1,2-propyleneglycol — water. *A.P.Krasnopyorova, O.Yu.Fatenko*
- 182 The infrared spectra of nonelectrolytic solutions of different nature in H_2O and D_2O . I. Acetonitrile. *S.M.Kiyko, V.V.Urzhuntseva, E.F.Ivanova, Yu.N.Surov*
- 188 Solubility of perchlorates of alkali metals and tetraalkylammonium and solvation in water — acetonitrile solvents. *A.A.Kireev, T.C.Pak, P.V.Efimov, V.D.Bezugly*
- 193 The kinetics of aluminium dissolution in the alkaline water-alcohol solutions. *O.M.Bakumenko, V.I.Larin, T.S.Lukashchuk*

- 196 Physiochemical investigation of the system $\text{Al-NaOH-H}_2\text{O-R(OH)}_n$ and the opportunity of the elaboration power sources on its base. *V.I.Larin, O.M.Bakumenko*
- 201 The processes of 3-R-oxyflavone complexation with Mg^{2+} ions in excited state. *A.D.Roshal, A.V.Grigorovich, A.O.Doroshenko, V.G.Pivovarenko, A.P.Demchenko*

SOLUTIONS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPOUNDS AND COLLOIDAL SURFACTANTS

- 209 Protolytic equilibria in solutions of polyelectrolytes containing amidoxime and hydroxamic groups. *L.V.Miroshnik*
- 219 Catalytic activity of high-molecular complex compounds on the basis of fibrous complexities in the decomposition reaction of hydrogen peroxide. *L.V.Miroshnik, N.I.Korovnikova*
- 223 Potentiometric and spectrophotometric study of counterion binding for the micelles of sodium dodecyl sulfate and copper dodecyl sulfate. *L.P.Loginova, O.G.Masliy, E.A.Reshetnyak, L.V.Yevsyukova, I.N.Kotsyur, T.A.Dementyeva, A.S.Schumakher, N.O.Mchedlov-Petrossyan*
- 230 The complex formation of Cu^{2+} and Cd^{2+} ions with some ligands in sodium dodecyl sulfate micellar media. *L.P.Loginova, O.S.Chernysheva, I.V.Levin, N.A.Sukhomlinova*
- 235 Interconnection between rheological properties of micellar solutions and the behaviour of acid-base and solvatochromic indicators. The system $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$. *A.V.Timiy, N.O.Mchedlov-Petrossyan, E.N.Glaskova, N.A.Pinchukova, O.E.Zhyvotchenko*

BRIEF REPORTS

- 244 Head-Space Analysis of dimethylformamide in glylsulfazide. *S.A.Shklyayev, N.R.Sumskaya, S.N.Kovalenko*
- 246 Determination of mercury in the acetaldehyde production sewage. *V.A.Bocharov*
- 247 The extraction — atomic absorption determination of microquantities of calcium in potassium chloride. *O.I.Yurchenko, L.A.Yurchenko*
- 250 Conductivity of perchlorates of silver, potassium and tetramethylammonium in mixed solvent acetonitrile-water at 298.15 K. *P.V.Efimov, T.G.Pak, A.M.Zholnovach, I.N.Vyunnik, Yu.A.Tuskaeva*
- 252 Effect of potassium and sodium chlorides and nitrates on acid-base equilibrium of dimedone. *O.I.Yurchenko, L.A.Yurchenko*
- 255 Acid - base properties of some ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diaryloxazole in ground and in excited states. *A.O.Doroshenko, E.A.Posokhov, V.M.Shershukov*
- 256 The association of rhodamine cations with the tetraphenylborate anion in aqueous solutions. *S.A.Shapovalov, T.A.Chernaya, V.G.Belyayev, N.O.Mchedlov-Petrossyan*
- 258 Cd^{2+} -buffers for potentiometry with ion selective electrodes in micellar media. *L.P.Loginova, O.S.Chernysheva*

PRELIMINARY COMMUNICATION

- 261 Studies of fullerene C_{60} colloidal solutions with the help of electron microscopy. *E.L.Karyakina, V.K.Klochkov, G.V. Andrievsky, N.O. Mchedlov-Petrosyan*
-

FOR PURPOSES OF DISCUSSION

- 263 On a question of liquid water structure. *B.G.Yemets*
-

BEST REPORTS FROM THE STUDENTS' CONFERENCE

- 266 Acid-base equilibria of the solvatochromic Dimroth-Reichardt dye in micellar solutions of non-ionic surfactants of various concentrations. *N.A.Vodolazkaya*
- 268 Modeling of the influence of random experimental errors on the results of the treatment of conductometric data for asymmetrical electrolytes. *A.V.Kramarenko*
-

MEMORABLE DATES AND RECOLLECTIONS

- 273 Aleksei Ivanovich KHODNEV (1818-1883). *N.O.Mchedlov-Petrosyan*
- 273 Vladimir Fedorovich TIMOFEYEV (1858-1923). *N.O.Mchedlov-Petrosyan*
- 274 Gleb Evgenievich MUKHIN (1888-1932). *N.O.Mchedlov-Petrosyan*
- 275 Evgeniy Semenovich KHOTINSKIY (1877-1959). *B.M.Krasovitskiy*
- 276 History of discovery of thin layer chromatography. *Yu.V.Shostenko, V.P.Georgievskiy, M.G.Levin*
-

NEWS ITEMS

- 279 XVI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. *N.O.Mchedlov-Petrosyan, V.N.Kolesnikov, Yu.V.Kholin*
- 280 To the 90th anniversary of N.A.Izmailov. *T.A.Berezhnaya*
- 280 On the activities of the academic board D 02.02.14. *V.I.Lebed, L.A.Sleta*
- 281 Students' scientific conferences at the Chemical Faculty. *Yu.V.Kholin*
- 282 Ukrainian Olympiad of students and schoolchildren. *Yu.V.Kholin*
-

- 283 To the memory of the Teacher (Valentin Viktorovich ALEKSANDROV, 1916-1998)

ХИМИЯ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

УДК:541.122

К ИСТОРИИ ОБЪЕДИНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕОРИЙ РАСТВОРОВ

© 1998 Ю.Я.Фиалков*

I

$$\ln K = \left(-U_{kr} + ze^2 N_A \cdot \frac{1-1/\varepsilon}{r} + U_{sol+} + U_{sol-} - U_{sol.mol.} \right) / RT \quad (1)$$

где K — константа электролитической диссоциации; U_{kr} — энергия кристаллической решетки; U_{sol+} , U_{sol-} и $U_{sol.mol.}$ — соответственно энергии сольватации катиона, аниона и недиссоциированных молекул; ε — диэлектрическая проницаемость [1].

II

"Драма идей" — словосочетание настолько расхожее, что им погнушается и невзыскательный журналист. Но что поделать, если история учения о растворах — это действительно драма идей?!

Беспредельные по напряженности и накалу страстей дискуссии конца прошлого и начала уходящего веков между представителями физической и химической теорий растворов, между направлениями Аррениуса и Менделеева, давно стали примером нервного научного спора. Спора, который принес столько огорчений главам направлений. А огорчения эти были и впрямь немалы, потому что...

...Потому что последнюю работу по растворам Аррениус публикует в 1892 году — на гребне триумфа теории электролитической диссоциации. Ему суждено было прожить еще 35 лет, которые он отдал биохимии, космогонии, биологии. Но о растворах вспомнил лишь однажды — принимая Нобелевскую премию [2].

...Потому что Оствальд отошел от растворов едва ли не раньше Аррениуса. Опубликовав в 1889 году последнюю работу по растворам, Оствальд оставляет исследования в этой области с решительностью, какая всегда отличала научный характер этого естествоиспытателя [3]. Сорок лет прожил после этого Оствальд, и ни разу — ни разу! — он не возвращается к тому, чему отдал молодые годы. В знаменитых трехтомных мемуарах "Lebenslinie" [4], написанных за пять лет до кончины, Оствальд отводит "растворному" периоду своей научной биографии чуть больше трех страниц, написанных к тому же с несомненно нарочитой беспристрастностью.

...Потому что Вант-Гофф отошел от проблемы растворов одновременно со своими единомышленниками, отдав последнее десятилетие жизни солям, химическим диаграммам — но не растворам [5].

...И еще потому, что Менделеев последнюю статью из длинного цикла работ

* Национальный технический университет Украины (Киевский политехнический институт)

по растворам публикует в том же 1892 году. И после этой полуторастраничной заметки к растворам не возвращается уже никогда [6].

Ситуация — во всех отношениях необычная, даже экстравагантная. В научных аудиториях Старого и Нового Света бушуют торнадо дискуссий [7]. "Физики" и "химики", обсуждая проблемы растворов, спорят с горячностью, нередко выплескивающейся за границы научного этикета. Рассказы и апокрифы об этих дискуссиях многие десятилетия спустя щедро питали научный фольклор. Но главы противоборствующих направлений отошли от растворов с тем, чтобы более к ним не вернуться. Никогда.

Это обстоятельство дает основание говорить даже не столько о "драме", сколько о трагедии идей как физической, так и химической теорий растворов. Потому что события в учении о растворах действительно прошли трещиной через научные судьбы великих ученых.

Одно из самых неблагоприятных занятий — выбрасывание слов из песен — становится и вовсе пустым, когда это проделывают с историей.

Разумеется, Менделеев и его последователи, отвергая факт физического существования ионов в электролитных растворах, ошибались — безусловно и категорически. Пора нам, соотечественникам великого естествоиспытателя, признать это со всей определенностью. Потому что не надо, не надо выбрасывать слов из песен.

В современных историко-научных исследованиях [8,9] это обстоятельство обходят с большей или меньшей степенью грациозности. В биографиях же Менделеева — научных [10] или беллетризованных [11] неприятие творцом Периодического закона теории электролитической диссоциации трактуют как проявление научной оригинальности и известной предвзятости.

Немного новаторства требуется от историка науки, чтобы отметить нетривиальность научного мышления Менделеева. Но сказано задолго до нас: у великих поучительны и ошибки.

В основе неприятия Менделеевым теории электролитической диссоциации лежали четко осознанные энергетические представления. На исходе XIX века незыблемость закона сохранения энергии была очевидна ученым и менее могучего естественно-философского склада, каким был наделен Менделеев. И было очевидно, что нет и не может быть иного источника энергии разрушения кристалла при растворении и распада молекул на ионы, кроме энергии химического взаимодействия.

Однако в теоретических построениях Менделеева и его соратников не нашлось места для ионов. Но ведь электролитные растворы проводили электрический ток! И объяснения этому, даже приблизительного, в рамках химической теории растворов не находилось.

Менделеев до последних лет жизни был позитивистом. В то время как многим из его сподвижников по гидратной теории достаточно было *отвергнуть*, Менделееву надо было *предложить*. А предложить гидратная теория растворов не могла ничего. Рискну предположить, что это противоречие было Менделееву куда более неприятным, чем даже нарушавший эстетику Периодического закона больший атомный вес аргона по сравнению с калием. Но в этом случае Менделеев предполагал, что причина этого заключается "в подмеси к аргону какого-то неизвестного газа" [12]. А здесь, в проблеме электролитных растворов, объяснение даже не

брезжило. И Менделеев отошел от растворов — проблемы, которая захватывала его в последний период жизни едва ли не больше, чем периодичность.

В штабе же физической теории растворов дела шли не лучше.

Если прочитать хотя бы с десятков научных статей второй половины прошлого века, то современника поразит обилие терминологии, тех попыток трактовки явлений и фактов, которые сегодня называются наукообразием. Применительно к проблеме растворов можно вспомнить пресловутую "диссоциирующую силу". Однако судить прошлые века по законам нашего времени было бы злым несправедливостью. Стиль научного творчества XIX века, сжатый до одной фразы, формулируется примерно так: ни одного факта без попытки объяснить, без гипотез. А объяснять в те времена естествоиспытатели могли не больше и не лучше, чем экономисты — во второй половине XX века. Отсюда такое нагромождение в работах того времени всякого рода "сил" и "материй".

Много пишут о том, что разъединяло Менделеева и Аррениуса, но куда меньше — о том, что их объединяло. Роднил же их стиль научного творчества, в котором все было от факта и ничего от наукообразия. Им суждено было стать пионерами нового стиля в естествознании вообще и в физико-химии — в особенности. И покорившись этому стилю, они были вынуждены решительно отойти от теории растворов.

Уже только это показывает, что примененное выше слово "трагедия" — отнюдь не гиперболизация.

Одно из самых необременительных и к тому же не лишенных приятности занятий — поучать предков, особенно далеких, как им следовало поступать в их время. И, право, мне не хотелось бы, чтобы в последующих нескольких фразах усматривались даже гомеопатические дозы укора.

Главы противостоящих направлений не сумели, а главное, не захотели воспринять научные идеи противника, исключив тем самым возможность синтеза, перекрыв себе тот путь, который был единственно верным. Этим они обрекли свои направления на ограниченность, которая сделала их развитие затруднительным, если не невозможным вообще.

Преувеличение? Нисколько.

Короткие годы безоговорочного триумфа теории сильных электролитов сменились долгими десятилетия ее малопродуктивной борьбы за каждую десятичную долю молярности описываемой этой теорией концентрационного интервала. Недолго торжествовали и "химики", восторгаясь положениями такой наглядной и понятной концепции Брёнстеда, так как выяснилось, что вопреки своему предназначению эта теория сносно описывает только растворы электролитов в индифферентных растворителях. Предложив уравнение, связывающее константу процесса ионной ассоциации с диэлектрической проницаемостью и ионным радиусом (а для кислот — еще с константой собственной кислотности), Брёнстед не ввел в игру главного её участника — энергию сольватации.

III

Необходимость синтеза физической и химической теорий растворов стала, не могла не стать, ясной еще на пике дискуссии между этими направлениями. Предтечей этого синтеза стали работы И.А.Каблукова [7], который впервые в теории растворов стал анализировать связь химической природы растворителя и физических свойств электролитного раствора, в частности, электропроводности. Однако

прямого изучения химического взаимодействия между компонентами раствора в работах Каблукова еще нет.

Вплотную к одновременному рассмотрению влияния физических и химических факторов на свойства растворов подошел П.Вальден [13], который уже по поразительному разнообразию применявшихся им растворителей не мог не интересоваться влиянием химических особенностей среды. Но перейти границу, установленную его единомышленниками Аррениусом и Оствальдом, он не захотел.

Впервые тезис об определяющем влиянии соединений стехиометрического состава на физико-химические свойства раствора был выдвинут В.А.Плотниковым [14]. Роль Плотникова в развитии теории растворов велика и бесспорна: он первым связал механизм образования ионов со стехиометрическим взаимодействием между компонентами раствора, а последнее — с электропроводностью. Уже одно то, что он заменил смутный термин "диссоциирующая сила" на конкретные физико-химические определения и понятия, указывает на его роль в учении о растворах. Идеи Аррениуса были ему понятны и близки. Во всяком случае, в работах Плотникова, начиная от юношеской 1899 года и кончая посмертно опубликованной в 1951 году [14], не обнаружить и следов полемики с Аррениусом, полемики, в которую так охотно ввязывались апологеты химической теории растворов (за исключением, повторяю, Д.И.Менделеева).

В этой статье, посвященной истории синтеза химической и физической теорий растворов, мне, научному наследнику В.А.Плотникова, будет прощена констатация некоторых негативных моментов, каких основатель Киевской электрохимической школы безусловно мог избежать в своем научном творчестве. В.А.Плотников отлично понимал, что отдельно взятые физические и химические подходы не могут дать объяснения закономерностям возникновения и свойств электролитных растворов. Но к гармоничному объединению этих подходов не пришел. Более того, он не решался "лить воду на мельницу" физической теории растворов. А ведь "пик формы" Плотникова пришелся на 30-е годы, когда торжествовала, разумеется, справедливо, теория сильных электролитов. Результат: до конца жизни Плотников вынужден был придерживаться выдвинутой им в конце 10-х годов теории электрохимического соответствия ("электрохимического резонанса"), гипотезы, увлеченность которой её автором, увы, не сочеталась и, можно сказать, противоречила веяниям времени.

Итак, завершаются 30-е годы нашего столетия. Два направления в теории растворов сохраняются. Характер отношений между ними изменился, не мог не измениться. Прямой, так сказать, пещерный антагонизм, разумеется, исчез. Неприязнь? Неприязнь, будем откровенны, осталась. Полюс "химиков" по-прежнему пребывает в России, полюс "физиков" мало-помалу смещается в Западное полушарие. И мало кто понимает, что предубежденность — палки, причем крепкие, в колесах движения теории электролитных растворов.

Понял это основатель новой харьковской школы растворов Николай Аркадьевич Измайлов.

IV

Научное творчество Н.А.Измайлова обширно и разнообразно. Но одной фразой его лучше всего охарактеризовать так: гармоничный синтез физической и химической теорий растворов.

Словами "синтез теорий" сегодня играют так часто и безответственно, что некогда эта звонкая монета нынче сильно стерлась и потускнела, поэтому взыска-

тельные кассиры от науки даже стараются её не принимать, а приняв, быстро сплавляют. Эта оговорка необходима, потому что к работам Н.А.Измайлова определение "синтез" применимо в самом высоком его значении.

Показательным в этом плане является общее уравнение константы равновесия процесса электролитической диссоциации (1), которое связывает эту важнейшую характеристику как с физическими — энергия кристаллической решетки, — так и с химическими факторами — энергия сольватации. Если же учесть, что энергия сольватации, в свою очередь, связана с диэлектрической проницаемостью, то наглядно видно, что уже одно это уравнение примиряет и сводит под одной крышей-концепцией как свойства электролитного компонента, так и свойства растворителя.

Уравнение Измайлова положило конец спорам, от которых, как мы теперь понимаем, веяло значительной дозой схоластики, спорам о том, что является первичным в определении электролитных свойств растворов — физические либо химические факторы. Именно эта концепция Н.А.Измайлова прекратила споры о первичности либо вторичности химических и физических факторов в процессе электролитической диссоциации и его энергетике, как не ведутся споры о том, кому — отцу или матери — обязано дитя появлением на свет. Как известно, справедливость единственного известного исключения из этого правила была подвергнута ревизии еще ранним Пушкиным [15].

Нетрудно заметить, что выведенное и обоснованное автором этой статьи общее уравнение константы равновесия любого равновесного процесса в растворе [16] генетически связано с уравнением Измайлова:

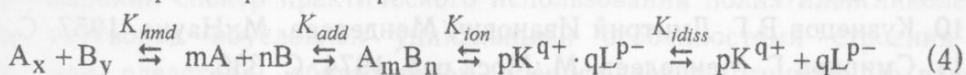
$$\ln K = \left(G^{vak} + \delta G_{sol}^{kov} + \frac{\delta \beta_{sol}}{\epsilon} \right) / RT \quad (2)$$

где G^{vak} — Гиббсова энергия переноса участников химического равновесия из растворителя в вакуум; δG_{sol}^{kov} — ковалентная составляющая разности энергий сольватации продуктов и реагентов; $\delta \beta_{sol}$ — аналогичная разность множителей при обратной диэлектрической проницаемости в кулоновских уравнениях для диполь-дипольного и ион-дипольного взаимодействий.

Аналогичное обобщение было сделано Н.А.Измайловым для зависимости от растворителя ЭДС гальванического элемента [1]:

$$E^0 = const + \frac{ze}{2} \cdot \sum \frac{1 - 1/\epsilon}{r_{Me,i}} + \sum \frac{\Delta G_{sol}}{zF} \quad (3)$$

Принципиальным достижением Н.А.Измайлова является обоснование общей схемы равновесий в растворах электролитов:



которая объединяет ряд последовательно протекающих стадий, характеризующих соответствующими константами равновесия: K_{hmd} — константа равновесия процесса гетеромолекулярной диссоциации; K_{add} — константа равновесия процесса образования продукта присоединения; K_{ion} — константа равновесия процесса образования ионного ассоциата; K_{idiss} — константа равновесия процесса электролитической диссоциации.

Эта общепринятая сегодня схема образования электролитного раствора в 30-40-х годах была далеко не очевидной. Между тем, она объясняет многие зако-

номерности, бывшие прежде безусловными. Так, становится ясным, что химические свойства растворителя, обуславливающие специфическую сольватацию, определяют протекание стадии ионного ассоциата, то есть образования ионофора из ионогена. Константа равновесия процесса электролитической диссоциации должна рассчитываться, исходя из равновесной концентрации ионного ассоциата, а не из аналитической концентрации растворенного компонента; в последнем случае находится константа, не имеющая физического смысла (вспомним кажущуюся малую константу диссоциации "гидроксида аммония").

Наконец, эта схема положила конец многочисленным спорам относительно условий возникновения электролитного раствора. Так, стало очевидным, почему жидкие аминокислотные комплексы, отлично проводящие ток в индивидуальном состоянии, в бензоловых растворах не проводят: диэлектрическая проницаемость таких растворов весьма низка, что обуславливает высокую энергию ион-ионного взаимодействия.

Есть единственный способ установления истинной ценности творения человеческого разума — проверка временем.

В 30-х годах прошлого века самыми популярными у большинства читающей публики были Нестор Кукольник и Загоскин. Полстолетия спустя Боборыкин по популярности превосходил Толстого, а композитор Ребиков — Чайковского. Время сделало свою главную работу — ранжировку.

Сегодня работы Н.А.Измайлова распространены много шире, чем три с лишним десятилетия назад, в дни его такой ранней кончины. Это еще одно свидетельство того, что Харьков дал мировой науке о растворах классика, чьи идеи лежат сегодня в основании многих важнейших разделов учения о растворах.

Литература

1. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.:Химия. 1976. 575 с.
2. Соловьев Ю.И. Сванте Аррениус. М.:Наука. 1990. 320 с.
3. Родный Н.И., Соловьев Ю.И. Вильгельм Оствальд. М.:Наука. 1969. 375 с.
4. Ostwald W. Lebenslinien: Eine Selbstbiographie. Leipzig. 1926. S. 286
5. Добротин Р.В., Соловьев Ю.И. Вант-Гофф. М.:Наука. 1977. 270 с.
6. Менделеев Д.И. Растворы. М.:Наука. 1959. 1163 с.
7. Соловьев Ю.И. История развития учения о растворах. М.:Наука. 1959. 581 с.
8. Добротин Р.В., Сторонкин А.В. Вестник Ленингр. ун-та. 1958. № 2. С. 157-171.
9. Сторонкин А.В., Добротин Р.В. Вопр. истории естествозн. и техн. 1957. В. 3. С. 14-23.
10. Кузнецов В.Г. Дмитрий Иванович Менделеев. М.:Наука. 1957. С. 413.
11. Смирнов Г. Менделеев. М.:Моск.раб. 1974. С. 336.
12. Менделеев Д.И. Основы химии, 8-е изд. СПб. 1908. С. 816.
13. Страдынь Я.П., Соловьев Ю.И. Павел Иванович (Пауль) Вальден. М.:Наука. 1988. С. 287.
14. Плотников В.А. В кн.: Работы по химии растворов и комплексных соединений. Киев: Изд. АН УССР. 1959. С. 3-71.
15. Пушкин А.С. Стихотворения и поэмы. М.:ГИХЛ. 1952. С. 465.
16. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.:Химия. 1990. С. 237.

Поступила в редакцию 13 июля 1998 г.

УДК 541.8.532.77

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ВОДА - ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ ГЛИКОЛЬ

© 1998 А.П.Красноперова

В интервале температур 273.15 К — 318.15 К исследованы физико-химические свойства (плотность, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, вязкость) бинарных растворителей вода — полиэтиленгликоль общей формулы $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OH}$, где n — число эфирных групп, во всей области составов. Рассчитаны избыточные молярные величины V_M^E , ε_M^E , η_M^E , η_M^E , квазитермодинамические характеристики активации вязкого течения $\Delta G_\eta^\ddagger$, $\Delta S_\eta^\ddagger$, $\Delta H_\eta^\ddagger$, средние энергии связи (E_H) в ассоциатах, образованных однородными и разнородными молекулами. Полученные данные обсуждаются с точки зрения влияния температуры, состава растворителя и числа эфирных групп на характер межмолекулярных взаимодействий в растворах вода — ПЭГ.

В последние годы стремительно возрастает интерес к исследованиям, посвященным разомкнутым аналогам краун-эфиров — олиго- и полиэтиленгликолям (ПЭГ), области применения которых быстро расширяются [1-4]. Гликоли успешно применяются в текстильной, пищевой, фармацевтической промышленности, в био- и экстракционной технологиях.

Так, экстракционная способность водных растворов оксиэтилированных гликолей по отношению к ионам металлов почти такая же, как у краун-эфиров, а в некоторых случаях даже выше [5-8].

Явным преимуществом таких систем является также возможность замены дорогостоящих краун-эфиров или органических, часто токсичных и взрывоопасных растворителей, на водный раствор инертного ПЭГ. Сравнительно недавно открыты криопротекторные свойства водных растворов ПЭГ [9-10]. Обнаружено, что они хорошо защищают клетки от повреждения при низкотемпературной консервации, легко переходят в стекловидное состояние с образованием надмолекулярных структур, существующих даже при концентрации 0.01% [11]. Широкий спектр практического использования полиэтиленгликолей и их водных растворов обусловлен уникальными особенностями строения их молекул и, как следствие, образованием специфических структур в водных растворах [1,10-16].

Одной из особенностей ПЭГ является их исключительная способность растворяться в воде [13,14], в то время как соседние гомологи этого ряда — полиметиленоксид и полипропиленоксид — в воде практически не растворяются.

Несмотря на то, что к настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по свойствам полиэтиленгликолей и их водных растворов [1,10-14], многие вопросы о конформации молекул ПЭГ в водном растворе, межчастичных взаимодействиях остаются до сих пор дискуссионными.

В связи с изложенным представляется интересным более детальное исследование характера межчастичных взаимодействий как в самих гликолях, так и в их водных растворах.

В настоящей работе обсуждаются результаты проведенных нами ранее исследований физико-химических свойств водных растворов ПЭГ общей формулы $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OH}$, где n — число эфирных групп от 0 до 8, методами волюмометрии, рефрактометрии, диэлькометрии и вискозиметрии в широком интервале температур и составов.

Объемные свойства и рефракция водных растворов оксиэтилированных гликолей. Из данных о плотности растворов вода — ПЭГ (диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ), тетраэтиленгликоль (ТТЭГ), полиэтиленгликоль с М.м. 300 (ПЭГ-300), полиэтиленгликоль с М.м. 400 (ПЭГ-400), а также этиленгликоль (ЭГ)) [17] рассчитаны величины избыточных молярных объемов (V_M^E):

$$V_M^E = V_M - \sum_{i=1}^2 x_i \cdot V_i^0, \quad (1)$$

где V_M , V_i^0 — молярные объемы раствора и i -го компонента соответственно; x_i — мольная доля i -го компонента.

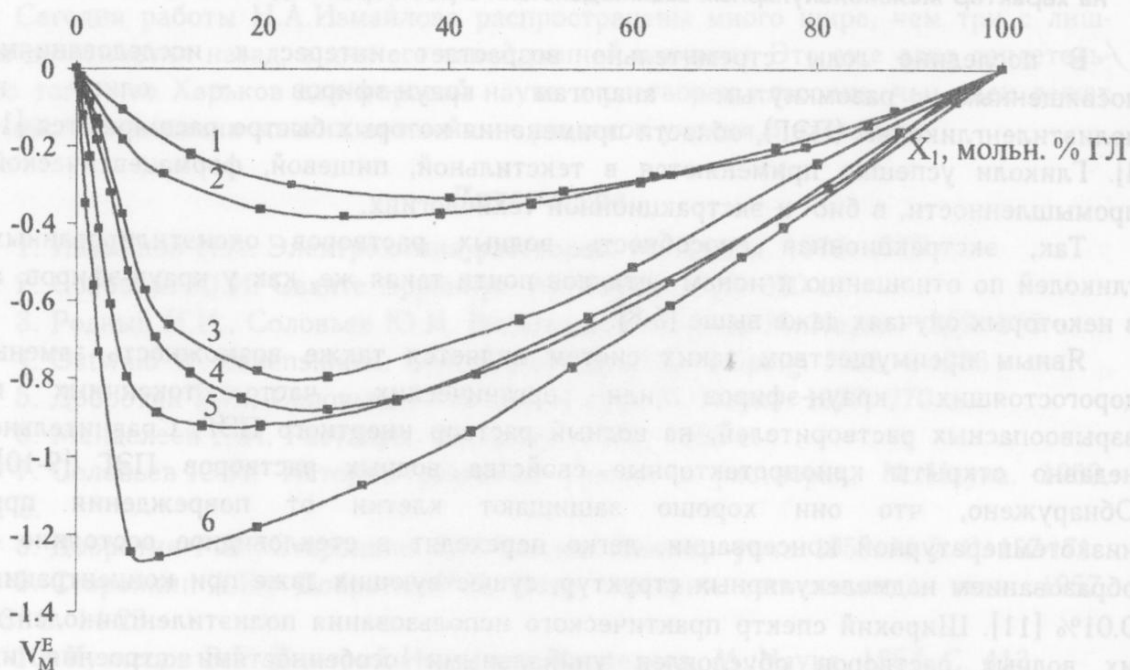


Рис.1. Зависимость избыточного молярного объема (V_M^E) в системе H_2O — ГЛ от состава при 298 К: 1 — ЭГ, 2 — ДЭГ, 3 — ТЭГ, 4 — ТТЭГ, 5 — ПЭГ-300, 6 — ПЭГ-400

На рисунке 1 представлены концентрационные зависимости V_M^E для рассматриваемых систем при 298.15 К. Как видно из рисунка, значения избыточного молярного объема смесей (V_M^E) во всей области составов отрицательны, что свидетельствует о том, что образование смесей вода — гликоль идет со сжатием. Величина сжатия составляет более 1%, что предполагает значительное взаимодействие

между компонентами смесей. Зависимости V_M^E от состава растворителя носят экстремальный характер и несимметричны.

Наибольшее сжатие наблюдается в системе H_2O — ПЭГ-400, минимальное — H_2O — ЭГ. По мере увеличения молекулярной массы гликоля, то есть с ростом числа эфирных групп (CH_2CH_2O) , абсолютные значения V_M^E увеличиваются, а экстремум при этом смещается в сторону меньшего содержания гликоля (0.33; 0.25; 0.20; 0.17; 0.08 и 0.06 для ЭГ, ДЭГ, ТЭГ, ТТЭГ, ПЭГ-300, ПЭГ-400 соответственно).

С ростом температуры величины V_M^E уменьшаются по абсолютной величине для всех исследуемых систем, что может быть интерпретировано с позиции высокого структурирования смешанного растворителя.

В литературе накоплен обширный экспериментальный материал по объемным свойствам бинарных жидких систем [18-20] и выделен ряд факторов (форма и размеры молекул смешивающихся компонентов, изменения в молекулярных ориентациях, различия в величине свободного объема, различия в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул, образование химических соединений), влияющих на величину и знак V^E . Вопрос о том, какие из этих факторов являются определяющими, окончательно не решен.

В обзоре Хан и Бензон [18] на примере большого количества бинарных жидкостей, компоненты которых ассоциированы за счет водородных связей, показано, что дисперсионные взаимодействия обычно вносят положительный вклад в V_M^E , а специфические взаимодействия между разнородными молекулами — отрицательный. Отрицательные значения V_M^E могут быть связаны также со структурным фактором, а также с различием размеров молекул. Причем чем больше это различие, тем больший отрицательный вклад оно вносит в V_M^E .

Несимметричность зависимости V_M^E от состава может свидетельствовать как о наличии специфических взаимодействий между молекулами H_2O и полярными группами ПЭГ, так и об образовании структурных модификаций молекул воды вокруг молекул ПЭГ (эффект образования "айсберга").

С увеличением числа оксиэтильных звеньев в молекуле ПЭГ, то есть по мере роста молекулярной массы, в механизме гидрофильного взаимодействия ПЭГ — H_2O уменьшается роль концевых ОН-групп, а вклад атомов эфирного кислорода становится преобладающим.

Из данных по показателю преломления [17] рассчитаны избыточные молярные показатели преломления n_M^E систем вода — ПЭГ. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости n_M^E рассматриваемых систем от состава при 298 К, которые подтверждают наличие сильного взаимодействия в изученных системах.

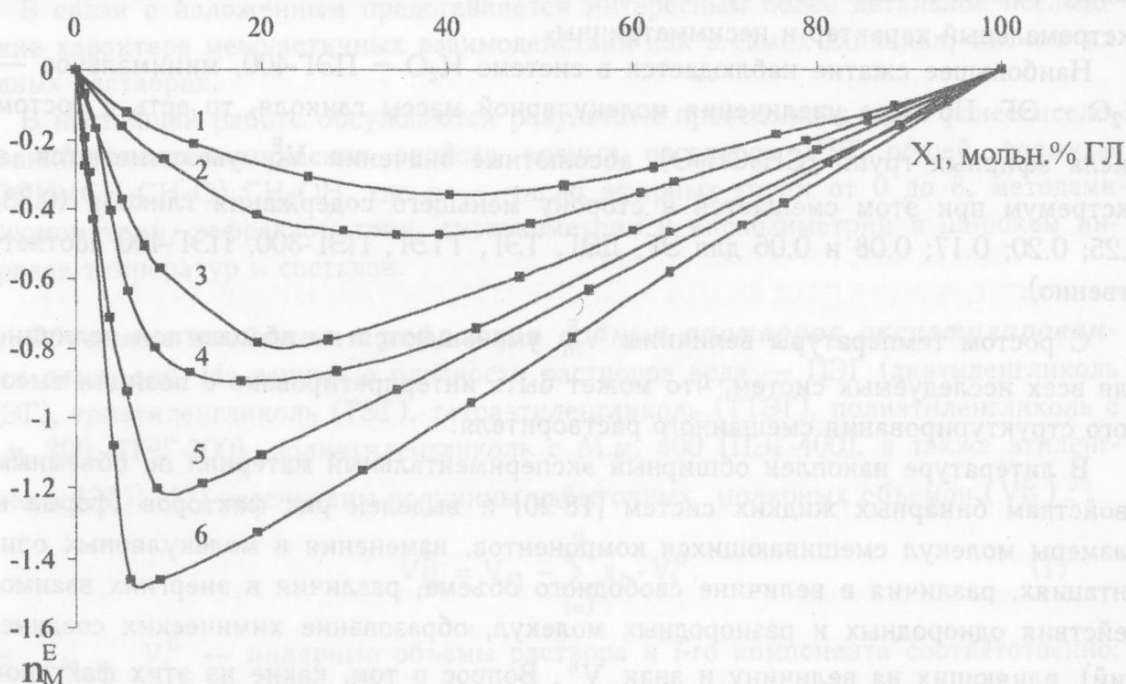


Рис.2. Зависимость избыточного молярного показателя преломления (n_M^E) в системе H_2O — ГЛ от состава при 298 К: 1 — ЭГ, 2 — ДЭГ, 3 — ТЭГ, 4 — ТТЭГ, 5 — ПЭГ-300, 6 — ПЭГ-400

Вязкость водных растворов оксиэтилированных гликолей. Известно, что вискозиметрия является одним из высокочувствительных и информативных методов физико-химического анализа двойных жидких систем, так как вязкость связана с силами межчастичных взаимодействий и структурой раствора. Полученные нами значения динамической вязкости водных растворов оксиэтилированных гликолей в интервале температур 288 К — 318 К приведены в [17, 21-24].

При увеличении числа эфирных групп вязкость возрастает (ЭГ — 16,6 мПа·с, ПЭГ-400 — 93 мПа·с), причем примерно на одну и ту же величину (10 мПа·с) на каждую группу (CH_2CH_2O) при 298 К, что имеет место также для одноатомных спиртов и гликолей ряда $HO(CH_2)_nOH$ с ростом числа групп $-CH_2-$ [25]. Вязкость гликолей сильно зависит от температуры, причем величина $\partial\eta/\partial T$ возрастает при переходе от воды к гликолям, а также в ряду гликолей с ростом числа эфирных групп.

Согласно теории Эйринга [26], одним из элементарных актов процесса вязкого течения ассоциированных жидкостей является перемещение отдельных молекул, а для образования активированного комплекса необходим разрыв некоторого числа водородных связей, то на основании меньшего температурного коэффициента вязкости воды по сравнению с гликолями можно заключить, что энергия водородных связей в воде выше, чем в рассматриваемых гликолях. Наличие в гликолях двух гидроксильных групп допускает возможность одновременного образования различных типов ассоциатов: от линейных цепочек до структуры типа пространственной сетки. Для диэтиленгликоля и более высоких гомологов возможно образование двух типов межмолекулярных водородных связей: более прочных, образованных

водородом и кислородом гидроксильных групп, и менее прочных, образованных водородом гидроксильных групп с эфирным кислородом. Чем выше молекулярная масса полиэтиленгликоля, тем вероятнее образование водородных связей второго типа. Об уменьшении прочности межмолекулярных водородных связей в исследуемом ряду свидетельствуют данные по ИК и ЯМР спектрам [27] и диэлектрической релаксации [28], которые согласуются с температурными коэффициентами вязкости.

Изотермы вязкости водных растворов гликолей при изученных температурах имеют вид выпуклых от оси состава кривых, что характерно для систем с сильным межчастичным взаимодействием.

Из данных о вязкости водных растворов гликолей рассчитаны величины избыточных молярных вязкостей (η_M^E):

$$\eta_M^E = \eta \cdot V_M - \sum_{i=1}^2 \eta_i \cdot x_i \cdot V_i^0 \quad (2)$$

где V_M , V_i^0 — молярные объемы раствора и i -го компонента соответственно; x_i — мольная доля i -го компонента;

Избыточные молярные вязкости для всех изученных систем $\eta_M^E < 0$, а их изотермы носят экстремальный характер и несимметричны (рис.3). По мере увеличения молекулярной массы гликоля абсолютные значения η_M^E увеличиваются, а экстремум смещается в область меньшего содержания гликоля. Хотя η_M^E и нельзя рассматривать как меру взаимодействия между молекулами компонентов, можно сказать, что чем больше абсолютное значение η_M^E , тем взаимодействие сильнее.

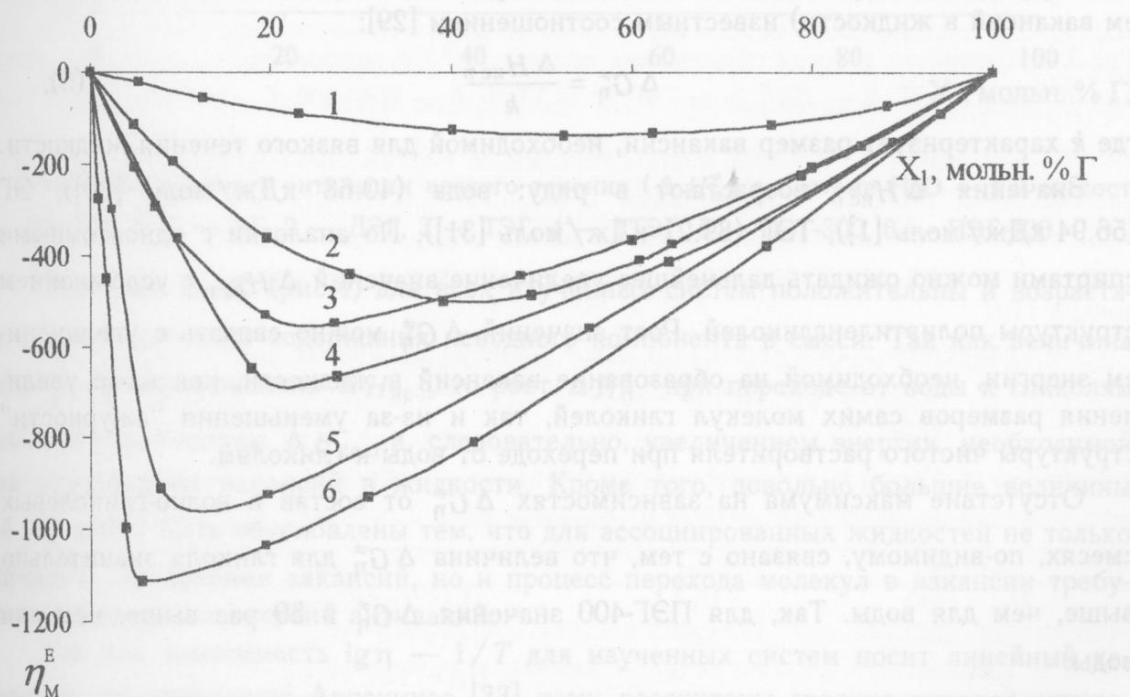


Рис.3. Зависимость избыточных молярных вязкостей (η_M^E) от состава в системах H_2O — ГЛ при 298 К: 1 — ЭГ, 2 — ДЭГ, 3 — ТЭГ, 4 — ТТЭГ, 5 — ПЭГ-300, 6 — ПЭГ-400

Политермическое исследование вязкости водных растворов гликолей позволило рассчитать квазитермодинамические характеристики активации вязкого течения: $\Delta G_{\eta}^{\#}$, $\Delta S_{\eta}^{\#}$, $\Delta H_{\eta}^{\#}$. Свободные энергии активации вязкого течения $\Delta G_{\eta}^{\#}$ были рассчитаны по уравнению Эйринга [26]:

$$\eta = \frac{h \cdot N}{V_M} \cdot \exp \left[\frac{\Delta G_{\eta}^{\#}}{RT} \right], \quad (3)$$

где η — вязкость (мПа·с); h — постоянная Планка; N — число Авогадро; V_M — молярный объем (л/моль);

Величины $\Delta S_{\eta}^{\#}$ найдены дифференцированием свободной энергии активации вязкого течения по температуре, а энтальпия активации ($\Delta H_{\eta}^{\#}$) — исходя из общего термодинамического соотношения:

$$\Delta G_{\eta}^{\#} = \Delta H_{\eta}^{\#} - T \cdot \Delta S_{\eta}^{\#} \quad (4)$$

Полученные значения термодинамических характеристик активации вязкого течения при температурах 288-318 К были опубликованы нами ранее [17, 21-24]. Значения изменения энергии Гиббса ($\Delta G_{\eta}^{\#}$) процесса активации вязкого течения для всех изученных систем положительны и возрастают по мере увеличения содержания гликоля в растворах. Полная энергия активации вязкого течения представляет собой сумму энергий, необходимых для образования вакансий в жидкости (незанятого равновесного положения) и перехода молекулы жидкости в эту вакансию. Энергия Гиббса процесса активации вязкого течения связана с тепловым эффектом испарения (так как оба эти процесса сопровождаются образованием вакансий в жидкости) известным соотношением [29]:

$$\Delta G_{\eta}^{\#} = \frac{\Delta H_{исп}}{k} \quad (5),$$

где k характеризует размер вакансии, необходимой для вязкого течения жидкости.

Значения $\Delta H_{исп}$ возрастают в ряду: вода (40.68 кДж/моль [30]), ЭГ (56.94 кДж/моль [1]), ТЭГ (89.21 кДж/моль [31]). По аналогии с одноатомными спиртами можно ожидать дальнейшее увеличение значений $\Delta H_{исп}$ с усложнением структуры полиэтиленгликолей. Рост значений $\Delta G_{\eta}^{\#}$ можно связать с увеличением энергии, необходимой на образование вакансий в жидкости, как из-за увеличения размеров самих молекул гликолей, так и из-за уменьшения “ажурности” структуры чистого растворителя при переходе от воды к гликолям.

Отсутствие максимума на зависимостях $\Delta G_{\eta}^{\#}$ от состав в водно-гликолевых смесях, по-видимому, связано с тем, что величина $\Delta G_{\eta}^{\#}$ для гликоля значительно выше, чем для воды. Так, для ПЭГ-400 значения $\Delta G_{\eta}^{\#}$ в 80 раз выше, чем для воды.

Изменения энтропии в процессе активации вязкого течения ($\Delta S_{\eta}^{\#}$) во всей области составов смесей вода-гликоль положительны, что свидетельствует о более высоком значении энтропии активированного состояния по сравнению с исходным.

Значения $\Delta S_{\eta}^{\#}$ в гликолях выше, чем в воде, что можно связать с более высокой упорядоченностью структуры воды. Льдоподобная модель строения жидкой воды предполагает наличие достаточно больших пустот в ее структуре. Гликоли, хотя и образуют пространственную сетку водородных связей [28, 32], по-видимому, не имеют пустот, соизмеримых с их молекулами, и вероятность образования вакансий у них меньше, чем в воде.

При небольших содержаниях гликолей в смесях вода-гликоль изотермы $\Delta S_{\eta}^{\#}$ проходят через максимум.

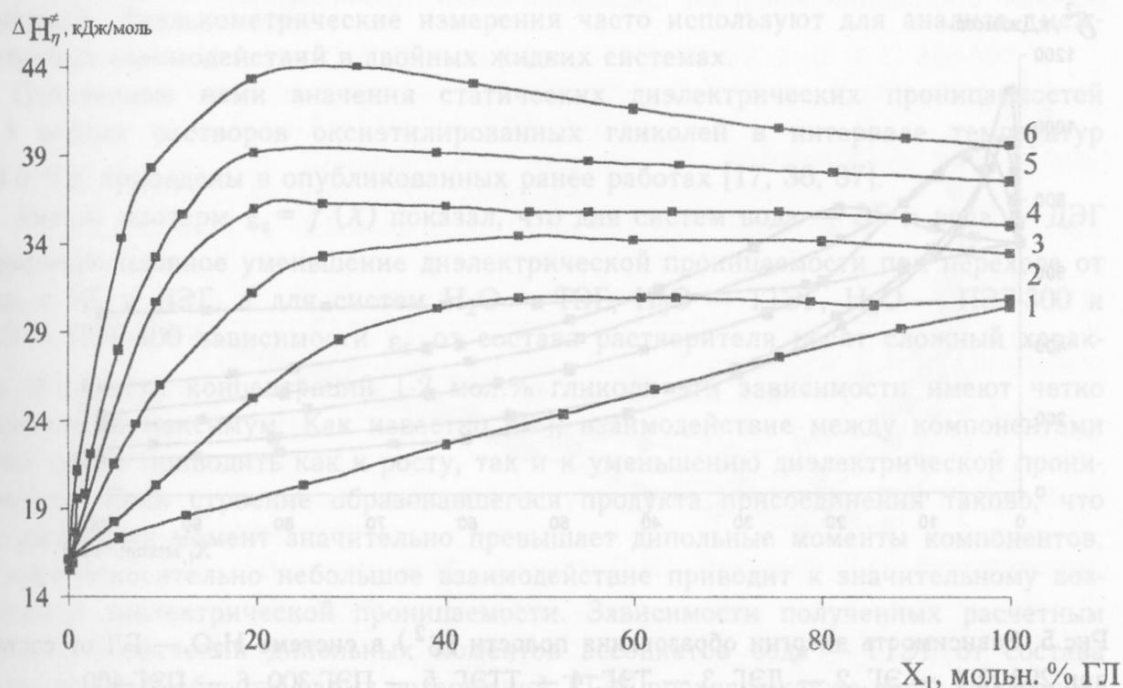


Рис.4. Зависимость энтальпии вязкого течения ($\Delta H_{\eta}^{\#}$) в системе H_2O — ГЛ от состава при 298 К: 1 — ЭГ, 2 — ДЭГ, 3 — ТЭГ, 4 — ТТЭГ, 5 — ПЭГ-300, 6 — ПЭГ-400

Значения $\Delta H_{\eta}^{\#}$ (рис.4) для всех изученных систем положительны и возрастают при увеличении содержания неводного компонента в смеси. Так как величина $\Delta H_{\eta}^{\#}$ пропорциональна $\Delta H_{исп}$, то рост $\Delta H_{\eta}^{\#}$ при переходе от воды к гликолям вызван увеличением $\Delta H_{исп}$ и, следовательно, увеличением энергии, необходимой на образовании вакансий в жидкости. Кроме того, довольно большие величины $\Delta H_{\eta}^{\#}$ могут быть обусловлены тем, что для ассоциированных жидкостей не только процесс образования вакансий, но и процесс перехода молекул в вакансии требуют значительных энергий активаций.

Так как зависимость $\lg \eta - 1/T$ для изученных систем носит линейный характер, по уравнению Аррениуса [33] нами рассчитаны средние энергии активации вязкого течения (E_A), которые, в свою очередь, были использованы для расчета плотности энергии когезии (δ^2) по методу, предложенному Гордоном [34]:

$$\delta^2 = \frac{E_A}{V_M} \quad (6)$$

Согласно Гордону [34], плотность энергии когезии является мерой энергии, необходимой для образования в среде растворителя полости, размеры которой достаточны для размещения в ней молекул растворенного вещества. Чем более структурирован растворитель, тем большие затраты энергии необходимы на образование в нем полости, тем большие значения величины δ^2 .

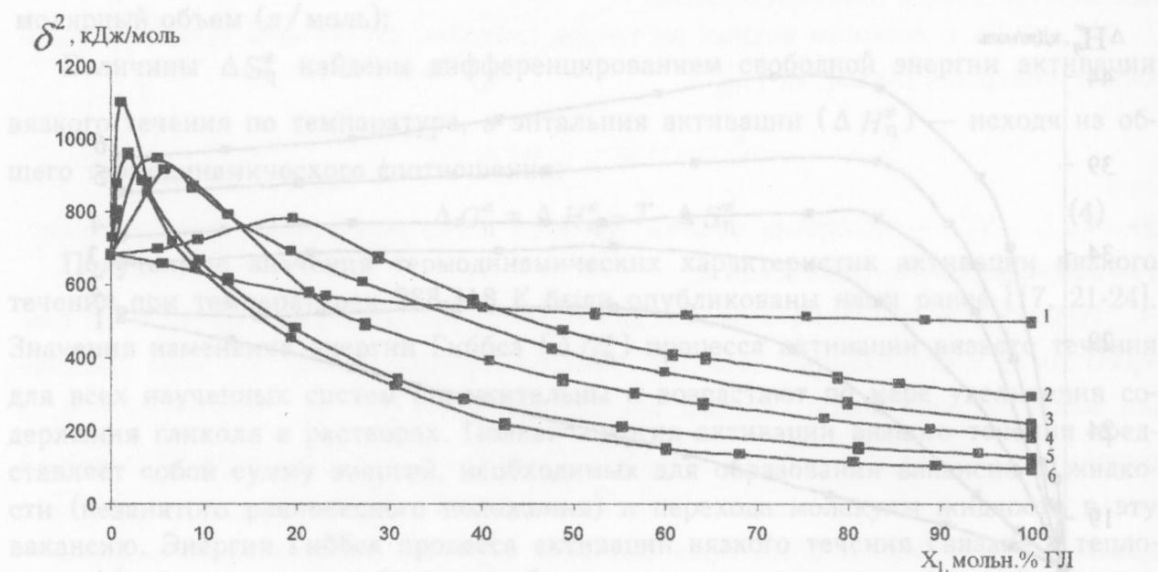


Рис.5. Зависимость энергии образования полости (δ^2) в системе H_2O — ГЛ от состава при 298 К: 1 — ЭГ, 2 — ДЭГ, 3 — ТЭГ, 4 — ТТЭГ, 5 — ПЭГ-300, 6 — ПЭГ-400

На изотермах $\delta^2 = f(N)$ водно-гликолевых систем наблюдается максимум в разбавленной области концентраций неводного компонента (рис. 5). Появление вышеописанного экстремума в области малых содержаний гликоля является следствием усиления межмолекулярного взаимодействия в растворах при переходе от воды к ПЭГ.

По уравнению Панченкова [35] нами оценены величины энергий связи (E_P) в ассоциатах, образованных однородными и разнородными молекулами в системах вода — ПЭГ (табл. 1).

Таблица 1. Средние энергии связи в ассоциатах, образованных однородными и разнородными молекулами в системах вода — ПЭГ E_P (кДж/моль)

Система	E_P	Система	E_P
H_2O - H_2O	16.7	H_2O -ДЭГ (30мол.%)	53.8
ДЭГ-ДЭГ	32.7	H_2O -ТЭГ (25мол.%)	64.2
ТЭГ-ТЭГ	34.5	H_2O -ТТЭГ (15мол.%)	78.8
ТТЭГ-ТТЭГ	37.6	H_2O -ПЭГ-300 (8мол.%)	100.2
ПЭГ-300-ПЭГ-300	39.4	H_2O -ПЭГ-400 (6мол.%)	141.3
ПЭГ-400-ПЭГ-400	39.8		

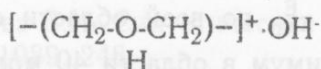
Хотя это довольно грубые оценки действительной энергии межчастичного взаимодействия, все же можно сделать вывод, что смешанные ассоциаты вода-гликоль энергетически более выгодны, чем ассоциаты вода-вода и гликоль-гликоль. На изотермах E_{Γ} — состав для всех изученных систем наблюдается экстремум, положение которого с ростом числа эфирных групп в гликолях смещается в сторону меньшего содержания гликоля. Влияние числа эфирных групп сказывается также на высоте экстремума: чем больше число эфирных групп в гликоле, тем выше экстремум на изотермах E_{Γ} — состав (табл. 1).

Диэлектрические свойства водных растворов оксиэтилированных гликолей. Диэлькометрические измерения часто используют для анализа межчастичных взаимодействий в двойных жидких системах.

Полученные нами значения статических диэлектрических проницаемостей (ϵ_s) водных растворов оксиэтилированных гликолей в интервале температур 273-318 К приведены в опубликованных ранее работах [17, 36, 37].

Анализ изотерм $\epsilon_s = f(X)$ показал, что для систем вода — ЭГ и вода — ДЭГ характерно плавное уменьшение диэлектрической проницаемости при переходе от воды к ЭГ и ДЭГ, а для систем H_2O — ТЭГ, H_2O — ТТЭГ, H_2O — ПЭГ-300 и H_2O — ПЭГ-400 зависимости ϵ_s от состава растворителя носят сложный характер. В области концентраций 1-2 мол.% гликоля эти зависимости имеют четко выраженный максимум. Как известно [38], взаимодействие между компонентами смеси может приводить как к росту, так и к уменьшению диэлектрической проницаемости. Если строение образовавшегося продукта присоединения таково, что его дипольный момент значительно превышает дипольные моменты компонентов, то даже относительно небольшое взаимодействие приводит к значительному возрастанию диэлектрической проницаемости. Зависимости полученных расчетным путем [39] значений дипольных моментов ассоциатов вода — ТТЭГ от состава растворителя в области малых содержаний ТТЭГ проходят также через максимум.

Появление максимума на изотермах диэлектрической проницаемости водных растворов ПЭГ может быть обусловлено образованием соединений оксониевого типа [40] вследствие взаимодействия эфирных мостиков гликоля с молекулами воды:



В результате такого взаимодействия происходит ионизация смешанного растворителя. Можно предположить, что в таких растворах должен наблюдаться максимум электрической проводимости. С целью подтверждения сделанного нами предположения была исследована электрическая проводимость водных растворов оксиэтилированных гликолей. Обнаруженный при этом максимум на зависимости удельной электрической проводимости от состава совпадает с областью максимума диэлектрической проницаемости.

В соответствии с известными рекомендациями [41], для анализа межчастичных взаимодействий в смешанных системах вода — гликоль статическая диэлектрическая (ϵ_s) проницаемость была нами преобразована в молярную диэлектрическую проницаемость (ϵ_M):

$$\epsilon_M = \frac{\epsilon_s}{V_M} \quad (5)$$

Из данных о значениях ϵ_M растворов вода — ПЭГ рассчитаны избыточные молярные диэлектрические проницаемости ϵ_M^E .

На рисунке 6 представлены зависимости избыточных молярных диэлектрических проницаемостей от состава системы H_2O —гликоль при 298.15 К. Зависимость ϵ_M^E от состава для смесей вода—ПЭГ с числом эфирных групп 2-8 носит сложный характер и характеризуется наличием двух экстремумов. В области малых содержаний гликолей 1-2 мол.% на изотермах ϵ_M^E наблюдается максимум. Положительные отклонения молярной диэлектрической проницаемости от аддитивности

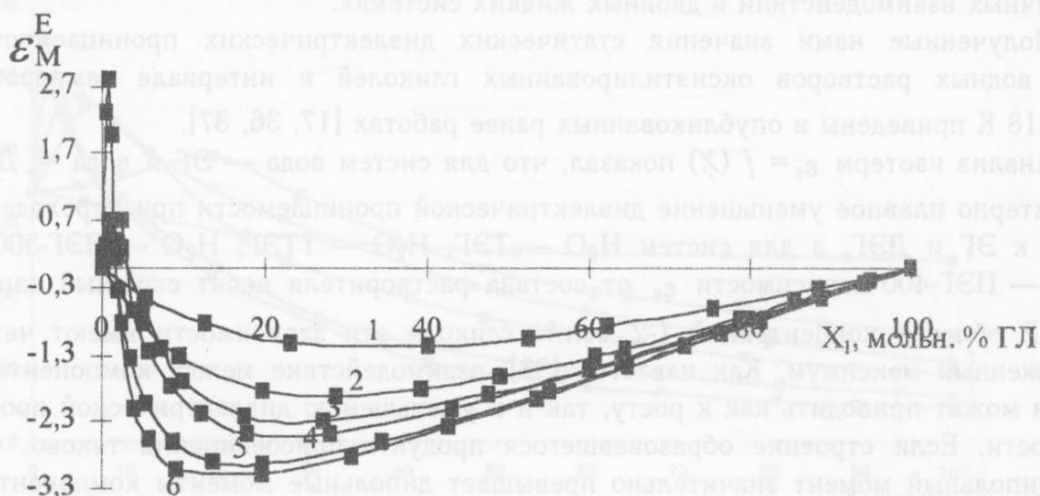


Рис.6. Зависимость избыточных молярных диэлектрических проницаемостей (ϵ_M^E) от состава в системах H_2O — ГЛ при 298 К: 1 — ЭГ, 2 — ДЭГ, 3 — ТЭГ, 4 — ТТЭГ, 5 — ПЭГ-300, 6 — ПЭГ-400

для водных растворов оксиэтилированных гликолей обусловлено образованием оксониевых ионов, суммарный дипольный момент которых выше дипольных моментов чистых растворителей.

Для ЭГ и ДЭГ значения ϵ_M^E по всей области составов отрицательны, а их изотермы проходят через минимум в области 40 мол.% ЭГ, 34 мол.% ДЭГ. Для водных растворов оксиэтилированных гликолей, начиная с концентрации гликоля 1-2 мол.% значения ϵ_M^E отрицательны, а изотермы проходят через минимум. С ростом числа эфирных групп в гликолях значения ϵ_M^E становятся более отрицательными, а минимум смещается в сторону меньших значений концентраций гликоля в воде. Обычно отрицательные значения ϵ_M^E связывают с ориентационным упорядочением, разрушением ассоциатов вода-вода и гликоль-гликоль и образованием ассоциатов вода-гликоль.

Анализируя изотермы избыточных величин $\epsilon_M^E = f(X)$, $V_M^E = f(X)$, $p_M^E = f(N)$, $\eta_M^E = f(N)$, можно заметить, что экстремумы на этих зависимостях для каждой системы лежат в одной и той же области состава. Этот состав обычно связывают со стехиометрией образующегося в системе комплекса. В изученных смесях вода — гликоль можно предположить образование ассоциатов следующих составов:

$\text{ЭГ} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$, $\text{ДЭГ} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$, $\text{ТЭГ} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$, $\text{ТТЭГ} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$,
 $\text{ПЭГ-300} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 12$, $\text{ПЭГ-400} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 16$.

Полученные результаты физико-химических исследований согласуются с моделями разбавленных водных растворов полиэтиленгликолей [13, 16, 42, 43], согласно которым количество молекул воды, приходящихся на одно мономерное звено, колеблется от 2 до 3.

Литература

1. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М: Химия, 1976. 262 с.
2. Барабанов В.А., Давыдова С.Л. Высокомолекулярные соединения. 1982. Т. (А)24. №5. С. 899-926.
3. Крон Т.Е., Цветков Е.Н. Успехи химии. 1990. Т. 59. вып. 3. С 483-508.
4. Бектуров Е.А., Хамзамулина Р.Э., Бакауова З.Х. и др. Молекулярные комплексы полимеров. Алма-Ата: Наука, 1988, 176 с.
5. Нифантьева Т.И., Шкинев В.И., Спиваков В.Я., Золотов Ю.А. Журнал аналит. химии. 1989. Т. 44. вып. 8. С. 1368-1374.
6. Нифантьева Т.И., Шкинев В.И., Спиваков В.Я., Золотов Ю.А. ДАН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 107-110.
7. Назаренко А.Ю., Монастырский А.Н., Ястрембович Б.П. Укр. химич журнал. 1984. Т. 50. № 7. С. 738-742.
8. Смирнов И.В., Дзюба Н.К., Бабаин В.А., Толчинский С.Е. Радиохимия. 1990. № 4. С. 62-67.
9. Пушкарь Н.С., Шраго М.И., Белоус А.М., Калугин Ю.В. Криопротекторы. Киев: Наук. думка, 1978. 204 с.
10. Криоконсервирование клеточных суспензий. (Под ред. А.А.Цуцаевой). Киев. Наук. думка, 1983. 240 с.
11. Усков И.А., Цыпляева А.М., Кленин В.И., Раевский В.С. Высокомолек. соединения. 1976. Т. 18. № 14. С. 243-246.
12. Зинченко В.Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в водных растворах полиэтиленгликолей, некоторых белков и аминокислот методом ЯМР. канд. дис. Харьков. 1978. 204 с.
13. Погребняк В.Г. Течение и молекулярная структура водных растворов полиэтиленгликолей. канд. дис. Донецк. 1979. 120 с.
14. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе окиси этилена. М.: Химия., 1982. 752 с.
15. Бектуров Е.А. Бакауова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1989. 248 с.
16. Торяник А.И. Журнал структурной химии. 1984. Т. 25. № 3. С. 49-53.
17. Юхно Г.Д. Межмолекулярные взаимодействия и растворимость одно-одновалентных электролитов в оксиэтилированных гликолях и их смесях с водой. Дис. ... канд. хим. наук. Харьков. 1991. 225 с.
18. Handa V.P., Benson G.G. Fluid phase equil. 1979. V. 3. №2-3. P. 185-249.
19. Cibulka J., Holub R. Chem. Listy. 1978. R. 72. P. 457-508.
20. Prolongo M.C., Masegosa R.M. J. Phys Chem. 1984. V. 88. №10. P. 2163-2167.
21. Красноперова А.П., Юхно Г.Д. Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 12. С. 1253-1255.
22. Красноперова А.П., Юхно Г.Д. Вестник ХГУ. 1985. № 275. С. 15-19.
23. Красноперова А.П., Боур-Москаленко З.О. Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 1. С. 25-28.
24. Красноперова А.П., Юхно Г.Д., Пиляева Т.С. Вестник ХГУ. 1987. № 300. С.32-37.

25. Сафонова Л.П. Термодинамические характеристики сольватации $\Sigma(\text{Na}^+ \text{Cl}^-)$ в водных растворах гликолей гомологического ряда $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=2-4$). Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1981. 185 с.
26. Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М: Ин. лит. 1948. 464 с.
27. Красноперова А.П., Суров Ю.Н., Пивненко Н.С. Журнал общей химии. 1995. Т. 65. В. 12. С. 2053-2057.
28. Левин В.В., Подловченко Т.В. Физика и физико-химия жидкостей. 1973. № 2. С. 27-45.
29. Ewell R.H., Eyring H.J. Chem. Phys. 1937. Vol. 5. P. 726-736.
30. Рябин В.А., Остроумов М.А., Скит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия. 1977. С. 450.
31. Curme G.O. Glycols. New-York. Reinhold Publ. Corp. 1953. 389 p.
32. Thomas L.H., Meatyard R.J. Chem. Soc. A. 1966. № 1. P. 92-96.
33. Карапетьянц М.Х. Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа. 1975. 113 с.
34. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М: Мир. 1979. 712 с.
35. Панченков Т.М. К вопросу о расчете абсолютных значений вязкости жидкостей. Ж. физ. химии, 1950. Т. 29. № 11. С. 1390-1404.
36. Красноперова А.П., Юхно Г.Д., Николов О.Т., Жилияков Т.А. Укр. хим. журн. 1994. Т. 60. № 2. С. 167-170.
37. Красноперова А.П., Юхно Г.Д. Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. В. 6. Р. 927-931.
38. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л: Химия. 1973. 376 с.
39. Morenas M. and Douheret G. Thermochim. Acta. 1978. V. 25. № 2. P. 217-224.
40. Wurzburg B. Z. anal. Chem. 1950. Bd. 130. S. 105-186.
41. Афанасьев В.Н., Крестов Г.А. Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 620-623.
42. Зинченко В.Д., Манк В.В., Моисеев В.А., Овчаренко Ф.Д. Коллоид. журн. 1977. Т. 39. С. 30-35.
43. Liu K.-J., Parsons J.L. Macromolecules. 1964. V. 2. P. 524-535.

Поступила в редакцию 14 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. A.P.Krasnoporyova. Physico-chemical properties and some features of intermolecular interactions in water-oxyethylated glycol binary solvents.

Physico-chemical properties (density, dielectrical permeability, refractive index, viscosity) of water-polyethyleneglycol solvents were studied for the wide range of binary solvent compositions in the temperature range of 273.15-318.15 K.

The general formula of the binary water-polyethylene-glycol solvents is $\text{HO}-\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OH}$, where n is the number of ether radicals.

Excessive molar values of V_M^E , ε_M^E , n_M^E , η_M^E ; quasi-thermodynamic activation characteristics of viscose current ($\Delta G_\eta^\ddagger$, $\Delta S_\eta^\ddagger$, $\Delta H_\eta^\ddagger$), average bond energies (E_n) for associates consisting of different molecules were calculated.

The data obtained are discussed in terms of temperature, solvent composition and number of ether radicals and the character of interparticle interactions in water-PEG solutions is examined.

УДК 541.8

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ КОМПЛЕКСИТОВ

© 1998 Л.В.Мирошник

Обобщены данные потенциометрических исследований кислотных свойств волокнистых комплекситов, содержащих амидоксимные, гидроксамовые и карбоксильные группы, в воде, метаноле и водно-органических смесях (вода - метанол, вода - диметилсульфоксид, вода - 1,4 - диоксан) переменного состава при различных ионных силах и температурах. На основе расчета термодинамических характеристик процессов диссоциации установлено ослабление кислотных свойств групп с ростом содержания неводного компонента в смесях. Показано, что характер этих изменений определяется природой группы, растворителя и матрицы полимера, а также эффектами сольватации и специфическими взаимодействиями.

Исследование влияния природы растворителя на реакционную способность функциональных групп в полиэлектролитах является одной из фундаментальных проблем физической химии полимеров. Она получила свое развитие, главным образом, при изучении поведения гранулированных ионообменных (ионитов) и комплексообразующих (комплекситов) смол в неводных и смешанных средах.

Качественно новой модификацией гранулированных комплекситов являются комплексообразующие волокна, которые благодаря особенностям морфологии полимерных цепей имеют ряд преимуществ перед гранулированными аналогами. Такие сведения стимулировали в последние 10 лет исследования реакционной способности волокнистых комплекситов для водных и водно-солевых систем в различных реакциях, например, кислотно-основной диссоциации, комплексообразования, редокс-процессах. Однако для неводных и водно-органических смесей подобного рода данные отсутствуют.

Настоящая работа предпринята для восполнения этого пробела. Ее целью явилось изучение влияния природы и состава растворителя (при различных ионных силах I и температурах) на кислотные свойства волокнистых комплекситов, содержащих амидоксимные, гидроксамовые и карбоксильные группы.

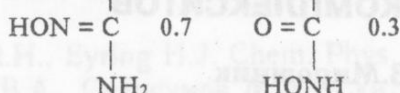
Объекты и методы исследования. В исследованиях использованы волокна-полиэлектролиты двух типов: 1) на основе привитого сополимера целлюлозы и полиакрилонитрила (ЦПАН) и 2) ПАН-волокно (промышленный нитрон). Первый полиэлектролит — комплексит ЦГ, полученный химической модификацией ЦПАН - волокна, содержит группы гидроксамовой (Г) кислоты и амидоксима (А). Второй полимер — комплексит НАГ, синтезированный модификацией промышленного нитрона, наряду с группами А и Г имеет в полимерных цепях небольшой процент карбоксильных (К) групп. Соотношение групп в ЦГ соответствует Г : А = 1 : 2.33, в НАГ — Г : А : К = 1 : 2.5 : 0.33. В качестве растворителей использованы смеси вода - метанол (H_2O - MeOH) с мольной долей (м.д.) MeOH 0.19; 0.36; 0.83; 1.0, вода - диметилсульфоксид (H_2O - DMSO) с м. д. DMSO 0.06; 0.13; 0.26;

0.48, вода - 1,4-диоксан (H_2O - Diox) с м.д. Diox 0.049; 0.17; 0.32. В работе применяли методы рН-метрического титрования, ИК-спектроскопии, элементного функционального анализов.

На основании экспериментальных данных, полученных указанными методами предложено условное строение элементарных звеньев комплекситов в виде:

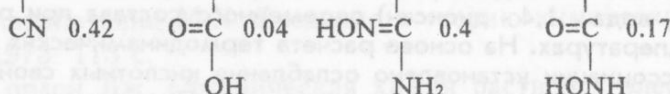
КОМПЛЕКСИТ ЦГ

Целлюлоза ... $-(CH_2-CH)-\dots-(CH_2-CH)-\dots$



КОМПЛЕКСИТ НАГ

$-(CH_2-CH)-\dots-(CH_2-CH)-\dots-(CH_2-CH)-\dots-(CH_2-CH)-\dots$



Для проведения серийного эксперимента волокна предварительно переводили в водородную форму (Н-форма) путем обработки их раствором 0.2 моль/л HCl. При последующей промывке водой (от избытка HCl) происходит гидролиз солевых форм А групп, вследствие чего они переходят в водородно-гидратно-солевою ($H/OH, Cl^-$) форму, а Н-форма сохраняется для Г и К групп. Поэтому определение полной обменной емкости (ПОЕ, мг-экв/г) комплекситов проводили с учетом существования промежуточных смешанных форм по методике, специально разработанной для полиамфолитов [1].

Исходя из данных о % N (общего и аминного в А группах) и эквивалентной массы элементарных звеньев комплекситов, согласно [1], рассчитаны теоретические значения ПОЕ* и обменной емкости (g_m^* , мг-экв/г), характеризующие общую концентрацию и концентрацию отдельных функциональных групп соответственно. Значения ПОЕ* для комплексита ЦГ составляют 6.6 мг-экв/г, для НАГ — 8.2 мг-экв/г.

Экспериментально найденные величины ПОЕ приведены в таблице 1. Как видно, ПОЕ не всегда близки значениям ПОЕ*. Причиной может быть наличие “неактивного” азота, соответствующие группы которого не проявляют ионообменных свойств в конкретных растворителях.

Экспериментальные значения g_m находили из статических данных по методике, приведенной в [1]. Было установлено, что с ростом рН g_m сначала возрастают, затем при определенных значениях рН, соответствующих нейтрализации отдельных функциональных групп, достигают постоянства, а при $pH > 11$ (когда все группы нейтрализованы) g_m совпадают с ПОЕ комплекситов [2]. Увеличение I до значений, равных 0.1 М, приводит к небольшому росту g_m (0.1 - 0.2 мг-экв/г) для каждой функциональной группы комплексита ЦГ, но не изменяет характер зависимости g_m - рН. В случае НАГ рост I (особенно при $I > 0.3$) сопровождается резким увеличением g_m (0.8 - 1.2 мг-экв/г). На зависимостях $g_m = f(pH)$ появляются четкие ступени. Значения g_m , соответствующие этим ступеням, характеризуют количество нейтрализованных функциональных групп. В сильнощелочных средах g_m достигают значений ПОЕ.

Таблица 1. Ионообменные характеристики комплекситов

Раствори- тель	Состав сме- си, м.д.не- водного компо- нента	ПОЕ, мг-экв/г			
		Комплексит ЦГ		Комплексит НАГ	
		по 0.1 М NaOH	по 0.1 М HCl	по 0.1 М NaOH	по 0.1 М HCl
H ₂ O-MeOH	0.00	4.3	2.4	5.8	3.3
	0.19	4.6	2.8	4.0	2.7
	0.36	5.3	3.2	2.6	1.5
	0.83	4.1	2.7	3.0	1.1
	1.00	2.6	1.8	1.9	1.0
H ₂ O-DMSO	0.06	3.0	2.1	4.0	2.5
	0.13	4.0	2.7	5.5	2.9
	0.26	6.4	3.5	6.6	4.0
	0.48	8.7	4.1	8.5	4.9
H ₂ O-Diox	0.049	5.1	3.0	3.8	1.8
	0.17	4.9	3.2	4.5	2.4
	0.32	6.6	3.9	5.5	2.9

Константы кислотной диссоциации полимеров определяли по данным потенциометрического титрования в отсутствие фонового электролита и при $I = 0.025$; 0.035 ; 0.05 ; 0.075 ; 0.1 в интервале температур $298 - 358$ К (для комплексита ЦГ) и I , равных 0.5 и 1.0 при $T = 298$ К (для комплексита НАГ) по методике, описанной в работе [2]. Концентрацию противоионов (Cl^- , Na^+) в волокнах для данной степени диссоциации α функциональных групп находили аргентометрическим и атомно-абсорбционным методами. Степень сольватации комплекситов характеризовали, исследуя их набухаемость [2, 3].

Анализ полученных результатов позволил выявить различия в физико-химических свойствах комплекситов при переходе от водных к водно-органическим и неводным средам. Они очевидны из сопоставления ионообменных характеристик (табл. 1), которые свидетельствуют о существенном изменении концентрации активных функциональных групп. Причиной могут быть различия в основности и сольватирующей способности растворителей по отношению к ионам, молекулам, макроионам и макромолекулам в целом. Это подтверждают исследования зависимости набухаемости (W , %) полимеров от pH раствора. Набухаемость является косвенной характеристикой степени сольватации объектов. Типичный пример таких кривых приведен на рис. 1.

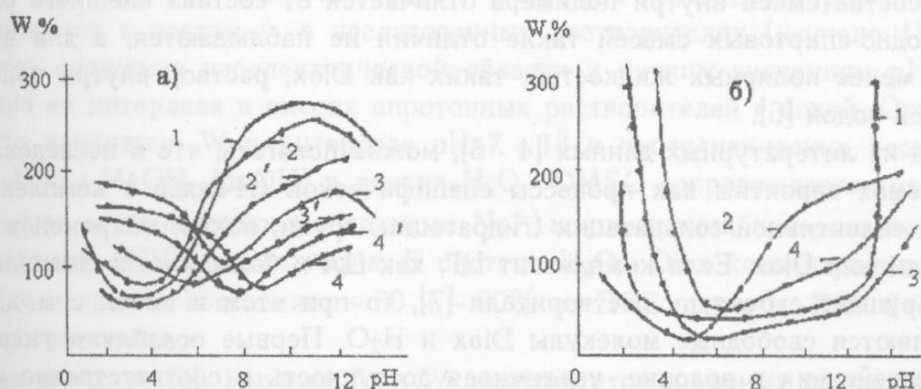


Рис. 1. Зависимость набухаемости (W , %) комплексита ЦГ (а), НАГ (б) от pH среды ($T = 298$ К): (а) - при $I = 0.0$ (1) - H₂O; смеси с м.д. Diox 0.049 (2, 2'), 0.17 (3, 3'), 0.32 (4, 4') при $I = 0.0$ (2 - 4) и $I = 0.05$ (2' - 4') соответственно; (б) - в H₂O при $I = 0.1$ (1), 1.0 (2), (3), (4) - смесь 0.32 м.д. Diox при $I = 0.1$ и 1.0 соответственно.

Набухаемость. На кривых имеется изoeлектрическая область с минимумом W , свидетельствующая о принадлежности полимеров к полиамфолитам. Для ЦГ в отсутствие низкомолекулярной соли добавки неводного компонента сдвигают эту область в щелочную среду, уменьшая W полимера. Ранее было показано, что характер изменения W в MeOH , H_2O - MeOH , H_2O - DMSO определяется диэлектрической проницаемостью (ϵ) среды, основностью растворителей, их структурой, то есть факторами, влияющими на сольватацию и значения α групп. При этом наблюдается соответствие между изменением W [2, 3] и ПОЕ комплекситов (табл. 1)

В смесях H_2O - Diox характер изменения кривых набухания близок к аналогичным данным для систем H_2O - DMSO . Однако здесь величины W в кислой и щелочной средах примерно одинаковы (рис. 1а). Diox , как и DMSO , относится к апротонным электронодонорным растворителям [4]. В отличие от H_2O и DMSO он имеет низкие значения ϵ и параметра полярности, меньшие величины донорных и акцепторных чисел, энтальпий гидратации [5]. Энергия Н-связей между Diox и H_2O $\sim$ на 2 - 4 кДж/моль меньше, чем связи H_2O - H_2O , H_2O - DMSO [4]. Добавки Diox (м.д. 0.1 - 0.2) к воде упрочняют ее структуру вследствие образования (за счет Н-связей между H_2O и Diox) ассоциатов $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которые представляют собой малоустойчивые соединения типа менделеевских гидратов. Рост м.д. Diox (≥ 0.3) разрушает Н-связи в H_2O и растворитель переходит к неводоподобной структуре. При этом преобладают ассоциаты типа $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4]. Известно также, что дипольный момент молекул H_2O увеличивается в Diox . Наблюдается так называемый "диоксанный эффект".

Полученные нами данные не удается объяснить исходя из какого-либо одного физико-химического параметра растворителя. В таких случаях рассматривают совокупность свойств полимера и растворителя. В частности, несмотря на наличие в макромолекулах целлюлозы (ЦЛ) гидрофобных пиранозных циклов, авторы [5] считают, что свойства систем ЦЛ - растворитель обусловлены, главным образом, Н-связями. Апротонные растворители (DMSO , Diox) при контакте с ЦЛ и ее производными нарушают гидрофобные взаимодействия и сорбируются матрицей волокон за счет образования Н-связей, вызывая набухание полимеров, а добавки акцепторных компонентов приводят к растворению ЦЛ. Обычно один из компонентов смеси растворителей проникает в полимер в больших количествах, нежели другой, и состав смеси внутри полимера отличается от состава внешнего раствора. Для водно-спиртовых смесей такие отличия не наблюдаются, а для водных растворов менее полярных жидкостей, таких как Diox , раствор внутри полимера обогащается водой [6].

Исходя из литературных данных [4 - 6], можно полагать, что в исследованных нами системах вероятны как процессы специфической (Н-связи с комплекситом ЦГ), так и селективной сольватации (гидратации) групп, ионов, макроионов молекулами воды или Diox . Если комплексит ЦГ, как ЦЛ и большинство полиэлектролитов, разрушает структуру растворителя [7], то при этом в смеси с м. д. Diox 0.17 появляются свободные молекулы Diox и H_2O . Первые ослабляют гидрофобные взаимодействия в волокне, увеличивая доступность и соответственно активную концентрацию групп (g_m), и могут сольватировать протонированные А группы, а избирательная гидратация Г групп (вследствие обогащения фазы сорбента водой) способствует их диссоциации, росту W , сопровождающейся увеличением ПОЕ (таблица 1). Применяя аналогичную схему рассуждений к смеси с м. д. Diox

0.32, следует учесть, что здесь резко уменьшается значение ε (≤ 20), вследствие чего усиливаются ионная ассоциация, пересольватация молекул и ионов молекулами Diox, и W комплексов снижается. Наличие специфической сольватации матрицы ЦГ в смесях подтверждают данные о набухаемости ЦПАН в интервале pH 2 - 14. Она не зависит от pH среды, совпадает с W комплексов ЦГ в изоэлектрической области и убывает в ряду: $H_2O - Diox \cong H_2O - DMSO > H_2O > H_2O - MeOH > MeOH$.

В сопоставлении с ЦГ особенностью кривых набухания комплексов НАГ является наличие более широкого интервала значений pH изоэлектрической области (рис. 1б). Причиной может быть образование внутрисолевых связей типа $COO^- \dots ^+H_3N$. Устойчивость их зависит от I раствора [1]. С ростом $I > 0.5$ взаимодействия между функциональными группами нарушаются, увеличиваются g_m , W , сужается изоэлектрическая область, появляется минимум W на кривых. Сужение изоэлектрической области происходит и при отсутствии соли по мере увеличения добавок к воде неводного компонента. Вероятно, избирательная сольватация компонентами смесей диссоциированных карбоксильных и протонированных амидоксимных групп, участвующих в образовании внутрисолевых форм, является причиной разрушения последних. В присутствии соли этот эффект усиливается (рис. 1б, кривые 3, 4). В отличие от ЦГ, для НАГ в изоэлектрической области в воде и смесях W существенно меньше. Набухаемость нитрона также ниже, чем ЦПАН, и изменяется в ряду: $H_2O \cong H_2O - DiOX > H_2O - MeOH > H_2O - DMSO > MeOH$.

Влияние ионной силы и температуры на набухаемость. Наши исследования показали что возрастание ионной силы по-разному влияет на W комплексов ЦГ. В H_2O , $H_2O - MeOH$, $MeOH$ в кислой среде W практически не изменяется. В щелочной — вначале W возрастает (pH 7 - 9), а затем падает (pH > 9). В $H_2O - DMSO$ рост I приводит к снижению и увеличению W в кислой и щелочной средах соответственно. Небольшие добавки соли (0.05 М) (рис. 1а) заметно уменьшают W в кислой и щелочной областях в смесях с м. д. Diox 0.049 и 0.17. Последующее возрастание I не влияет на набухаемость. Обратная картина зависимости $W = f(pH)$ с ростом I обнаружена для смесей с м. д. Diox 0.32. Здесь в щелочной среде, наоборот, W увеличивается, а в кислой — снижается.

Из этого краткого анализа следует, что общей тенденцией кривых $W = f(pH)$ комплексов с ростом I в исследованных растворителях (изучено 130 систем) является смещение изоэлектрической области к низким значениям pH, а также сужение ее интервала в смесях апротонных растворителей с водой. Отметим также, что изменение W в интервале pH 7 - 13 в протолитических растворителях (H_2O , $H_2O - MeOH$, $MeOH$) и смесях $H_2O - DMSO$ сопровождается увеличением количества сорбированного волокнами Na^+ , концентрация которого при pH > 10 эквивалентна ПОЕ комплексов. В системе $H_2O - Diox$ концентрация Na^+ в полимерах меньше и составляет ~ 50 и ~ 20% от ПОЕ при м. д. Diox 0.049; 0.17 и 0.32 соответственно.

Как известно [8], влияние I на W комплексов в разных растворителях при одинаковой природе противоиона, групп, матрицы полимеров определяется тремя факторами: размером сольватированных (гидратированных) противоионов, групп, эффективностью экранирования противоионами зарядов на полимере и соответственно типом противоионного связывания (кулоновское взаимодействие, специфи-

ческое связывание — ионные пары, комплексные соединения и т. д. [6, 8]). Общий эффект набухания должен определяться соотношением этих факторов.

К сожалению, сведения о структуре сольватных оболочек, размерах и энергиях сольватации ионов, молекул и макроионов в исследованных нами смесях отсутствуют. Кроме того, сама сольватация, как и рассмотренные выше разнообразные воздействия растворителя и компонентов раствора на комплекситы, плохо поддаются определению [6], в связи с чем до сих пор не предложено надежной количественной оценки этих процессов. Поэтому при интерпретации данных можно ограничиться лишь качественным предположением о том, что в протолитических растворителях характер кривых набухания обусловлен различиями в природе групп (А - протонная, Г - незаряженная кислоты), а также преобладанием первого (рН 7 - 9, сольватация А групп) и второго (рН 9 - 13, сольватация Г групп) факторов соответственно. Несмотря на то, что в H_2O - DMSO, как и в протолитических растворителях, количество Na^+ в волокнах эквивалентно ПОЕ, экранирующее действие противоионов не имеет решающего значения и W определяется радиусом сольватированных ионов Na^+ . Они образуют вокруг макроиона ионную атмосферу, существование которой не исключает возможность специфического связывания, что имеет место при исследовании карбоксильных смол [8]. Наличию одновременно различных типов связывания способствует, вероятно, полифункциональность волокнистых комплекситов. Сочетание этих взаимодействий со вторым и первым факторами, возможно, и определяет характер набухания полимеров в смесях с м. д. Diox 0.049; 0.17 и 0.32 соответственно.

Температурную зависимость $W = f(\text{pH})$ при постоянной I (0.05) исследовали для комплексита ЦГ, так как в НАГ уже при 313 К происходят превращения CN-групп в другие функциональные группы. Повышение температуры влияет как на гидрофобные взаимодействия, Н-связи, значения α полимеров, так и на значения ϵ , на основность и сольватирующую способность растворителя, его структуру, которая может изменяться также под влиянием полимера [7]. Поэтому переход к другой температуре аналогичен переходу к новому растворителю с иными свойствами. Возрастание температуры сопровождается существенным увеличением W комплексита ЦГ в щелочной среде в H_2O , H_2O - MeOH (м. д. MeOH 0.19; 0.36) и H_2O - DMSO. Этот эффект слабее выражен в MeOH, смесях с м. д. MeOH 0.83, м. д. Diox 0.049 и 0.17. При м.д. Diox 0.32 — W уменьшается.

Сопоставление экспериментальных результатов свидетельствует о том, что увеличение значений W характерно для смесей со значениями ϵ в интервале 78 - 35. По-видимому, здесь характер изменения W обусловлен ростом значений α групп с образованием солевых форм комплекситов, в результате чего в полимере возрастает концентрация противоионов. Для растворителей с $\epsilon < 30$ преобладают реакции ассоциации, в связи с чем перечисленные процессы имеют обратную направленность, и значения W комплексита уменьшается.

Обобщая данные о набухаемости в исследованных нами системах (180 систем), следует подчеркнуть, что несмотря на установленные при замене растворителя закономерности, из-за сложности и кооперативности происходящих процессов трудно выявить фактор, определяющий поведение комплекситов, а тем более предсказать влияние растворителя на свойства изучаемых объектов. Вместе с тем, такие экспериментальные данные необходимы при исследовании кислотно-основных свойств волокон, поскольку сольватация является одной из определяющих стадий протолитических равновесий в системах комплексит - растворитель.

Протолитические свойства комплекситов. Константы кислотной диссоциации комплекситов определяли по уравнениям Качальского:

$$pH = pK_0 + \lg[\alpha / (1 - \alpha)] + \Delta pK(\alpha), \quad (1)$$

откуда

$$pK_{общ.} = pH - \lg[\alpha / (1 - \alpha)] = pK_0 + \Delta pK(\alpha) \quad (2)$$

и

$$pK_{общ.} = pK_0 + \Delta pK(\alpha) + \lg(\bar{c}_{Na^+} / c_{Na^+}), \quad (3)$$

где pK_0 характеризует диссоциацию единичной группы, изолированной от влияния соседних групп цепи; $\Delta pK(\alpha)$ учитывает электростатические и другие взаимодействия заряженных групп, влияющие на значения $pK_{общ.}$, которые являются функцией α ; величина $\lg(\bar{c}_{Na^+} / c_{Na^+})$ определяет различия химических потенциалов подвижных противоионов в комплексите и в растворе ($\bar{c}_{Na^+}$ — концентрация Na^+ в комплексите, c_{Na^+} — в растворе).

Установлено, что для А групп комплексита ЦГ в исследованных растворителях при постоянной I $pK_{общ.}$ увеличивается с ростом α . Эта зависимость приближается к линейной (рис. 2а,б) [2, 3], что, согласно существующим представлениям [8], может быть обусловлено преобладающим влиянием электростатических эффектов, вклад которых пропорционален величине $\Delta pK(\alpha)$. В целом с ростом I значения $\Delta pK(\alpha)$ увеличиваются, что, вероятно, происходит из-за усиления экранирования исходного макроиона противоионами и соответственно ослабления электростатического отталкивания ион лиония — макроион. Вместе с тем, в смесях H_2O - DMSO, H_2O - Diox эта тенденция не всегда выполняется. Так, при м. д. DMSO 0.13, 0.26, 0.48 рост величины $\Delta pK(\alpha)$ очень мал (0.1 - 0.2 ед. pK). В смеси с м. д. Diox 0.17 $\Delta pK(\alpha)$ снижаются; при м. д. 0.32 - возрастают (до I 0.05), а затем падают. Учет поправки $\lg(\bar{c}_{Na^+} / c_{Na^+})$ (по уравнению (3)) не влияет на величины $\Delta pK(\alpha)$ в смесях с м. д. DMSO 0.06; 0.13; 0.26, приводит к заметному снижению этих величин в протолитических растворителях и в смесях с м. д. DMSO 0.48 и росту их в смесях H_2O - Diox.

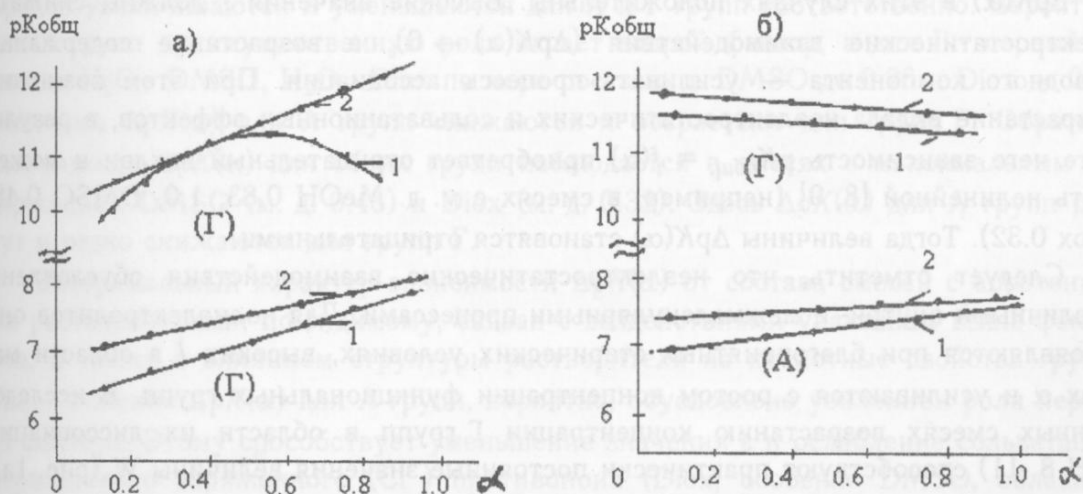


Рис. 2. Зависимость $pK_{общ.} = f(\alpha)$ для амидоксимных (А) и гидроксамовых (Г) групп комплексита ЦГ в смесях: (а) - с м.д. МеОН 0.19 при $I = 0.05$ (1), с учетом $\lg(\bar{c}_{Na^+} / c_{Na^+})$ - (2); (б) - с м.д. Diox 0.32 при $I = 0.05$ (1), с учетом $\lg(\bar{c}_{Na^+} / c_{Na^+})$ - (2) при $T = 298$ К.

Установленные выше закономерности в изменении $pK_{общ.}$ и $\Delta pK(\alpha)$ с ростом I в протолитических растворителях не противоречат теории Качальского, согласно которой усиление кислотных свойств комплекситов обусловлено экранированием зарядов диссоциирующих групп при возрастании в фазе сорбента концентрации противоионов Na^+ , вступающих во взаимодействия с группами по типу кулоновского связывания. При этом соблюдается линейная зависимость значений pK_0 от $I^{1/2}$. В остальных случаях при высокой (система $H_2O - DMSO$) и малой (система $H_2O - Diox$) концентрациях Na^+ в сорбентах отклонения от теории Качальского, вероятно, объясняются специфическими взаимодействиями между противоионами и функциональными группами. Это предположение подтверждается отсутствием линейности зависимости pK_0 от $I^{1/2}$. Кроме того, существенным может быть вклад энергий сольватации групп, противоионов и макроионов, который изменяется при переходе от одного растворителя к другому, усиливая или ослабляя процессы ассоциации. Этот фактор проявляется для одной и той же смеси в экстремальном характере зависимости $\Delta pK(\alpha)$ от состава (например, минимум значений $\Delta pK(\alpha)$ в смесях с м. д. $DMSO$ 0.13; 0.26; $Diox$ 0.17), что свидетельствует в пользу приведенных рассуждений.

Для Γ групп комплексита ЦГ зависимости $pK_{общ.} = f(\alpha)$ линейны, за исключением смесей с м. д. $MeOH$ 0.19 и 0.36. Однако при м. д. $MeOH$ 0.83; 1.0, $DMSO$ 0.48, $Diox$ 0.32 зависимости меняют наклон (например, рис. 26). Такой наклон также возникает при $I > 0.05$ в смесях с м. д. $DMSO$ 0.06; 0.13 и м. д. $Diox$ 0.049. С ростом I наклон становится более отрицательным в смесях с м. д. $DMSO$ 0.48, более положительным в $MeOH$ и в смеси с м. д. $MeOH$ 0.83 и мало изменяется в смеси с м. д. $Diox$ 0.32.

Установленный характер зависимости $pK_{общ.} = f(\alpha)$, по нашим представлениям, можно объяснить конкуренцией вкладов электростатических, неэлектростатических и сольватационных эффектов в изменение энергии Гиббса при диссоциации. Обычно при доминирующей роли электростатических влияний наблюдается линейное возрастание значений $pK_{общ.}$ с увеличением α [8] (например, при малых $I < 0.05$ в смесях с м. д. $DMSO$ 0.06; 0.13; 0.26 и м. д. $Diox$ 0.049; 0.17). Величины $\Delta pK(\alpha)$ в этих случаях положительны. Высокие значения I должны снижать электростатические взаимодействия ($\Delta pK(\alpha) \rightarrow 0$), а возрастание содержания неводного компонента — усиливать процессы ассоциации. При этом возможно возрастание вклада неэлектростатических и сольватационных эффектов, в результате чего зависимость $pK_{общ.} = f(\alpha)$ приобретает отрицательный наклон и может быть нелинейной [8, 9] (например, в смесях с м. д. $MeOH$ 0.83; 1.0, $DMSO$ 0.48, $Diox$ 0.32). Тогда величины $\Delta pK(\alpha)$ становятся отрицательными.

Следует отметить, что неэлектростатические взаимодействия обусловлены различными внутри- и межмолекулярными процессами. Для полиэлектролитов они проявляются при благоприятных стерических условиях, высоких I в области малых α и усиливаются с ростом концентрации функциональных групп. В исследованных смесях возрастанию концентрации Γ групп в области их диссоциации (pH 8 - 11) способствуют практически постоянные значения величины W (рис. 1а). Для смесей с м. д. $MeOH$ 0.19 и 0.35 наблюдаемая зависимость $pK_{общ.} = f(\alpha)$ (рис. 2а), вероятно, связана с преобладающим влиянием электростатических и сольватационных эффектов при α 0.1 - 0.5 и $\alpha > 0.5$ соответственно.

С учетом $\lg(\bar{c}_{\text{Na}^+}/c_{\text{Na}^+})$, как и для А групп, наклоны графиков $pK_{\text{общ.}} = f(\alpha)$ (при постоянной I) уменьшаются, но не только в H_2O , $\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$, MeOH , а и в смесях $\text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$. В смесях с м. д. Diox 0.049 наклон возрастает, а при м. д. 0.17 и 0.32 остается неизменным. Для систем с м. д. MeOH 0.19 и 0.36 зависимость приобретает линейный характер (рис. 2а). Из этих данных следует, что уменьшение или возрастание наклонов графиков и соответствующих им значений $\Delta pK(\alpha)$ определяются увеличением или уменьшением концентрации противоионов Na^+ в фазе комплексиата, влияющей на электропотенциал заряженной матрицы. При концентрации Na^+ , эквивалентной величине ПОЕ (H_2O , $\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$, MeOH , $\text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$), электростатические взаимодействия ослабляются ($\Delta pK(\alpha)$ уменьшаются), а в смесях $\text{H}_2\text{O} - \text{Diox}$, где концентрация $\text{Na}^+ < \text{ПОЕ}$, — усиливаются ($\Delta pK(\alpha)$ возрастают). Отсюда следует, что в этих случаях преобладающими будут электростатические эффекты, и в соответствии с теорией Качальского зависимость pK_0 от $I^{1/2}$ должна быть линейной. Однако линейность выполняется только в протолитических растворителях и отсутствует в смесях $\text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Diox}$. Выше отмечалось, что причиной этих явлений может быть наличие специфических взаимодействий между макроионами и противоионами вследствие изменения их энергий сольватации.

В подтверждение этого предположения целесообразно проанализировать влияние состава смешанного растворителя на величины $\Delta pK(\alpha)$ и сопоставить эти данные для А и Г групп.

По нашему мнению, здесь следует учитывать два основных фактора. Первый связан с влиянием растворителя на ассоциацию противоионов с макроионом, второй — на взаимодействие диссоциирующего протона с макроионом. Так, например, в смесях $\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ с ростом м. д. MeOH снижаются значения ϵ среды и сольватирующая способность растворителя. За счет этого могут усиливаться ассоциация макроионов с противоионом, что в обоих случаях (протонная кислота - А группы, незаряженная кислота - Г группы) приводит к снижению величин $\Delta pK(\alpha)$, либо взаимодействия протона с макроионом, вследствие чего $\Delta pK(\alpha)$ возрастают. Экспериментально установлено, что с ростом м. д. MeOH значения $\Delta pK(\alpha)$ увеличиваются и уменьшаются для А и Г групп соответственно. Вероятно, для А групп преимущественную роль играет второй фактор, а для Г - первый. В смесях $\text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Diox}$ по мере роста м. д. DMSO до 0.26 и Diox до 0.17 величины $\Delta pK(\alpha)$ для А групп снижаются и возрастают для групп Г. Обратная зависимость $\Delta pK(\alpha)$ для обеих групп наблюдается в смесях с максимальным содержанием DMSO (м. д. 0.48) и Diox (м. д. 0.32). Здесь $\Delta pK(\alpha)$ для А групп растут и резко снижаются для групп Г.

Экстремальный характер зависимости $\Delta pK(\alpha)$ от состава смесей с апротонными растворителями, по-видимому, связан с воздействиями указанных выше факторов, а также с влиянием структуры растворителя на кислотные свойства групп. Так, снижение $\Delta pK(\alpha)$ для А групп, вероятно, обусловлено усилением роли первого фактора. Этому способствует уменьшение значения ϵ и ослабление сольватации отрицательно заряженного (Cl^-) противоиона (Diox, особенно DMSO, обладают весьма низкой сольватирующей способностью по отношению к анионам [4, 10]). Причиной возрастания $\Delta pK(\alpha)$ в этих же смесях для групп Г может быть как усиление взаимодействия протона с макроионом, так и ослабление ассоциации про-

тивоионов за счет преимущественной сольватации катионов молекулами DMSO и Diox. Некоторые аномалии в поведении функциональных групп (рост $\Delta pK(\alpha)$ для А и резкое снижение этих величин для Г групп) в смесях с м. д. DMSO > 0.26 и м.д. Diox > 0.17 , вероятно, связаны с изменением структуры растворителя. Известно, что для смесей H_2O - DMSO (в области м. д. DMSO 0.3 - 0.4), H_2O - Diox (в области м.д. Diox 0.1 - 0.2) происходит образование комплексов $DMSO \cdot 2H_2O$ и $C_4H_8O_2 \cdot 2H_2O$ соответственно, что приводит к изменению структуры и сольватирующей способности растворителя и обуславливает экстремальный характер ряда свойств [4].

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что отличия в характере зависимости $\Delta pK(\alpha)$ от состава и свойств растворителя для А и Г групп обусловлены различной природой последних.

Исследования зависимости кислотных свойств комплексита ЦГ от температуры (при постоянной I) показали, что возрастание температуры сложным образом влияет на соотношение вкладов полимерных эффектов (неэлектростатического, электростатического, сольватационного и пр.) в изменение энергии Гиббса при диссоциации [11]. В одних случаях, например, в протолитических растворителях, значения $pK_{общ.}$ и $\Delta pK(\alpha)$ уменьшаются с ростом α для обеих групп, в других — возрастают (H_2O - DMSO, H_2O - Diox).

Для комплексита НАГ в исследованных растворителях зависимость $\Delta pK(\alpha)$ линейна, с отрицательным наклоном (напр., рис. 26), который наиболее четко выражен для К и Г групп. Это обусловлено усилением взаимодействий между функциональными группами вследствие снижения электростатических эффектов за счет высоких концентраций фонового электролита. Вероятно, здесь эффекты сольватации играют меньшую роль.

Характер зависимости $pK_{общ.}$ от состава и природы растворителя отражается и на значениях pK_0 , которые рассматривают как величины, характеризующие кислотные свойства сольватированных функциональных групп в набухшем комплексе, поскольку при их определении элиминированы сопутствующие диссоциации "полимерные эффекты" [2, 3]. Поэтому по смыслу их можно сравнивать с константами диссоциации аналогичных низкомолекулярных кислот или оснований. Тогда, согласно теории Измайлова [12], изменение значений pK_0 при переходе от одного растворителя к другому должно, как и для низкомолекулярных электролитов, определяться разностью энергий сольватации ионов и молекул. Поэтому при изучении влияния природы растворителя на кислотные свойства комплекситов целесообразно исследовать зависимость $pK_0 = f(1/\epsilon)$. Эти данные для комплекситов ЦГ и НАГ в смесях переменного состава приведены в таблице 2. Они свидетельствуют, о том, что зависимости $pK_0 = f(1/\epsilon)$ нелинейны, а значения pK_0 возрастают с увеличением мольной доли неводного компонента в смесях исследованных растворителей.

Применительно к смешанным растворителям, согласно выводам Измайлова [12], вид указанных зависимостей позволяет судить о сольватации ионов и молекул одним из компонентов смешанного растворителя (линейная зависимость) или о процессах пересольватации (резкие отклонения от линейности). Для водно-органических смесей линейная зависимость обычно соблюдается до области больших содержаний неводного компонента, где процесс пересольватации приводит к существенному изменению структуры сольватов и соответственно к нарушению

линейности. Из приведенных в таблице 2 значений pK_0 следует, что процессы пересольватации проявляются в области высоких содержаний неводного компонента.

Таблица 2. Значения pK_0 функциональных групп ЦГ ($I = 0.05$), НАГ ($I = 0.5$) в водно-органических смесях при $T = 298$ К

Растворитель	Состав смеси, м.д. неводного компонента	pK_0 для К, А, Г групп комплекситов				
		комплексит ЦГ		комплексит НАГ		
		А	Г	К	А	Г
H_2O -MeOH	0.00	5.6	9.8	5.1	6.7	10.1
	0.19	6.4	10.2	6.1	7.4	10.3
	0.36	6.6	10.4	6.7	7.5	10.6
	0.83	6.7	10.9	6.8	8.9	11.4
	1.00	9.4	14.1	9.2	11.3	13.6
H_2O -DMSO	0.06	7.2	9.8	6.0	7.2	10.5
	0.13	7.5	9.9	6.8	7.9	10.5
	0.26	7.9	10.0	6.8	8.1	11.3
	0.48	8.6	12.0	6.6	8.1	11.7
H_2O -Diox	0.049	5.5	9.9	6.1	7.6	10.6
	0.17	6.5	9.5	6.3	7.7	10.7
	0.32	7.9	11.6	6.8	8.1	11.4

Для установления влияния состава растворителя и природы полимерной цепи на кислотные свойства групп целесообразно проанализировать характер изменения их значений pK_0 в смесях переменного состава и сопоставить эти данные для комплекситов ЦГ и НАГ.

Характер зависимостей $pK_0 = f(1/\epsilon)$ для ЦГ в смесях H_2O - MeOH и H_2O - DMSO уже обсуждался ранее [2, 3, 11, 13]. Было показано, что форма кривых определяется химической природой групп, растворителя и полимерной природой матрицы комплексита.

При сопоставлении этих данных с аналогичными для НАГ обнаруживаются общие тенденции (таблица 2). Так, при переходе от воды к смеси с м. д. MeOH 0.19 для НАГ (табл. 2, [2]) на зависимостях $pK_0 = f(1/\epsilon)$ появляется перегиб (резкое возрастание pK_0), обусловленный специфической сольватацией матрицы НАГ молекулами метанола. В результате изменяется взаимное влияние групп, что отражается на величинах их pK_0 . Перегиб гораздо более выражен для групп К и А, диссоциация и депротонизация которых соответственно происходят при более низких значениях W комплексита по сравнению со значениями W в области диссоциации Г групп, для которых перегиб отсутствует. В последнем случае за счет более высокой степени набухания полимера специфическая сольватация матрицы, вероятно, слабо сказывается на взаимном влиянии групп. Резкое отклонение от линейности $pK_0 = f(1/\epsilon)$ для всех групп НАГ наблюдается в области высоких содержаний метанола, что объясняется процессами пересольватации.

Изменения pK_0 групп НАГ от состава смесей H_2O - DMSO обусловлены высокой (соизмеримой с таковой для H_2O) сольватирующей способностью DMSO по отношению к катионам и весьма низкой по отношению к анионам. Так, при переходе от H_2O к смеси с м. д. DMSO 0.06 для К и А групп наблюдается увеличение значений pK_0 . В сопоставлении с аналогичными данными (по группам А) для ЦГ (табл. 2, [3]) для НАГ рост pK_0 меньше, что может быть обусловлено компенсацией эффекта преимущественной сольватации протонированных групп А молекулами DMSO, усиливающимся эффектом взаимодействия между К и А группами вслед-

ствие их сближения. Этому способствует очень низкая по сравнению с ЦГ величина W комплексиата НАГ. Дальнейшие добавки DMSO существенно не изменяют сольватационные характеристики участвующих в процессе частиц. Для иных по природе (по сравнению с А) групп Г перегиб на кривых $pK_0 = f(1/\epsilon)$ наблюдается при м. д. DMSO 0.26, что связано с ослаблением сольватации анионов Г групп и пересольватацией протонов молекулами DMSO за счет связывания молекул воды (в области составов растворителя 0.26 - 0.3 м. д. DMSO) в устойчивые комплексы $DMSO \cdot 2H_2O$.

В смесях вода - Diox для НАГ зависимость $pK_0 = f(1/\epsilon)$ приближается к линейной практически у всех групп (рис. 3б). Это свидетельствует о сольватации ионов и молекул преимущественно одним из компонентов смесей растворителей, вероятно, молекулами воды. В этом случае, очевидно, справедлив вывод о том, что диоксан в смесях играет роль компонента, изменяющего диэлектрическую проницаемость среды, и не участвует в процессе диссоциации в качестве химического реагента. Такие факты имели место при исследовании кислотных свойств низкомолекулярных гидроксисоединений в смесях вода - диоксан аналогичного состава и обсуждались в работе [14]. Таким образом, следуя терминологии Фиалкова [15], смеси вода-диоксан можно назвать "условно-универсальными средами".

Небольшой перегиб на кривых для К и А групп при м.д. Diox 0.049, вероятно, связан с взаимным влиянием групп, чему способствует низкая набухаемость комплексиата (рис. 1б) в области их диссоциации. Для комплексиата ЦГ (рис. 3а) при $T = 298$ К по сравнению с НАГ характер зависимости для А групп аналогичный, но отличается в случае групп Г. Во втором случае, в отличие от НАГ, при м.д. Diox 0.32 происходит резкое возрастание pK_0 , что, в соответствии с существующими представлениями [14], свидетельствует о существенном вкладе неэлектростатического фактора в изменение величин pK_0 и, естественно, не исключает возможность пересольватации частиц молекулами Diox. Как отмечалось выше, этому способствуют очень низкие значения величины ϵ и переход растворителя к неводоподобной структуре [4], который сопровождается связыванием молекул воды в

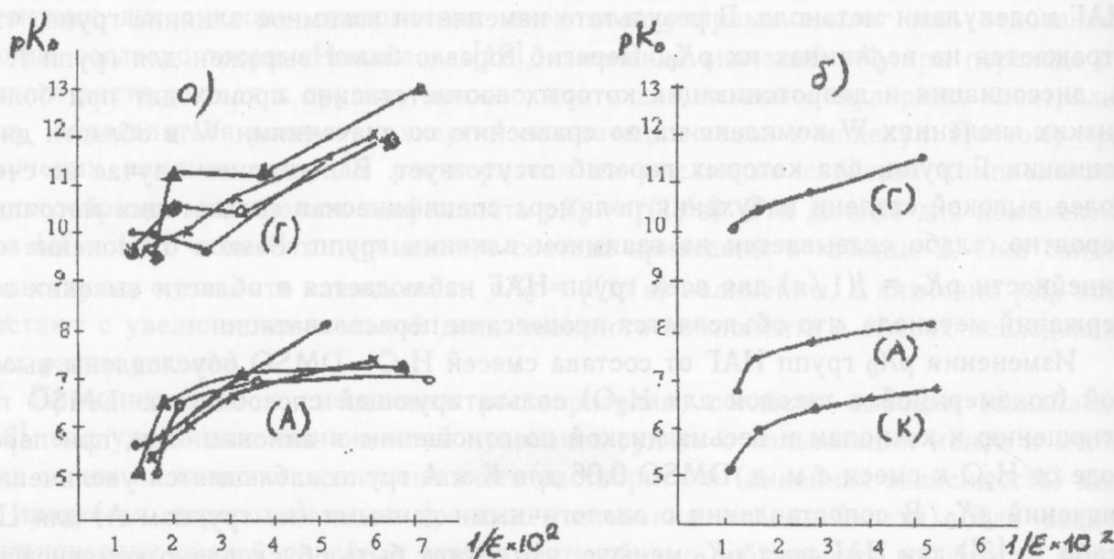


Рис. 3. Зависимость $pK_0 = f(1/\epsilon)$ для А, Г групп комплексиата ЦГ при T К: 298 К — •, 313 К — ×, 328 К — •, 343 К — Δ — (а); для К, А, Г групп комплексиата НАГ ($T = 298$ К) — (б) в смесях H_2O - Diox.

ассоциаты $C_4H_8O_2 \cdot 2H_2O$. Отличия в поведении Г групп (рис. 3а,б) исследованных комплекситов могут быть обусловлены различной природой их полимерных матриц.

С ростом температуры при м.д. Diox 0.049 на графиках $pK_0 = f(1/\epsilon)$ для обоих типов групп комплексита ЦГ (рис. 3а, $T=328, 343$ К) наблюдается резкий перегиб.

Причиной существенного возрастания значений pK_0 в этих случаях, возможно, является взаимное влияние групп, усиливающееся вследствие их сближения.

Этому способствуют близкие значения величин W в области диссоциации групп и возрастающие с увеличением температуры гидрофобные взаимодействия между звеньями макромолекул. Последующее увеличение м.д. Diox в смесях (с ростом температуры) приводит к очень слабому линейному росту pK_0 для групп А и к резкому их увеличению для групп Г при м.д. Diox 0.32. В этой смеси ослабление кислотных свойств А групп, вероятно, обусловлено уменьшением ϵ среды, а для групп Г — преобладающим влиянием эффектов пересольватации.

Зависимость значений pK_0 для групп комплексита ЦГ от температуры в H_2O , смесях H_2O - MeOH, MeOH, H_2O - DMSO исследовалась ранее [11, 13]. Применяя известное соотношение $\Delta G^0_{дисс.} = -2.303RT \lg K_0$, из значений pK_0 были рассчитаны величины $\Delta G^0_{дисс.}$, а из зависимости $\Delta G^0_{дисс.} = f(T)$ определены термодинамические характеристики процессов диссоциации ($\Delta H^0_{дисс.}$, $\Delta S^0_{дисс.}$). Эти данные для всех исследованных нами смесей приведены в таблице 3. Доверительные интервалы термодинамических характеристик во всех растворителях для обеих групп не превышали 0.5 кДж/моль (А группы), 0.9 кДж/моль (Г группы) для $\Delta G^0_{дисс.}$, 10 кДж/моль для $\Delta H^0_{дисс.}$ и 30 Дж/(моль·К) для $\Delta S^0_{дисс.}$ (А и Г группы).

Из таблицы следует, что величины $\Delta H^0_{дисс.}$ и $\Delta S^0_{дисс.}$, как и pK_0 , зависят от состава смесей. При переходе от воды к смеси с минимальным содержанием MeOH (0.19 м.д.) наблюдается резкое изменение $\Delta H^0_{дисс.}$ и $\Delta S^0_{дисс.}$, что подтверждает высказанное выше предположение о специфической сольватации полимерной матрицы молекулами метанола, которая оказывает существенное влияние на диссоциацию А групп. Еще более резкие изменения термодинамических характеристик происходят в условиях значительного снижения набухаемости при переходе к абсолютному метанолу, что обусловлено процессами пересольватации функциональных групп. В смесях H_2O - DMSO указанные характеристики практически не зависят от состава растворителя и близки для обеих групп. Некоторое изменение их происходит при м. д. DMSO 0.26 и 0.48, что может быть связано с изменением структуры растворителя и переходом его к неводоподобной структуре [13]. Анализ значений $\Delta H^0_{дисс.}$ и $\Delta S^0_{дисс.}$ в смесях H_2O - Diox в сравнении с аналогичными данными для рассмотренных выше растворителей с учетом зависимостей $W = f(pH)$ и $pK_0 = f(1/\epsilon)$ позволяет предположить, что кислотные свойства групп в этих смесях, в основном, зависят от эффекта специфической сольватации матрицы комплексита. Об этом свидетельствуют более существенные (по сравнению с рассмотренными выше растворителями) изменения $\Delta H^0_{дисс.}$, $\Delta S^0_{дисс.}$ при переходе от воды к смесям с м. д. Diox 0.049 и 0.17. Являясь преобладающим, этот фактор влияет прежде всего на распределение компонентов смеси растворителя между фазами полимера и раствора, создавая различия в энергиях сольватации функциональных групп, противоионов и макромолекул в целом. Из таблицы 3 видно, что

Таблица 3. Термодинамические характеристики диссоциации функциональных групп комплекси́та ЦГ в водно-органических смесях

Растворитель	Молярная доля неводного компонента в смесях	$\Delta H^0_{\text{дисс.}}$, кДж/моль		$-\Delta S^0_{\text{дисс.}}$, Дж/(моль·К)	
		Амидоксимная группа	Гидроксамо́вая группа	Амидоксимная группа	Гидроксамо́вая группа
H ₂ O-МеОН	0.00	10	10	50	150
	0.19	-20	30	200	100
	0.36	-10	30	150	100
	0.83	-10	30	150	100
	1.00	-30	-30	300	350
H ₂ O-DMSO	0.06	20	20	100	100
	0.13	10	20	100	100
	0.26	20	20	100	150
	0.48	30	30	100	100
H ₂ O-Diox	0.049	-40	-50	250	350
	0.17	-20	-60	200	380
	0.32	30	-50	30	400

резкие изменения в энергиях сольватации при добавке Diox наблюдаются для А групп, тогда как для групп Г термодинамические характеристики изменяются незначительно. Влияние полимерной природы комплекси́та на термодинамику диссоциации его групп проявляется при сравнении значений $\Delta H^0_{\text{дисс.}}$ и $\Delta S^0_{\text{дисс.}}$ с аналогичными данными для низкомолекулярных модельных кислот.

Наши исследования [2, 3, 11, 13] показали, что для бензогидроксамо́вой кислоты (БГК), являющейся низкомолекулярным аналогом Г групп ЦГ, характер зависимостей $\Delta H^0_{\text{дисс.}}$, $\Delta S^0_{\text{дисс.}}$ от состава отличается в смесях H₂O - МеОН и практически одинаков для смесей H₂O - DMSO, H₂O - Diox по сравнению с аналогичными данными Г групп ЦГ. В целом, значения $\Delta H^0_{\text{дисс.}}$ Г групп полимера существенно выше, что, вероятно, связано с дополнительными энергетическими затратами на деформацию и конформационные изменения полимерной матрицы при диссоциации. Исходя из этого, необходимо отметить, что рассчитанные значения термодинамических характеристик для комплекси́та ЦГ наряду с реакцией отщепления протона описывают всю сумму процессов, происходящих в системе полиэлектролит — растворитель, и в этом смысле являются условными [11, 13]. Несмотря на это, они могут быть использованы (с соответствующими допущениями [2, 3, 11, 13]) для характеристики термодинамики исследуемых процессов.

ВЫВОДЫ

1. Характер изменения кислотных свойств (значений $pK_{\text{общ.}}$) комплекситов с увеличением степени диссоциации групп зависит от соотношения вкладов полимерных эффектов (электростатического, неэлектростатического, сольватационного, конформационного) в изменение энергии Гиббса при диссоциации, а также от природы взаимодействия противоион - макроион.

2. Рост содержания неводного компонента в водно-органической смеси приводит к ослаблению кислотных свойств (pK_0) функциональных групп, а характер изменений значений pK_0 от состава смесей определяется природой растворителя, функциональной группы и матрицы полимера.

3. Значения термодинамических характеристик диссоциации привитого сополимера целлюлозы и полиакрилонитрила с группами гидроксамо́вой кислоты и амидоксима свидетельствуют, что соотношение вкладов энтальпийной и энтропий-

ной составляющих в изменение энергии Гиббса при диссоциации определяется как природой растворителя, так и природой диссоциирующей группы.

Литература

1. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208 с.
2. Мирошник Л.В., Александров А.В., Толмачев В.Н. Высокомолек. соед. 1987. Т. 29А. № 1. С. 107 - 111.
3. Мирошник Л.В., Александров А.В., Толмачев В.Н. Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 11. С. 1148 - 1151.
4. Белоусов В.П., Панов М.Б. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. М.: Химия. 1983. 265 с.
5. Мясоедова В.В., Марченко Т.Н., Крестов Г.А. Физическая химия неводных растворов целлюлозы и ее производных. М.: Наука. 1991. 225 с.
6. Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах. М.: Мир. 1967. 431 с.
7. Ueberreiter K. Colloid. and Polymer Sci. 1982. V. 25. № 1. P. 37 - 45.
8. Либинсон Г.С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М.: Наука. 1969. 112 с.
9. Lewis E.A., Barkley T.J., Reams R.R. Macromolecules. 1984. V.17. № 12. P.2874 - 2881.
10. Water: A comprehensive treatise /ed. by F. Franks. - New York/ : Plenum Press. 1972. 1979. V. 1 - 6.
11. Мирошник Л.В., Александров А.В., Толмачев В.Н. Теоретич. и эксперимент. химия. 1990. Т. 26. № 1. С. 120 - 125.
12. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Харьков: Харьк. ун-т. 1959. 958 с.
13. Мирошник Л.В., Александров А.В., Толмачев В.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1987. Т. 30. № 10. С. 81 - 84.
14. Агравал И.К. Успехи химии. 1979. Т. 68. № 10. С. 1773 - 1803.
15. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.

Поступила в редакцию 17 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. L.V.Miroshnik. Solvent effect on acidic properties of the fibrous complexites.

The results of potentiometric investigations of acidic properties of the fibrous complexites containing amidoxime, hydroxamic, carboxylic groups in water, methanol and water - organic mixtures (water - methanol, water - dimethylsulfoxide, water - 1,4-dioxan) of variable composition at different ionic strength and temperatures were summed up. The decrease of the acidic properties of the complexites with increasing of organic component content in mixtures was observed. The character of these changes can be determined by the nature of the groups, of the solvent and of polymer matrix. The solvation effects and specific interactions were detected.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.194

СТОЛКНОВИТЕЛЬНАЯ ИОНИЗАЦИЯ ПО ПЕННИНГУ В
ФОРМАЛИЗМЕ ДАЙСОНОВСКИХ ОРБИТАЛЕЙ

© 1998 А.В.Лузанов, И.В.Бойченко

Дана многоэлектронная формулировка пеннинговской ионизации молекул с привлечением электронных групповых функций Мак-Вини. В соответствующем матричном элементе перехода естественным образом появляются дайсоновские орбитали ионизируемой молекулы. Теория иллюстрируется примером столкновительной ионизации возбуждённых молекул этилена.

Среди современных методов исследования электронной структуры сложных молекул пеннинговская ионизационная электронная спектроскопия (ПИЭС) отличается уникальной способностью давать информацию о стереохимических свойствах эффективных одноэлектронных состояний, отождествляемых обычно с молекулярными орбиталями (МО) [1,2].

ПИЭС основывается на открытом ещё в 20-е годы эффекте Пеннинга для газовой плазмы — ионизации молекулы, скажем A , за счёт столкновений её с метастабильными атомом или молекулой B^* :



Большая часть теоретических исследований ПИЭС основывалась на одноэлектронных молекулярно-орбитальных схемах [2]. Однако, последовательное многоэлектронное рассмотрение, которое предлагается в настоящей заметке, приводит к более общим, чем МО, объектам, характерным также и для теории фотоионизации. Речь идёт о дайсоновских орбиталях (ДО), или обобщённых амплитудах перекрытия, появляющихся в многочастичной теории ионизационных процессов [3]. Способы вычисления ДО для высокоточных волновых функций были предложены в [4,5]. Покажем сначала, каким образом ДО позволяют более строго описать пеннинговскую ионизацию (1).

По определению ДО как одноэлектронная волновая функция (точнее спин-орбиталь) $|d(1)\rangle$ представляет собой интеграл перекрытия исходного N -электронного вектора состояния $|\Psi_N\rangle$ молекулы A и ионизованного $(N-1)$ -электронного $|\Phi_{N-1}\rangle$ той же молекулы:

$$|d(1)\rangle = \sqrt{N} \langle \Phi_{N-1}(2 \dots N) | \Psi_N(1, 2 \dots N) \rangle_{(2 \dots N)} \quad (2)$$

В борновском приближении квадрат модуля фурье-образа ДО определяет вероятность обычной фотоионизации. В хартри-фоковской модели для состояний $|\Psi_N\rangle$ и $|\Phi_{N-1}\rangle$ без учёта релаксации ДО совпадают с заполненными МО, называемыми также купмансовскими орбиталями. В более точных многоэлектронных схемах ДО могут существенно отличаться от купмансовских орбиталей [4].

Следуя [2,6,7], будем трактовать ионизацию (1) как процесс автоионизации столкновительного комплекса $[A^*B]$. Как известно, автоионизация (преионизация) сводится к переходу сверхвозбуждённого атома или молекулы в несвязанное

электронное состояние под действием кулоновского взаимодействия электронов $g(12)$ [8]. Это означает, что вероятность перехода W в единицу времени может быть оценена по стандартному "золотому правилу" Ферми

$$W = 2\pi|V|^2, \quad (3)$$

где все величины задаются в атомных единицах (а.е.), а матричный элемент перехода V для реакции (1) представляется выражением

$$V = \langle \Psi[A^+Be^-] | \sum_{i < j} g(ij) | \Psi[AB^*] \rangle. \quad (4)$$

Построим приближённую модель волновой функции $\Psi[AB^*]$ комплекса AB^* и продуктов его автоионизационного распада A^+Be^- , применяя теорию сильно ортогональных электронных групп по Мак-Вини [9]. Например,

$$|\Psi[AB^*]\rangle = \left(\frac{N+l}{N} \right)^{1/2} \hat{A}_{N+l} |\Psi_N^A(1\dots N) \Psi_l^B(N+1\dots N+l)\rangle, \quad (5)$$

где N и l - число электронов в молекулах A и B , $\hat{A}$ - знак антисимметризатора. Аналогичный вид имеет $\Psi[A^+Be^-]$, где кроме Ψ^A и Ψ^B появится спин-орбиталь $\phi_{\vec{k}}$ выброшенного (пеннинговского) электрона с волновым вектором $\vec{k}$. Для такой орбитали континуума будем использовать приближение плоской волны, дающее разумные оценки сечений фотоионизации [5,10].

Вычисление матричного элемента (4) для данных выше волновых функций нетрудно осуществить по правилам Мак-Вини [9] и получить

$$V = 2 \langle \phi_{\vec{k}} | G(\tau^B) | d^A \rangle, \quad (6)$$

где G - кулоновско-обменная операция для спин-орбиталей, τ^B — одноэлектронная матрица плотности перехода $B^* \rightarrow B$, а $|d^A\rangle$ — вектор ДО (2) для молекулы A .

Более конкретно, в случае триплетного метастабильного состояния $^3B^*$ с максимальной спиновой проекцией получаем вместо (6) матричный элемент $V^{(t)}$ как бесспиновое скалярное выражение

$$V^{(t)} = - \langle \phi_{\vec{k}}^o | K(\tau_o^B) | d_o^A \rangle. \quad (7)$$

Анализ синглетного состояния $^1A^*$ даёт матричный элемент

$$V^{(s)} = \sqrt{2} \langle \phi_{\vec{k}}^o | J(2\tau_o^B) - K(\tau_o^B) | d_o^A \rangle, \quad (8)$$

где величины в (7,8) с "о" — бесспиновые аналоги прежних операторов и орбиталей, J и K — бесспиновые кулоновская и обменная операции Рутана.

В купмансовском приближении в качестве ДО выступает любая заполненная МО

$$|d_o^A\rangle = |\phi_i^o\rangle. \quad (9)$$

Соответствующая по уровню точности одноконфигурационная модель возбуждения B^* как перехода из заполненной МО $|\phi_i^B\rangle$ на вакантную $|\phi_p^B\rangle$ даёт бесспиновую переходную матрицу плотности τ_o^B в виде диады

$$\tau_o^B = b |\phi_p^o\rangle \langle \phi_i^o|, \quad (10)$$

где $b=1$ для триплета и $b = 1/\sqrt{2}$ для синглета. Подставляя (9), (10) в (7), (8), приходим

$$V^{(s)} = \langle \phi_k^{\circ} \phi_i^B | g(12) | 2\phi_j^A \phi_p^B - \phi_p^B \phi_j^A \rangle \quad (11)$$

$$V^{(t)} = -\langle \phi_k^{\circ} \phi_i^B | g(12) | \phi_p^B \phi_j^A \rangle \quad (12)$$

в полном согласии с [2], стр. 207. Однако, типичной, особенно для анизотропных сопряжённых π -систем является неадекватность одноэлектронных приближений (9,10), а следовательно и формул (11), (12). Поэтому корректный учёт многоэлектронных корреляций требует использования найденных выше вычислительных формул (7), (8).

В случае π -оболочек сопряжённых молекул строгая теория предполагает использование многоконфигурационных волновых функций — вплоть до полного конфигурационного взаимодействия (ПКВ). Формализм и методика ПКВ для π -систем систематически разрабатывались в серии наших работ, начиная с [11,12]. В настоящее время наряду с техникой вычисления ДО [4] описаны способы получения возбуждённых π -термов и соответствующих переходных матриц τ [13,14]. Поэтому для π -систем среднего размера вполне осуществима численная реализация формул (7), (8) на уровне ПКВ. Ниже мы проиллюстрируем предложенную методику оценки вероятности пеннинговского процесса лишь одним модельным примером.

Рассмотрим столкновение двух молекул этилена, одна из которых находится в триплетном состоянии $^3B_{2u}$ (аналог B^* в (1)), а другая (аналог A) — в формально долго живущем втором (после основного) полносимметричном состоянии 2^1A_{1g} . Матричное представление результатов ПКВ для таких термов было дано ранее [14]. Если расчёт проводится в π -схеме, то ненулевой результат получится лишь при более тонкой, чем в обычной двухцентровой, аппроксимации матричных элементов $g(12)$ в теории π -АО. А именно, нужно применить приближение Малликена для $g(12)$ и учесть вклады, хотя бы линейные по перекрытию АО взаимодействующих молекул. При этом свободная волна $\phi_k^{\circ} \sim \exp i\vec{k}\vec{r}$ проектируется на соответствующие π -АО, т.е. заменяется комбинацией фурье-образов [10].

Результат вычислений вероятности (3) в а.е. представим в виде

$$W = W_0(ax - b\sqrt{1-x^2})^2 \sin^2 \vec{k} \cdot \vec{l} \quad (13)$$

$$W_0 = 2^6 \pi^{-1} k^3 \zeta^7 (k^2 + \zeta^2)^{-6},$$

где $\vec{l}$ - вектор связи **C-C**, ζ - слейтеровская экспонента для $2p_z$ -АО углерода ($\zeta=1.59$), x - вариационный параметр ПКВ для этилена [14]. Величины a и b выражаются через интегралы перекрытия $S_{\mu\nu} = S(R_{\mu\nu})$ и стандартные кулоновские интегралы $\gamma_{\mu\nu} = \gamma(R_{\mu\nu})$ для заданного расстояния $R_{\mu\nu}$ между центрами μ и ν . В наших оценках использовалась параллельная ориентация сталкивающихся молекул, когда для расстояния R между их центрами имеем ($l \equiv |\vec{l}|$)

$$a = (x - \sqrt{1-x^2}) \left\{ S(R) \left[\gamma(R) + \gamma(\sqrt{l^2 + R^2}) \right] + S(\sqrt{l^2 + R^2}) \left[\gamma(l) + \gamma(R) \right] \right\}$$

$$b = (x - \sqrt{1 - x^2}) \left\{ S(R) [\gamma(0) + \gamma(R)] + S(\sqrt{l^2 + R^2}) [\gamma(0) + \gamma(\sqrt{l^2 + R^2})] \right\}. \quad (14)$$

Для конкретных численных оценок кулоновский интеграл $\gamma(R)$ вычислялся по формуле Оно-Клопмана при $\gamma(0)=11.13$ эВ, а величина волнового вектора $k=|\vec{k}|$ оценивалась известным образом из закона сохранения энергии, что для экспериментального значения потенциала ионизации этилена (10.53 эВ) и применяемых π -параметров дало значение $k=0.417$ а.е. Интеграл перекрывания $S(R)$ рассчитывался по известным формулам для двух типов перекрывания слейтеровских $2p_z$ -АО взаимодействующих молекул — по сэндвичевскому σ -типу и по π -типу. Соответственно этому получаются два типа интегралов, S_σ и S_π , и два типа вероятностей (1) W_σ и W_π . Отметим также, что, как и при фотоионизации этилена [10], максимум вероятности вылета пеннинговского электрона отвечает его движению в направлении связи **C-C**.

Конкретные расчёты W_σ и W_π для расстояний вблизи суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (3.2Å) представлены в табл.1.

Таблица 1. Интегралы перекрывания S_π , S_σ и вероятности W_π , W_σ (в а.е.) пеннинговской ионизации этилена как функция межмолекулярного расстояния R (в Å)

R	S_π	$10^7 W_\pi$	S_σ	$10^6 W_\sigma$
3.0	0.01	10.1	0.062	4.2
3.2	0.0065	0.42	0.044	3.0
3.4	0.0042	0.17	0.031	1.0
3.6	0.0027	0.07	0.021	0.46
3.8	0.0017	0.03	0.014	0.21
4.0	0.0011	0.01	0.009	0.01

Из неё следует, что на ван-дер-ваальсовых расстояниях столкновение по σ -типу даёт на два порядка большие вероятности ионизации, чем по π -типу. Это говорит о крайней чувствительности пеннинговского процесса к геометрии сближения и геометрической форме самих взаимодействующих молекул. Именно это свойство является характерным для метода ПИЭС [2]. Сами значения вероятности W_σ имеют порядок величины, значительно не отличающийся от известных оценок простейших пеннинговских процессов. Например, пеннинговская ионизация атома водорода с помощью $^3\text{He}^*$ на межатомном расстоянии $R=3.2\text{Å}$ оказывается лишь на порядок больше и составляет $7.2 \cdot 10^{-5}$ а.е. [6]. Таким образом, рассмотренный модельный пример адекватно отражает физические особенности пеннинговской спектроскопии. В то же время пеннинговская ионизация чувствительна и к эффектам электронной корреляции. В рассмотренном модельном примере это проявляется в том, что в однодетерминантной модели терма 2^1A_{1g} , когда вариационный параметр ПКВ $x=1$ [14], вероятность перехода (13) обращается в нуль.

Суммируя, мы можем утверждать, что пеннинговские спектры дают информацию не о молекулярных орбиталях, а о ДО, вбирающих в себя все эффекты электронной релаксации и межчастичных корреляций. По той же причине и в других переходных процессах с изменением числа электронов дайсоновские орбитали играют определяющую роль. В частности, можно показать, что сечение реакций перезарядки также выражается через ДО сталкивающихся молекул.

Литература

1. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989. 383с.
2. Ohno K., Harada Y. Theoretical models of chemical Bondings. Part 3. Molecular Spectroscopy. 1989. P.199-230.
3. Кондратенко А.В., Нейман К.М. Квантовая химия и спектроскопия высоко-возбуждённых состояний. Координационные соединения переходных металлов. Новосибирск: Наука, 1990. 245с.
4. Luzanov A.V., Ivanov V.V., Boichenko I.V. J. Mol. Struct. (Theochem). 1996. V.360. P.167-174.
5. Luzanov A.V., Ivanov V.V., Boichenko I.V. Functional materials. 1996. V.3. №4. P.400-404.
6. Miller W.H., Slocumb C.A. J. Chem. Phys. 1972. V.56. №3. P.1347-1358.
7. Смирнов Б.М. Возбуждённые атомы. М.: Энергоиздат, 1982. 232с.
8. Смирнов Б.М. Физика атома и иона. М.: Энергоиздат, 1986. 216с.
9. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. 380с.
10. Каплан И.С., Маркин А.П. Опт.и спектроск. 1986. Т.24. №6. С.884-889.
11. Лузанов А.В. Теорет. и эксперим. химия. 1989. Т.25. №1. С.1-12.
12. Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Иванов В.В. Журн. структур. химии. 1989. Т.30. №5. С.3-11.
13. Иванов В.В., Лузанов А.В., Журн. структур. химии. 1997. Т.38. №1. С.14-22.
14. Лузанов А.В., Иванов В.В. Укр. фіз. журн. 1997. Т.42. №10. С.1187-1195.

Поступила в редакцию 16 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. A.V.Luzanov, I.V.Boichenko. Collisional ionization due to Penning in the Dyson orbital formalism.

A many-electron formalism of the Penning ionization of molecules is presented with invoking McWeeny's electron-group wave functions. In the corresponding transition matrix element the Dyson orbitals of the ionized molecule naturally occur. The theory is exemplified by the treatment of collisional π -ionization of the excited ethylene molecules.

УДК 539.196: 536.758

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИПОЛЬНЫХ ТВЁРДЫХ СФЕР. МОДЕЛЬ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ

© 1998 Г.Б.Литинский

Предложена новая теоретическая модель для описания диэлектрических и структурных свойств полярных неполяризуемых жидкостей. В основе модели лежит предположение о возможности сведения задачи вычисления ориентационных корреляций между дипольными моментами молекул в жидкости к аналогичной задаче в одномерной системе, что позволяет использовать хорошо развитые методы теории полимеров. В рамках предложенной модели получены простые и достаточно точные аналитические формулы для фактора Кирквуда модельных полярных жидкостей дипольных твёрдых сфер в одном, двух и трёх измерениях.

Статистическая теория диэлектрических свойств полярных жидкостей основана на уравнении Кирквуда-Фрёлиха, которое в случае неполяризуемых частиц, имеет вид:

$$(\epsilon-1)(2\epsilon+1)/9\epsilon = yg_k(y) \quad (1)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость, $y = 4\pi/9\rho\beta\mu^2$, ρ — плотность, $\beta = (kT)^{-1}$, μ — дипольный момент молекулы, а $g_k(y)$ — фактор Кирквуда — связан с ориентационной частью $h_\Delta(12)$ полной корреляционной функции $h(12)$ соотношением [1]:

$$g_k(y) = 1 + 1/3\rho \int_0^\infty h_\Delta(r) d^3r \quad (2)$$

Величина $h_\Delta(r)$ представляет собой зависящий от расстояния средний косинус угла между дипольными моментами пары частиц:

$$h_\Delta(r) = \iint \cos\gamma(12) h(12) d\omega_1 d\omega_2 \equiv \langle \cos\gamma(r) \rangle_\omega \quad (3)$$

где ω_i — набор угловых переменных i -ой частицы.

Фактор Кирквуда характеризует ближний ориентационный порядок в жидкости и его вычисление представляет большие трудности даже для простейших модельных систем типа дипольных твёрдых сфер (ДТС) [1]. Что касается аналитических выражений для $g_k(y)$, то они получены лишь в крайне упрощённом средне-сферическом приближении (MSA) и плохо согласуются с данными машинных экспериментов.

В этой работе мы обобщим предложенную ранее [2] модель заторможенного вращения молекул посредством учёта дипольных корреляций любого порядка и в приближении взаимодействия ближайших соседей получим аналитические выражения для $g_k(y)$ жидкости ДТС в одном, двух и трёх измерениях (дипольные сферы, диски и отрезки).

Согласно определению [3], фактор Кирквуда полярной жидкости равен:

$$g_k(y) = \langle (\vec{\mu}_0 \vec{M}) \rangle / \mu^2 = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \langle \cos(0,i) \rangle \quad (4)$$

где $\vec{M}$ — дипольный момент макроскопической сферы, окружающей данный (фиксированный) диполь $\vec{\mu}_0$, а $\cos \gamma(0,i)$ — косинус угла между $\vec{\mu}_0$ и дипольным моментом i -ой координационной сферы. Последнее равенство в (4) является (с учётом (3)) дискретным аналогом выражения (2).

Вычисление $\cos \gamma(0,i)$ можно сильно упростить, если вместо всей i -ой координационной сферы рассматривать представляющую её молекулу, с дипольным моментом, равным дипольному моменту всей i -ой сферы. Это основное предположение модели заторможенного вращения молекул [2] позволяет свести трёхмерную задачу (4) к одномерной — вычислению ориентационных корреляций в дипольной цепочке. Решение последней задачи хорошо известно в физике полимеров [4] и в приближении взаимодействия ближайших соседей имеет вид:

$$g_k = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \langle \cos \gamma(0,i) \rangle = (1 - \cos \gamma)^{-1} \quad (5)$$

где $\cos \gamma(0,i) = (\cos \gamma)^i$, а $\cos \gamma$ — косинус угла между дипольными моментами ближайших частиц.

Вычисление $\langle \cos \gamma \rangle$ двух частиц, находящихся на (среднем) расстоянии $r = a = \rho^{-1/d}$ в d -мерной жидкости основано на общей формуле:

$$\langle \cos \gamma \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos \gamma(\theta, \varphi) \exp(-\beta u_{DD}(\theta, \varphi)) \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \exp(-\beta u_{DD}(\theta, \varphi)) \sin \theta d\theta d\varphi} \quad (6)$$

и для трёхмерной жидкости ДТС имеет вид:

$$\langle \cos \gamma \rangle = \langle \cos \theta \rangle = L(z) \quad (7)$$

где $L(z)$ — функция Ланжевена, $u_{DD} = -2\mu^2/a^3 \cos \theta$ — энергия диполь-дипольного взаимодействия, $z = 2\rho\beta\mu^2$, так что в этом случае, согласно (5),

$$g_k(z) = (1 - L(z))^{-1} \quad (8)$$

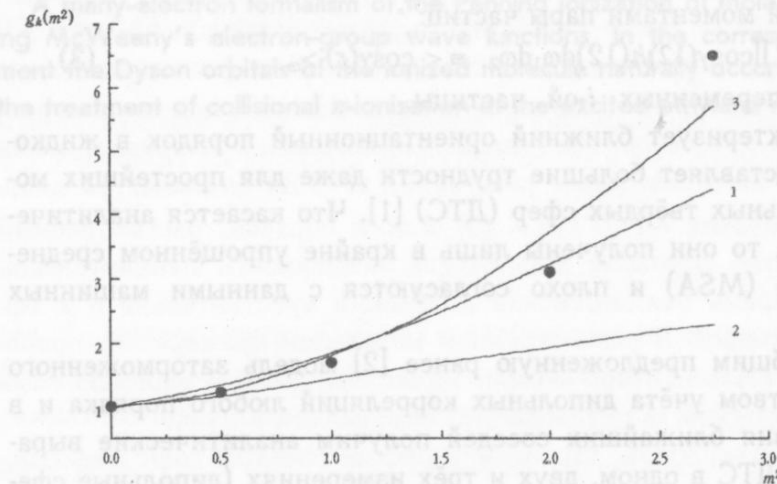


Рис. 1. Фактор Кирквуда жидкости дипольных твёрдых сфер
1 — модель заторможенного вращения молекул (8)
2 — среднесферическое приближение (MSA)
3 — модифицированное MSA (L3)
кружки — метод Монте-Карло.

На рис. 1 представлены зависимости $g_k(m^2)$ ДТС при $\rho = 0.8$, рассчитанные по уравнению (8) (кривая 1), приближения MSA (кривая 2), приближения L3 (кривая 3) и данные машинных экспериментов [1]. Из этого рисунка видно, что уравнение (8) наилучшим образом описывает имеющиеся "экспериментальные" данные вплоть до $m^2 = \beta\mu^2 \approx 2$.

В двумерном случае выражение для $\langle \cos \gamma \rangle$ следующее из

(6), имеет вид:

$$\langle \cos \gamma \rangle = \langle \cos \varphi \rangle = I_1(z)/I_0(z) = I(z) \quad (9)$$

где: $I_0(z)$ и $I_1(z)$ — модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядков, а $z = \rho \beta \mu^2$.

Таким образом, фактор Кирквуда для жидкости дипольных твёрдых дисков, согласно (5), равен:

$$g_k(z) = (1 - I(z))^{-1} \quad (10)$$

На рис. 2 расчёт по уравнению (10) (кривая 1) сравнивается с расчётом в приближении MSA [5] (кривая 2) и данными машинных экспериментов [6] при $\rho = 0.7$. Из рисунка видно, что и в двумерном случае предложенная модель хорошо описывает данные машинных экспериментов вплоть до $m^2 \sim 2$.

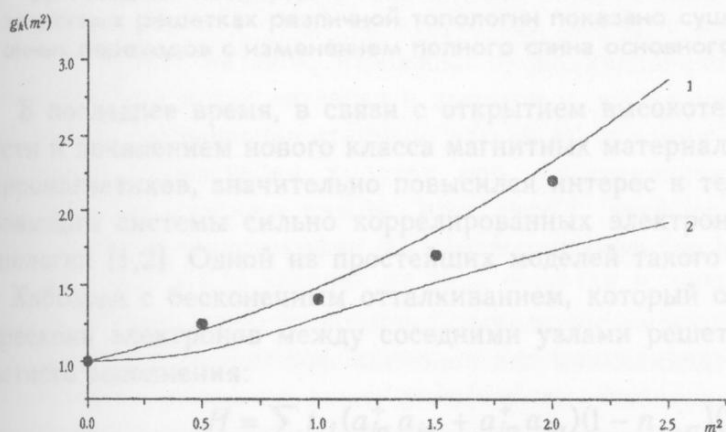


Рис. 2. Фактор Кирквуда жидкости дипольных твёрдых дисков
1 — модель заторможенного вращения молекул (10)
2 — среднесферическое приближение (MSA)
кружки — метод Монте-Карло

В одномерном случае — жидкость дипольных твёрдых стержней — выражение (5) не вполне точное, так как описывает корреляции лишь с частицами, находящимися с одной стороны от данной (центральной) молекулы. Чтобы учесть вклад частиц, находящихся с другой стороны, сумму в уравнении (5) следует удвоить. Тогда, учитывая, что в одномерном

случае φ принимает лишь два значения $(0, \pi)$, так что $\langle \cos \gamma \rangle = \langle \cos \varphi \rangle = \tanh(z)$ и $z = \rho \beta \mu^2$, выражение для фактора Кирквуда оказывается равным:

$$g_k(z) = \exp(2z) \quad (11)$$

и совпадает с точным решением модели Изинга одномерной дипольной решетки в приближении взаимодействия ближайших соседей [7]. Последнее обстоятельство указывает на то, что имеющиеся отклонения теоретических кривых от "экспериментальных" при $m^2 > 2$ в двух- и трёхмерном случае обусловлены именно приближением взаимодействия ближайших соседей (5) и могут быть устранены путём соответствующего обобщения этой формулы [4] на случай взаимодействия неближайших соседей.

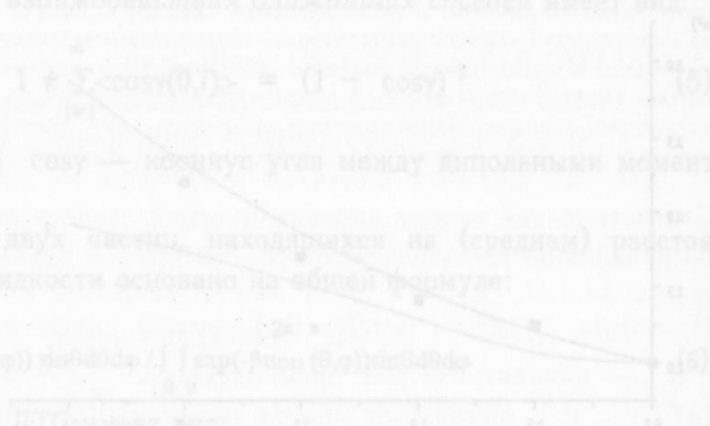
Литература

1. Stell G., Patey G.N., Hoyer J.S. Adv. Chem. Phys. 1981. V.48. P.183 - 328.
2. Литинский Г.Б. Химическая физика. 1998. Т. 17. В печати.
3. Фрёлих Г. Теория диэлектриков. М.:ИЛ. 1960. 251 с.
4. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.:Мир. 1971. 440 с.
5. Isbister D.J., Freasier B.C. Mol. Phys. 1981. V.43. N.4. P.799 - 815.
6. Morriss G.P., Perram J.W. Physica. 1985. V.A129. N.2. P.395 - 407.
7. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.:Мир, 1973. 419 с.

Поступила в редакцию 3 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. G.B.Litinskii. Dielectric properties of dipolar hard spheres. The model of the hindered molecular rotation.

A new theoretical model for the calculation of the Kirkwood factor of the polar nonpolarizable liquid is proposed. The model is based on the analogy between orientational ordering in polar liquids (three-dimensional system) and in polymer chain (one-dimensional one). This analogy permits us to get a simple and accurate analytical formulae for the Kirkwood factor of the model polar liquids of dipolar hard spheres in one, two and three dimensions.



УДК: 539.192

О СПЕКТРЕ МОДЕЛИ ХАББАРДА С БЕСКОНЕЧНЫМ ОТТАЛКИВАНИЕМ НА ДВУМЕРНОЙ РЕШЕТКЕ ИЗ СЛАБО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СЕГМЕНТОВ

© 1998 М.В.Крикунов, В.О.Черановский

Для модели Хаббарда с бесконечным отталкиванием на квазидвумерных анизотропных решетках различной топологии показано существование концентрационных переходов с изменением полного спина основного состояния.

В последнее время, в связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости и появлением нового класса магнитных материалов — металлоорганических ферромагнетиков, значительно повысился интерес к теоретическим моделям, описывающим системы сильно коррелированных электронов на решетках различной топологии [1,2]. Одной из простейших моделей такого типа является гамильтониан Хаббарда с бесконечным отталкиванием, который описывает коррелированные перескоки электронов между соседними узлами решетки при отсутствии их двукратного заполнения:

$$H = \sum_{ij} t_{ij} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}) (1 - n_{i-\sigma}) (1 - n_{j-\sigma}), \quad (1)$$

Здесь $a_{i\sigma}^+$ — оператор рождения электрона со спином σ на i -том узле кристаллической решетки; $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$. Суммирование идет по всем парам соседних узлов решетки.

Несмотря на простую алгебраическую структуру (1), его точный спектр известен только для линейных цепочек [3,4]. Наиболее простой вид этот спектр имеет для однородных цепочек со свободными концами. В этом случае наблюдается полное вырождение энергетических состояний по спину. Однако для конечных цепочек, замкнутых в кольца, или для цепочек с отростками это вырождение частично снимается и нахождение точного спектра представляет нетривиальную задачу, решаемую с помощью анзаца Бете. Еще сложнее обстоит дело с одномерными системами лестничной топологии [3,5-7] и двумерными решетками, для которых известны только отдельные точные результаты [1], а основная информация о характере спектра и спиновой структуре основного состояния до сих пор ищется на основе приближенных расчетов и численного моделирования конечных решеточных кластеров [3,7,8].

Особый интерес представляют анизотропные решетки лестничного типа, состоящие из слабо взаимодействующих n -центровых линейных сегментов. Такие решетки, по существу, являются одной из простейших моделей слоистых кристаллов различных комплексов с переносом заряда, таких, например, как металлоорганические ферромагнетики Миллера [2].

Гамильтониан модели характеризуется двумя параметрами t и $t_{\perp}$, описывающими перескоки электронов внутри и между сегментами соответственно

$$H = P \{ t \sum a_{i\sigma}^+ a_{i+1\sigma} + t_{\perp} \sum a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + H.c. \} P \quad (2)$$

Здесь P — оператор проектирования на состояния без двукратного заполнения узлов решетки; $|t| \gg |t_{\perp}|$.

Для квазиодномерных решеток, описываемых гамильтонианом (2) в рамках теории возмущений (ТВ) по резонансным интегралам $t_{\perp}$ удалось показать существование каскада концентрационных переходов с изменением спина основного состояния между минимальным и максимальным значениями [5,9]. Согласно поляронной гипотезе [3], главной причиной появления таких концентрационных переходов является конкуренция парных взаимодействий сегментов с одинаковым и различным заполнением. В первых двух порядках ТВ взаимодействие сегментов с одинаковым заполнением антиферромагнитное, а с различным заполнением — ферромагнитное. Можно предположить, что аналогичная картина должна наблюдаться и для квазидвумерных решеток, состоящих из слабо взаимодействующих сегментов, расположенных перпендикулярно плоскости решетки (такие решетки можно рассматривать как двумерные, у которых в качестве узлов выступают линейные сегменты). Однако в этом случае нельзя получить однозначные оценки для критических электронных концентраций, при которых наблюдается изменение спинового упорядочения в решетке. Кроме того, можно ожидать значительных отличий в характере спектра для фрустрированных и нефрустрированных решеток [8,10].

В настоящей работе на основе численных расчетов точного спектра модели Хаббарда с бесконечным отталкиванием для конечных фрагментов двумерных решеток различной топологии изучается зависимость спина основного состояния от электронной концентрации и параметров гамильтониана. При этом используется формализм циклических спиновых перестановок [5], позволяющий легко строить соответствующие эффективные спиновые гамильтонианы, описывающие взаимодействия сегментов решетки в различных порядках теории возмущений.

Легко показать, что в отсутствие взаимодействия между сегментами, в основном состоянии электроны заполняют их таким образом, что соответствующие числа заполнения отличаются не более чем на единицу. Если перенумеровать все электроны решетки последовательно по сегментам, то, как было показано ранее [3,5], эффективный гамильтониан описывающий взаимодействие сегментов с одинаковым электронным заполнением имеет вид

$$H = \sum_{kp} \sum_{lq}^{r+1} J(klpq) \{ Q_{kl+r-1}^+ Q_{pq+r-1} + Q_{lk+r}^+ Q_{qp+r} \} \quad (3)$$

где $J(klpq)$ — эффективные обменные интегралы, определяемые через коэффициенты волновых функций изолированных сегментов; Q_{kl} — циклическая перестановка спиновых переменных $(l-k+1)$ электронов; r — число электронов, приходящееся на изолированный сегмент.

Для взаимодействия соседних сегментов, содержащих r и $r+1$ электронов, эффективный гамильтониан имеет следующий вид:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & A \\ A^+ & 0 \end{pmatrix}, \quad A = \sum_{kl}^{r+1} J(kl) Q_{kl+r} \quad (4)$$

Полный гамильтониан фрагмента решетки, составленной из слабо взаимодействующих сегментов, с точностью до членов второго порядка ТВ по $t_{\perp}$ представляет сумму гамильтонианов типов (3) и (4).

Характер магнитного упорядочения в одномерных решетках лестничного типа определяется конкуренцией взаимодействий соседних сегментов с одинаковым и неодинаковым электронным заполнением. По мере роста электронной концентрации такая конкуренция приводит к периодическому появлению в решетке магнитных поляронов, вызывая колебания спина основного состояния между минимальными и максимальными значениями (каскад концентрационных переходов) [5,9]. Предполагая, что спиновое упорядочение в основном состоянии двумерных решеток также имеет "поляронный" характер и, решая соответствующую вариационную задачу о размерах спинового полярона, можно показать существование аналогичного каскада концентрационных переходов (используется представление полярона в виде области ферромагнитного упорядочения спинов с резкими границами). При этом оказывается, что полный спин основного состояния решетки имеет максимальное значение, если электронная концентрация находится в одном из интервалов

$$A_-(r, n, t_\perp, t) < \rho < A_+(r+1, n, t_\perp, t), \quad (5)$$

где

$$A_\pm(r, n, t_\perp, t) = r/n \pm a(r, n) \cdot \alpha^{1/2};$$

$$\alpha = |t_\perp/t|, \quad r=1, 2, \dots, n.$$

Величина $a(r, n)$ зависит от типа решетки и характера заполнения сегментов (целых чисел r и n). Например, для квадратной решетки при $r=n-1$ эта величина может быть приближенно оценена по следующей формуле:

$$a(r, n) = \{-\varepsilon(r, n)/2\pi\}^{1/2}/n \quad (6)$$

где $\varepsilon(r, n)$ — безразмерная энергия основного состояния решетки из n -центровых сегментов, содержащих по r электронов на сегмент, которая оценивается численно. Для квадратной решетки из двухцентровых сегментов $\varepsilon(1, 2) = -1.17$. К сожалению, такой упрощенный подход к изучению концентрационных переходов мало надежен для треугольной решетки. Тем не менее, и для нее можно ожидать приблизительного выполнения корневой зависимости между параметром анизотропии α и критическими значениями электронной плотности r .

Для проверки адекватности сделанных приближений мы провели численные расчеты точного спектра небольших кластеров квадратной и треугольной решеток состоящих из L слабо взаимодействующих двухцентровых сегментов и содержащих $L+1$ электрон. Можно предположить, что аналогично одномерным системам [5,9], для любого числа сегментов $L \geq 2$ увеличение параметра анизотропии α ведет к подавлению ферромагнитного упорядочения спинов в основном состоянии решетки. Поэтому, если для квазидвумерных решеток справедлива поляронная гипотеза, то существует критическое значение параметра α , зависящего от L , при котором начинает разрушаться ферромагнитное основное состояние. Результаты расчетов критических значений α для фрагментов квадратной и треугольной решеток при отрицательных значениях параметров t и $t_\perp$ приведены в таблице 1.

Обработка результатов вычислений по методу наименьших квадратов дала следующие зависимости между размерами решеток и критическим значением параметра анизотропии α :

Квадратная решетка: $L = 2.69\alpha^{-0.47}$

Треугольная решетка: $L = 3.50\alpha^{-0.35}$

Таблица 1. Зависимость критического значения α от числа двухцентровых сегментов L для фрагментов квадратной (a) и треугольной (b) решёток, содержащих по $L+1$ электрону

L	a	b
9	0.07063	0.06091
16	0.02434	0.01386
25	0.00946	0.00392
36	0.00410	0.00129
49	0.00196	0.00048

Полученные функциональные зависимости довольно хорошо согласуются с поляронной гипотезой, в рамках которой для квадратной решетки, имеющей один сегмент с двукратным заполнением, можно получить аналогичную оценку: $L \cong 4.12\alpha^{-1/2}$. Отметим, что для линейных фрагментов анизотропных решеток $L \sim \alpha^{-1/3}$ [3].

Отметим также, что для одномерных треугольных решеток типа полос фрустрированный тип взаимодействия соседних сегментов как правило нарушает поляронную картину спинового упорядочения, характерную для лестничных структур [10].

Авторы выражают благодарность А.М.Вишняковой за обсуждение результатов работы.

Литература

1. Lieb E.H. ASI NATO Series B. 1995. V.343. P.1-19.
2. Miller J.S., Epstein A.J. ASI NATO Series E. 1996. V.321. P.379-414.
3. Krivnov V.Ya., Ovchinnikov A.A. and Cheranovskii V.O. Synth. Metals. 1989. V.33. No1. P.65-79.
4. Кривнов В.Я. Физика твердого тела. 1992. Т.34. №1. С.30-36.
5. Cheranovskii V.O. Int.J.Quant.Chem. 1992. V.41. №1. P.695-708.
6. Krivnov V.Ya., Ovchinnikov A.A. and Cheranovskii V.O. ASI NATO Series B. 1995. V.343. P.175-184.
7. Kohno M. Phys.Rev. B. 1997. V.56. № 23. P.15015-15024.
8. Takahashi M. J.Phys.Soc.Jap. 1982. V.51. № 11. P.3475-3487.
9. Krivnov V.Ya., Ovchinnikov A.A. and Cheranovskii V.O. Helvetica Physica Acta. 1992. V.65. P.454-455.
10. Esenturk O., Pamuk H.O. and Cheranovskii V.O. Abstracts of CMMP 97. UK. University of Exeter 1997. P.28-29.

Поступила в редакцию 16 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. M.V.Krikunov, V.O.Cheranovskii. To the spectrum of the Hubbard model with infinite electron repulsion on the two-dimensional lattice formed by weakly interacted segments.

We have studied numerically the exact energy spectra of finite clusters of quasi-two-dimensional square and triangular lattices formed by weakly interacted linear segments and described by the Hubbard Hamiltonian with infinite electron repulsion. In both cases the existence of concentration transitions with the variation of the value of lattice ground state spin has been determined. These transitions are described adequately by the formation of spin polarons.

УДК 547.792.7 : 535.343.32 + 535.372

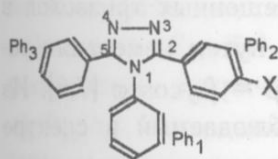
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,5-ТРИФЕНИЛ-1,3,4-ТРИАЗОЛОВ

© 1998 Ю.Ф.Педаш, С.И.Котелевский

В валентном приближении CNDO/S выполнены расчеты характеристик электронных переходов, а также матричных элементов спин-орбитального взаимодействия синглетных и триплетных термов производных 1,2,5-трифенил-1,3,4-триазола с донорными и акцепторными заместителями. Дана оценка величин констант скоростей интеркомбинационной конверсии и радиационного распада. Сделан вывод об отсутствии сильной зависимости скоростей и механизмов фотофизических процессов от электронной природы заместителя, что согласуется с экспериментальными данными и результатами, полученными ранее в π -электронном приближении.

Ди- и триарилпроизводные *симм*-триазола благодаря хорошим люминесцентным и генерационным характеристикам нашли практическое применение как эффективные люминофоры и лазерные красители для фиолетового и УФ-диапазонов [1,2]. Высокая фотостабильность делает их весьма конкурентоспособными среди традиционно применяемых лазерных сред для ближней УФ-области на основе *p*-терфенила, оксазола и оксадиазола. Накопленный экспериментальный материал по люминесцентным и другим фотофизическим свойствам триазолов побуждает дать теоретическую интерпретацию наблюдаемых закономерностей с целью установить влияние особенностей химического строения на механизмы протекающих фотопроцессов.

Целью настоящей работы является квантовохимическая оценка скоростей отдельных фотофизических процессов в молекулах замещенных трифенилтриазолов следующего строения:



где в качестве X, помимо H, брались заместители с выраженными электронодонорными и акцепторными свойствами: X = H (I); X = CN (II); X = OCH₃ (III); X = N(CH₃)₂ (IV).

Расчеты характеристик синглетных и триплетных переходов, а также матричных элементов спин-орбитального взаимодействия выполнены в рамках метода CNDO/S с параметризацией [3]. Равновесная геометрия исследуемых молекул в основном состоянии получена минимизацией полной энергии методом AM1 [4]. Оказалось, что 2- и 5-фенильные фрагменты вывернуты в разные стороны из плоскости триазольного цикла, а N-фенильный фрагмент почти ортогонален этой плоскости. В результате образуется структура "пропеллерного" типа (с симметрией C₂ для незамещенного соединения). Торсионные углы φ_1 , φ_2 и φ_3 поворота отдельных фенильных фрагментов в методе AM1 оказываются нечувствительными к электронной природе заместителя X:

I $\varphi_1 = 78.6^\circ$; $\varphi_2 = 38.0^\circ$; $\varphi_3 = 37.4^\circ$; II $\varphi_1 = 79.5^\circ$; $\varphi_2 = 36.4^\circ$; $\varphi_3 = 38.1^\circ$;
III $\varphi_1 = 79.0^\circ$; $\varphi_2 = 36.4^\circ$; $\varphi_3 = 37.8^\circ$; IV $\varphi_1 = 79.5^\circ$; $\varphi_2 = 38.9^\circ$; $\varphi_3 = 38.1^\circ$. (1)

и определяются главным образом стерическими факторами. Результаты расчетов методом АМ1 находятся в качественном согласии с данными рентгеноструктурного анализа [1], согласно которым торсионные углы ϕ_1 , ϕ_2 и ϕ_3 для незамещенного трифенилтриазола в кристаллическом состоянии равны 70° , 35° и 35° соответственно.

Следует отметить не вполне адекватное воспроизведение в рамках метода АМ1 равновесных длин связей в триазольном цикле. Предсказываемая этим методом полная выравненность, вплоть до инверсии, длин связей *s-цис*-азабутадиенового фрагмента ($l_{C=N} = 1.374\text{\AA}$, $l_{N-N} = 1.310\text{\AA}$) не подтверждается ни рентгеноструктурными данными ($l_{C=N} = 1.311\text{\AA}$, $l_{N-N} = 1.386\text{\AA}$), ни оценками в рамках полуэмпирического силового поля ММХ ($l_{C=N} = 1.32\text{\AA}$, $l_{N-N} = 1.35\text{\AA}$). Проведенная нами контрольная оптимизация геометрии модельных соединений 2-фенил- и 1-фенил-1,3,4-триазола неэмпирическим методом в базисе 3-21G также указывает на существенное альтернирование связей C=N и N-N в триазольном цикле ($l_{C=N} = 1.32\text{\AA}$, $l_{N-N} = 1.42\text{\AA}$) независимо от положения вводимого фенильного фрагмента. С другой стороны, результаты оптимизации геометрии методом АМ1, по нашему мнению, передают тенденцию к хиноидному изменению порядков и длин связей при переходе из основного в S_1^* состояние. На этом основании данная геометрия, дополненная соответствующим изменением торсионных углов, использовалась нами в качестве одного из приближений к геометрии состояния S_1^* при расчете излучательных характеристик исследуемых молекул.

Согласно экспериментальным данным [1,2], главными отличительными особенностями спектров поглощения и флуоресценции производных триарилтриазола являются аномально большой стоксов сдвиг ($\sim 10000\text{ см}^{-1}$) и отсутствие зеркальной симметрии. Так, спектр флуоресценции имеет нормальную полуширину ($\sim 4000\text{ см}^{-1}$) и для большинства соединений этого ряда еще и отчетливую колебательную структуру, тогда как спектр поглощения является бесструктурным и неоднородно уширенным (полуширина его в среднем составляет $6000\text{--}7500\text{ см}^{-1}$). Это указывает на существенную перестройку геометрии рассматриваемых соединений в возбужденном состоянии, а именно на уплощение хромофора [6]. Ранее нами были проведены модельные расчеты электронных спектров фенилзамещенных триазолов в π -электронном приближении с имитацией торсионных углов путем изменения резонансных интегралов межфрагментных связей по формуле $\beta = \beta_0 \cos \phi$ [7,8]. Из данных расчета следует, что длинноволновый переход, наблюдаемый в спектре поглощения этих соединений, относится к $\pi \rightarrow \pi^*$ -типу, является существенно одноконфигурационным переходом ВЗМО $\rightarrow$ НСМО и локализован главным образом на 2,5-дифенилтриазольном фрагменте молекулы. N-фенильный фрагмент вносит вклад лишь в НСМО, причем при больших ϕ этот вклад незначителен. Результаты, полученные в π -электронном приближении, хорошо согласуются с экспериментом и подтверждаются расчетами CNDO/S.

Поскольку разрешенные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ -типа, поляризованные вдоль длинной оси молекул со слабо связанными фрагментами (ось x), сопровождаются увеличением порядков межфрагментных связей [9], имеются все основания связать наблюдаемую в эксперименте структурную релаксацию из франк-кондоновского возбужденного состояния с уплощением 2,5-дифенилтриазольной системы и одновременным дополнительным разуплощением N-фенильного фрагмента. Для проверки этой гипотезы нами была проведена оптимизация геометрии возбужденного со-

стояния молекулы трифенилтриазола в рамках согласованного силового поля MMX (пакет PCModel). Процедура оптимизации включает оценку энергии сопряжения в π -электронном приближении, дополненную аппроксимацией стерических эффектов эмпирическим модельным потенциалом. Эта модель, известная как метод VESCF [10,11], дает неплохие результаты именно для протяженных молекул со слабо связанными фрагментами. В частности, воспроизводится экспериментально наблюдаемое [12,13] уплощение при переходе из основного в возбужденное состояние для молекул бифенила и *n*-терфенила ($\Delta\phi \sim 25-30^\circ$), а также предполагаемое "хиноидное" искажение длин связей [9]. В случае трифенилтриазола расчет указывает на уменьшение $\phi_{2,3}$ на величину $\sim 15^\circ$ с одновременным дополнительным выкручиванием N-фенильного фрагмента на угол $\sim 5^\circ$. Поскольку абсолютные величины торсионных углов воспроизводятся данной моделью лишь качественно (для основного состояния нами получено $\phi_1 \sim 50^\circ$, $\phi_2 = \phi_3 \sim 33^\circ$), а другие данные о геометрии возбужденного состояния отсутствуют, нами принято в первом приближении для релаксированного S_1 состояния $\phi_1 = 90^\circ$, $\phi_2 = \phi_3 = 0^\circ$.

Таким образом, спектры поглощения рассчитывались нами в оптимизированной геометрии, найденной методом AM1, а для расчета излучательных характеристик использовалось два варианта геометрии. Первый из них получен только заданием новых торсионных углов $\phi_1 = 90^\circ$, $\phi_2 = \phi_3 = 0^\circ$ (геометрия А), а во втором дополнительно учитывалось изменение равновесных длин связей, предсказываемое моделью VESCF [10] (геометрия В). В последнем случае предполагалось, что излучающее состояние сформировано в основном одноконфигурационным переходом ВЗМО $\rightarrow$ НСМО, независимо от природы заместителя X, что подтверждается экспериментальными данными [2].

Возбужденные состояния описывались суперпозицией 100 однократно возбужденных конфигураций (ОВК), соответствующих переходам электронов с 10 верхних занятых на 10 нижних вакантных МО. Дальнейшее расширение базиса ОВК существенно не сказывается на энергиях и электронных свойствах термов синглетной и триплетной серий, что проверено на примере молекулы I. Кулоновские интегралы межэлектронного отталкивания для синглетных состояний оценивались по Матага-Нишимото, а для триплетных — по Оно-Клопману [14]. Помимо энергий термов (E_S , E_T) и сил осцилляторов f , для двух вариантов геометрии А и В рассчитаны матричные элементы спин-орбитального взаимодействия (COB) $\langle S_1 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$. Матричные элементы вычислялись по недавно предложенной методике [15], последовательно учитывающей как одно-, так и многоцентровые интегралы от одно- и двухэлектронных вкладов в $\hat{H}_{SO}$. В этом случае необходимо оценивать кулоновские интегралы как для синглетных, так и для триплетных состояний одним способом, и мы отдали предпочтение формуле Оно. Результаты расчетов сведены в таблице 1.

Остановимся кратко на природе электронных переходов франк-кондоновского типа $S_0 \rightarrow S_1$, которые проявляются в электронных спектрах поглощения. Строго говоря, вследствие неплоской геометрии (1) в рассматриваемых молекулах отсутствует четкое σ - π -разделение, и электронные термы уже не могут быть однозначно отнесены к π, π^* или σ, π^* , σ, σ^* типам, как это обычно делается в плоских сопряженных системах. Даже наиболее надежный, с нашей точки зрения, способ дифференциации состояний по типам, а именно по величине матричных элементов COB с одними и теми же триплетными термами, в случае замещенных трифенил-

триазолов не приводит к успеху: правилом является ситуация, когда два синглетных терма одинаково сильно взаимодействуют с целым набором триплетных термов, но совершенно по-разному — с другими триплетными термами. Однако в локальных системах координат, связанных с триазольным и фенильными фрагментами, существуют сопряженные π -подоболочки, и специфика электронных возбуждений существенно связана с этим обстоятельством.

Общая схема относительного расположения электронных переходов в рассчитанных спектрах трифенилтриазолов мало отличается от полученной ранее в π -электронном приближении [7,8]. Ниже всех по энергии по-прежнему лежит разрешенный общемолекулярный (в смысле переноса заряда) переход p -типа, за которым следует несколько запрещенных локальных переходов α -бензольного типа. Но число таких переходов больше, чем было в методе ППП, и уже не равно числу фенильных фрагментов, энергия более чувствительна к природе заместителя, а запрет по симметрии не столь строг. Это связано с тем, что переходы данного типа являются многоконфигурационными, и при выходе фенильных фрагментов из плоскости триазольного цикла значительный вклад начинают вносить $n \rightarrow \pi^*$ и $\sigma \rightarrow \pi^*$ -составляющие, чего не было в модельной π -электронной задаче.

Перейдем к анализу излучательных характеристик исследуемых молекул. Расчеты выполнены в двух описанных выше вариантах геометрии А и В. Полученные результаты также приведены в табл. 1. Для сравнения здесь же помещены результаты расчетов в π -электронном приближении [16] (использована стандартная спектроскопическая система полуэмпирических параметров) и экспериментальные характеристики, полученные для растворов исследуемых соединений в диоксане. Константа скорости радиационного распада вычислялась по формуле $k_r = (f/1.5) \cdot E_{S_1}^2$. Здесь энергия S_1 терма берется в см^{-1} , k_r получается в с^{-1} . Для оценок скорости интеркомбинационной конверсии применялись следующие формулы [17,18,19] с различной модельной или полуэмпирической аппроксимацией фактора Франка-Кондона:

$$k_{ST} = 3.95 \cdot 10^{11} \cdot \sum_i |K_{S_1} | \hat{H}_{SO} | T_i \rangle|^2 \cdot \exp(-\Delta_i/5000) \quad (2)$$

$$k_{ST} = 0.71 \cdot 10^{12} \cdot \sum_i |K_{S_1} | \hat{H}_{SO} | T_i \rangle|^2 \cdot \exp(-0.252 \cdot \Delta_i^{0.433}) \quad (3)$$

$$k_{ST} = 10^{11} \cdot \sum_i |K_{S_1} | \hat{H}_{SO} | T_i \rangle|^2 \cdot (y^{n_i} \cdot \exp(-y)) / n_i! \quad (4)$$

В (2)–(4) Δ_i — энергетический интервал между флуоресцентным S_1 и лежащими ниже него по энергии триплетными термами T_i : $\Delta_i = E_{S_1} - E_{T_i}$. Суммирование идет по всем таким T_i термам. Формула (4) описывает переходы на колебательные уровни триплетных состояний, отвечающие частотам нормальных деформационных колебаний с энергией $\hbar\omega = 1400 \text{ см}^{-1}$ при условии $\Delta_i - n_i\hbar\omega \leq 100 \text{ см}^{-1}$. Параметр y , в согласии с рекомендациями работы [19], полагался равным 0.3. С вычисленными значениями k_r и k_{ST} получены теоретические оценки натурального времени жизни флуоресценции (τ^0) и квантового выхода (ϕ):

$$\tau^0 = (k_r + k_{ST})^{-1}; \quad \phi = k_r / (k_r + k_{ST}). \quad (5)$$

Таблица 1. Вычисленные и экспериментальные характеристики синглетных и триплетных возбужденных состояний соединений I – IV. E_{S_1} и f относятся к флуоресценции, в скобках даны те же величины для поглощения.

№ соедин.	Метод	Геометрия S_1	E_{S_1} , эВ	f	$k_r \cdot 10^{-8}$, c^{-1}	i_T	E_{T_1} , эВ	Δ_i , cm^{-1}	$ <S_1 H_{SO} T_1> ^2$, cm^{-2}	№ формулы для k_{ST}	$k_{ST} \cdot 10^{-8}$, c^{-1}	Φ	τ^0 , нс
I	ППП	—	4.43	1.13	9.58	1	3.42	8154	—	2	6.34	0.60	0.63
						2	3.59	6775	$2.62 \cdot 10^4$	3	0.120	0.99	1.03
						3	4.26	1411	—	4	0.0787	~1.0	1.04
						4	4.28	1210	$2.50 \cdot 10^{-5}$				
						5	4.32	887	$1.96 \cdot 10^{-3}$				
	CNDO /S	A	3.59 (3.89)	1.07 (0.94)	5.99	1	2.41	9517	$4.30 \cdot 10^{-3}$	2	3.92	0.60	1.01
						2	3.10	3952	$2.05 \cdot 10^{-3}$	3	0.0016	~1.0	1.67
		B	3.51	1.17	6.19	1	2.39	9033	$2.42 \cdot 10^{-3}$	2	29.5	0.17	0.28
						2	3.00	4113	$1.61 \cdot 10^{-2}$	3	0.010	~1.0	1.61
										4	0.0067	~1.0	1.61
	Эксп.		3.55 (4.67)	0.74 (0.50)	4.02	—	—	—	—	—	5.33	0.43	1.07
II	ППП	—	4.28	1.30	10.33	1	3.42	6936	$3.61 \cdot 10^{-6}$	2	3.89	0.73	0.70
						2	3.59	5484	$1.44 \cdot 10^{-4}$	3	0.408	0.96	0.93
						3	4.24	323	$7.84 \cdot 10^{-4}$	4	0.0591	0.99	0.96
						4	4.26	161	$2.07 \cdot 10^{-4}$				
	CNDO /S	A	3.49 (3.77)	1.21 (1.06)	6.38	1	2.40	8791	$3.46 \cdot 10^{-4}$	2	4.64	0.58	0.91
						2	3.10	3145	$2.09 \cdot 10^{-3}$	3	0.0039	~1.0	1.57
		B	3.37	1.32	6.50	1	2.33	8388	$9.79 \cdot 10^{-4}$	2	32.6	0.17	0.26
						2	2.99	3065	$1.49 \cdot 10^{-2}$	3	0.0306	~1.0	1.53
										4	0.0349	~1.0	1.53
	Эксп.		3.42 (4.38)	1.15 (0.54)	5.83	—	—	—	—	—	3.43	0.63	1.08
III	ППП	—	4.35	1.14	9.34	1	3.19	9355	$1.00 \cdot 10^{-6}$	2	5.41	0.63	0.68
						2	3.57	6291	$2.05 \cdot 10^{-4}$	3	0.0451	~1.0	1.07
						3	3.86	3952	$1.02 \cdot 10^{-3}$	4	0.0036	~1.0	1.07
						4	4.22	1048	$1.04 \cdot 10^{-3}$				
	CNDO /S	A	3.55 (3.84)	1.11 (0.99)	6.07	1	2.42	9113	$4.39 \cdot 10^{-4}$	2	3.98	0.60	1.00
						2	3.06	3952	$2.06 \cdot 10^{-3}$	3	0.0017	~1.0	1.65
		B	3.53	1.20	6.49	1	2.44	8791	$1.01 \cdot 10^{-3}$	2	22.1	0.23	0.35
						2	3.04	3952	$1.20 \cdot 10^{-2}$	3	0.0096	~1.0	1.54
						{3}	{3.48}	{403}	{ $1.24 \cdot 10^{-4}$ }	4	0.0062	~1.0	1.54
	Эксп.		3.46 (4.54)	0.88 (0.56)	4.58	—	—	—	—	—	3.90	0.54	1.18
IV	ППП	—	4.02	0.44	3.09	1	2.64	11130	$3.52 \cdot 10^{-3}$	2	3.02	0.51	1.64
						2	3.23	6371	$1.33 \cdot 10^{-3}$	3	0.0002	~1.0	3.24
						3	3.55	3791	$3.03 \cdot 10^{-5}$	4	$2.8 \cdot 10^{-5}$	~1.0	3.24
	CNDO /S	A	3.52 (3.83)	1.15 (1.03)	6.18	1	2.39	9113	$6.54 \cdot 10^{-4}$	2	4.14	0.60	0.97
						2	3.02	4033	$2.11 \cdot 10^{-3}$	3	0.0016	~1.0	1.62
		B	3.49	1.23	6.51	1	2.42	8630	$2.20 \cdot 10^{-3}$	2	33.1	0.16	0.25
						2	2.99	4033	$1.79 \cdot 10^{-2}$	3	0.0132	~1.0	1.53
						{3}	{3.49}	{0}	{ $2.02 \cdot 10^{-4}$ }	4	0.0079	~1.0	1.53
	Эксп.		3.12 (4.07)	0.95 (0.58)	4.04	—	—	—	—	—	2.37	0.63	1.56

Экспериментальные значения k_r и k_{ST} , а также силы осцилляторов переходов $S_1 \rightarrow S_0$ найдены из измеренных величин ϕ , τ^0 и энергии S_1 терма, определяемой по максимуму кривой в спектре флуоресценции.

Из рассмотрения полученных данных можно сделать следующие выводы. Расчеты в целом правильно воспроизводят общую картину фотофизических параметров рассматриваемых молекул. Модель π -электронных оболочек Поппла-Паризера-Парра хорошо описывает энергии $S_0 \rightarrow S_1$ переходов и дает качественное представление о значениях f (кроме молекулы IV, для которой природа длинноволнового перехода сильно зависит от параметризации аминогруппы). В валентном приближении параметры $S_0 \rightarrow S_1$ переходов также оказываются вполне удовлетворительными, однако k_r получаются несколько завышенными. Наблюдаемое на опыте соотношение $f_{S_1 \rightarrow S_0} > f_{S_0 \rightarrow S_1}$ воспроизводится и квантовохимическим расчетом.

Рассчитанные величины матричных элементов СОВ оказываются весьма чувствительны к хиноидному искажению длин связей, что, в свою очередь, приводит к различию на порядок величин k_{ST} . Из того, что расчет в геометрии А дает лучшее согласие с экспериментом, еще не следует, на наш взгляд, предпочтительность этой геометрии. Среди опробованных формул для оценки факторов Франка-Кондона (2)–(4) лишь аппроксимация Зибранда (2) правильно воспроизводит наблюдаемое на опыте приблизительное постоянство квантового выхода и времени жизни флуоресценции для всего класса трифенилтриазолов, независимо от природы заместителя Х. Скорость интеркомбинационной конверсии в соединениях I–IV, согласно этой аппроксимации, определяется главным образом величиной СОВ S_1 - T_2 . Оценки k_{ST} по Робинсону-Фрошу (3) и Плотникову (4) получаются заниженными на несколько порядков, а для соединений III, IV еще и сильно зависят от того, учитываются ли квазивыврожденные с S_1 (в геометрии В) T_3 термы (характеристики даны в таблице в фигурных скобках). При расчете по Зибранду вклад этих термов принципиальной роли не играет. Так, для соединения III с учетом T_3 получается значение k_{ST} $2.26 \cdot 10^9$ с⁻¹, а для IV – $3.31 \cdot 10^9$ с⁻¹ (ср. с приведенными в таблице данными для двух нижних триплетных термов).

Авторы выражают благодарность А.О.Дорошенко за предоставленные экспериментальные данные о временах жизни флуоресценции производных трифенилтриазола.

Литература

1. Ponomarev O.A., Borovkov A.V., Doroshenko A.O., Baumer V.N., Mitina V.G., Surov Yu.N., Pivnenko N.S. *Molecular Engineering*. 1994. V. 3. P. 343-352.
2. Котелевский С.И. Тез. Междунар. конф. по люминесценции (Москва, ФИАН, 22–24 ноября 1994 г.). Т. III. С. 208.
3. Ellis R.L., Kuehnlenz G., Jaffé H.H. *Theor. Chim. Acta*. 1972. V. 26. № 1. P. 131–140.
4. Dewar M.E.S., Zoebich E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. No. 13. P. 3902–3909.
5. Stewart J.J.P. *J. Comput. Chem.* 1989. V. 10. № 2. P. 209–220; 221–264.
6. Berlman I.B. *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. № 16. 3085–3093.
7. Пономарев О.А., Митина В.Г., Котелевский С.И. Теор. и эксперим. химия. 1993. Т. 29. №2. С. 169–173.

8. Ponomaryov O.A., Mitina V.G., Kotelevsky S.I. Molecular Engineering. 1993. V. 2. P.349-361.
9. Болычева Е.Я., Мочалкин В.Н., Болотин А.Б. Лит. физ. сборник. 1983. Т. 23. №4. С. 51-59.
10. Lipkovitz K.B., Naylor A.M., Melchior W.B. Tetrahedron Letters. 1984. V. 25. P. 2297-2300.
11. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир. 1986. 364 с.
12. Lim E.C., Li Y.H. J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 12. P. 6416-6422.
13. Momicchioli F., Bruni M.C., Baraldi I. J. Phys. Chem. 1972. V. 76. No. 26. P. 3983-3990.
14. Губанов В.А., Жуков В.П., Литинский А.О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука. 1976. 220 с.
15. Педаш Ю.Ф. Электронные состояния и их взаимодействия в π -сопряженных молекулярных системах. Дис. ... докт. хим. наук. Харьков, 1992. 343 с.
16. Pedash Yu.F., Umansky V.E., Ponomarev O.A. Functional materials. 1997. V. 4. № 1. P. 138-144.
17. Siebrand W. J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 10. P. 4055-4057.
18. Robinson G.W., Frosch R.P. J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 5. P. 1187-1203.
19. Плотников В. Г., Долгих Б.А, Комаров В.М. Оптика и спектр. 1977. Т. 43. Вып. 6. С. 1972-1978.

Поступила в редакцию 3 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. Yu.F.Pedash, S.I.Kotelevskiy. Photophysical properties of substituted 1,2,5-triphenyl-1,3,4-triazoles: CNDO/S theoretical study.

The characteristics of electronic transitions as well as spin-orbit interaction matrix elements were calculated within CNDO/S all-valence-electron approximation for triphenyl triazole donor and acceptor derivatives. Intersystem crossing (k_{isc}) and radiative decay (k_r) rate constants were evaluated from obtained data. In k_{isc} calculations, Franck-Condon factors should apparently be taken according to the Siebrand rule rather than that of Robinson-Frosch or Plotnikov. No significant dependence on the substituent was found for both non-radiative rate constants and excited state decay mechanisms, the result being in good agreement with the experimental data as well as with PPP predictions.

УДК 547.7/8+541.651+531.196

ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ 4,4'-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 2,2'-ДИТИАЗОЛИЛА

© 1998 Омар М.С.Исмаил, А.В.Силин, Н.Ю.Горобец, В.М.Никитченко

Исследованы электронные спектры поглощения 4,4'-дизамещенных 2,2'-дитиазолила, произведено их графическое разделение с использованием данных расчетов по методам АМ1 и РМ3. На основании анализа экспериментальных данных, результатов расчета, проведенных методом ППП-КВ, и индексов, количественно характеризующих структуру π - π^* -электронных возбуждений, обсуждена природа полос в электронных спектрах поглощения исследуемых соединений. Изучена применимость двух- и трехфрагментного разбиения хромофорной системы производных дитиазолила для описания природы электронных возбуждений.

Большой интерес к полихромоформным гетероциклическим структурам обусловлен прежде всего тем, что они находят широкое практическое применение в качестве активных сред для лазеров, оптических отбеливателей, текстильных и полиграфических красителей. Вместе с тем соединения, содержащие в качестве кросс-конъюгирующей мостиковой группировки тиазольные ядра, изучены недостаточно [1,2].

Ранее [2] нами описаны электронные спектры 2,4-замещенных тиазола, приведен графический анализ спектров поглощения, обсуждена природа полос на основании расчетов по методу ППП, рассмотрено взаимодействие хромофоров по величинам переноса заряда. В настоящей работе рассматриваются спектры поглощения описанных ранее [3] 4,4'-диарилзамещенных 2,2'-дитиазолила (рис. 1), с целью выяснения положения и природы полос поглощения.

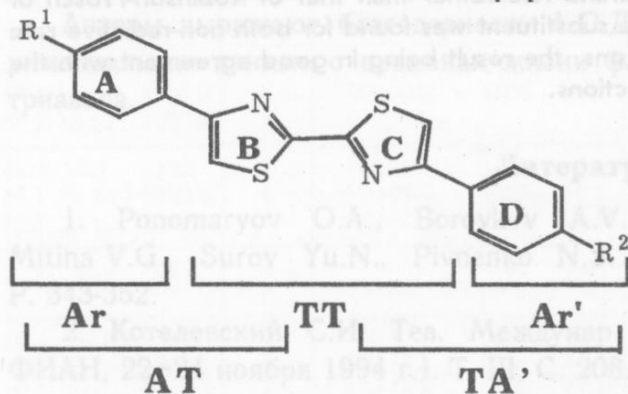


Рис. 1. Структура и фрагментация 4,4'-дизамещенных 2,2'-дитиазолила

Электронные спектры поглощения (ЭСП) измерены в области 44000...19000 см^{-1} на спектрофотометре "Спекорд М-40" в пентанол-1. Для выявления индивидуальных полос было проведено графическое разделение спектральных кривых. Для этой цели мы использовали дифференцирование предварительно сглаженных кривых поглощения. Разделение спектров согласовывалось с результатами квантовомеханического расчета с использованием методов АМ1 и РМ3. В ходе работы выяснилось, что данные по электронным спектрам, полученные методом РМ3, в большинстве случаев точнее описывают эксперимент, чем метод АМ1.

В ЭСП соединений I-X наблюдаются два-три максимума полос поглощения. Графический анализ позволяет выделить и идентифицировать три-пять индивидуальных полос различной интенсивности с полуширинами от 3000 см^{-1} до 4500 см^{-1} .

(см. табл. 1). Результаты графического анализа кривых поглощения и расчета электронных спектров методом АМ1 и РМ3 на примере соединений I и III представлены на рис. 2.

Таблица 1. Экспериментальные характеристики ЭСП, их разделение и результаты расчета методами АМ1 и РМ3 для соединений I-X

Соединение	R ¹	R ²	$\tilde{\nu} \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, л моль·см)		$\tilde{\nu} \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$ (f)	
			Экспериментальные максимумы спектра	Результат графического разделения спектра	Результаты расчета по методу АМ1	Результаты расчета по методу РМ3
I	H	H	40.20 (40.9)	41.7 (17.1)	41.7 (0.20)	39.6 (0.23)
			28.40 (13.3)	39.9 (27.9)	41.0 (0.32)	36.5 (2.00)
				36.7 (23.1)	37.3 (1.77)	27.9 (0.56)
				28.4 (13.1)	28.6 (0.58)	
II	H	Ph	36.50 (37.9)	40.4 (22.1)	41.4 (0.24)	42.3 (0.21)
			28.18 (13.6)	36.5 (30.2)	38.8 (0.53)	37.5 (0.60)
				33.1 (20.6)	34.9 (1.04)	34.2 (1.49)
				28.1 (13.7)	32.6 (0.35)	29.0 (0.66)
III	H	NO ₂	41.90 (32.6)	42.3 (31.8)	43.1 (1.07)	40.2 (0.23)
			36.48 (20.0)	37.9 (13.4)	42.4 (0.19)	36.5 (0.16)
			28.64 (24.7)	35.2 (13.1)	36.0 (0.96)	35.7 (1.92)
				28.6 (25.3)	35.5 (0.58)	33.2 (0.11)
IV	H	OCH ₃	38.64 (36.2)	40.6 (19.3)	41.7 (0.14)	41.4 (0.34)
			27.88 (10.6)	38.6 (19.0)	40.8 (0.62)	39.6 (0.21)
				36.3 (25.0)	36.0 (1.82)	35.6 (2.00)
				27.8 (10.7)	28.5 (0.52)	27.6 (0.50)
V	Ph	Ph	34.18 (45.7)	38.1 (15.3)	43.0 (0.21)	42.7 (0.30)
			27.96 (11.0)	34.0 (44.5)	34.0 (2.20)	33.8 (2.28)
				27.8 (11.1)	28.9 (0.59)	28.0 (0.57)
VI	Ph	NO ₂	33.56 (41.3)	40.8 (15.9)	37.4 (0.24)	36.6 (0.64)
			28.34 (21.5)	33.9 (37.2)	35.2 (1.26)	34.6 (1.02)
				31.5 (7.8)	33.2 (0.32)	33.0 (0.31)
				28.2 (27.7)	29.6 (0.70)	28.7 (0.68)
VII	Ph	OCH ₃	35.76 (43.8)	37.7 (20.5)	43.5 (0.24)	42.9 (0.30)
			27.64 (10.2)	34.7 (39.4)	38.3 (0.20)	37.2 (0.12)
				27.5 (10.2)	35.4 (1.73)	34.9 (2.01)
					29.0 (0.60)	28.0 (0.58)
VIII	NO ₂	NO ₂	43.80 (40.4)	43.3 (37.6)	43.1 (0.61)	41.1 (0.35)
			37.16 (19.8)	37.7 (17.1)	38.0 (0.28)	38.3 (0.42)
			28.86 (51.3)	31.9 (19.6)	36.8 (1.16)	35.9 (1.88)
				28.5 (47.9)	29.2 (0.59)	29.6 (0.61)
IX	NO ₂	OCH ₃	41.90 (40.9)	42.5 (39.9)	40.9 (0.33)	42.2 (0.31)
			35.54 (38.5)	37.8 (23.0)	38.6 (0.27)	37.4 (0.23)
			28.18 (30.0)	34.3 (33.9)	36.5 (1.50)	36.3 (1.76)
				30.8 (11.3)	33.4 (0.24)	32.2 (0.27)
				27.8 (27.7)	28.4 (0.47)	27.1 (0.41)
X	OCH ₃	OCH ₃	37.22 (41.0)	43.3 (18.2)	41.1 (0.12)	42.2 (0.15)
			27.34 (9.2)	37.3 (36.4)	38.2 (0.17)	41.2 (0.30)
				34.8 (7.7)	34.5 (1.77)	34.2 (2.04)
				27.3 (9.2)	28.4 (0.57)	27.5 (0.55)

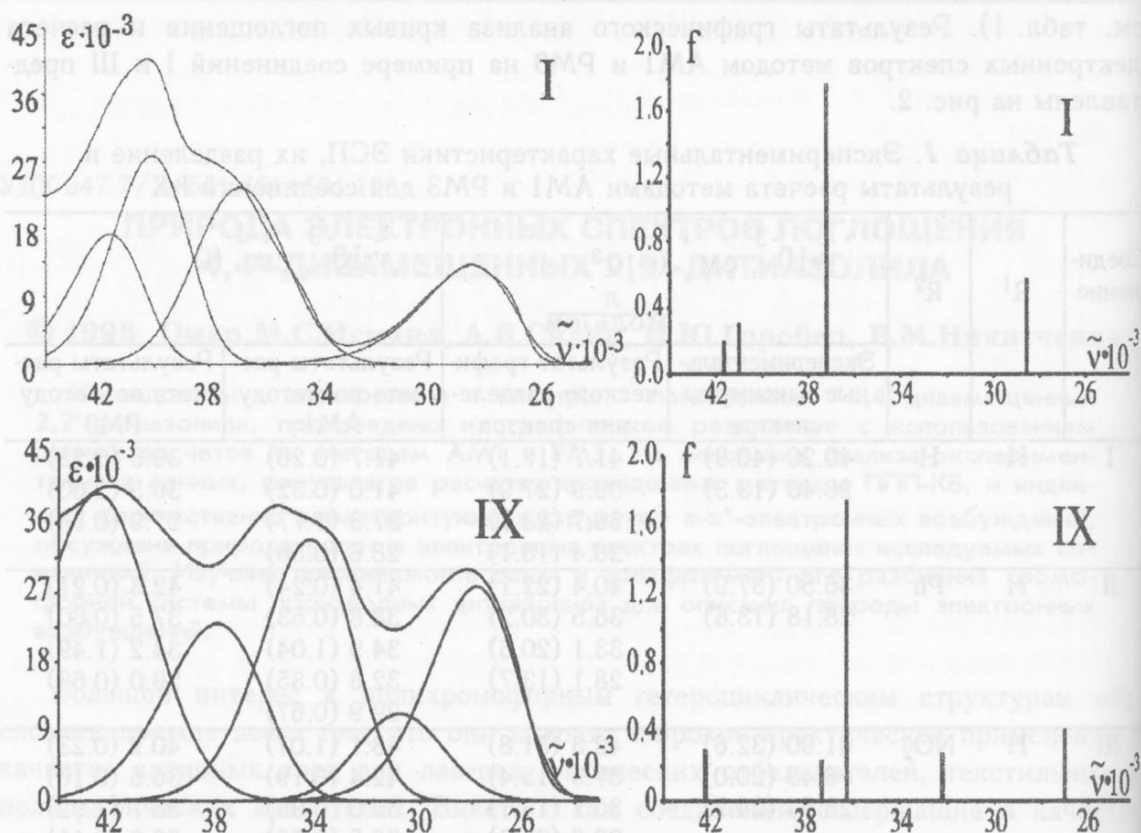


Рис. 2. Результаты разделения ЭСП соединений I и IX и расчета электронных переходов соединения I методом AM1 и соединения IX методом PM3

Экспериментальные данные и данные графического анализа свидетельствуют о том, что наиболее длинноволновые полосы в исследуемых соединениях соответствует по форме и положению длинноволновой полосе 4,4'-диметил-2,2'-дитиазола ($\nu_1=30320 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_1=21000 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$; $\nu_2=44160 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_2=7000 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), но смещены bathochromно на величину от 1460 см^{-1} до 2980 см^{-1} . Поэтому можно полагать, что фрагмент дитиазолила следует рассматривать в качестве базового хромофора, а ЭСП 4,4'-диарилзамещенных 2,2'-дитиазолила, в первом приближении, как объединенную систему электронных переходов арильных радикалов и перехода дитиазолильного фрагмента.

Варьирование электронной природы арильного радикала слабо влияет на положение длинноволнового максимума, так, введение нитрогруппы приводит к слабому гипсохромному смещению, а введение фенила или метоксигруппы слабо смещает длинноволновую полосу bathochromно. Однако заместители в арильных фрагментах в большей степени влияют на положение, интенсивность и форму полос поглощения, следующих за длинноволновой (см. табл. 1).

Для выявления природы электронных переходов и исследования возбужденного состояния в изучаемых соединениях проведен квантовохимический расчет в π -электронном приближении по методу ППП-КВ, с использованием параметризации, описанной ранее [4], параметр β_{C-S} принимался равным -1.40 эВ . Для расчета брались плоские структуры в конформации, изображенной на рис. 1. Все исследуемые в данной работе замещенные дитиазолила можно разделить на взаимодействующие фрагменты, включающие не более двух ароматических ядер, двумя альтернативными способами. По одному из них система разделяется на два двухядерных фрагмента (назовем их АТ и ТА'). По другому способу — на три взаимо-

действующих фрагмента (Аг, ТТ и Аг'). Более корректным является то разделение, при котором электронные взаимодействия внутри фрагмента намного превышают межфрагментные. На основании данных ЭСП и расчета мы сделали вывод о большей правомочности трехфрагментного разделения по сравнению с двухфрагментным (см. рис. 1).

Анализ разложения МО по АО для спектрально важных СМО и ЗМО показывает, что для рассматриваемых молекул характерна четкая локализация ВЗМО на фрагменте ТТ и обшомолекулярный тип локализации остальных ЗМО. НСМО всех изучаемых структур локализована на фрагменте ТТ. Исключение составляют молекулы с нитрогруппой, где НСМО локализована на фрагменте Аг (содержащем нитрогруппу), при этом следующая СМО локализована на фрагменте ТТ и по энергии очень близка к НСМО. В случае же симметричной структуры VIII наблюдается случайное вырождение орбитали, локализованной на фрагменте ТТ, с двумя вырожденными МО, локализованными на фрагментах Аг и Аг'. Для остальных СМО симметричных дитиазолилов характерна обшомолекулярная локализация, в отличие от несимметричных молекул, у которых две ближайшие к НСМО вакантные орбитали локализованы на фрагментах Аг и Аг'.

Строгая локальность спектрально важных вакантных МО приводит к достаточно четкой локализации возбуждения (характеризуемой числом локализации L) на отдельных структурных фрагментах молекул для одних возбужденных состояний и заметному переносу заряда между фрагментами для других.

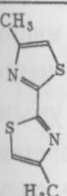
Наиболее длинноволновый переход в ЭСП исследуемых молекул всегда локализован на фрагменте ТТ, даже для соединений, содержащих нитрогруппу. В случае нитросоединений НСМО локализована на арильном фрагменте, но длинноволновый переход происходит с ВЗМО на вторую (структуры III, VI и IX; см. табл. 1) или на третью вакантную орбиталь (структура VIII). Отметим также, что этот переход является одноконфигурационным, в то время как переход с ВЗМО на НСМО вносит лишь вклады в более коротковолновые многоконфигурационные переходы. Следующие интенсивные переходы у симметричных молекул имеют в основном обшомолекулярный характер с одинаковой локализацией на фрагментах Аг и Аг', за исключением динитропроизводного VIII, переходы в котором локализованы в большей степени то на одном, то на другом арильном фрагменте. Для несимметричных замещенных 2,2'-дитиазолила в коротковолновой области всегда присутствуют два перехода, один из которых локализован преимущественно на фрагменте АТ, а другой на ТА'. Наиболее коротковолновый переход, из представленных в табл. 2, преимущественно локализован на фрагменте ТТ и является аналогичным коротковолновому переходу в модельном 4,4'-диметил-2,2'-дитиазоле. Этот переход имеет довольно большее значение силы осциллятора во всех случаях, кроме соединения VIII. Как и следовало ожидать, структурные изменения арильного фрагмента слабо сказываются на энергии переходов локализованных на дитиазольном фрагменте, однако полностью определяют энергию остальных переходов.

Обобщая результаты экспериментального и теоретического рассмотрения ЭСП замещенных 2,2'-дитиазола, следует отметить, что метод ППП-КВ хорошо описывает спектры поглощения. Так, аномально широкая длинноволновая полоса (6300 см⁻¹) динитропроизводного VII обусловлена перекрыванием двух полос разрешенных переходов, природа и положение которых правильно описывается расчетом.

Таблица 2. Результаты квантовохимического расчета исследуемых молекул в методе ППП-КВ

№ соед.	Возб. сост.	E·10 ⁻³ , см ⁻¹	f	Вклады основных конфигураций	L			
					A	B	C	D
I	S ₁ [*]	29.24	0.845	0.95 1→1'⟩	4	46	46	4
	S ₅ [*]	39.23	0.012	0.84 1→2'⟩ -0.42 2→3'⟩	27	34	22	17
	S ₆ [*]	39.26	0.460	-0.75 1→3'⟩	14	24	34	28
	S ₇ [*]	41.64	1.407	0.82 1→3'⟩	12	37	39	12
II	S ₁ [*]	29.23	0.953	-0.92 1→1'⟩	3	45	46	6
	S ₂ [*]	35.64	0.807	-0.77 1→2'⟩ 0.49 2→2'⟩	2	10	27	61
	S ₃ [*]	35.95	0.136	-0.86 2→1'⟩	7	34	40	19
	S ₆ [*]	39.38	0.300	-0.76 1→3'⟩ -0.50 2→3'⟩	44	47	8	1
	S ₈ [*]	40.85	0.764	0.54 7→1'⟩ -0.56 3→1'⟩	8	30	42	20
	S ₈ [*]	40.85	0.764	0.54 7→1'⟩ -0.56 3→1'⟩	8	30	42	20
III	S ₁ [*]	28.65	1.011	0.94 1→2'⟩	4	47	41	8
	S ₂ [*]	32.24	0.388	0.80 1→1'⟩ -0.48 2→1'⟩	2	12	35	51
	S ₄ [*]	36.29	0.041	0.69 2→2'⟩ -0.40 5→1'⟩	5	22	31	42
	S ₅ [*]	38.82	0.181	-0.44 2→1'⟩	32	22	12	34
	S ₆ [*]	38.88	0.235	-0.47 3→3'⟩ -0.47 1→6'⟩	54	20	6	20
	S ₇ [*]	39.55	0.442	-0.84 1→3'⟩	45	47	6	2
	S ₈ [*]	41.81	0.521	-0.79 4→2'⟩	10	43	35	12
	S ₈ [*]	41.81	0.521	-0.79 4→2'⟩	10	43	35	12
IV	S ₁ [*]	28.91	0.815	0.93 1→1'⟩	3	43	48	6
	S ₂ [*]	34.95	0.049	-0.90 2→1'⟩	7	41	37	15
	S ₅ [*]	38.83	0.239	0.67 1→3'⟩ -0.54 1→2'⟩	10	16	33	41
	S ₆ [*]	39.14	0.671	-0.56 1→3'⟩ -0.46 1→2'⟩ -0.53 2→2'⟩	30	37	18	15
	S ₇ [*]	40.83	0.824	0.82 3→1'⟩	15	41	35	9
V	S ₁ [*]	29.34	1.051	-0.91 1→1'⟩	5	45	45	5
	S ₂ [*]	35.89	0.004	0.89 2→1'⟩	13	36	37	14
	S ₃ [*]	35.96	2.019	-0.70 1→3'⟩ 0.58 2→2'⟩	34	16	16	34
	S ₄ [*]	36.07	0.005	0.77 1→2'⟩ -0.56 2→3'⟩	34	18	17	31
	S ₇ [*]	40.73	0.494	-0.58 1→2'⟩ -0.61 9→1'⟩	14	36	36	14
VI	S ₁ [*]	28.72	1.131	-0.90 1→2'⟩	6	47	40	7
	S ₂ [*]	32.46	0.369	-0.76 1→1'⟩ 0.53 2→1'⟩	2	12	35	51
	S ₃ [*]	35.94	0.794	-0.43 2→2'⟩ -0.73 1→3'⟩	59	31	9	1
	S ₄ [*]	36.29	0.218	-0.71 2→2'⟩ 0.47 1→3'⟩	23	31	38	8
	S ₇ [*]	38.76	0.381	0.51 1→1'⟩ 0.56 3→1'⟩	9	20	14	57
	S ₈ [*]	41.33	0.346	0.58 6→2'⟩ 0.52 3→2'⟩	19	43	29	9
VII	S ₁ [*]	28.87	0.887	0.91 1→1'⟩	5	42	47	6
	S ₂ [*]	35.01	0.225	0.82 2→1'⟩	16	36	34	14
	S ₃ [*]	35.63	0.753	0.44 2→1'⟩ -0.59 2→2'⟩ -0.58 1→2'⟩	62	31	6	1
	S ₆ [*]	38.97	0.782	-0.84 1→3'⟩ 0.41 2→3'⟩	2	5	37	56
	S ₈ [*]	40.19	0.362	-0.66 3→1'⟩	20	40	32	8
VIII	S ₁ [*]	28.71	1.208	-0.94 1→3'⟩	7	44	42	7
	S ₂ [*]	32.94	0.046	0.49 1→2'⟩ -0.69 1→1'⟩	16	16	27	41
	S ₃ [*]	33.41	0.792	-0.72 1→2'⟩ -0.52 1→1'⟩	38	31	18	13
	S ₇ [*]	39.80	0.796	0.41 2→1'⟩ -0.43 3→1'⟩	19	25	24	32
	S ₈ [*]	40.85	0.025	-0.49 2→3'⟩	36	22	17	25
	S ₉ [*]	42.55	0.028	-0.60 8→3'⟩ -0.49 3→3'⟩	36	22	17	25
	S ₉ [*]	42.55	0.028	-0.60 8→3'⟩ -0.49 3→3'⟩	36	22	17	25
IX	S ₁ [*]	28.77	0.911	0.90 1→2'⟩	6	38	49	7
	S ₂ [*]	32.33	0.426	0.69 1→1'⟩ 0.61 2→1'⟩	51	34	12	3
	S ₃ [*]	35.50	0.060	-0.85 2→2'⟩	12	42	30	16
	S ₆ [*]	38.25	0.572	-0.59 1→1'⟩ 0.43 2→1'⟩ -0.46 3→1'⟩	52	13	20	15
	S ₇ [*]	39.17	0.449	0.87 1→4'⟩	4	5	38	53
	S ₈ [*]	41.18	0.270	0.65 3→2'⟩	13	40	35	12
X	S ₁ [*]	28.75	0.807	0.94 1→1'⟩	5	45	45	5
	S ₅ [*]	38.83	0.001	0.83 1→2'⟩ 0.51 2→3'⟩	25	23	25	27
	S ₆ [*]	38.90	1.647	-0.68 1→3'⟩ -0.57 2→2'⟩	31	21	20	28
	S ₇ [*]	39.92	0.160	0.81 3→1'⟩	11	39	39	11

Таблица 2 (продолжение)

№ соед.	Возб. сост.	$E \cdot 10^{-3}$, см^{-1}	f	Вклады основных конфигураций	L			
					A	B	C	D
	S_1^*	30.49	0.800	$-0.99 1 \rightarrow 1'\rangle$		50	50	
	S_3^*	41.87	0.288	$-0.94 3 \rightarrow 1'\rangle$		50	50	

Примечание. В таблице не представлены локально-бензольные переходы.

Представляет интерес изучить условия, при которых трехфрагментное разбиение хромофорной системы исследуемых соединений перестает правильно описывать природу электронных спектров, а необходимо применять двухфрагментное разбиение. Такая ситуация возможна при появлении в арильном фрагменте заместителей с сильными электроноакцепторными или, особенно, с электронодонорными свойствами, вследствие усиления электронного взаимодействия между арилом и тиазолом и связанного с этим ослабления взаимодействия между тиазольными ядрами. Фрагментация может меняться также вследствие изменения геометрии молекулы, уплощения фрагмента АТ и разворота его плоскости относительно плоскости второго тиазола. Эту ситуацию легко моделировать изменением степени сопряжения между тиазольными ядрами путем варьирования интеграла перекрытия связи С-С между фрагментами АТ и ТА'.

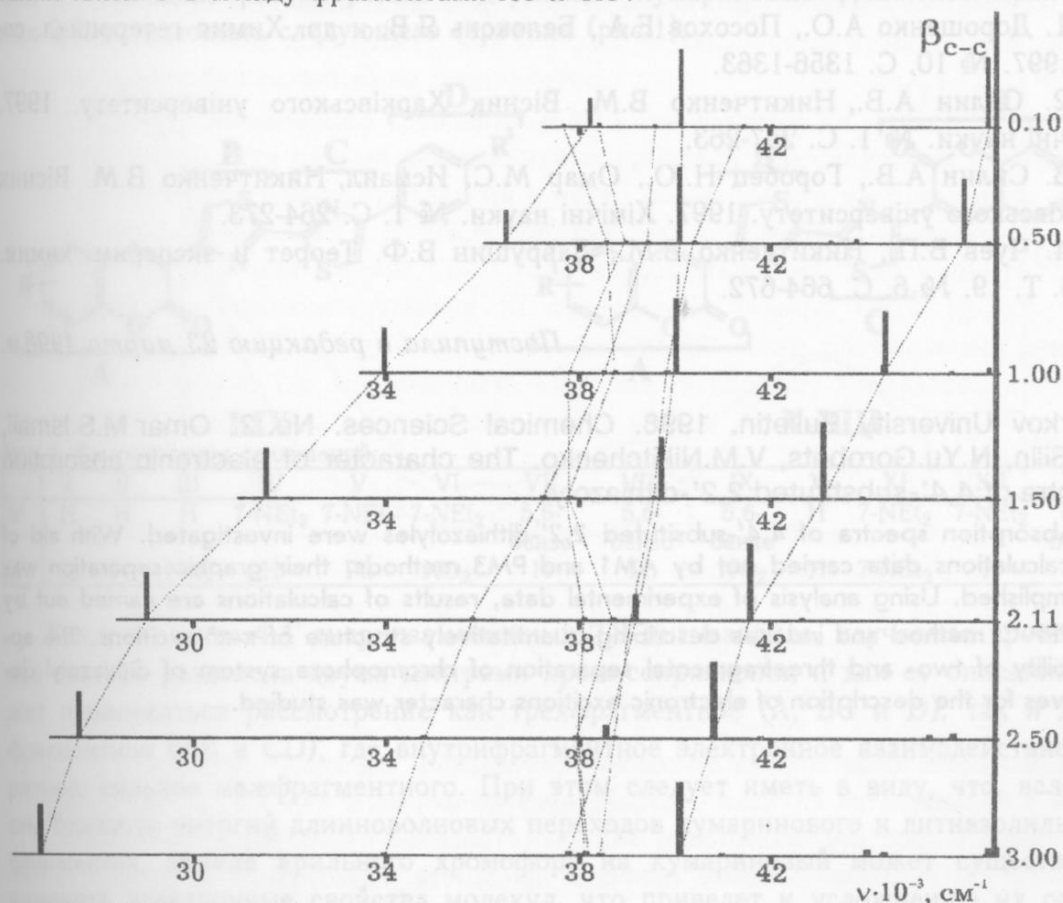


Рис. 3. Детализированный генезис электронных переходов соединения I, рассчитанный методом ППП-КВ

Из рис. 3 видно, что при увеличении β_{C-C} с базового значения 2.11 эВ переходы, локализованные на фрагменте ТТ (первый и последний из рассматриваемых на рисунке) незначительно сдвигаются в длинноволновую область, а при уменьшении β_{C-C} сильно сдвигаются в коротковолновую область и становятся многоконфигурационными. Переход, преимущественно локализованный на фрагменте АТ — S_6^* (см. табл. 2), при уменьшении β_{C-C} не изменяет свою энергию, увеличивая значение силы осциллятора; при увеличении же β_{C-C} этот переход претерпевает незначительный длинноволновый сдвиг, сильно уменьшая значение силы осциллятора и становясь общемолекулярным. Локально-бензольные переходы при варьировании интеграла перекрывания существенно не меняются. Из рассмотрения генезиса можно сделать заключение, что для малых значений β_{C-C} необходимо применять двухфрагментное разбиение, а при большой степени сопряжения между тиазольными ядрами спектр поглощения полностью описывается трехфрагментным разбиением.

В целом можно сделать вывод, что для рассматриваемых линейно-цепочечных полиядерных структур более приемлемо использовать трехфрагментное описание. Однако следует учитывать, что для отдельных переходов необходимо привлекать двухфрагментное разбиение с целью более полного описания природы полос в спектрах электронных спектров.

Литература

1. Дорошенко А.О., Посохов Е.А., Белоконь Я.В. и др. Химия гетероцикл. соед. 1997. № 10. С. 1356-1363.
2. Силин А.В., Никитченко В.М. Вісник Харківського університету. 1997. Хімічні науки. № 1. С. 257-263.
3. Силин А.В., Городец Н.Ю., Омар М.С. Исмаил, Никитченко В.М. Вісник Харківського університету. 1997. Хімічні науки. № 1. С. 264-273.
4. Чуев В.П., Никитченко В.М., Лаврушин В.Ф. Теорет и эксперим. химия. 1986. Т. 19. № 6. С. 664-672.

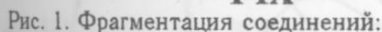
Поступила в редакцию 23 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Sciences. No. 2. Omar M.S.Ismail, A.V.Silin, N.Yu.Gorobets, V.M.Nikitchenko. The character of electronic absorption spectra of 4,4'-substituted 2,2'-dithiazolyl.

Absorption spectra of 4,4'-substituted 2,2'-dithiazolyles were investigated. With aid of the calculations data carried out by AM1 and PM3 methods, their graphic separation was accomplished. Using analysis of experimental data, results of calculations are carried out by the PPP-CI method and indexes describing quantitatively structure of $\pi-\pi^*$ -excitations. The applicability of two- and threefragmental separation of chromophore system of dithiazolyl derivatives for the description of electronic excitations character was studied.

© 1998 Омар М.С.Исмаил, А.В.Силин, Н.Ю.Горобец, В.М.Никитченко

Электронные спектры поглощения (ЭСП) соединений, содержащих хромофоры кумариновой, тиазольной и арильной природы, до настоящего времени изучены недостаточно [1-3]. В предыдущей работе [4] были рассмотрены спектры поглощения 4,4'-диарилзамещенных 2,2'-дитиазолила, обсуждена природа полос в спектрах поглощения. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена рассмотрению содержащих кумариновые фрагменты производных 2,2'-дитиазолила следующего строения (рис.1):



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
R ¹	H	H	H	7-NEt ₂	7-NEt ₂	7-NEt ₂	5,6-бензо	5,6-бензо	5,6-бензо	H	7-NEt ₂	7-NEt ₂	5,6-бензо
R ²	H	Ph	NO ₂	H	Ph	NO ₂	H	Ph	NO ₂	H	7-NEt ₂	H	H

71

Синтез рассматриваемых объектов и характеристики электронных спектров поглощения, описаны ранее [5]. ЭСП измерены в области $44000...19000\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре "Specord M-40" в пентаноле-1. Анализ кривых поглощения проведен методом производной спектроскопии с последующим графическим разложением сложных спектральных контуров на составляющие, с учетом данных расчетов методами РМЗ и ППП-КВ. Расчет ЭСП выполнен стандартным методом ППП-КВ, параметры взяты из предыдущей работы [5], использовалось не более 49 однократно возбужденных конфигураций, величины двуцентровых интегралов межэлектронного отталкивания оценивались по Матаго-Нишимото. Для расчета брались плоские структуры в конформации, изображенной на рис. 1.

В экспериментальных спектрах соединений I-XIII обнаруживаются до пяти максимумов полос поглощения. В длинноволновой части спектра наблюдается характерная для производных кумарина электронно-колебательная структура полосы поглощения, наиболее ярко выраженная для бензо- и незамещенных кумаринов и незначительно для 7-диэтиламинокумаринов. Спектры исследуемых соединений представляют собой суперпозицию сильно перекрывающихся полос кросс-сопряженных фрагментов, поэтому в большинстве случаев анализ второй производной не позволяет надежно разделить сложные спектральные контуры на составляющие. Тем не менее для некоторых 7-диэтиламинокумаринов и симметричных дикумаринилдитиазолилов такое разделение удалось произвести с достаточной надежностью. Результаты графического анализа кривых поглощения и расчета электронных спектров методом ППП-КВ на примере соединения XI представлены на рис. 2.

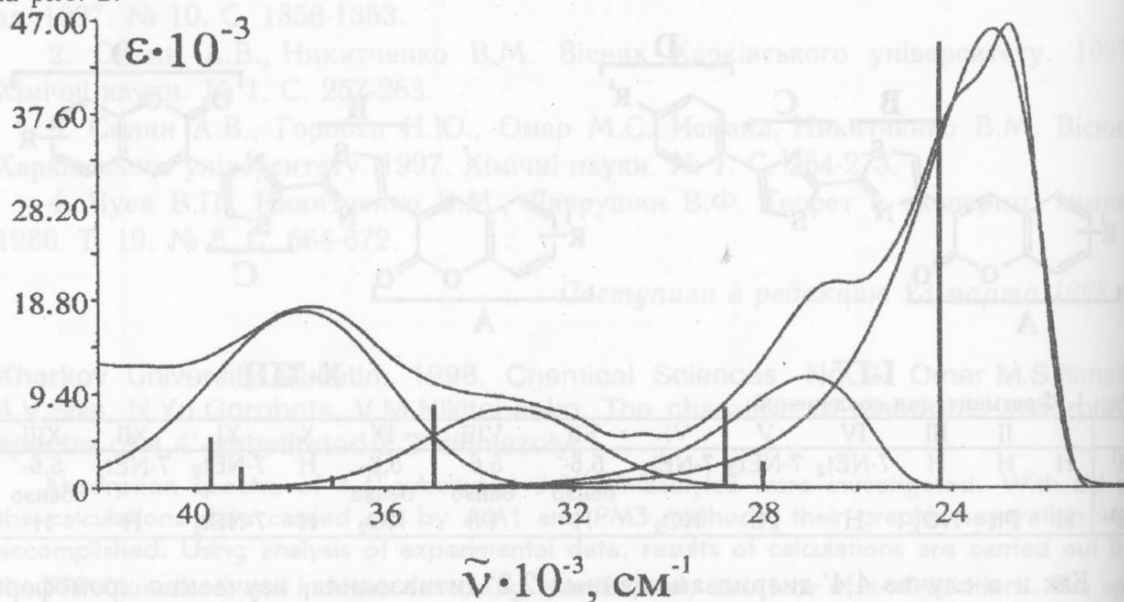


Рис. 2. ЭСП, результаты графического и квантовохимического (метод ППП, не более 120 конфигураций в матрице КВ) анализов соединения XI

Длинноволновая полоса в экспериментальных спектрах исследуемых соединений в большинстве случаев соответствует по форме и положению длинноволновой полосе в спектрах модельных 3-(2-метилтиазолил-4)кумаринов, описанных нами ранее [1, 3]. Варьирование природы арильного заместителя в рядах незамещенного и бензокумарина слабо сказывается на положении и форме полос в длинноволновой части спектра (рис. 3, а), так же, как и при замене арильного радикала на кумаринил (соединение XIII). В случае же 7-диэтиламинокумаринов

при изменении природы арильного заместителя длинноволновый максимум поглощения смещается от 25580 см^{-1} для соединения I до 23120 см^{-1} для соединения XI (рис. 3, б).

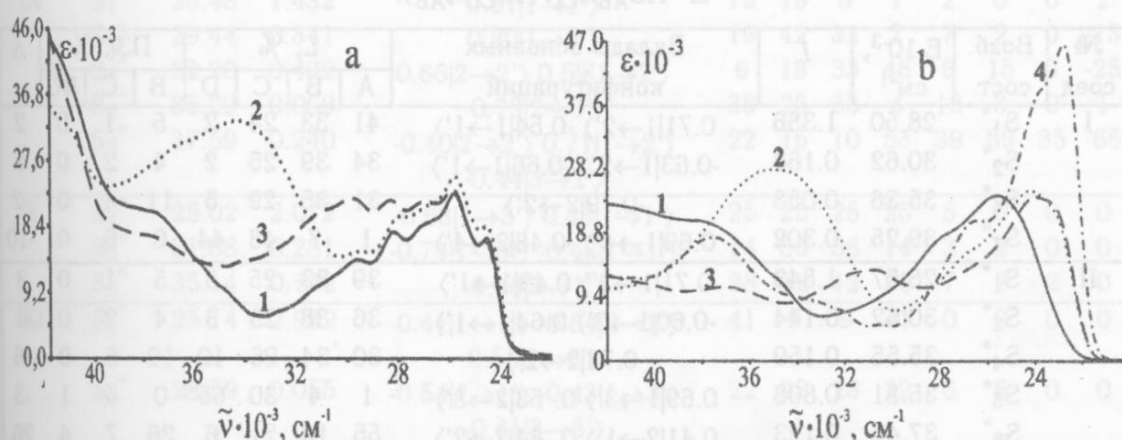


Рис. 3. ЭСП а: производных бензокумарина 1-VII, 2-VIII, 3-IX; б: производных 7-диметиламинокумарина 1-IV, 2-V, 3-VI, 4-XI.

Анализируя экспериментальные ЭСП, можно сделать вывод, что за наиболее длинноволновый переход во всех изучаемых структурах ответственен кумаринтиазольный фрагмент АВ. При этом характер изменения положения длинноволновой полосы при варьировании электронной природы арильного заместителя указывает на сложную картину взаимодействия хромофоров в ряду 7-диэтиламинокумарина, в то же время, такое взаимодействие в рядах незамещенных кумаринов и бензокумаринов экспериментально не проявляется.

По данным локализации свободных π -МО, полученным по методу ППП, можно сделать вывод, что первые две вакантные орбитали в исследуемых структурах всегда расположены близко по энергии и четко локализованы на фрагментах АВ и ВС, а в случае соединений с $R^2=NO_2$ орбиталь, локализованная на фрагменте CD, становится НСМО или второй СМО (для бензокумаринов). Для симметричного производного диэтиламинокумарина XI спектрально важные СМО приобретают общемолекулярный характер. В то время как НСМО ранее обсуждаемых диарилдитиазолилов всегда (за исключением 4-нитропроизводных) локализована на дитиазолильном фрагменте, а следующие СМО или не имеют четкой фрагментной локализации, или значительно отстоят по энергии от НСМО и поэтому не участвуют в формировании наиболее длинноволновых возбуждений. Рассмотрение занятых МО показывает четкую локализацию ВЗМО на фрагменте ВС для незамещенных кумаринов (соединения I-III и X). Для бензокумаринов (VII-IX, XIII) в локализации ВЗМО помимо дитиазолильного фрагмента заметное участие принимает кумариновый фрагмент А. В случае же диэтиламинокумаринов (IV-VI, XI, XII), ВЗМО четко локализована на фрагменте АВ. Из анализа локализации МО можно сделать общий вывод, что электронные возбуждения в исследуемых соединениях будут определяться не только энергетическими характеристиками МО, но и в значительной степени структурными.

В длинноволновой (до 39000 см^{-1}) области спектра расчет предсказывает до шести разрешенных переходов (табл. 1). В конфигурационную структуру длинноволнового перехода во всех случаях основной вклад вносит конфигурация $|1 \rightarrow i'\rangle$, где i' -тая МО имеет локализацию на том же фрагменте, что и ВЗМО.

Таблица 1. Результаты квантово-химических расчетов ЭСП
 $(\text{ПЗ}_B = \text{ПЗ}_{A \rightarrow CD} + \text{ПЗ}_{CD \rightarrow A}; \text{ПЗ}_C = \text{ПЗ}_{AB \rightarrow D} + \text{ПЗ}_{D \rightarrow AB}; \text{ПЗ}_{BC} = \text{ПЗ}_{A \rightarrow D} + \text{ПЗ}_{D \rightarrow A};$
 $\Delta = \text{ПЗ}_{AB \rightarrow CD} - \text{ПЗ}_{CD \rightarrow AB}).$

№ соед	Возб. сост.	$E \cdot 10^{-3},$ см^{-1}	f	Вклады основных конфигураций	$L, \%$				$\text{ПЗ}_i, \%$			Δ
					A	B	C	D	B	C	BC	
I	S_1^*	28.50	1.386	$0.71 1 \rightarrow 2\rangle - 0.54 1 \rightarrow 1\rangle$	41	33	24	2	5	1	0	2
	S_2^*	30.62	0.168	$-0.63 1 \rightarrow 2\rangle - 0.66 1 \rightarrow 1\rangle$	34	39	25	2	4	2	0	5
	S_4^*	35.36	0.058	$-0.79 2 \rightarrow 2\rangle$	31	35	29	5	11	4	0	-2
	S_7^*	39.25	0.302	$0.69 1 \rightarrow 4\rangle - 0.48 2 \rightarrow 4\rangle$	1	7	48	44	0	6	0	-10
II	S_1^*	28.57	1.543	$0.71 1 \rightarrow 2\rangle 0.49 1 \rightarrow 1\rangle$	39	33	25	3	5	1	0	3
	S_2^*	30.62	0.144	$-0.60 1 \rightarrow 2\rangle 0.64 1 \rightarrow 1\rangle$	36	38	23	3	4	2	0	6
	S_4^*	35.55	0.159	$-0.74 2 \rightarrow 2\rangle$	30	34	26	10	12	6	0	-6
	S_5^*	35.81	0.808	$0.69 1 \rightarrow 3\rangle 0.53 2 \rightarrow 3\rangle$	1	4	30	65	0	5	1	-3
	S_6^*	37.42	0.123	$0.41 2 \rightarrow 1\rangle 0.44 2 \rightarrow 2\rangle$	55	18	21	6	26	7	4	26
III	S_1^*	28.17	1.593	$0.56 1 \rightarrow 2\rangle 0.73 1 \rightarrow 3\rangle$	40	33	23	4	5	0	0	-4
	S_2^*	30.42	0.091	$0.74 1 \rightarrow 2\rangle - 0.53 1 \rightarrow 3\rangle$	38	37	19	6	4	0	0	-2
	S_3^*	32.43	0.457	$-0.70 1 \rightarrow 1\rangle - 0.58 2 \rightarrow 1\rangle$	3	13	35	49	4	13	2	-22
	S_5^*	35.56	0.105	$0.76 2 \rightarrow 3\rangle$	30	33	33	4	12	4	0	5
	S_8^*	38.72	0.208	$0.57 1 \rightarrow 1\rangle - 0.46 2 \rightarrow 1\rangle$	18	19	11	52	23	47	19	-52
IV	S_1^*	25.04	1.459	$0.95 1 \rightarrow 2\rangle$	85	11	3	1	1	1	0	0
	S_2^*	27.97	0.209	$-0.49 2 \rightarrow 1\rangle 0.81 1 \rightarrow 1\rangle$	29	43	27	1	19	1	0	-29
	S_4^*	32.30	0.258	$-0.75 2 \rightarrow 1\rangle - 0.42 1 \rightarrow 1\rangle$	22	29	45	4	16	4	0	1
	S_7^*	38.73	0.128	$0.54 3 \rightarrow 1\rangle 0.58 2 \rightarrow 3\rangle$	18	19	37	26	12	9	3	-19
V	S_1^*	25.31	1.533	$-0.94 1 \rightarrow 2\rangle$	85	11	3	1	0	0	0	0
	S_2^*	28.02	0.210	$-0.45 2 \rightarrow 1\rangle - 0.81 1 \rightarrow 1\rangle$	30	41	28	1	21	0	0	-32
	S_4^*	32.32	0.293	$0.73 2 \rightarrow 1\rangle - 0.42 1 \rightarrow 1\rangle$	23	29	41	7	16	5	0	1
	S_5^*	35.41	0.779	$0.72 2 \rightarrow 3\rangle - 0.41 3 \rightarrow 3\rangle$	3	6	29	62	5	11	4	-15
	S_7^*	37.96	0.193	$0.48 3 \rightarrow 1\rangle - 0.74 1 \rightarrow 3\rangle$	27	17	18	38	46	50	38	-56
VI	S_1^*	25.13	2.408	$-0.95 1 \rightarrow 3\rangle$	84	11	4	1	0	0	0	-1
	S_2^*	27.38	0.136	$-0.45 2 \rightarrow 2\rangle - 0.86 1 \rightarrow 2\rangle$	33	40	26	1	26	0	0	-37
	S_4^*	30.37	0.119	$-0.83 1 \rightarrow 1\rangle - 0.45 2 \rightarrow 1\rangle$	28	11	16	45	53	62	45	-71
	S_5^*	32.19	0.338	$-0.59 2 \rightarrow 2\rangle 0.42 1 \rightarrow 1\rangle$	26	22	29	23	30	24	21	-23
	S_6^*	33.29	0.318	$-0.48 2 \rightarrow 2\rangle 0.59 2 \rightarrow 1\rangle$ $-0.43 3 \rightarrow 1\rangle$	13	14	38	35	20	16	13	-24
VII	S_1^*	25.73	1.309	$-0.87 1 \rightarrow 1\rangle$	75	19	5	1	3	0	0	2
	S_2^*	29.85	0.355	$-0.84 1 \rightarrow 2\rangle$	17	43	37	3	4	2	0	-5
	S_5^*	35.19	0.035	$-0.78 2 \rightarrow 2\rangle$	33	30	32	5	18	5	0	0
	S_8^*	39.28	0.298	$-0.50 1 \rightarrow 5\rangle - 0.58 2 \rightarrow 5\rangle$	1	8	45	46	0	8	0	-10
VIII	S_1^*	25.87	1.349	$-0.85 1 \rightarrow 1\rangle$	75	18	6	1	3	0	0	2
	S_2^*	29.92	0.381	$-0.84 1 \rightarrow 2\rangle$	16	44	36	4	5	3	0	-3
	S_4^*	33.69	0.083	$-0.61 2 \rightarrow 1\rangle 0.48 3 \rightarrow 1\rangle$	57	24	16	3	28	4	3	-28
	S_5^*	35.16	0.072	$0.79 2 \rightarrow 2\rangle$	32	30	29	9	19	7	1	-2
	S_6^*	35.87	0.909	$-0.69 2 \rightarrow 3\rangle - 0.55 1 \rightarrow 3\rangle$	1	3	30	66	0	5	0	-7

Таблица 1 (продолжение).

№ соед	Возб. сост.	E·10 ⁻³ , см ⁻¹	f	Вклады основных конфигураций	L, %				ПЗ _i , %			Δ
					A	B	C	D	B	C	BC	
IX	S ₁ [*]	25.48	1.432	0.91 1→1'⟩	75	19	5	1	2	0	0	2
	S ₂ [*]	29.44	0.341	0.80 1→2'⟩	19	42	32	7	7	2	0	-13
	S ₄ [*]	32.20	0.432	0.66 2→2'⟩ 0.59 1→2'⟩	6	13	33	48	6	15	3	-25
	S ₆ [*]	35.22	0.069	-0.73 2→3'⟩	38	25	33	4	18	3	0	1
	S ₈ [*]	37.59	0.240	-0.40 2→2'⟩ 0.71 1→2'⟩ -0.44 3→2'⟩	22	15	10	53	39	59	35	-66
X	S ₁ [*]	28.02	2.012	-0.63 1→3'⟩ 0.48 1→1'⟩	25	25	25	25	5	5	0	0
	S ₃ [*]	31.08	0.281	-0.73 1→3'⟩ -0.46 1→1'⟩	14	36	36	14	3	3	0	0
	S ₅ [*]	35.14	0.142	-0.46 3→1'⟩	38	12	12	38	7	7	2	0
XI	S ₁ [*]	25.14	2.939	-0.41 1→1'⟩ -0.64 2→2'⟩ 0.58 1→3'⟩	41	9	9	41	0	0	0	0
	S ₃ [*]	28.59	0.055	-0.54 1→1'⟩ -0.43 1→3'⟩ -0.41 3→3'⟩	22	28	28	22	6	6	0	0
	S ₅ [*]	29.45	0.497	0.41 1→1'⟩ -0.54 1→5'⟩ 0.56 2→4'⟩	40	10	10	40	3	3	0	0
XII	S ₁ [*]	25.23	1.760	-0.93 1→3'⟩	82	11	5	2	0	0	0	-1
	S ₂ [*]	27.91	0.410	0.45 2→2'⟩ -0.67 1→2'⟩	24	32	25	19	11	3	2	-19
	S ₄ [*]	29.36	0.175	-0.69 2→1'⟩	17	13	27	43	13	10	4	-26
	S ₅ [*]	32.26	0.112	0.87 1→1'⟩	34	8	7	51	67	71	59	-80
	S ₆ [*]	32.78	0.172	0.77 2→2'⟩	20	28	44	8	15	6	1	2
XIII	S ₁ [*]	25.74	1.564	0.83 1→1'⟩	71	19	7	3	3	0	0	4
	S ₂ [*]	29.05	0.631	-0.50 1→3'⟩ -0.57 2→2'⟩ -0.49 1→2'⟩	10	17	26	47	1	6	0	-4
	S ₃ [*]	30.79	0.206	0.71 1→3'⟩ -0.42 2→2'⟩ -0.42 1→2'⟩	10	29	38	23	4	4	0	-8

На рис. 4 представлены структурные диаграммы спектрально важных электронных возбуждений типичного дитиазолила IV. Как из них следует, характерный для всех 7-аминопроизводных кумарина длинноволновый переход локализован на хромофоре А, а межфрагментного переноса заряда практически не наблюдается. Переходы $S_0 \rightarrow S_2^*$ и $S_0 \rightarrow S_4^*$, за которые ответственен дитиазолильный фрагмент ВС, характеризуются значительным переносом заряда через тиазольную мостиковую группировку В, при этом значения ПЗ_{С→А} для обоих переходов практически равны. Эти переходы интересны также тем, что переносы заряда между ядрами В и С для них различны, и если в случае перехода $S_0 \rightarrow S_2^*$ донором является тиазол С, то в случае $S_0 \rightarrow S_4^*$ перехода — тиазол В. Следует заметить, что в возбуждении $S_0 \rightarrow S_4^*$ кроме переноса заряда через тиазольный мостик В присутствует перенос через мостик С, хотя локализация возбуждения на фрагменте D практически отсутствует (4 %). Возбуждение преимущественно происходит на фрагменте BCD, а в общий перенос заряда заметный вклад вносит перенос через два ядра тиазола.

Из диаграмм локализации и переноса заряда (рис. 4) следует, что рассматриваемые переходы отличаются степенью участия мостиковой тиазольной группировки в переносе заряда. Так, для первого перехода отсутствие переноса заряда через тиазольные мостиковые группировки обусловлено прежде всего отсутствием локализации возбуждения на фрагментах С и D. В следующих переходах оба ядра тиазола являются весьма эффективными "проводниками" электронных эффектов

(ПЗ от 9 до 19%), а для возбуждения $S_0 \rightarrow S_7^*$ можно говорить о проводимости, которая осуществляется через два ядра тиазола.

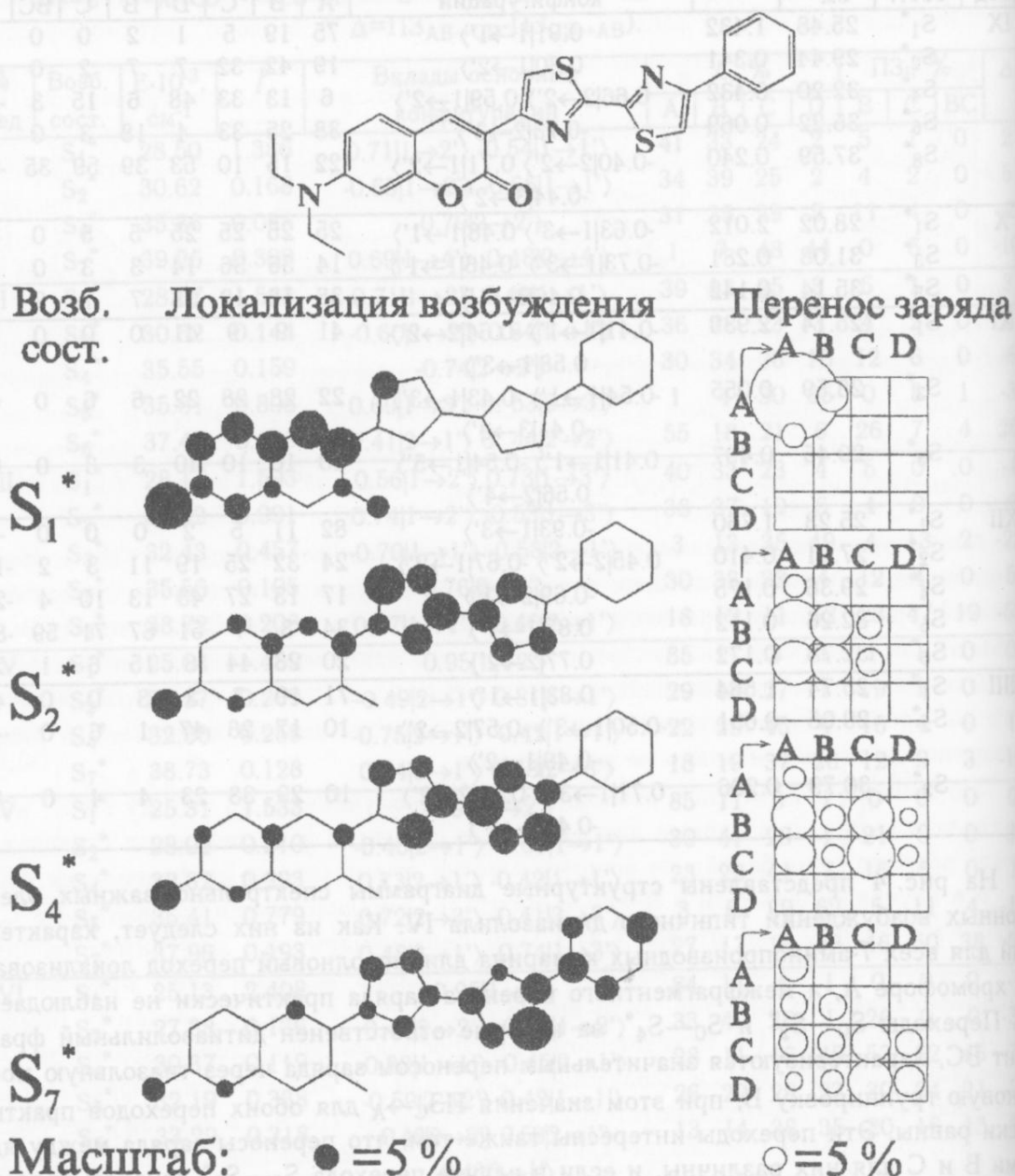


Рис.4. Структурные диаграммы локализации переходов и переноса заряда для соединения IV

Представляет интерес изучить проводящие свойства тиазолов для всех исследуемых соединений. Для этой цели удобно использовать значения переноса заряда через каждый тиазол в отдельности ($ПЗ_B = ПЗ_{A \rightarrow CD} + ПЗ_{CD \rightarrow A}$ и $ПЗ_C = ПЗ_{AB \rightarrow D} + ПЗ_{D \rightarrow AB}$) и через оба тиазола ($ПЗ_{BC} = ПЗ_{A \rightarrow D} + ПЗ_{D \rightarrow A}$), представленные в табл. 1. У всех исследуемых соединений, за исключением 7-диэтиламинокумаринов, значения $ПЗ_B$ и $ПЗ_C$ невелики для двух длинноволновых переходов. В случае же 7-диэтиламинокумаринов, значение $ПЗ_B$, в отличие от $ПЗ_C$, для дитиазолильного перехода $S_0 \rightarrow S_2^*$ уже довольно высокое, ввиду заметной локализации перехода на диэтиламинокумариновом хромофоре А. В целом, для несимметричных структур переносы заряда через мостиковые ядра В и С от

личаются тем сильнее, чем больше различие в локализации переходов на соседних фрагментах. Для более высокоэнергетических переходов межфрагментный перенос заряда характерен в большей степени, так, величины $\text{ПЗ}_\text{В}$ и $\text{ПЗ}_\text{С}$ для соединений VI и XII достигают наибольшего значения для переходов $S_0 \rightarrow S_4^*$ ($\text{ПЗ}_\text{В}=53$ и $\text{ПЗ}_\text{С}=62$) и $S_0 \rightarrow S_5^*$ ($\text{ПЗ}_\text{В}=67$ и $\text{ПЗ}_\text{С}=71$) соответственно. Кроме рассмотренных переносов заряда между хромофорами, разделенными мостиком, представляет интерес проанализировать анизотропию зарядового переноса между фрагментами АВ и CD. Эту неравномерность электронного перераспределения удобно выражать через разность Δ (см. табл. 1): $\Delta = \text{ПЗ}_{\text{АВ} \rightarrow \text{CD}} - \text{ПЗ}_{\text{CD} \rightarrow \text{АВ}}$, которая характеризует донорно-акцепторные свойства концевых хромофоров в возбужденных состояниях.

Эффективность же проводимости через фрагмент дитиазолила удобно рассматривать, сравнивая величину переноса заряда через двуйдерную мостиковую группировку ($\text{ПЗ}_{\text{ВС}} = \text{ПЗ}_{\text{А} \rightarrow \text{D}} + \text{ПЗ}_{\text{D} \rightarrow \text{А}}$) с величинами переносов заряда через одноядерные группировки ($\text{ПЗ}_\text{В}$, $\text{ПЗ}_\text{С}$). У соединений с ярко выраженным электронным донорно-акцепторным характером появляются общемолекулярные переходы с большим переносом заряда через оба тиазола ($\text{ПЗ}_{\text{ВС}}$), характеризующиеся направлением вектора возбуждения вдоль длинной оси молекулы. В этом случае осуществляется эффективное перераспределение электронной плотности между донорной и акцепторной частями молекулы, несмотря на наличие двух центров кросс-сопряжения.

Литература

1. Белоконь Я.В., Коваленко С.Н., Силин А.В., Никитченко В.М. Химия гетероцикл. соед. 1997. № 10. С. 1345-1355.
2. Дорошенко А.О., Посохов Е.А., Белоконь Я.В. и др. Химия гетероцикл. соед. 1997. № 10. С. 1356-1363.
3. Силин А.В., Никитченко В.М. Вісник Харківського університету. 1997. Хімічні науки. № 1. С. 257-263.
4. Омар М.С. Исмаил, Силин А.В., Горобец Н.Ю., Никитченко В.М. Вісник Харківського університету. 1998. Хімічні науки. № 2. С. 64-70.
5. Силин А.В., Горобец Н.Ю., Омар М.С. Исмаил, Никитченко В.М. Вісник Харківського університету. 1997. Хімічні науки. № 1. С. 264-273.

Поступила в редакцию 23 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. Omar M.S.Ismail, A.V.Silin, N.Yu.Gorobets, V. M.Nikitchenko. The character of electronic absorption spectra of 4,4'-substituted 2,2'-dithiazolyl having coumarin nucleus in its structure.

The electronic absorption spectra of 4,4'-substituted 2,2'-dithiazolyles were studied. Calculations are carried out by PPP-CI method with taking into account localization indexes and charge transfer values over different structure fragments, the character of spectral curves was discussed. The data for charge transfer through one or two cross-conjugated centres were obtained and analyzed.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

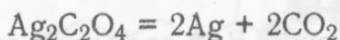
УДК 541.18+539.21

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОКСАЛАТОВ СЕРЕБРА И НИКЕЛЯ

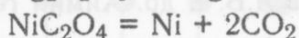
© 1998 В.Н.Колесников

Для экзотермической реакции разложения оксалата серебра в зависимости от условий наблюдаются различные формы образующегося серебра. При быстром разложении в режиме горения возникает облако фрактальных кластеров микрокристаллов серебра с фрактальной размерностью 1.4. Медленное разложение солей приводит к формированию пористых сростков микрокристаллов серебра и никеля. При разложении двойной солевой системы образуются либо кластеры, либо сростки микрокристаллов со сквозными каналами.

Механизм и кинетика разложения оксалатов серебра и никеля изучались во многих работах [1-3], но формированию металлической фазы, как продукта термоллиза, внимания не уделялось. Между тем изменение условий разложения может существенно влиять на состояние образующегося металла, что, в свою очередь, определяет свойства полученных порошков. В данной работе рассмотрены некоторые особенности формирования твердого продукта термического разложения индивидуальных солей и их бинарной системы. Разложение солей описывается уравнениями



$$\Delta H^\circ = -119.1 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H^\circ = +66.5 \text{ кДж/моль}$$

Характер разложения существенно зависит от условий нагрева. При медленном нагревании порошка оксалатов (1-5 град/мин) реакция проходит топочимически с образованием пористого сростка микрокристаллов металла, кинетика подчиняется уравнению Аврами-Ерофеева [2,3]. При более быстром нагреве для оксалата серебра наблюдается взрывное разложение с горением или детонацией вследствие самоускорения реакции, обусловленного экзотермичностью. Рассмотрим механизм образования фазы серебра при разложении в режиме горения.

При поджигании раскаленной спиралью небольшого количества порошка соли (~1 ммоль) образуется облако микрокристаллов серебра в форме фрактальных кластерных агрегатов [4,5]. Для наблюдения в электронном микроскопе такие кластеры взрывного разложения из облака осаждают на сеточку с коллодиевой подложкой. На рис. 1а представлен такой агрегат, являющийся слегка разветвленной нитевидной системой из различающихся по величине первичных частиц серебра округлой формы. Линейные размеры кластеров соответствуют величине исходного кристалла соли, а общая масса металла адекватна массе серебра в кристалле соли. На этом основании можно полагать, что кластер, как правило, образуется из одного кристалла соли. Средняя величина первичных частиц серебра в кластере составляет ~80 нм в интервале 20÷200 нм, а их число ~100. Механизм формирования фрактального агрегата можно представить следующим образом.

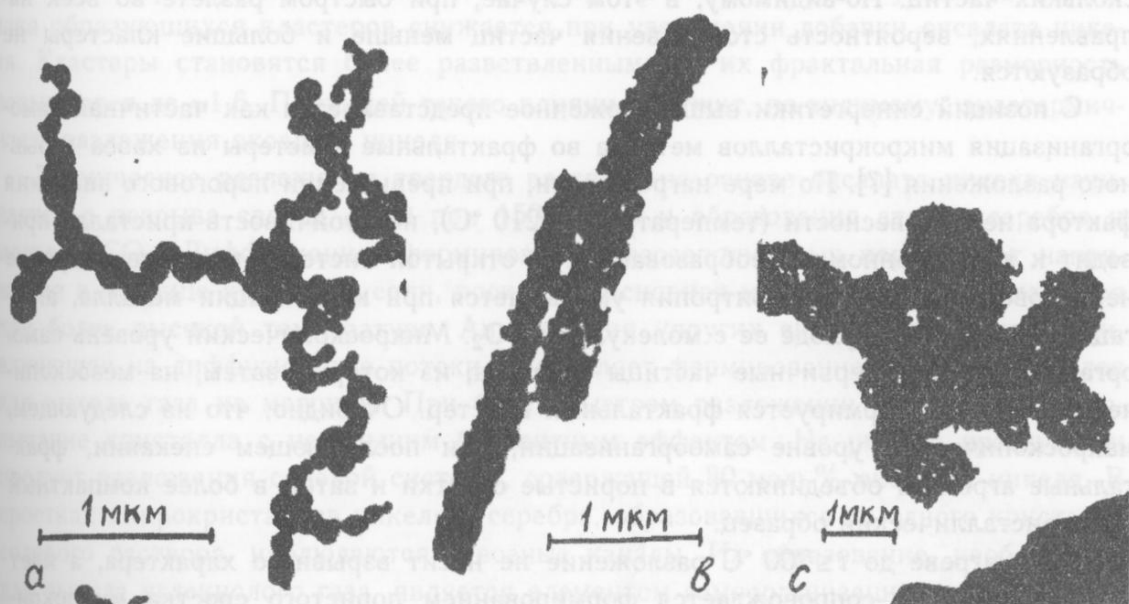


Рис. 1. Электронномикроскопические снимки: *a* — фрактальный кластер взрывного разложения; *b* — сrostок микрористаллов серебра, образующийся при медленном разложении соли; *c* — продукт разложения оксалатной солевой системы.

Отдельная частица кластера образуется из некоторой части кристалла соли, в которой имеются ядра реакции разложения. Быстрое зародышеобразование осуществляется по мере продвижения фронта реакции. При нижнем пределе скорости разложения в режиме горения 10^{-2} м/с длительность разложения малой части кристалла соли, из которой образуется отдельная частица кластера, составит $\sim 10^{-6}$ с. Скорость кристаллизации ограничена, поэтому в начальный момент металл находится в жидкоподобном состоянии, стадия кристаллизации запаздывает. Косвенно на это указывает близкая к сферической форма практически всех первичных частиц в кластерах. Бризантный эффект за счет быстрого расширения при образовании CO_2 приводит к случайному столкновению первичных частиц, которые при этом взаимно припекаются с образованием перешейков. Припекание может идти и после кристаллизации, так как в модели "сфера-сфера" по механизму поверхностной диффузии длительность его достаточно мала ($\sim 10^{-5}$ с при 400°C) [6]. Разветвления кластеров и их клубки могут быть результатом соприкосновения агрегатов. Фрактальная размерность определялась по электронномикроскопическим снимкам типа рис. 1а подсчетом числа заполненных ячеек N в наложенной на изображение сетке прямоугольных ячеек. Величина кластера R определялась как среднее геометрическое из наибольшей длины и его величины в перпендикулярном направлении. В координатах $\ln N - \ln R$ точки удовлетворительно ложатся на прямую, из наклона которой определяется размерность Хаусдорфа D на основании соотношения $N \sim R^D$. На рис. 2 представлена зависимость, построенная по 35 кластерам, для которой $D = 1.40 \pm 0.05$, что заметно меньше, чем у кластеров коллоидного золота и конденсата паров металла [5]. Меньшая разветвленность кластеров взрывного разложения связана с быстротечностью процесса и иным механизмом агрегации в условиях дефицита вещества. При еще более быстром, взрывном разложении с детонацией, образуются, в основном, одиночные округлые частицы серебра и кластеры меньшей величины, состоящие всего лишь из не-

скольких частиц. По-видимому, в этом случае, при быстром разлете во всех направлениях, вероятность столкновения частиц меньше и большие кластеры не образуются.

С позиций синергетики вышеизложенное представляется как частичная самоорганизация микрокристаллов металла во фрактальные кластеры из хаоса взрывного разложения [7]. По мере нагрева соли, при превышении порогового значения фактора неравновесности (температура $t \geq 210^\circ\text{C}$), неустойчивость кристалла приводит к качественному преобразованию. В открытой системе, вследствие крайне неравновесного процесса, энтропия уменьшается при конденсации металла, агрегации в кластеры и уходе ее с молекулами CO_2 . Микроскопический уровень самоорганизации дает первичные частицы кластера, из которых затем, на мезоскопическом уровне, формируется фрактальный кластер. Очевидно, что на следующем, макроскопическом уровне самоорганизации, при последующем спекании, фрактальные агрегаты объединяются в пористые сростки и затем в более компактный поликристаллический образец.

При нагреве до $t \leq 200^\circ\text{C}$ разложение не носит взрывного характера, а идет топомехически и сопровождается формированием пористого сростка микрокристаллов серебра, контур которого соответствует исходному кристаллу соли (см. рис. 1b). Бризантный эффект отсутствует, так как выделяющийся с меньшей скоростью CO_2 уходит через открытые полости.

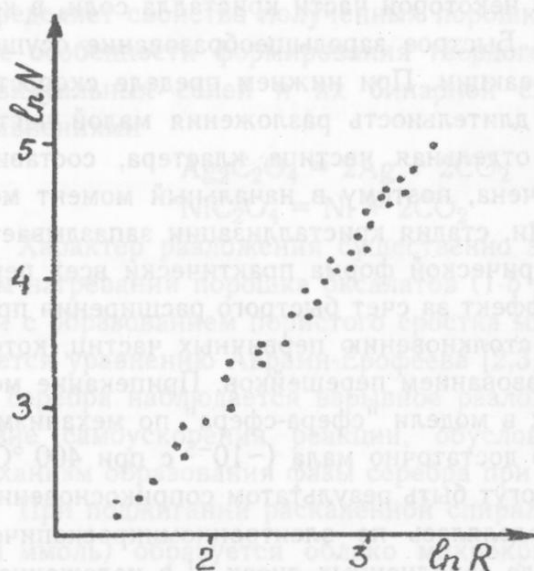


Рис. 2. Зависимость $\ln N$ от $\ln R$ для фрактальных кластеров серебра, $D = 1.40$.

При нагреве со скоростью 1-10 град/мин кристаллы оксалата никеля полностью разлагаются в интервале температур $320-360^\circ\text{C}$ с образованием микрокристаллов никеля, которые за время разложения спекаются в пористые сростки, представляющие собой частицы порошка металла. По форме и величине частицы порошка соответствуют кристаллам соли (1-5 мкм). Отдельные микрокристаллы никеля имеют наблюдаемую величину $10^{-2}-10^{-1}$ мкм, а размер областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения составляет ~ 0.05 мкм. Такой порошок имеет удельную поверхность до $100\text{ м}^2/\text{г}$. Эти значения указывают на то, что в объеме кристалла соли одновременно образуется много ядер реакции и зародышей кристаллизации металла.

При более быстром нагреве (~ 100 град/мин) наблюдается небольшой бризантный эффект с образованием пористой структуры со сквозными каналами, проходящими через весь сросток.

Особый интерес представляет разложение бинарной солевой системы, в которой наблюдается ограниченная растворимость. По данным термографии и рентгенофазного анализа в оксалате серебра растворяется несколько процентов оксалата никеля, а со стороны последнего до ≈ 20 моль% оксалата серебра. Введение небольших добавок никеля в матрицу оксалата серебра приводит к уменьшению

способности разлагаться в режиме горения, причем величина и устойчивость облака образующихся кластеров снижается при увеличении добавки оксалата никеля. Кластеры становятся более разветвленными, и их фрактальная размерность повышается до ≈ 1.6 . Причиной такого влияния служит, по-видимому, эндотермичность разложения оксалата никеля.

Термическое разложение твердого раствора на основе оксалата никеля начинается с разрыва связей Ag-O при 150-200 °C и образования атомов серебра и молекул CO₂. Диффузионное формирование газонаполненных пор создает напряжения в матрице кристалла соли, поскольку основная масса вещества разлагается при более высокой температуре. Анизотропия упругих свойств кристалла соли, влияющая на диффузионные потоки, определяет формирование сквозных каналов для выхода газа из матрицы. При более быстром разложении происходит раскалывание кристалла с небольшим бризантным эффектом. На рис. 1с представлен продукт разложения солевой системы, содержащей 80 моль% оксалата никеля. В сростках микрокристаллов никеля и серебра, образовавшихся из одного кристалла солевого раствора, наблюдаются сквозные каналы. Их образование, необходимое для выхода углекислого газа, является элементом самоорганизации в системе. Если также учесть возможность медленного "химического испарения" атомов серебра при разложении оксалата серебра в вакууме с последующей конденсацией [8], то вышеизложенное позволяет сделать вывод о многообразии свойств металлической фазы, образующейся при разложении оксалатов серебра и никеля.

Литература

1. Корниенко В.П., Петренко В.В. Труды химич. ф-та и НИИ химии Харьк. ун-та. 1956. Т.14. С.77-87.
2. Янг Я. Кинетика разложения твердых веществ. М.:Мир. 1969. 263 с.
3. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.:Мир. 1983. 359 с.
4. Федер Е. Фракталы. М.:Мир. 1991. 260 с.
5. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.:Наука. 1991. 136 с.
6. Колесников В.Н. Укр.хим.журн. 1993. Т.59. №3. С.249-253.
7. Хакен Г. Синергетика: Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах. М.Мир. 1985. 419 с.
8. Колесников В.М., Корниенко В.П., Лебедев В.П. Доп. АН УРСР. 1970. №10. С.903-905.

Поступила в редакцию 2 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. V.N.Kolesnikov. Formation of metal phase during the thermolysis of silver and nickel oxalates.

Various forms of silver are observed depending on conditions during exothermic reaction of silver oxalate decomposition. Explosive decomposition under combustion produces a cloud of fractal silver clusters with Hausdorff dimension $D=1.4$. Slow decomposition of the salts leads to forming porous microcrystal joints of silver and nickel. Under decomposition of the binary salt system the fractal metal aggregates can also appear along with the porous joints having through canals.

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНТАКТОВ СИСТЕМЫ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

© 1998 Н.И.Захарченко, И.Н.Противень

Исследованы каталитические свойства и фазовый состав оксида железа (III), модифицированного оксидом кальция, в широком диапазоне концентраций. Показано, что селективность контактов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ определяется составом и структурой соединений, в частности, CaFe_2O_4 и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Каталитическое окисление аммиака до оксида азота (II) является основой промышленного способа получения азотной кислоты [1]. Высокая стоимость, дефицитность и безвозвратные потери в технологическом процессе промышленных катализаторов (сплавов платины, родия, палладия) выдвигают актуальную задачу поиска эффективных неплатиновых контактов (НК). Оксид железа (III) является одной из перспективных основ НК. С целью сохранения высокой активности и селективности, повышения термостойкости железооксидного катализатора применяют различные модифицирующие добавки, в частности, оксиды металлов II группы Периодической системы элементов [1,2]. Двухкомпонентные каталитические системы, содержащие оксиды металлов II группы, в полном интервале составов исследованы не были. Исследование контактов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ в широком диапазоне составов представляет как теоретический, так и практический интерес для разработки научно обоснованных методов подбора катализаторов с заданными свойствами.

Для оценки влияния модификатора CaO на свойства железооксидного контакта выполнен термодинамический анализ каталитической системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ [3]. В соответствии с диаграммой состояния системы [4], при температурах формирования и испытаний железооксидных контактов компоненты системы образуют два соединения: феррит дикальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ со структурой браунмиллерита [5] и моноферрит кальция CaFe_2O_4 , изоморфный хромиту кальция [6]. Результаты расчета стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала реакций взаимодействия ферритов кальция с аммиаком свидетельствуют о малой вероятности образования NO [3]. Согласно литературным данным [1, 7], это указывает на низкую селективность модифицированных железооксидных контактов по оксиду азота (II).

Катализаторы готовили термическим разложением на воздухе смесей нонагидрата нитрата железа (III) и тетрагидрата нитрата кальция по описанной ранее методике [8]. Исследование селективности катализаторов по оксиду азота (II) проводили на установке проточного типа с кварцевым реактором диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ м по известной методике [9]. Высота слоя гранул катализатора составляла $4 \cdot 10^{-2}$ м. Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составляло около 10 % объёмн., время контактирования 10^{-2} с, линейная скорость газов 0.2-0.8 м/с, давление $1.01 \cdot 10^5$ Па. Температура испытаний модифицированных железооксидных контактов соответствовала максимальной селективности однокомпонентного железооксидного катализатора и составляла 780-800 °C [8]. ИК-спектры поглощения сни-

мали на приборе UR-20 в области $400\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ с использованием таблеток с бромидом калия в качестве матрицы. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре УРС-50И на Fe-K_α излучении.

Результаты исследований фазового состава и каталитических свойств контактов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследованных катализаторов

Состав катализатора, CaO , мас. доля, %	Селективность по оксиду азота (П), %	Фазовый состав катализатора
0	94.7	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
0.5	92.7	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
1.0	91.8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
2.0	90.4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
3.0	90.3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
4.0	89.8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
5.0	89.6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
6.0	89.4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
10.0	88.1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
20.0	86.2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
25.0	84.3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
27.0	70.8	$\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
30.0	68.2	$\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
40.0	64.1	$\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
41.0	63.7	$\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
45.0	58.6	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
50.0	52.5	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
60.0	42.0	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
70.0	31.6	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
80.0	21.7	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
90.0	12.1	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
95.0	5.6	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
98.0	3.1	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$

Введение в железооксидный контакт со структурой гематита добавки оксида кальция до достижения массовой доли CaO 25.0% приводит к монотонному снижению селективности. На рентгенограммах контактов появляются линии, соответствующие межплоскостным расстояниям 0.260; 0.180; 0.174; 0.151 нм в моноферрите кальция [4]. Моноферрит кальция сосуществует с гематитом в виде смеси фаз. В области составов, соответствующих масс. доле CaO 25.0-30.0%, наблюдается резкое уменьшение селективности, что обусловлено исчезновением гематитовой фазы в катализаторах с масс. долей модификатора свыше 26.0% и образованием феррита дикальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ с характерными межплоскостными расстояниями 0.365; 0.265; 0.194; 0.159 нм [4]. Изменение фазового состава подтверждено данными ИК-спектроскопии: в спектрах катализаторов с масс. долей CaO от 26.0% до 41.3% в дополнение к полосам поглощения в области $500\text{-}570\text{ см}^{-1}$, характерным как для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и для CaFe_2O_4 , появляется полоса поглощения при 650 см^{-1} , относящаяся к ферриту дикальция [10]. Согласно данным рентгенофазового анализа, ферриты кальция твердых растворов не образуют. При концентрации модификатора, превышающей масс. долю CaO 41.3%, наблюдается интенсивное снижение селективности. На рентгенограммах контактов появляются линии с межплоскостными расстояниями 0.276; 0.239; 0.169 нм, характерными, как

известно [11], для оксида кальция, при этом линии моноферрита кальция исчезают. Твердые растворы между ферритом дикальция и оксидом кальция не образуются.

Модифицирование оксида железа (III) оксидом кальция приводит к снижению селективности контактов во всем интервале концентраций модификатора вследствие образования ферритов кальция, которые менее селективны по сравнению с гематитом в соответствии с результатами термодинамического анализа, и появления фазы малоактивного компонента CaO при высоких концентрациях добавки. Фазовый состав влияет на энергетический спектр поверхности катализатора. В частности, кристаллическая структура кислородсодержащего соединения определяет характер взаимодействия поверхностных катионов с переменной степенью окисления с анионами кислорода ближайшего окружения, вследствие чего изменяется активность и селективность катализаторов окисления [12]. По этой причине не представляет интерес оценка состояния катиона Fe^{3+} в соединениях системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ по кристаллохимическим данным. Взаимодействие катионов Fe^{3+} с анионами кислорода ближайшего окружения оценено посредством расчета силы связи железо - кислород с помощью эмпирической корреляционной зависимости "длина связи - сила связи" [13]. Результаты расчета представлены в таблице 2.

В моноферрите кальция и в гематите катионы железа находятся в октаэдрической координации. Сопоставление структурных характеристик CaFe_2O_4 и гематита дает основание предположить, что более низкая селективность моноферрита кальция обусловлена меньшей длиной связи и, соответственно, более высокой силой связи железо - кислород, вследствие чего возрастает вероятность образования на поверхности феррита более прочных по сравнению с гематитом связей катализатор - кислород. Феррит дикальция характеризуется наименьшей селективностью по NO в ряду рассмотренных соединений. В структуре $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ содержится равное количество катионов железа в октаэдрической и тетраэдрической координации, в моноферрите кальция и гематите тетраэдрическая подрешетка отсутствует. Соотношение характеристик связи железо - кислород в октаэдрической и тетраэдрической координации позволяет предположить, что вклад тетраэдрической подрешетки в активность и селективность катализатора существенно ниже вклада октаэдрической подрешетки феррита дикальция. Аналогичные свойства подрешеток шпинельного катализатора окисления отмечены Боресковым [12].

Таблица 2. Характеристики соединений системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Соединение	Коорд. число Fe^{3+}	Средняя длина связи Fe-O , нм	Литература	Сила связи, отн. ед.	Селективность по NO , %
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6	0.2030	[14]	0.440	94.7
CaFe_2O_4	6	0.198	[6]	0.495	77.5
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	6	0.2016	[5]	0.456	63.7
	4	0.1878		0.660	

Таким образом, селективность исследованной системы определяется ее химическим и фазовым составом, структурными особенностями соединений, определяющими энергетические характеристики поверхности контактов, в частности, энергию связи катализатор - кислород.

Литература

1. Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. М.:Химия. 1983. 232 с.
2. Неплатиновые катализаторы окисления аммиака. М.:НИИТЭХИМ. 1975. 40 с.
3. Захарченко Н.И., Противень И.Н. Термодинамический анализ каталитических систем $\text{MeO-Fe}_2\text{O}_3$, где Me — Be, Mg, Ca, в условиях воздействия реакционной среды. Харьков. 1993. 26с. Деп. в НИИТЭХИМ г. Черкассы 17.06.93, № 128-хп93.
4. Philips B., Muan A. J.Amer.Ceram.Soc. 1958. V.41. №11. P.445-454.
5. Colville A.A. Acta Crystallogr. 1970. V.B26. №10. P.1469-1473.
6. Hill P.M., Peiser H.S., Rait R.G. Acta Crystallogr. 1956. V.9. №12. P.981-986
7. Голодец Г.И., Ройтер В.А. Укр.хим.журн. 1963. Т.29. Вып.7. С.667-685.
8. Засорин А.П., Захарченко Н.И., Караваев М.М. Изв.ВУЗов. Сер. Химия и хим. технол. 1980. Т.23. №10. С.1274-1276
9. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 8. Контроль производства в цехе слабой азотной кислоты. М.: Госхимиздат. 1958. 113 с.
10. Henning O., Paselt G., Danowski W. Z.3hys.Chem.(DDR). 1966. Bd.233. Num.3-4. S.170-176.
11. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу. М.:Физматгиз. 1961. 864 с.
12. Боресков Г.К. В сб.: Механизм катализа. Ч.1. Природа каталитического действия. Новосибирск:Наука. 1984. С.3-21.
13. Brown I.D., Shannon R.D. Acta Crystallogr. 1973. V.A29. №3. P.266-282.
14. Blake R.L., Hessevick R.E., Zoltai T., Finger L.W. Amer. Miner. 1966. V.51. №1-2. P.123-129.

Поступила в редакцию 18 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. N.I.Zakharchenko, I.N.Protiven. Catalytical properties of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ system catalysts for ammonia oxidation.

Iron (III) oxide catalysts modified with calcium oxide were studied in ammonia oxidation process. Phase composition of catalysts was investigated in wide additive concentration range. The selectivity of the contacts in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ system contacts was found to be determined by the compounds structure.

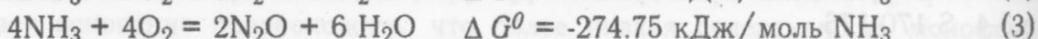
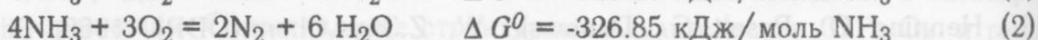
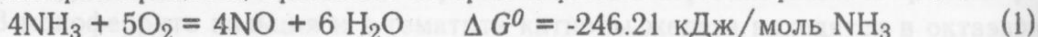
УДК 541. 128

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕПЛАТИНОВЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

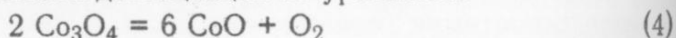
© 1998 Н.И.Захарченко

Статья посвящена анализу теории и практики неплатиновых оксидных катализаторов для окисления аммиака, в том числе, обобщению результатов многолетних исследований автора в данной области. Оценены корреляции основных каталитических, физических и физико-химических характеристик катализаторов. Сделано заключение, что химический и фазовый составы катализаторов, их структура могут служить основой прогнозирования каталитических свойств многокомпонентных систем.

Каталитическое окисление аммиака, в зависимости от природы катализаторов и параметров процесса, протекает по трем параллельным направлениям [1]:



Продукты окисления применяются в различных отраслях техники, в технологии, в частности, процесс (1) является основой промышленного получения азотной кислоты [1,2]. Высокая стоимость, дефицитность и значительные потери в технологическом процессе промышленных платиноидных катализаторов — сплавов платины, родия и палладия — выдвигают актуальную задачу поиска эффективных неплатиновых катализаторов (НК). Поиски НК начались еще в начале XX века — В. Оствальд в 1902 г. запатентовал ряд оксидов металлов в качестве катализаторов для окисления аммиака [3]. Поиски эффективных катализаторов продолжаются и в настоящее время [4-7]. Литературные данные по катализаторам для окисления аммиака являются эмпирическими, так как современная теория катализа не позволяет однозначно предсказывать комплекс свойств НК различных составов. Частные успехи достигнуты путем многочисленных исследований. Проблема осложняется и тем, что реакция может протекать с образованием нескольких продуктов, имеет сложный и неполностью изученный механизм [1,8,9]. Следовательно, подбор катализаторов необходимо осуществлять с учетом их активности и селективности по оксиду азота (II) (в дальнейшем — селективности). Высокотемпературное каталитическое окисление аммиака (973-1173 К) протекает только по маршрутам (1) и (2), причем реакция (2) снижает селективность катализатора по NO [1,10,11]. Катализаторы должны удовлетворять ряду основных требований: высокая активность и селективность при повышенных температурах, устойчивость к действию высоких температур и реакционной окислительно-восстановительной среды, устойчивость к каталитическим ядам, достаточная механическая прочность [1]. Наибольшую селективность из всех НК показали оксиды кобальта (II-III), железа III и хрома (III) [1,3-11]. Оксид кобальта (II-III) проявляет максимальную селективность (96-97%) при 823-973 К, но при повышении температуры до 1073-1173 К склонен к термической диссоциации по уравнению



с образованием менее селективного оксида кобальта (II). Кроме того, оксид кобальта (II-III) очень чувствителен к каталитическим ядам, особенно к соединениям серы [8,9]. Оксид хрома (III) также характеризуется высокой активностью и селективностью, но при температурах 1123-1193 К испытывает фазовые превращения с образованием склонного к возгонке CrO_3 [1]



Оксид железа (III) при 1023-1073 К высокоселективен (94.5% при 1053 К), однако с течением времени испытывает фазовые превращения под влиянием реакционной среды с образованием магнетита — оксида железа (II-III) (Fe_3O_4) [10,11], подавляющего селективность процесса. Оксид железа (III) термически устойчив при повышенных температурах и, кроме того, дешевле и доступнее оксидов хрома и кобальта, что является обнадеживающим фактором для разработки многокомпонентных катализаторов на основе оксида железа [1,3-7,10-13].

В силу рассмотренных причин, однокомпонентные оксидные катализаторы для окисления аммиака не применяются. С целью устранения тех или иных недостатков в оксиды вводятся различные добавки — модификаторы [1,3-12]. Для прогнозирования свойств многокомпонентных систем полезны корреляции между активностью, селективностью и различными физико-химическими характеристиками катализаторов.

Согласно Рогинскому [14], окисление аммиака относится к окислительно-восстановительному (электронному) типу каталитических процессов и ускоряется твердыми телами, обладающими свободными или легко возбудимыми электронами металлов или полупроводников. По Волькенштейну [15], объемные электронные свойства полупроводников оказывают существенное влияние на их адсорбционные характеристики, а следовательно, на каталитические свойства. Курин с сотрудниками [16] пришли к выводу, что селективность оксидов металлов с дырочной проводимостью выше, чем у оксидов с электронной проводимостью. Авторы объяснили это следующим образом. Для окисления аммиака до NO необходимо, чтобы поверхность катализатора хорошо сорбировала кислород из газовой фазы. При приближении молекул кислорода к катализатору возможен переход или смещение электронов с его поверхности на атомы кислорода с образованием отрицательно заряженных частиц. Различные формы поверхностного кислорода (O_2^- , O^- , O^{2-} ,

O_2^{2-} и т. д.) обнаружены экспериментально [17]. На дырочных полупроводниках более энергично образуются промежуточные комплексы катализатор-кислород, на которых адсорбируются молекулы аммиака атомами водорода. Следовательно, для получения высокоселективных сложных катализаторов модифицирующие добавки должны подбираться такими, чтобы система приобрела дырочную проводимость. К рассмотренной корреляции нельзя относиться формально. Тип и величина проводимости оксидов зависят не только от состава, но и от температуры и парциального давления кислорода [18]. Тип проводимости, как правило, определяется при низких температурах и давлении, близком к атмосферному. В условиях катализа тип проводимости может быть другим. Даже для такого хорошо исследованного электронного полупроводника, как ZnO , найдено, что при высокой температуре и давлении кислорода, оксид может стать дырочным полупроводником. Немаловажен и тот факт, что большинство оксидов металлов существуют в виде различных полиморфных модификаций с различными механизмами и типами проводимости, что не всегда учитывается экспериментаторами. Кроме того, в процессе реакции

может наблюдаться изменение химического и фазового составов катализатора, например его восстановление или окисление, сопровождающееся изменением электронной структуры и типа проводимости. Так, в ряде работ [10,13,16,19,20] показано изменение химического и фазового составов поверхности оксидных катализаторов. Высокую или низкую селективность обеспечивают не индивидуальные оксиды, а возникающие под действием реакционной среды новые системы ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$; $\text{Ni}_2\text{O}_3-\text{NiO}$; $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_5$; $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$), как результат химических и фазовых превращений [10,11,16,19,20].

Считается, что в рассматриваемом процессе большую роль играет кислород кристаллической решетки поверхности оксидного катализатора. При протекании реакции происходит сочетание процессов восстановления поверхности оксидов и окисления продуктов взаимодействия. Процесс окисления протекает медленнее для оксидов с более высокими значениями упругости диссоциации. Например, в присутствии Ag_2O ($P_{\text{O}_2} = 1.8036 \cdot 10^7$ Па при 973 К) окисление аммиака до NO наблюдается только в начальный период работы, а дальше катализатор “затухает”. Падение селективности, по-видимому, обусловлено замедленным окислением серебра до оксида Ag_2O кислородом газовой фазы [16]. Следовательно, активными и селективными в реакции окисления аммиака будут оксиды металлов с такими упругостями диссоциации, при которых соизмеримо быстро протекают как процессы восстановления так и окисления поверхностных фаз катализаторов (Fe_2O_3 , CuO , MnO_2 и т. д.). В присутствии оксидов с низкими упругостями диссоциации ($P_{\text{O}_2} = 10^{-45}-10^{-18}$ Па) окисление аммиака до NO практически не наблюдалось (Al_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , SnO_2). Оксид хрома (III) показал при 1053 К сравнительно высокую селективность, несмотря на низкую упругость диссоциации ($\lg P_{\text{O}_2} = -25$), что связано с переходом оксида хрома (III) в оксид CrO_3 с большей упругостью диссоциации. Оксиды с высокой упругостью диссоциации подверглись фазовым превращениям: оксид серебра (I) восстановился до серебра; оксид висмута (V) — до оксида висмута (III). Наличие превращений свидетельствует, что в качестве катализатора взято соединение, неустойчивое при данных условиях, что приводит к переходу его в новую устойчивую фазу, которая и будет определять каталитические свойства системы. Так, селективность оксидов никеля (III) и свинца (IV) снизилась до значений селективности новых фаз — оксидов никеля (II) и свинца (II) соответственно [16]. Образующиеся в процессе протекания химической реакции новые фазы определяют комплекс физико-химических характеристик катализаторов, в том числе и их селективность.

Ряд авторов [21,22] связывает каталитические свойства веществ (металлов, оксидов) с величиной энергии связи “катализатор-кислород”. С помощью квантово-химических расчетов комплексов, моделирующих поверхностные соединения оксидных катализаторов с кислородом и частицами NH [23], получены дополнительные аргументы в пользу такого предположения. Экспериментальные значения энергии связи кислорода с поверхностью некоторых оксидов [24] приведены в таблице 1 и хорошо согласуются с расчетными значениями [23].

Энергия связи уменьшается в ряду: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Co}_3\text{O}_4$. Селективность же в этом ряду возрастает [1, 8, 9]. Высокоселективные оксиды металлов характеризуются некоторым оптимальным значением энергии связи «катализатор-кислород». Увеличение или уменьшение этого значения (например, для оксидов ZnO и NiO соответственно) приводит к снижению селективности катализаторов. Аналогич-

ным образом можно объяснить действие модифицирующих добавок: добавки, упорчняющие или ослабляющие связь « катализатор-кислород» по сравнению с оптимальными значениями, приводят к снижению селективности контактов [19,25,26].

Таблица 1. Значение энергии связи кислорода (q_s) с оксидами металлов (кДж/моль атомов О)

Оксид	q_s	Оксид	q_s	Оксид	q_s
NiO	54.43	Cr ₂ O ₃	146.54	SnO ₂	293.08
MnO ₂	71.18	Fe ₂ O ₃	234.46	ZnO	347.51
Co ₃ O ₄	87.92	CdO	255.40	CeO ₂	355.88
CuO	142.35	V ₂ O ₅	280.52	TiO ₂	389.38
ThO ₂	514.98				

В свою очередь, имеется качественная связь между электропроводностью и энергией связи кислорода с поверхностью катализаторов [22]: полупроводники р-типа (MnO₂, Co₃O₄, NiO, CuO) обладают наименьшими значениями q_s ; диэлектрики (SiO₂, ThO₂)- наибольшими значениями q_s ; полупроводники п-типа (V₂O₅, MoO₃, ZnO, TiO₂) занимают промежуточное положение. Селективность увеличивается в ряду: диэлектрики-полупроводники п-типа-полупроводники р-типа.

Оксиды переходных элементов с частично заполненными 3d состояниями (MnO₂, V₂O₅, Co₃O₄, NiO, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃) наиболее высокоселективны. Это объясняется оптимальной стабилизацией кристаллического поля соединений лигандами (аммиак) [27]. Исключением являются оксид серебра (I), с заполненной d-оболочкой, и оксид висмута (III), не имеющий валентных d-электронов, — характеризующиеся высокой селективностью [1,3,4,8,9]. Это свидетельствует о том, что селективность оксидных катализаторов определяется не одним каким-либо свойством, а комплексом физико-химических характеристик.

Были попытки связать селективность катализаторов с шириной запрещенной зоны полупроводников [28]. Рассматриваемый процесс окисления аммиака протекает при температурах, когда катализатор-полупроводник находится в области собственной проводимости и введение примесей мало влияет на положение уровня Ферми [15]. Высокая селективность наблюдается у оксидов с шириной запрещенной зоны не более $3.2 \cdot 10^{-19}$ Дж (Co₃O₄, Cr₂O₃, Fe₂O₃, CuO, NiO и т. д.). Но оксид висмута (III) с шириной запрещенной зоны $4.75 \cdot 10^{-19}$ Дж также высокоселективен в данном процессе. Вероятно, на поверхности катализатора под влиянием реакционной среды образуется другая кристаллическая структура с более низким значением ширины запрещенной зоны.

Легко заметить, что многие свойства оксидных систем взаимосвязаны: ширина запрещенной зоны — тип проводимости; электронные характеристики — тип проводимости — энергия связи «катализатор-кислород». В этом нет ничего удивительного, так как это свойства индивидуальных веществ и многокомпонентных систем с определенным химическим и фазовым составами, структурой. Нестехиометричность оксидов и модифицированных систем, при условии стационарности протекания процесса катализа, является целиком определенной величиной, зависящей от температуры, состава газовой среды, химического и фазового составов катализатора [12,13,18,29,30]. Температуры и составы газовой среды при стационарности процесса постоянны, поэтому нестехиометричность определяется химическим и фазовыми составами каталитических систем [12,13,18,29,30].

Химический и фазовый составы, структура катализаторов (особенно их поверхности, так как процесс окисления аммиака гетерогенный) определяют комплекс физико-химических свойств и, в конечном итоге, активность и селективность контактов в рассматриваемой реакции [10,11,16,19,20,25,26,31]. Такой подход может служить основой прогнозирования свойств оксидных катализаторов для окисления аммиака. Например, оксид железа (III) с дефектной структурой гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) — основа высокоселективных многокомпонентных систем катализаторов [5-7,19,20,25,26,31,32]. Индивидуальный оксид железа (III) из-за фазовых и химических превращений теряет каталитические свойства уже в первые часы работы [10,11]. Восстановив химический и фазовый составы данной системы, железооксидный катализатор полностью восстанавливает свои каталитические свойства, то есть регенерируется [10,11,33]. Многокомпонентные железооксидсодержащие катализаторы должны быть устойчивыми к фазовым и химическим превращениям в условиях воздействия реакционной среды, в частности должна исключаться возможность образования малоактивной фазы оксида железа (II,III) [10,11]. Кроме того, такие катализаторы должны сохранять дефектную структуру $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при повышенных температурах процессов [5-7,19,20,25,26,31].

Для стабилизации химического и фазового составов гематита, сохранения активности и селективности железооксидсодержащих каталитических систем вводятся модификаторы — Al_2O_3 , CeO_2 , Ga_2O_3 , [5-7,19,20,25]. Фазовые и химические превращения гематита в присутствии таких модификаторов не наблюдаются и, как следствие, активность и селективность систем сохраняются постоянными [5-7,19,20,25]. Модификаторы структуры характеризуются идентичными с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типами кристаллических решеток, близкими параметрами решеток и, чаще всего, образуют с гематитом твердые растворы замещения (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3) [5-7,19,20,25,31]. Для повышения термоустойчивости каталитических систем вводятся модификаторы, замедляющие процессы рекристаллизации в многокомпонентных системах, следовательно, способствующие сохранению активной структуры поверхности катализаторов при повышенных температурах (MgO , BeO , Y_2O_3 , Sc_2O_3) [5-7,11,25,26,32,34].

Контроль химического и фазового составов неплатиновых оксидных катализаторов, их активной структуры — необходимое условие для прогнозирования каталитических свойств многокомпонентных систем на стадиях приготовления [5-7,10,11,25,32,34], эксплуатации [10,11,16,19,20,25,31,34] и регенерации контактов [16,33].

Литература

1. Караваев М. М., Засорин А. П., Клещев Н. Ф. Каталитическое окисление аммиака. М. : Химия. 1983. 232 с.
2. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. М. : Химия, 1970. 496 с.
3. Караваев М. М. Неплатиновые катализаторы окисления аммиака. Обзорная информация. М. : НИИТЭХИМ. 1975. 40 с.
4. Катализаторы для окисления аммиака (библиография патентов, заявок и авторских свидетельств). Под ред. О.Подуровской. М.: ГИАП. 1972. 143 с.
5. Захарченко Н. И., Засорин А. П., Клименко В. А., Ткаченко В. П. Катализатор для окисления аммиака. Авт. св-во СССР, № 1182721, 1984.

6. Захарченко Н. И., Засорин А. П., Ткаченко В. П., Клименко В. А. Катализатор для окисления аммиака и способ его получения. Авт. св-во СССР, № 1316130, 1986.
7. Захарченко Н. И., Юрченко А. П. Способ получения монооксида азота. Авт. св-во СССР, № 1698187, 1991
8. Темкин М. И., Морозов Н. М., Пыжев В. М., Апельбаум Л. О., Лукьянова Л. И., Демидкин В. И. Окисление аммиака на неплатиновом катализаторе. - Сб.: Проблемы физической химии. М.: Госхимиздат. 1959. Вып. 2. С. 14-27.
9. Морозов Н. М., Лукьянова Л. И., Темкин М. И. Кинетика и катализ. 1966. Вып. 1. № 7. С. 172-175.
10. Засорин А. П., Захарченко Н. И., Караваев М. М. Изв. ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология. 1980. Т. 23. № 10. С. 1274-1276.
11. Захарченко Н. И. Диссертация ... канд. хим. наук. Харьков, ХГУ. 1981. 167 с.
12. Савенков А. С., Рябчун А. А., Атрощенко В. И. В сб.: Нестационарные процессы в катализе. Новосибирск. 1986. Ч. 2. С. 11-13.
13. Лобойко А. Я. и др. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ. Харьков, изд-во "Основа" при Харьк. ун-те. 1993. 216 с.
14. Рогинский С. З. ДАН СССР. 1949. Т. 67. № 1. С. 97-99.
15. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Физматгиз. 1960. 187 с.
16. Курин Н. П., Захаров М. С. В кн.: Катализ в высшей школе. Под ред. А. А. Баландина. М.: МГУ. 1962. Т. 2. С. 234-237.
17. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука. 1978. 256 с.
18. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир. 1975. 396 с.
19. Захарченко Н. И., Засорин А. П., Караваев М. М. Сб. трудов ГИАП. М.: НИИТЭХИМ. 1980. Вып. 6. С. 21-24.
20. Захарченко Н. И., Засорин А. П., Караваев М. М. Сб. трудов ГИАП. М.: НИИТЭХИМ. 1981. Вып. 1. С. 10-16.
21. Боресков Г. К. Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. Вып. 1. С. 7-24.
22. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наукова думка. 1977. 359 с.
23. Ильченко Н. И., Воротынцев В. М., Авилова И. М. Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. Вып. 2. С. 378-385.
24. Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И., Гончарук В. В. Теоретическая и экспериментальная химия. 1968. Т. 4. Вып. 1. С. 53-60.
25. Захарченко Н. И., Клименко В. А., Засорин А. П. В кн.: Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств. М.: Химия. 1985. С. 28-37.
26. Захарченко Н. И., Противень И. Н., Савенков А. С. Сб. трудов международной научно-технической конференции Місго САД-98. Информационные технологии: наука, техника, технологии, образование, здоровье. Харьков. Харьк. гос. политехн. ун-т. 1998. Т. 3. С. 91-93.
27. Орел Л. Введение в химию переходных металлов (теория поля лигандов). М.: Мир. 1964. 210 с.

- 28.Дзисяк А. П., Боресков Г. К., Касаткина Л. А. Кинетика и катализ. 1962, Т.3. Вып. 1. С. 81-90.
- 29.Репинский С. М. Введение в химическую физику поверхности твердых тел. Новосибирск. ВО «Наука». 1993. 223 с.
- 30.Розовский А. Я. Катализатор и реакционная среда. М.: Наука. 1986. 304 с.
- 31.Захарченко Н. И., Засорин А. П., Ткаченко В. П., Клименко В. А. В кн.: Пути совершенствования агрегатов производства азотной кислоты большой мощности. Под ред. М. М. Караваева. М.: ГИАП. 1984. С. 183-187.
- 32.Захарченко Н. И., Противень И. Н., Савенков А. С. Сборник трудов международной научно-технической конференции Micro CAD-98. Харьков, Харьк. гос. политехн. ун-т. 1998. Т. 3. С. 94-96.
- 33.Захарченко Н. И. Способ регенерации железохромового катализатора для окисления аммиака. Авт. св-во СССР, № 1576192, 1990.
34. N.I.Zakharchenko, I.G.Nikityuk. 13th International congress of Chemical and Process Engineering CHICA-98. 1998. Praha, Czech Republic. P. 53-58.

Поступила в редакцию 18 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. N.I.Zakharchenko. Scientific prognostication of properties of non-platinum oxidized catalysts for ammonia oxidation.

The paper is devoted to the analysis of theory and practice of non-platinum oxidized catalysts for ammonia oxidation and the summarization of the relevant long-term investigations carried out by the author.

The correlations of the main catalytic, physical and chemical characteristics of catalysts were evaluated in this paper. The conclusion is made that the chemical and physical composition of catalysts as well as their structure may serve as a base for prognostication of catalytic properties of multicomponent systems.